



Title	Unterzaucher法による石炭類の酸素直接定量に関する研究
Author(s)	横山, 晋; Yokoyama, Susumu; 牧野, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 54, 315-324
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40961">https://hdl.handle.net/2115/40961</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_315-324.pdf



# Unterzaucher 法による石炭類の 酸素直接定量に関する研究

横山 晋\* 牧野和夫\*  
長谷川義久\*\* 武谷 愿\*

(昭和44年5月6日受理)

## Direct Determination of Organic Oxygen in Coal and Coal Derivative by means of the Unterzaucher Method

Susumu YOKOYAMA\*, Kazuo MAKINO\*, Yoshihisa HASEGAWA\*\*  
and Gen TAKEYA\*

(Received May 6, 1969)

### Abstract

The oxygen containing groups in coals and its pyridine extracts of different ranks of 12 Japanese coals were studied to determine the structure of coal. In such studies, the exact content of oxygen in coals and its pyridine extracts must be known. Thus, it follows that a direct determination method of oxygen in coals and coal derivatives must be developed.

The present report deals with an analysis of oxygen in pyridine extracts of coal by the Unterzaucher method using a semi-micro apparatus. Coal derivative samples of 20 to 30 mg were pyrolysed at 950°C in nitrogen stream. Water, carbon dioxide and other oxygen containing gases produced by pyrolysis of the coal sample were converted stoichiometrically to carbon monoxide allowed to pass over platinum-charcoal heated to 950°C. The carbon monoxide was oxidized completely to carbon dioxide by iodine pentoxide and was measured gravimetrically.

Some authentic pure substances with known oxygen contents were previously measured to confirm the accuracy of the apparatus, and the values thus obtained were in close agreement with the theoretical oxygen content values. After this test run the coal derivatives were studied for the analysis of their oxygen contents. The results of oxygen determination for pyridine extracts of coal showed high reproducibility and were in approximate agreement with values obtained by indirect calculations for the difference of C, H and N. The contents of oxygen in pyridine extracts of coal determined by the Unterzaucher method seem to show a good reliability.

---

\* 応用化学科 第二講座

\*\* 北海道工業開発試験所 第一部第一課

\* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

\*\* Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido.

## 1. 緒 言

石炭中に存在する酸素は炭素以外の構成元素のなかで含量が比較的多く、また石炭の性状を決める重要な元素の一つである。この酸素含量は従来もっぱら炭素、水素、窒素、イオウ等の各元素分析によって求めた含量の合計を100から差引く、間接的方法により求められてきた。従って酸素含量を求めるには、複雑な分析操作を経なければならない煩わしさと、且つ分析に長時間を必要とし、さらに各元素の分析誤差が集積される恐れが有るなどの問題をふくんでいる。

著者らは石炭の化学構造の研究の一環として、石炭化度の異なる北海道炭12種<sup>1),2)</sup>およびピリジン抽出物<sup>3)</sup>の含酸素基の研究を行ない、その一部については既に発表した<sup>4)</sup>が、この研究において、石炭および石炭類の酸素の正確な含量を知る必要にせまられた。そこで石炭中の酸素の直接分析の方法を検討することにした。

有機化合物の酸素の直接分析法は Schütze<sup>4)</sup>, Unterzaucher<sup>5),6)</sup>らにより開発され、その基礎が出来上がった。即ち試料を窒素気流中で熱分解させて、この分解生成ガス中の水、炭酸ガス、およびその他の含酸素ガスを1150°Cに加熱した炭素粒層に導いて、ここですべて一酸化炭素にかえる。定量的に生成した一酸化炭素は五酸化沃素の充填管を通り、ここで酸化を受けて炭酸ガスになる。この炭酸ガス量または遊離した沃素の量から酸素の含量を測定する。その後この Unterzaucher 法は多くの研究者により現在なお改良が試みられている。

Unterzaucher 法を応用した石炭の酸素直接分析の研究は、国内外を含め二・三報告<sup>7),8)</sup>されているのみで未だ実用化に至っていない。これらの研究は主に0.2g~1gの試料によるマクロ分析であり、20~30mgの試料量を用いるセミマイクロ分析による報告はまだみうけられない。そこで本研究はセミマイクロの分析量を用いた石炭類の Unterzaucher 法による酸素分析について検討したので報告する。

## 2. 石炭の酸素直接分析に関する既往の研究

石炭の酸素直接分析の試みは古く、1927年にさかのぼる。Ter Meulen-Heslinga<sup>9)</sup>は石炭を水素気流中で加熱し、石炭中の酸素を水に変換して測定した。Dolch と Will<sup>10)</sup>は石炭を一定量の酸素で燃焼して、燃焼生成ガス中のCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>等の酸素および過剰の残余酸素の合計と、最初に供給した酸素の量との差から、石炭に由来する酸素含量を求めている。Wildenstein<sup>11)</sup>は石炭を同じく水素気流中で熱分解させて、生成した含酸素ガスのうち、水、炭酸ガスを重量法で直接測定し、一酸化炭素を五酸化沃素により炭酸ガスに変えて、酸素分析を行なっている。

