

黒鉛中の金属元素の定量

武内 伸代*, 田中 聡司*, 竹元 賢治*, 中村 文雄*

Determination of Metallic Elements in Graphite

Nobuyo TAKEUCHI*, Satoshi TANAKA*, Kenji TAKEMOTO*, and Fumio NAKAMURA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

The metallic elements (Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni and Cu) in various graphites were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). These graphites were crushed by a disk-mill made of tungsten carbide, sieved by a 200-mesh nylon screen, and dissolved with a mixture of nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid by a microwave-assisted system.

1. 緒 言

2. 実 験

関税率表において黒鉛は、天然黒鉛は税番第 2504.10 号（基本税率 無税）に、人造黒鉛は税番第 3801.10 号（協定税率 2.5%）に分類されるため、両者を識別することは大変重要である。しかし、それらを識別するための基準は、見かけ比重や炭素含有量として関税率表解説に記載されているが、これらは黒鉛の種類により異なる値を示すことから、明確な基準とはならない。

一般に、人造黒鉛は、コークスなどをピッチなどの結合材で固めて、焼成して作られるため、天然黒鉛より純度が高いことが知られている。しかし、天然黒鉛は、産地や製造工程の違いにより、形状や粒度、結晶性などが異なるため非常に多くの種類があること、また、近年では非常に純度の高い天然黒鉛が生産されていることから、一概に外観や灰分からだけでは、天然黒鉛と人造黒鉛を識別することは困難になっている。

武藤¹⁾は、黒鉛中の金属元素を、乾式灰化・重量法及び乾式灰化・原子吸光法により定量して、ある程度の識別が可能であることを述べている。しかし、乾式灰化法はその過程で汚染や損失のおそれがあり、重量法や原子吸光法は一斉定量できないため長時間を要する。そこで、今回、マイクロウェーブ加圧分解法により試料を溶液化し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) により、黒鉛に含有する金属元素 (Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu の 8 元素) を一斉定量し、識別が可能であるかを検討したので報告する。

2. 1 試料

天然黒鉛：関税中央分析所蔵標準品 9 検体

人造黒鉛：関税中央分析所蔵標準品 9 検体

分析試料：関税中央分析所において分析した輸入品（スリランカ、ブラジル、中国、韓国、インド産） 8 検体

2. 2 装置及び測定条件

マイクロウェーブ試料前処理装置：ETHOS PRO（マイルストーンゼネラル(株)製）

ICP-AES：SPS3100（エスアイアイナノテクノロジー(株)製）

測定波長：Mg/280.270nm、Al/396.152nm、Ca/393.366nm、
Ti/334.941nm、Mn/257.610nm、Fe/238.204nm、
Ni/221.647nm、Cu/327.396nm

2. 3 試料の分解及び定量

黒鉛は、約 5g をタングステンカーバイド製ディスクミルで粉碎し、ナイロン製 200 メッシュふるいを全量通過させたものを使用した。粉碎した黒鉛約 0.2g をテフロン製加圧分解容器に精秤し、硝酸 3ml 及び硫酸 5ml を添加後、密閉しマイクロウェーブ試料前処理装置にセットする。加熱は Table 1 に示す温度プログラムに従って行った（第 1 段階）。放冷後、装置からテフロン製加圧分解容器を取り出し、過塩素酸 2ml を添加後、密閉しマイクロウェーブ試料前処理装置にセットする。加熱は Table 2 に示す温度プログラムに従って行った（第 2 段階）。分解が不十分なとき（黒色粒子が残っていた場合）は、第 2 段階の加熱条件で再度黒鉛の分解を行

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

った。この酸分解溶液を放冷後、50ml のメスフラスコに移し入れ、蒸留水で定容し、No.5C のろ紙でろ過したものを測定溶液として ICP-AES に導入した。

Table 1 Temperature program for microwave-assisted dissolution procedure: HNO₃ (60%) 3 ml + H₂SO₄ 5 ml (Step 1)

Step	Time (min)	Power (W)	Temp1 (°C)
1	2	1000	80
2	3	0	60
3	25	1000	220
4	10	1000	220

Table 2 Temperature program for microwave-assisted dissolution procedure: HClO₄ (60%) 2 ml (Step 2)

Step	Time (min)	Power (W)	Temp1 (°C)
1	30	1000	240
2	20	1000	240

ICP-AES に用いるブランク溶液は、同じ分解条件で加熱した酸のみの混合液を蒸留水で 50ml に定容したものを用いた。また、標準溶液は、同じ分解条件で加熱した酸のみの混合液に、各金属標準溶液を加え、蒸留水で 50ml に希釈したものを用いた。

3. 結果及び考察

天然黒鉛の定量結果を Table 3、人造黒鉛の定量結果を Table 4、分析試料の定量結果を Table 5 に示す。定量値は、3 回の測定結果の平均値である。

全体として人造黒鉛のほうが天然黒鉛より金属含有率が小さい。また、他の元素では明確な差は認められないが、マグネシウムについては、ほぼ識別が可能である。このように、マグネシウムの含有割合を比較したとき、人造黒鉛の方が天然黒鉛よりも低くなるのは、人造黒鉛を製造する際、黒鉛化過程（約 3000℃ に加熱）を経るので、沸点が他の金属元素に比べてより低いマグネシウムが揮発したためと考えられる。

Table 3 Analytical results (ppm) of natural graphite

	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu
N1	166	421	554	569	16	1,049	8	2
N2	310	1,148	149	56	11	1,233	4	18
N3	54	68	120	18	2	782	7	3
N4	225	672	388	32	10	1,046	13	40
N5	92	684	220	21	15	1,269	10	106
N6	2,560	14,463	989	1,033	205	16,256	31	48
N7	318	40,253	541	784	9	1,059	12	5
N8	6,168	20,215	3,795	2,264	78	71,882	363	351
N9	3,314	9,054	364	830	172	25,108	25	58

Table 4 Analytical results (ppm) of artificial graphite

	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu
A1	35	327	355	655	20	4,680	31	5
A2	3	41	123	84	ND	328	14	1
A3	3	43	78	38	2	760	3	1
A4	55	394	364	63	6	425	429	7
A5	35	282	138	43	8	810	73	15
A6	5	58	159	59	1	221	24	2
A7	1	11	73	22	1	860	7	1
A8	5	36	104	28	1	322	5	2
A9	1	ND	64	111	ND	50	6	ND

Table 5 Analytical results (ppm) of graphite sample

	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu
Sri Lanka-1	634	562	2,068	38	40	7,845	19	112
Sri Lanka-2	160	137	802	37	23	8,695	45	217
Brazil-1	16	20	63	4	1	44	6	2
Brazil-2	10	22	48	2	1	74	9	1
China-1	6	40	90	1	ND	138	7	2
China-2	80	67	147	ND	1	54	8	1
Korea	10	16	40	ND	1	84	5	1
India	4	4	34	4	1	64	5	2

4. 要 約

天然黒鉛、人造黒鉛及び分析試料について、金属元素（Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu の 8 元素）を ICP 発光分光分析装置により測定した。実験に使用した黒鉛は、粒径が 200 メッシュ以下となるように粉碎し、マイクロウェーブ試料前処理装置により分解した。次に、ICP 発光分光分析装置に導入し、黒鉛中の微量金属元素を定量した。

文 献

- 1) 武藤五生：関税中央分析所報 **21**, 27(1980)