

化学課資料
602

No 34

石炭類の元素分析法

地質調査所技術部化学課

昭和40年7月



石炭類の元素分析法 正誤表

頁	誤	正
目次 4.2	不燃性イオウ	不燃焼性イオウ
1 下6	化学課資料No.18	化学課資料601No.18
10 上4	吸収装置は(2.1)と	吸収剤は(3.1)と
12 上3	空試験は2.1.4に	空試験は3.1.4に
21 下1	分析化学構座	分析化学講座

石炭類の元素分析法

永田松三
大場信雄
村出富子

目 次

1. 総 論	1
2. 試料と分析結果の表わし方	1
3. 炭素および水素	1
3.1 リービツヒ法	1
3.2 シェーフィールド法	10
4. イオウ	12
4.1 全イオウ	12
4.2 不燃性イオウ	14
4.3 燃焼性イオウ	14
5. 窒 素	16
5.1 ケルダール法	16
5.2 デューマ法	17
6. 酸 素	21

1. 総 論

最近は元素分析法も著しく改良された。有機化学の発達に伴つて元素分析の果たす役割も大となり、石炭類の元素分析法についても必然的に進歩改良が著しい。とくに試料の燃焼法、あるいは吸収剤は一段と改良され、また近年は分析の迅速化と共にその方法もマイクロ化の方向に進みつゝあるのが現状である。

日本工業規格 (J I S) も 1959 年から分析法は大部分半微量法に変更され、また炭水素分析にはシエネイールド法などが新しく追加制定された。

われわれも元素分析法については、現在迅速化を目的に半微量法を実施している。こゝでは主として石炭類 (カツ炭から無煙炭) について日本工業規格 (J I S) を骨子とし、それに加えて当所で行なっている方法について炭素、水素、イオウ、窒素および酸素 (算出法) の各元素分析法の順でのべる。

リン、ハロゲン類の分析法については今回省略した。

2. 試料と分析結果の表わし方

2.1 試 料

石炭試料の調製は化学課資料 601, No.18, (石炭類の工業分析および発熱量測定法) の 2 項によつて行なわれた恒湿試料を用いる。乾燥試料を用いる場合は水分を同時に測定する。