しかし有機化合物の酸素の直接定量法が、炭、水素の分析と同様の簡便な分析方法として確立されるに至ったのは、Schütze-Unterzaucher 法の開発に始まる<sup>4),5),6)</sup>。Radmacher, Hov-

erath<sup>7)</sup> は 1959 年に Schütze-Unterzaucher 法を石炭に適用し、石炭質の酸素を初めて直接的に測定した。その結果石炭中に存在する灰分中の酸素が誤差となって影響するので、分析の前処理操作として石炭試料の脱灰を行ない、その上で酸素分析を行なった。その後 Burns ら<sup>8)</sup> は、Unterzaucher 法による酸素分析について研究を行ない、一酸化炭素の酸化試薬として、室温で定量的に炭酸ガスへの生成が進行する Schütze 試薬を、五酸化沃素の代りに用いて好結果を得ている。石炭中の酸素の直接分析法が確立すると、便宜が多く産業界においても広く利用されるであろう。したがって ISO でも 1960 年にいち早くこの直接分析法の取り入れについて検討<sup>12)</sup>を行なってきたが、まだ分析規格として正式に採用するには至っていない。

国内では笠木<sup>13)</sup> が早くから Unterzaucher 法による酸素の直接分析法を手掛け、さらにこの方法が石炭の酸素分析法に応用される可能性の大きいことを示唆<sup>14)</sup>しており、その後石炭に対して研究を進めているようである<sup>15)</sup>。石川ら<sup>16)</sup> は石炭中の酸素を、900~1,000°C に保った白金-炭素粒充填層で一酸化炭素に変換させた後、これをガスクロマトグラフィーで定量している。しかしこれらの詳細についてはいずれも報告されていない。また酸素の直接分析法を JIS 規格<sup>17)</sup>に採用することの検討も、その機運はあるが現状ではまだ程遠い感がある。

### 3. 分析装置

本研究に用いた装置の主要部は、三田村理研社製の河野式有機酸素元素分析装置<sup>18)</sup>であって、これを石炭および石炭誘導体の分析に適用できる様にするため、一部を改良してセミミク

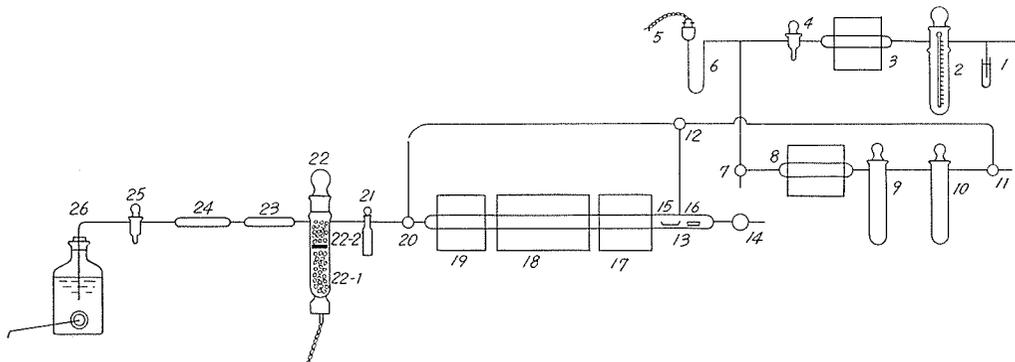


図-1 酸素分析装置系統図

- |                     |                  |                    |
|---------------------|------------------|--------------------|
| 1 調圧器               | 10 シリカゲル-アンヒドロン管 | 19 固定炉 (II)        |
| 2 流量計               | 11 コック           | 20 コック             |
| 3 酸化銅管              | 12 コック           | 21 ナイロンアスベスト管      |
| 4 通気抵抗              | 13 石英反応管         | 22 内部加熱管           |
| 5 移動炉駆動制御電気系        | 14 コック           | 22 1) 五酸化沃素, 2) 銀粒 |
| 6 制御マノメータ           | 15 白金ボート         | 23 アンヒドロン管         |
| 7 コック               | 16 鉄片入ガラス管       | 24 炭酸ガス吸接管         |
| 8 還元銅管              | 17 移動炉           | 25 通気抵抗            |
| 9 ナイロンアスベスト-アンヒドロン管 | 18 固定炉 (I)       | 26 マリオット瓶          |

口用にした。即ち、白金-炭素粒を充填した反応管(13)は、セミマイクロ分析用に合わせて内径11.5 mm、長さ550 mmの透明石英管を用い、また炭酸ガス吸収管(24)はセミマイクロ用のものを用いた。

