

## 黒鉛中の硫黄分の定量

前田 康宏\*, 山田 豊\*, 松本 啓嗣\*, 中村 文雄\*

### Determination of Sulfur Content in Graphite

Yasuhiro MAEDA\*, Yutaka YAMADA\*, Yoshitsugu MATSUMOTO\*, Fumio NAKAMURA\*

\* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882, Japan

At present, natural graphite is duty-free but import duty is imposed on artificial graphite, so it is important to be able to distinguish one from the other by analysis. There was a report on distinguishability by determining the sulfur content by using the Eschka method prescribed in the Japanese Industrial Standard. Nevertheless, the reported method requires complicated procedures as well as time and skill. We studied the easier, faster method of determination by ion chromatography and examined the distinguishability between natural and artificial graphite.

## 1. 緒 言

## 2. 実 験

現在、黒鉛の関税率は天然のものであれば基本税率無税、人造のものであれば協定税率 2.5%と規定されている。そのため、税関においてこれらを判別することは重要な意味を持つ。

現在当所では、武藤の報告<sup>1)</sup>に基づいて分析を行ってきたが、近年は天然黒鉛の採掘技術や精製技術(酸による不純物の除去等)の発達により、関税率表第 25 類注 1 に規定される範囲の処理でも人造黒鉛並みに高純度の黒鉛を得ることが可能となっており、天然黒鉛及び人造黒鉛の判別が非常に困難となる場合があった。

昨年、武内ら<sup>2)</sup>は、黒鉛中の微量金属によりそれらの判別が可能か否かを検討したが、分析した 8 元素では明確な差異は見出せなかった。

しかし、黒鉛中の金属は黒鉛層間に存在しているが、硫黄は黒鉛炭素と直接結合していると推察されている<sup>3)</sup>。

そこで、この硫黄分を定量することによる判別の可能性を検討した。

武藤は硫黄分の定量方法として JIS M 8813 附属書 2 に規定されるエシュカ法を利用しているが、エシュカ法は時間と熟練を要し、必要な試薬と器具が多い。したがって、イオンクロマトグラフを利用して、より簡易で迅速な手法で黒鉛に含まれる硫黄分の定量(以下「IC 法」という)が可能であるか、そして、その IC 法を利用して天然黒鉛及び人造黒鉛の判別が可能であるか否かを検討したので報告する。

### 2. 1 試料及び試薬

#### 2. 1. 1 試料

天然黒鉛 : 関税中央分析所蔵標準試料 7 検体

人造黒鉛 : 関税中央分析所蔵標準試料 9 検体

依頼分析試料: 関税中央分析所において分析した輸入品(中国、韓国、北朝鮮、ブラジル、スリランカ、インド産) 13 検体

試料は全てめのう乳鉢にて粉碎し、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。

#### 2. 1. 2 試薬

酸化マグネシウム(軽質): 和光純薬 試薬特級

炭酸ナトリウム : 関東化学社製 特級

エシュカ合剤 : 酸化マグネシウムを 550℃で 1 時間加熱したもの及び炭酸ナトリウムを 700℃で 1 時間加熱したものを乳鉢を用いて 2 : 1 (重量比)で混合し、デシケータ中で保存。

イオンクロマトグラフィー用

硫酸イオン標準液 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1010mg/l) : 関東化学社製

### 2. 2 分析装置及び条件

イオンクロマトグラフ : ICS-2000 Ion Chromatography System (DIONEX 社製)

カラム : IonPac AS18 (内径 4 mm、長さ 250 mm)

\* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

カラム温度：40℃  
 溶離液：15 mmol/l KOH 水溶液  
 流速：1 ml/min  
 試料導入量：25  $\mu$ l  
 検出器：電気伝導度法（セル温度 40℃）

## 2. 3 実 験

### 2. 3. 1 IC 法に用いる試料溶液の調製について

試料約 1g を精秤してエシュカ合剤約 4g と共にマッフル炉で加熱し（800℃、2 時間）、IC 法に用いる試料溶液として、以下のような二種類のものを調製してイオンクロマトグラフに導入し、定量の可否を検討した。

①蒸留水を加え、固形分（主に酸化マグネシウムから成る）を塩酸で溶解し、250ml に定容したもの。

②蒸留水を加え、超音波洗浄器により 15 分間超音波振動を加え硫酸イオンを抽出し、1000ml に定容したもの。

②は、エシュカ合剤と加熱した段階で、硫黄分は硫酸イオンとなって存在していると考えられることから、その試料溶液を 1000ml の大容量に定容することで固形分の体積を無視できるようにし、硫酸イオンを定量することとしたものである。

### 2. 3. 2 IC 法とエシュカ法による硫黄分定量の比較

IC 法の再現性を確認する為に、同一の標準試料（人造黒鉛）について硫黄分を 5 回ずつ、IC 法で定量した場合とエシュカ法で定量した場合とを比較した。

IC 法では、2. 3. 1 ②の方法で調製した試料溶液を 0.45  $\mu$  m メンブレンフィルターを用いてろ過し、その試料溶液をイオンクロマトグラフに導入した。

### 2. 3. 3 IC 法による標準試料の硫黄分定量

標準試料の硫黄分を IC 法で定量し、その結果を比較した。

### 2. 3. 4 IC 法による依頼分析試料の硫黄分定量

依頼分析試料の硫黄分を IC 法で定量し、その結果を比較した。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 IC 法に用いる試料溶液の調製について