2.2 分析結果の表わし方

元素分析結果は灰分^{注1)}、炭素、水素、燃焼性イオウ、窒素および酸素の 6 成分^{注2)} を無水ベース^{注3)}、によつて表示する。

注1) この灰分の数値は化学課資料 601 No.18 の 3.2 項 (灰分の定量) により定量した値を用いる。

注2) 全イオウおよびリンの値を表示する場合は上記 6 成分と別に表示する。

注3) 無水に換算するための水分は化学課資料 No.18 の 3.1 項 (水分の定量) により定量した値を用いる。

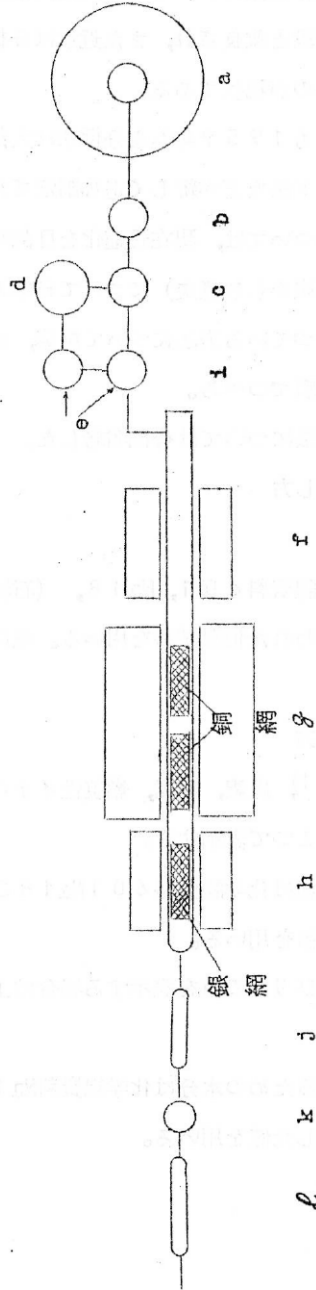
3. 炭素および水素の定量

3.1 リービツヒ法

3.1.1 要 旨

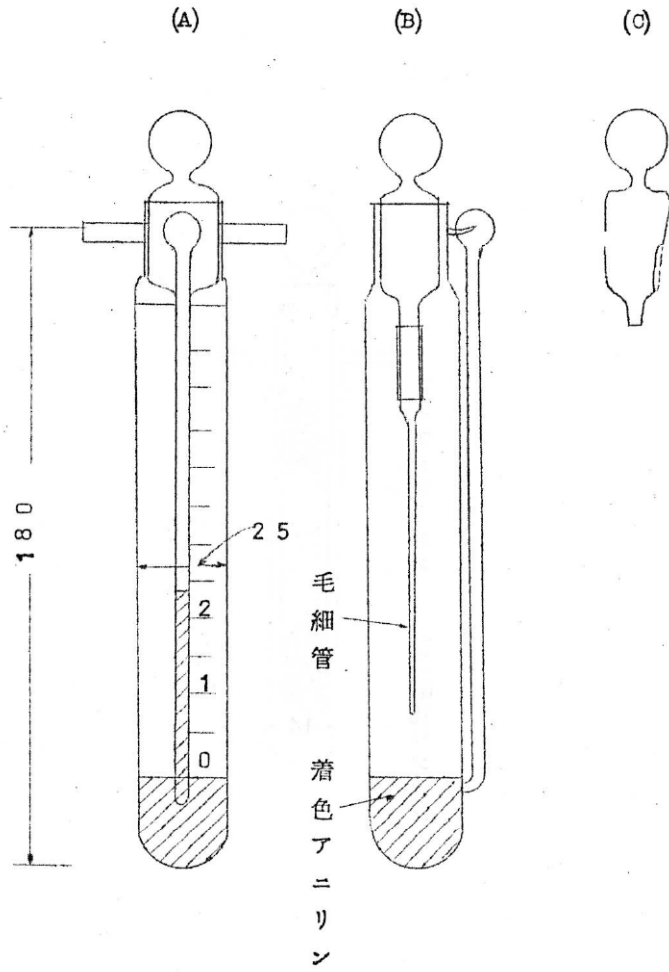
試料を乾式燃焼法 (リービツヒ法) によつて空気ガス気流中で加熱分解し、あら

第 1.1 図 炭素, 水素定量装置略図 (リービッヒ法)



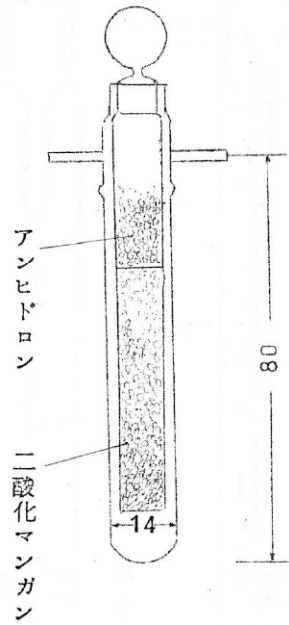
第 1. 2 図 ガス流量計

単位 %



第 1.3 図 精製管およびマンガン充填管

単位 %



かじめ熱した酸化銅網上を通過させて、炭素は炭酸ガス、水素は水分にそれぞれ酸化し、それを吸収剤に吸収させて定量する。

3.1.2 装置 (第1.1～1.4図参照)

(1) 空気清浄装置

この装置は空気を清浄にするためのもので、恒圧ガス溜(a)中の空気は乾燥塔(b)にシリカゲルを入れて、空気流量計(c)から加熱精製管(d)を通り約 800°C に加熱し、空気中の塵埃や可燃性ガスを焼却し、精製管(e)に粒状アンヒドロンおよびソーダアスベストをそれぞれ充テンした吸収塔を順次連結した装置である。

(2) 燃焼装置

燃焼炉 (f, g, h) はみな電気炉で石英燃焼管中の試料 ($850 \pm 20^{\circ}\text{C}$)、酸化銅網 ($800 \pm 20^{\circ}\text{C}$)、銀網 ($500 \pm 20^{\circ}\text{C}$) の加熱温度をそれぞれ単独に調節できる。

燃焼管(i)は内径 $10 \sim 12\text{mm}$ 、長さ 850mm の透明石英ガラス製であつて、その一端を引き伸ばし、他方は石英ガラスすり合せキャップと空気送入枝管をもうけてある。

〔注意事項〕

1) 燃焼管の洗浄

管の内部を水洗したのち一方をゴム管で止めて内部に発煙硝酸を滴たして一夜放置する。のちに硝酸を出して蒸留水でよく洗浄し、乾燥して使用する。長い間使用するとくもりや付着物を除くことが困難となるが、フッ化水素酸 (4%) を入れて洗浄するとある程度除去することができる。

2) 銅網および銀網の充填法

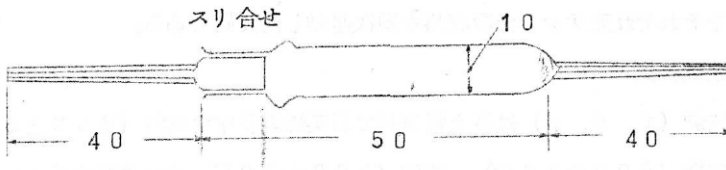
銅網、銀網はいずれも $30 \sim 50$ メッシュのものをを用い 100mm 角とし二つ折りにして両端を折り曲げたニクロム線 (約径 0.5mm) を心棒とし、これに巻きつけ、これを希硝酸 (5%) 中で洗ひ水洗し、さらにメタノールで洗い乾燥後加熱して酸化銅とする。銀網の場合は銀線 (径約 0.5mm) を心棒とし同じように巻き、希硝酸で洗浄後赤熱してメタノール中に投入し、還元して使用する。燃焼管よりの充テン、取出しはニクロム線などにより心棒中の曲げた部分を利用して静かに行なう。