装置の概要を図-1に示した。装置は次の3つの部分よりなる。1) 窒素ガス精製部：キャリアガスの窒素を精製する。2) 反応部：試料の熱分解により、生成した含酸素ガスをここで一酸化炭素に変換する。3) 測定部：生成した一酸化炭素を炭酸ガスに酸化し、これをナトロンアスベスト充填管に吸収させる。

1) 窒素ガス精製部 窒素ポンベから減圧弁を通して、装置内に窒素ガスを送入する。窒素ガスの流速は、フローメータ(2)を見ながら所定の流速になる様に調圧器(1)で調整する。窒素ガス中に含まれる不純物のうち、可燃性物質は、550~600°Cに加熱した酸化銅管(3)で燃焼され、また痕跡の酸素は同じく550~600°Cに加熱した還元銅管(8)の中で除かれる。さらにナトロンアスベスト-アンヒドロン充填管(9)、次いでシリカゲル-アンヒドロン充填管(10)により、炭酸ガスおよび水を取り除いて精製純窒素を得る。

2) 反応部 透明石英管内に、後述の方法によって調製した白金-炭素粒を、120 mmの層厚に充填し、充填層の両端を石英ウールと白金線で固定する。固定炉 I(18)により白金-炭素粒充填層を950°Cに保持し、ここで試料の熱分解によって生成したCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>等の含酸素ガスを、全て一酸化炭素に変える。固定炉 II(19)によって還元銅充填層を550~600°Cに加熱し、反応生成ガス中のイオウ化合物をここで除去する。図-2に反応管内部の充填状態を示した。

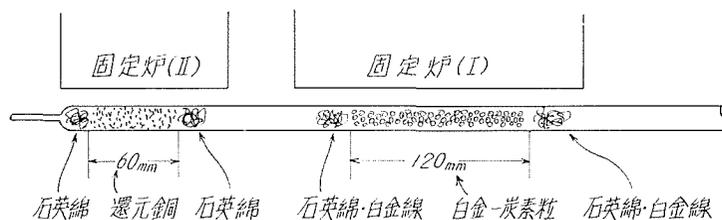


図-2 反応管の充填状態

3) 測定部 試料中の酸素を、白金-炭素粒充填層で定量的に一酸化炭素に変換した後、この中に含まれる酸性ガスを、ナトロンアスベストの充填管(21)によって除く。内部加熱管(22)の五酸化沃素(22-1)の充填層は120°Cに加熱されており、ここで一酸化炭素を炭酸ガスに酸化して、同時に遊離生成した沃素を銀粒(22-2)で捕捉する。炭酸ガスはアンヒドロンの乾燥管(23)を通り、ナトロンアスベスト充填の吸収管(24)に吸収される。

## 4. 実 験

### 4.1 試薬の調整

4.1.1 白金-炭素粒 阪本ら<sup>19)</sup>の調製法を参考にした。初めに炭素の調製について述

べる。内径 15 mm, 長さ 30 cm の石英管中に粉末にした蔗糖 (関東化学社製, 特級試薬) 約 14 g を, 上方の空間部を充分に残して平坦に充填する。石英管内に窒素ガスを流しながら, ガスの入口方向からバーナーで加熱して行く。加熱につれて, 蔗糖は粘稠性の液状を呈し, 次いで発泡しつつカルメラ状になる。管内がカルメラで充満しない様に注意して, 窒素の流れの方向に徐々にバーナーを移動し, 炭化を進めて行く。ひとつおりの炭化が終れば, 更に強熱して完全に炭素化を行なう。光沢性のある炭素を得る。蔗糖 14 g に対して炭素の収量は, 約 3 g であった。

重量比 1:1 の白金-炭素粒混合物は, 次の様にして調製した, 即ち塩化白金酸アンモニウムもしくは塩化白金 (キンダ化学, 特級試薬) を, 白金の重量が炭素と等量になる様に磁製皿に秤取し, これに少量の蒸留水を加えて溶解させる。先に調製した蔗糖からの炭素粒を微粉碎して磁製皿に加え, 良く混合しながら 10~16 メツシュに整粒し, 乾燥する。この塩化白金酸アンモニウム-炭素粒または塩化白金-炭素粒を石英反応管に充填し (塩化白金は吸湿性が著しいので手早く行なう), 窒素ガスを通しながら, 炉の温度を徐々に 950°C まで昇温させ, さらにこの温度で約 6 時間保持して白金-炭素粒を調製する。