2. 3. 1 ①の方法で調製した試料溶液では、塩酸由来の塩化物イオンが過剰に検出され、硫酸イオンの定量への影響が考えられる。そこで、銀カラムカートリッジを用いたフィルタリングによる塩化物イオンの除去を検討したが、カラムから硫酸イオンが溶出する可能性があること、フィルタリング操作により定量の正確性に支障をきたすことから、フィルタリングによる塩化物イオン除去は行えず、この方法による試料溶液の調製は行わなかった。

2. 3. 1 ②の方法で調製した試料溶液の硫酸イオンによるピークはきれいに分離され、大きく阻害するようなその他のピークも検出されなかったことから、この方法により調製した試料溶液を IC 法に用いることとした。

### 3. 2 IC 法とエシュカ法による硫黄分定量の比較

標準試料（人造黒鉛）1 種について、IC 法及びエシュカ法によ

る硫黄分の定量を 5 回行った結果を Table 1 に示す。IC 法による測定値はエシュカ法による測定値とほぼ同等のものとなり、IC 法の変動係数 (CV=2.8796) は、エシュカ法の変動係数 (CV=3.3826) よりも良いものとなっていることから、IC 法による硫黄分の定量は可能であり、エシュカ法よりも再現性が良いことが確認された。

Table 1 Repeatability of Sulfur Content by IC and Eschka Method

|            | IC     | Eschka Method |
|------------|--------|---------------|
| Sulfur (%) | 1.0834 | 1.0397        |
|            | 1.0956 | 1.0866        |
|            | 1.0481 | 1.0350        |
|            | 1.0081 | 1.1304        |
|            | 1.0625 | 1.1007        |
| Mean       | 1.0596 | 1.0785        |
| S.D.       | 0.0305 | 0.0365        |
| C.V.(%)    | 2.8796 | 3.3826        |

### 3. 3 IC 法による標準試料の硫黄分定量

標準試料の硫黄分を IC 法で定量した結果を Table 2 に示す。定量値は各試料について 2 回測定の実験値である。

天然黒鉛の硫黄分は 0.01–0.03%、人造黒鉛の硫黄分は 0.01–1.09%であった。武藤の報告では、天然黒鉛の硫黄分は 0.01–0.05%、人造黒鉛の硫黄分は 0.3–0.8%とされており、今回の実験における天然黒鉛の硫黄分はこれと類似の結果を示したが、人造黒鉛の硫黄分に関しては幅広いものとなり、硫黄分の定量による天然黒鉛及び人造黒鉛の判別は困難であることが確認された。

なお、天然黒鉛 N9 の硫黄分が非常に高い値を示しているが、この標準試料は灰分が 34.4%と不純物の多いものであり、この高い硫黄分は不純物に由来するものではないかと考えられる。

Table 2 Sulfur Content in Standard Graphite (%)

| Natural Graphite |       | Artificial Graphite |       |
|------------------|-------|---------------------|-------|
| N1               | 0.022 | A1                  | 0.080 |
| N2               | 0.016 | A2                  | 0.013 |
| N3               | 0.013 | A3                  | 0.037 |
| N4               | 0.021 | A4                  | 1.090 |
| N8               | 0.024 | A5                  | 0.345 |
| N9               | 6.342 | A6                  | 0.046 |
| N10              | 0.021 | A7                  | 0.010 |
|                  |       | A8                  | 0.012 |
|                  |       | A9                  | 0.027 |

### 3. 4 IC 法による依頼分析試料の硫黄分定量

依頼分析試料の硫黄分を IC 法で定量した結果を Table 3 に示す。定量値は各試料について 2 回測定の実験値である。

スリランカ産及び北朝鮮産については硫黄分が多いなど、原産地によってある程度の傾向がある可能性が示唆された。

Table 3 Sulfur Content in analysis request graphite (%)

|             |       |
|-------------|-------|
| China-1     | 0.029 |
| China-2     | 0.019 |
| China-3     | 0.033 |
| China-4     | 0.087 |
| China-5     | 0.089 |
| China-6     | 0.032 |
| China-7     | 0.151 |
| Korea       | 0.029 |
| North Korea | 0.234 |
| Brazil-1    | 0.020 |
| Brazil-2    | 0.020 |
| Sri Lanka-1 | 0.624 |
| Sri Lanka-2 | 0.711 |
| India       | 0.025 |

#### 4. 要 約

黒鉛に関して IC 法による硫黄分定量の有効性が確認され、その他の試料の硫黄分定量についてもエシユカ法に代わって IC 法が利用可能ではないかと考えられる。

近年の人造黒鉛は、用途によって高純度のものが要求されたり、環境への配慮から硫黄分を少なくした原料（コークス等）から製造されていることが多い。故に、人造黒鉛でも硫黄分が少なく、硫黄分の定量による天然黒鉛及び人造黒鉛の判別を困難にしているのではないかと考えられる。

#### 文 献

- 1) 武藤五生, : 関税中央分析所報, **21**, 27 (1980)
- 2) 武内伸代, 田中聡司, 竹元賢治, 中村文雄: 関税中央分析所報, **46**, 73 (2006)
- 3) 橋谷博, 吉田英世, 安達武雄, 井澤君江: 分析化学, **35**, 911 (1986)