(3) 吸収装置

この装置は燃焼ガスを吸収させるために水分吸収管(j)に粒状アンヒドロン、酸化

第 1.4 図 吸 収 管 (リ ー ビ ッ ヒ 法)

単位 ㎜



窒素吸収塔(k)に粒状二酸化マンガン^{注1)}、炭酸ガス吸収管(l)にソーダ・アスベストをそれぞれ充填したものである。

3.1.3 試 薬

- (1) 銅網巻
- (2) 銀網巻
- (3) 粒状アンヒドロン (過塩素酸マグネシウム無水塩)
- (4) ソーダ・アスベスト
- (5) シリカゲル (10~24メッシュ)

3.1.4 操 作

装置の各接続および吸収管が気密であることをあらかじめ点検し、精製した空気を毎分8~10 mlの流速で通じながら燃焼炉(f)、(h)を加熱し所定の温度に上げ、さらに約30分間空気を通じて水分吸収管(j)、炭酸ガス吸収管(l)をとりはずし、放冷後その重量をはかつて、それぞれの重量増減を求め、その値が0.1 mg未満となるまで以上の操作を繰り返す^{注2)}。

予備操作終了後、試料約30 mgを重量既知の燃焼ポットにヒヨウ取し、共栓付ヒヨウ量管に収める。

精製した空気を毎分8~10 mlづつ通じながら酸化銅網を800±20℃と銀網を

500 ± 20 °C に加熱し、水分、炭酸ガス両吸収管、その間に酸化窒素吸収塔をそれぞれ燃焼管に連結する。

つぎに試料を入れた燃焼ポートを定位へ迅速にそり入、全装置を連結して精製空気を所定の流量で送入する。つぎに燃焼炉(f)を 850 ± 20 °C に加熱し、約 30 ~ 40 分間注 3) で試料を完全に灰化する。加熱終了後同じ速度で空気を約 10 分間通じたのちに両吸収管(d), (e) を取りはずし注 4), その両端はゴムキャップをはめて清浄な鹿皮などでぬぐつて室温まで放冷後、重量をはかりその増量から次式により炭素(g), 水素(h) をそれぞれ算出する。注 5)

純蔗糖約 3.0 mg をヒヨウ取し、上記と同じ操作を行ない、その理論組成値注 6) と比較し、装置および操作を再検討することが好ましい。

$$\text{炭素 (\%)} = \frac{\text{炭酸ガス吸収管の増量(g)}}{\text{試料 (g)}} \times 27.29 \times \frac{100}{100 - \text{水分 (\%)}}$$

$$\begin{aligned} \text{水素 (\%)} = & \frac{\text{水分吸収管の増量(g)} - \text{試料(g)} \times \frac{\text{水分 (\%)}}{100}}{\text{試料 (g)}} \times 11.19 \\ & \times \frac{100}{100 - \text{水分 (\%)}} \end{aligned}$$

注 1) 窒素酸化物の除去は、燃焼管中に過酸化鉛 (Capital PbO₂) を充填し 450 ~ 550 °C に加熱する方法も用いられる。

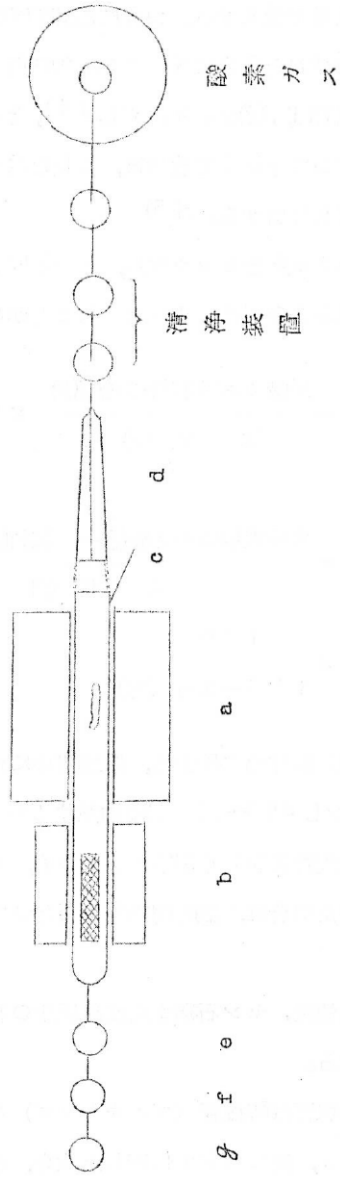
注 2) 燃焼管に新しく銅網などをつめ、あるいはしばらく装置を使用しなかつた場合は、数時間加熱を行なつて空試験値を 0.1 mg 未満とする。

注 3) 無煙炭、セメント石類または高灰分の石炭は燃焼時間を延長し完全に灰化する。

注 4) 吸収管は防湿管 (ゴムキャップ) などをはめ、ヒヨウ量のときフランネル、鹿皮などで付着した水分、油脂類を軽くふきとる。

注 5) 石炭中に含む鉍物質中の炭酸塩類の分解によつて生ずる炭酸ガスにより、炭素(g) は過大値となる。このような炭酸塩類の多い場合 (CO₂ 換算 1% 以上) は別に炭酸塩を定量して補正を行なうことが望ま

第 2.1 図 旋素，水素定量装置略図（シエフアイーールド法）



まし。

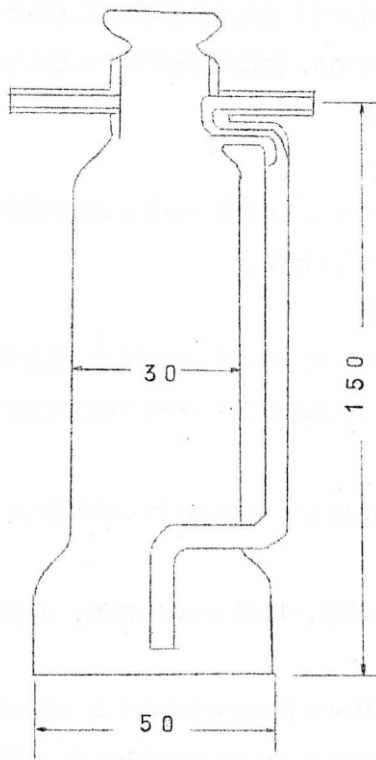
注6) 純蔗糖の理論組成値は炭素4.211%、水素6.48%である。

備考1. 燃焼炉(f)は移動式、固定式とある。どちらも一長一短があるが、固定式は燃焼管の温度降下が早くまた破損などが少ない。(担当永田)

第2.2図 炭素、水素定量用吸収器

(シエフィールド法)

単位 %



3.2 シェフィールド法

3.2.1 要 旨

試料を乾式燃焼法によつて比較的多流量の酸素ガス気流中で高温加熱して炭素および水素を定量する。吸収装置は(2.1)と同様である。

3.2.2 装置 (第2.1～2.2図参照)

1) 酸素ガス清浄装置

この装置は酸素ガスを清浄にするために濃硫酸、粒状水酸化カリウムをそれぞれつめた管または塔、ガス入口側に粒状ソーダアスベストおよびガス出口側に粒状アンヒドロンをつめた管または塔を順次連絡する。ただし、ガス流量が多いから、各試薬の量は多くする。

2) 燃焼装置

1) 電気炉

電気炉(a)は炭化ケイ素または白金発熱体のものを使用し、試料を1350°Cに加熱できるものであり、(b)は銀網を約800°Cに加熱でき、かつそれぞれ単独に炉温を調節できる。

2) 燃焼管(c)

磁器燃焼管30×24×750～800mmの両端にそれぞれ硬質ガラス製キャップをスリ合せて使用する。

3) 試料押棒(d)

外径約5～6mm、長さ約480mmの不透明石英管の一端に少量の鉄片を封じ込み、他端を押しつぶして外径10～15mmの円板状としたもの。

4) 磁 石

ポートを押し込むことのできる程度の永久磁石または電磁石。

3. 吸収装置

この装置は水分吸収器、炭酸ガス吸収器、保護管を順次連結したものである。

水分吸収器(e)は、粒状アンヒドロンをつめたもの、炭酸ガス吸収器(f)は、粒状ソーダアスベスト 出口側に少量のアンヒドロンをつめたもの 保護管(g)はガス入口側に粒状ソーダアスベスト、出口側に粒状アンヒドロンを等量ずつつめたものである。

3.2.3 試 薬

1) 酸素ガス (電解法で作つたものは適当でない。)

- 2) 硫 酸
- 3) 粒状水酸化ナトリウムまたはカリウム
- 4) 粒状アンヒドロン
- 5) 粒状ソーダアスベスト
- 6) 銀巻網

長さ約 100 mm、径 2.4 mm (燃焼管の内部に適合していなければならない) の巻網中心に径約 1 mm の銀心線を入れ、一端をかぎ状にしたもの。

3.2.4 操 作

装置の各接続および吸収器が完全に気密であることを点検する。酸素ガスを毎分約 10 ml 通しながら、炉(a)を 1350°C、炉(b)を 800°C に昇温する。その後、吸収装置をはずし、重量をはかつて再び連結し、酸素ガスを毎分 300 ml の流速で約 10 分間通ずる注 1)。

吸収装置をはずし、ただちに空気置換装置に連結して毎分 200 ml の流速で 10 分間空気を引く、活栓を閉じ、冷却後重量をはかつて各吸収器の重量増減を求め、その値が 0.5 mg 未満となるまで以上の操作を繰り返す。

準備が完全となつたら試料 0.1~0.5 g を重量既知の燃焼ボートにヒヨウ取する。キャップを外して燃焼管末端にそうしふたびキャップをとりつける。酸素ガスを毎分 300 ml の流速で通じつつ、磁石で押棒を移動させて、試料を約 400°C の位置に押し込み、5 分間この位置に保持して揮発性物質を完全に燃焼させる。つぎに試料を 1350°C の位置に (炉(a)の中心部) に移動させ、さらに 5 分間燃焼させる。

吸収装置をはずし、ただちに空気置換装置に連結して毎分 200 ml の流速で 10 分間空気を引き続ける。冷却後、重量をはかつて各吸収器の増量を求め、炭素(%)水素(%)を算出する。注 2)

$$\text{炭素(\%)} = \frac{\text{炭酸ガス吸収管増量(g)} + \text{保護管増量(g)}}{\text{試料 (g)}} \times 2.729 \times \frac{100}{100 - \text{水分(\%)}}$$

$$\text{水素(\%)} = \frac{\text{水分吸収器増量(g)} - \left\{ \text{試料(g)} \times \frac{\text{水分(\%)}}{100} \right\}}{\text{試料 (g)}} \times 1.119 \times \frac{100}{100 - \text{水分(\%)}}$$

注 1)

これは本操作のあとでも行なうが吸収装置の温度を早く下げるために有

効な操作である。二組の吸収装置があれば省いてもよい。

注2)

空試験は2.1.4にしたがって行なう必要がある。

備考1)

銀巻網はイオウ、塩素などを除去するために充填するが、炭素、水素と同時にこれを取り出して吸着した硫酸銀、塩化銀を定量する方法もある。

備考2)

本法はJIS M 8813より参考のため転記したもので現在当所で分析法は検討中である。(担当永田)

4. イオウ

4.1 全イオウの定量

4.1.1 要 旨

試料をエシユカ合剤とともに、空気気流中で加熱し、試料中の全イオウを硫酸塩として固定、硫酸バリウムの沈デンとして定量し、試料に対する百分率をもつて全イオウとする。

4.1.2 装 置

(1) 電気炉

後部に通風筒をつけた換気良好な電気炉で $800 \pm 25^\circ\text{C}$ (注1)に調節できる。

(2) 容 器

白金製サラまたは微製蒸発ザラ(注2)を使用する。

大きさ、径約50mm、深さ約25mm。

4.1.3 試 薬

(1) エシユカ合剤

酸化マグネシウム(注3)2部(重量)と無水炭酸ナトリウム1部(重量)を十分に混合し、密栓して保存する。

(2) 塩化バリウム(8.5%)溶液

(3) 塩 酸

(4) アンモニア水(1+1)

(5) メチルオレンジ(0.1%)溶液

4.1.4 操 作

エシユカ合剤 0.5 g で加熱容器の底を均一におおつた中に、試料約 1 g とエシユカ合剤 2.5 g をよく混合して入れる。さらに 1 g のエシユカ合剤でその表面を均等におおう。

これを室温にした電気炉中に入れる。最初は揮発分が徐々に揮散するように約 1 時間かけて 800°C に昇温し、この温度で約 1.5 時間加熱する。

冷却後内容物を温湯でピーカーに洗い落とし、約 100 ml とし、溶解を促進するためにピーカー内容物を温めながら、注意して固形物の大部分を塩酸で溶解し、炭酸ガスを完全に追い出したのち残りを口過する。温水で洗浄し口液に 2~3 滴のメチルオレンジ (0.1%) 溶液を加えアンモニア水 (1+1) で中和する^{注4)}。塩酸 1 ml を加わえて微酸性とし全容を 250 ml^{注5)} とする。

この溶液を加熱し、沸とうさせて温塩化バリウム (8.5%) 溶液 10 ml をかくはんしながら静かに加えたのち、さらに温浴上で 1 時間加熱し 12 時間以上静置する。

つぎに沈殿を口過し、塩素イオンの反応を認めなくなるまで洗浄する。沈殿は約 100°C で乾燥し、ルツボに入れ、700~800°C^{注6)} に保つてある電気炉中で強熱恒量にし、冷却後硫酸バリウムとしてひょう量し、次式により全イオウ(%)を算出する。

同一条件のもとに試料を使わずに 2 回以上イオウを定量する。その試験値をもつて空試験値とする。

$$\text{全イオウ(\%)} = \frac{\text{本定量の BaSO}_4 \text{ (g)} - \text{空試験値の BaSO}_4 \text{ (g)}}{\text{試料 (g)}} \times 1.374$$

注 1) 電気炉は、強熱帯の広いもので温度分布の均一なのが望ましい。

注 2) 磁製蒸発ザラは、加熱のときルツボの表面がおかされやすく、その場合に硫酸塩が残存し損失になる。

注 3) 酸化マグネシウムは貯蔵中に空気中の湿分と炭酸ガスを吸収して一部は塩基性炭酸マグネシウムになるから、エシユカ合剤を作る前に、約 550°C で加熱してから使用する。

注 4) この時、不溶性の沈殿が生じたならば 1~2 滴の塩酸を加えて、沈殿を再溶解する。

注 5) 硫酸バリウムの沈殿生成のときに炭酸バリウム、その他のバリウム塩の共沈を防ぎ、硫酸バリウムの結晶粒子を大きくするには、その

溶液の酸性度は約0.05 N程度が望ましい。

注6) 硫酸バリウムの沈殿は1149°Cで単斜晶系となり、分解はしないが沈殿が不純な時には900°Cから分解するから注意しなければならない。(担当 大場)

4.2 不燃焼性イオウの定量

4.2.1 要 旨

試料を灰化し、灰中のイオウを硫酸バリウムとして沈殿し重量法によつて定量する。
無水試料に対する百分率をもつて不燃焼性イオウとする。

4.2.2 試 薬

- (1) 塩酸 (1 + 3)
- (2) アンモニア水 (1 + 1)
- (3) 塩化バリウム (8.5%) 溶液
- (4) メチルオレンジ (0.1%) 溶液

4.2.3 操 作

試料を灰化し、この灰化した試料をメノウ乳鉢で約80メッシュ以下に微粉碎し、約0.2~0.5gをビヨウ取してピーカーに移す。塩酸(1+3) 20mlを加えて時計ザラでおおい15~20分間静かに煮沸した後口過洗浄する。

口液はメチルオレンジ(0.1%)溶液2~3滴を加わせ、アンモニア水(1+1)で中和し、塩酸1mlを加えて微酸性とし全容を250mlとする。

以下全イオウ定量法(4.1)に準じて操作し、灰中のイオウを定量する。

$$\text{灰中のイオウ(\%) = } \frac{\text{BaSO}_4(\text{g}) - \text{空試験のBaSO}_4(\text{g})}{\text{灰の重量(g)}} \times 13.74$$

灰中のイオウ(%)を求め、次式により不燃焼性イオウ(%)を算出する。

$$\text{不燃焼性イオウ(\%) = 灰中のイオウ(\%)} \times \frac{\text{灰分(\%)}}{100 - \text{水分(\%)}}$$

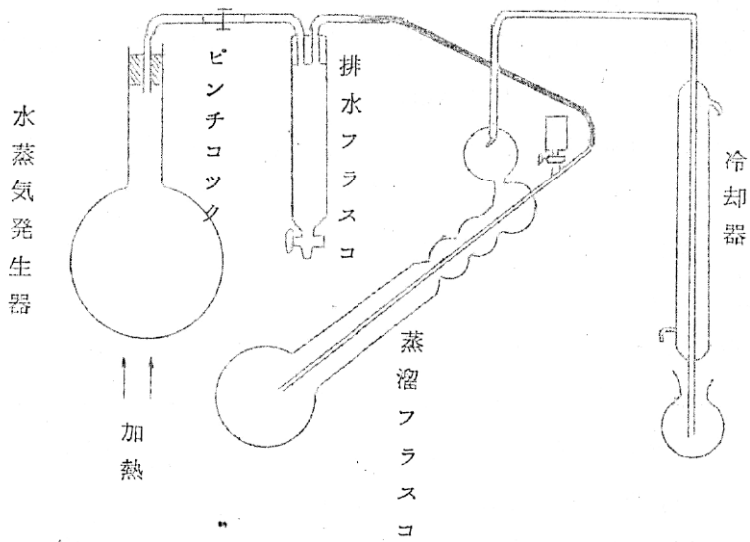
4.3 燃焼性イオウ算出方法

燃焼性イオウの無水試料に対する百分率はつぎの式によつて算出する。

$$\text{燃焼性イオウ(\%) = 全イオウ(\%)} \times \frac{100}{100 - \text{水分(\%)}} - \text{不燃焼性イオウ(\%)}$$

(担当 永田)

第 3 図 窒素定量用蒸溜装置
(ケールダール法)



5. 窒 素

5.1 ケルダール法

5.1.1 要 旨

試料を分解剤とともにケルダール フラスコに入れて加熱分解し、冷後中和しアンモニア態として蒸溜し、硫酸溶液に吸収させて滴定により窒素量を算出する。

5.1.2 装 置

- (1) ケルダール蒸溜装置 (第3図)
- (2) ケルダール分解フラスコ

5.1.3 試 薬

- (1) N/50 水酸化ナトリウム溶液
- (2) N/50 硫酸溶液
- (3) メチルレッド指示薬
- (4) 分解剤注¹⁾硫酸カリウム32部、硫酸第二水銀5部、セレン粉末1部を混合し、メノー乳鉢で微粉碎したもの。
- (5) アルカリ混合溶液 水酸化ナトリウム(40%)溶液12容と硫化ナトリウム(40%)溶液1容を混合したもの。
- (6) 純蔗糖

5.1.4 操 作

試料0.2gを容量100mlのケルダール フラスコにビョウ取し、これに分解剤注²⁾4gを加わえて振りまぜる。これに硫酸約10mlを加われ、ふたたびよくふりまぜ、ヒーター上で加熱する。試料が完全に分解し溶液が淡黄色となつたのち、なお20分間加熱して、ほとんど無色となるまで分解する。

分解液冷却後、水約50mlを加わえてケルダール フラスコを窒素蒸溜装置に連結する。流出口の先端をあらかじめN/50硫酸溶液とメチルオレンジ指示薬2~3滴を入れた三角フラスコ(容量100ml)の液中に浸す。つぎにケルダール、フラスコの溶液にアルカリ混合溶液を静かに滴加してフラスコを静かに振りまぜながら分解液を中和し、微アルカリ性とする。

水蒸気発生フラスコを除々に煮沸して、分解溶液の $\frac{1}{2}$ 以上を蒸溜して溶液中のアンモニアをことごとくN/50硫酸溶液注³⁾に吸収させる。

蒸溜終了後、アンモニアを吸収したN/50硫酸溶液をN/50水酸化ナトリウム

溶液で逆滴定し、未消費の硫酸量から窒素の含有量を算出する。

この定量には純蔗糖 0.5 g をヒヨウ取し、同様の操作で空実験値を求めることが必要である。

$$\text{窒素(\%)} = \frac{\text{本定量の N / 50 硫酸消費量 (ml)} - \text{空試験の N / 50 硫酸消費量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times 0.028 \times \frac{100}{100 - \text{水分(\%)}}$$

注1) 硫酸カリウムは温度上昇剤として作用する。セレンは単独でも分解触媒効果はすぐれているが、とくに水銀の存在下でその効果は著しい。水銀とセレンの比は 4 : 1 のときもつとも効果がある。

注2) 分解剤の量が多すぎると、加熱温度と時間によつて、アンモニウム塩の分解を生ずることもある。

注3) アンモニアの吸収はほうごう溶液に吸収し直接硫酸溶液で滴定する方法が J I S に採用されている。

備考1) 分解所要時間は一般に高炭化灰(無煙炭、セソ石類)のもの、または高灰分の試料は延長した方がよい。(担当村田)

5.2 デューマ法

5.2.1 要 旨

試料を炭酸ガス気流中に加熱分解させ、これを還元銅上で遊離の窒素ガスにし、アルカリ液中に通じ炭酸ガスを吸収させて、残ガスの容積から窒素量を算出する。

5.2.2 装 置 (第 4.1 ~ 4.2 図参照)

(1) 炭酸ガス発生装置注1)

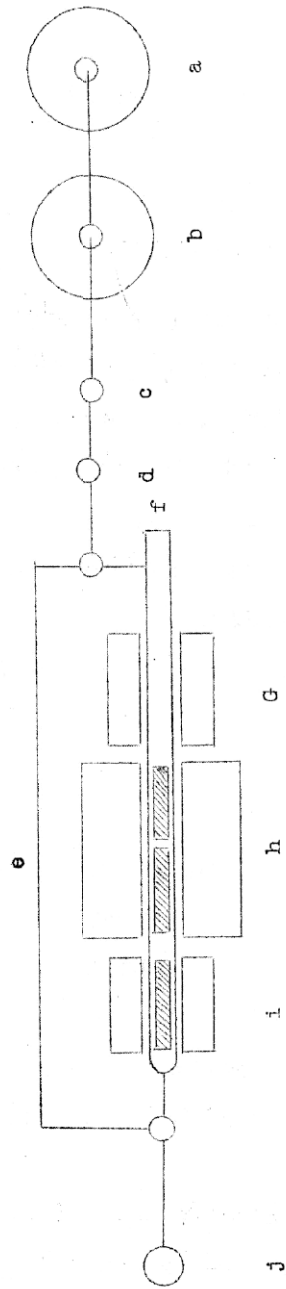
大理石を塩酸に溶解し炭酸ガス発生器(a)、(b)2個を有し、恒圧で発生した炭酸ガスを流量計(c)を通し、塞流管(d)で流量を制御する。

(2) 燃焼装置

燃焼炉(g, h, i)は3個の電気炉からなり、燃焼管中の試料(850°C ± 25°C)、酸化銅(800°C ± 20°C)、還元銅(550°C ± 25°C)をそれぞれ単独に加熱調節できる。

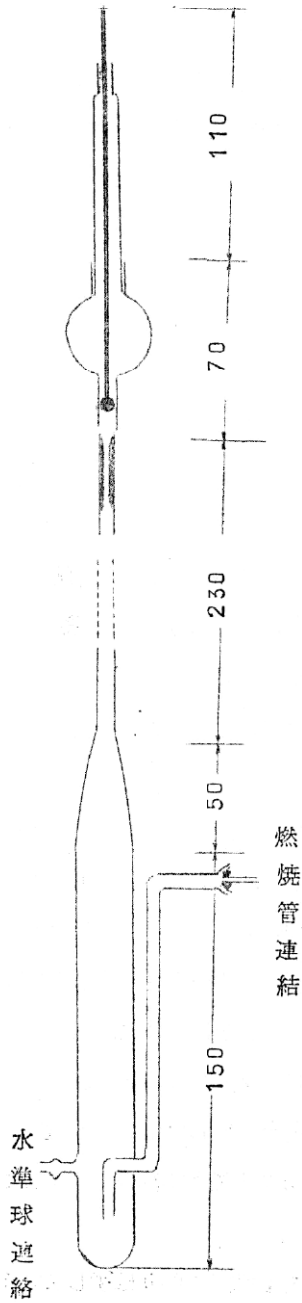
燃焼管は内径10 ~ 12 mm、長さ85 mmの透明石英ガラス製であつてその一端を

第 4.1 図 望素定量装置略図 (デューマ法)



第 4.2 図 アゾトメーター

単位 mm



のばし、他方は石英ガラス製すり合せキャップと炭酸ガス送入の枝管をもうけたもので、これに前部三方活栓と逆流用側管(e)から燃焼管末端部に接続した後部三方活栓に連結する。

(3) アゾトメーター注2) (j)

燃焼管より送られたガス中の炭酸ガスはアルカリ溶液に吸収され、残りの窒素ガスはアゾトメーター中の上部にあつまり、体積により定量される。

5.2.5 試 薬

- (1) 大理石
- (2) 塩 酸
- (3) 酸化コバルト
- (4) 銅網巻
- (5) 水酸化ナトリウム (5.0%) 溶液
- (6) 純蔗糖

5.2.4 操 作

はじめに炭酸ガス発生器からアゾトメーターに至るまで連結し、装置の気密であることを検し、炭酸ガス毎分約10mlを、前部三方活栓から逆還流側管(e)を経て燃焼管内を逆に流し、ふたたび前部三方活栓の下方より外気に放出し、一方電気炉(h)を800°Cに、電気炉(i)を500°Cに昇温させ約30分間通じる。これにより装置内の空気を完全に炭酸ガスと置換する。

つぎに、毎分約5mlの通気をおし前後部三方活栓を90°右に回転して、直接燃焼管を経てアゾトメーターに導く。このとき、アゾトメーター中のアルカリ溶液内で炭酸ガスは大部分吸収され、わずかに不溶のガスが上部に微泡となつて上昇する。

準備が完全に終わったならば、試料0.01~0.03gを重量既知の燃焼ポートにピョウ取し、これに酸化コバルト約0.01gを試料の上にもりかけて注3)、燃焼管のキャップを外し炉(g)の中心部にそう入してふたたびキャップをとりつける。炉(g)を800°Cに昇温し約30分で試料を燃焼し灰化させる。試料中の窒素化合物は遊離窒素としてアゾトメーター中のアルカリ溶液に不溶のガスとして、ビュレット上部にあつまる。

加熱が終わったのち、アゾトメーターを装置より取りはずして約10分放置した後窒素ガス量を読み、次式により窒素(%)を算出する。

あらかじめ空試験を同じ操作で2~3回行なつてその平均値を求める。

$$\text{窒素(\%)} = 1.25 \times \frac{t}{T+t} \times \frac{(V-c) \times 100}{\text{試料}(g)}$$

V = 窒素ガス量 ml

c = 空試験値 ml

T = 絶対温度 273°C

t = 室温 °C

注1) 炭酸ガス発生器はなるべく純粋な炭酸ガスを発生するために試薬類は純度の高いものを使用する。発生器はいろいろな型が市販されている。

注2) アゾメーターの目盛はあらかじめ補正して用いる。

注3) 酸化コバルトは試料のポートに入れるかわりにさらに試料ポートと別なポートに入れて燃焼を行なうと灰分の定量が可能となる。

注4) 酸化コバルトの酸素放出能は850°Cから顕著になり、900°C付近では急に激しくでる。試料の完全焼却には900°C前後で10分間継続して加熱する必要がある。(担当永田)

6. 酸 素

酸素は無水試料に対する百分率でつぎの式によつて算出する。

$$\text{酸素(\%)} = 100 - \left[\text{炭素(\%)} + \text{水素(\%)} + \text{燃焼性イオウ(\%)} + \text{窒素(\%)} + \text{灰分(\%)} \times \frac{100}{100 - \text{水分(\%)}} \right]$$

備考 酸素の直接分析法はまだ未解決な点が多く一般に実用化されていない。しかし、高温法、あるいは白金触媒による低温分解法などが報告されているので近い将来必ず直接法が実施されると思われる。(担当永田)

参考文献

- 1) 化学課資料, 石炭類の工業分析法および発熱量測定法601, No.18, (1961)
- 2) JIS, M8813, 石炭類およびコークス類の元素分析法(1959)
- 3) 三井哲夫, 有機元素分析, 分析化学講座, 5-A(1957)(共立出版)

- 4) 穂積, 三井他, 最近の元素分析法
化学の領域 増刊19 (1955)
- 5) 伊木貞雄, 石炭および其試験法 (丸善) (1941)

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行っているが、今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもつて分類を行い、その最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

- 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和40年7月

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町135