**4.1.2 窒素ガス** 市販品, 純度 99.8% 以上の窒素ガスを用いた。

**4.1.3 五酸化沃素** キンダ化学社製特級試薬を用い, 少量の蒸留水を加えて練り合わせながら 15~25 メツシュに整粒し, 100°C で乾燥する。

**4.1.4 銀 粒** 硝酸銀 (キンダ化学社製, 特級試薬) 25 g を蒸留水 250 cc に溶解し, この中にカセイソーダ水溶液 (カセイソーダ 10 g : 水 50 cc) を滴加して酸化銀を沈澱させる。生成した酸化銀は蒸留水で繰り返し傾瀉洗滌し, 濾別, 乾燥する。これを 15~25 メツシュに整粒して石英管に充填し, 水素気流中で 500~550°C に加熱, 還元する。銀粒を取り出し, 15% 硝酸, 次いで蒸留水で十分に洗滌し, 乾燥する。

**4.1.5 その他の試薬** 市販の元素分析用試薬アンヒドロロン (キンダ化学社製), ナトロニアスベスト (メルク社製), 線状酸化銅 (メルク社製) を用いた。線状還元銅は, 酸化銅を所定の石英管に充填して, 水素気流中で 500~550°C に加熱, 還元して調製する。その他, 乾燥用としてシリカゲルを用いた。

## 4.2 分析操作

**4.2.1 装置の調整** 酸化銅管 (3), 還元銅管 (8) の各電気炉に所定の電流を通して, それぞれ 550~600°C に昇温する。次いで窒素ガスを送り, 調圧器 (1) によって装置内の圧力を水銀柱約 20 mm に調整する。コック (12) をバイパス経路に切り換え, 窒素ガスを反応管出口から逆流させてコック (14) から装置外に放出する。窒素ガスをこの経路で約 15 分間流して, 装置内に浸透した空気を充分に追出した後, コック (12), (14), (20) を切換えて正順路に流す。次いで固定炉 (I), (II) (18, 19) および内部加熱管 (22) に所定の電流を通して, それぞれ 950°C, 550~600°C, 120°C に昇温する。この間マリヨット瓶 (26) から滴下させる水の量を適当に加減し, 装置内の

窒素流速を流量計(2)によって、10 ml/min. に調整する。装置全体が定常状態になった後更に1時間空焼きを続ける。

**4.2.2 試料の分析** 炭酸ガス吸収管(24)を装置から取りはずし、清拭して秤量する。同時に試料 20~30 mg (Smg) を白金ボート(15)に秤取する。窒素ガスの流通経路をバイパスによる逆流順路に切り換え、反応管の中を逆に窒素を流しながら、手早く反応管のなかに白金ボートおよび鉄片入ガラス管(16)を、この順に挿入する。窒素ガスを更に約5分間逆流順路に流して、試料挿入の時に浸入した空気を追出す。この間、秤量してある炭酸ガス吸収管(24)を装置に接続する。

窒素ガスの流通を正順路に切り換え、試料ボートを磁石で所定の位置に移動する。移動炉(17)に通電して、950°Cまで昇温させながら、同時に駆動モータにより移動炉(17)を約15分間で固定炉(I)(18)の端まで移動させる。この間、試料の熱分解によって生じた装置内の圧力の変動を制御マノメーター(6)でとらえ、それにより移動炉の進行を適宜停止させて、試料の急速な分解をさける。さらに950°Cで15分間加熱をつづけて移動炉の電源を切る。その後15分間窒素気流で内容ガスを追出した後、炭酸ガス吸収管(24)を取り外づして秤量する。炭酸ガス吸収管の重量増加(W mg)から、次式によって酸素の含量(0%)を算出する。

$$0\% = \frac{(W-b) \times 0.3636}{S} \times 100$$

なお、bは後述の空試験値(mg)を表わす。

### 4.3 試料

石炭化度によって各石炭の酸素含量が異なることを考慮し、標準試料に表-1のような酸素物質を選んだ。なお蔗糖はこの種の研究の標準試料に普通用いられているので、本研究でも使用した。標準試料はいずれも市販の特級試薬である。

石炭誘導体試料としては、灰分がほとんど含まれていない石炭ピリジン抽出物を用いた。石炭ピリジン抽出物試料は別報<sup>20)</sup>の試料と同一のものである。表-3に元素分析値および灰分の分析値を示した。

## 5. 結果および考察

**5.1 白金-炭素粒の調製** 白金-炭素粒の充填層は Unterzaucher 法において最も重要な働きをなすもので分析の精度はこれの性能によって多分に左右されると思われる。そこで白金-炭素粒について、1) 塩化白金酸アンモニウム、2) 塩化白金から調製する方法を検討した。1) の塩化白金酸アンモニウムから調製した白金-炭素粒は、極めて脆く粉末状になり易いので、通気性のよい充填層が得られ難い。即ち分析の途中でしばしば通気抵抗が大きくなり、その結果窒素ガスの流量は著しく低下し、また窒素気流の吹抜けによる充填層の崩壊がおこる。これに対し 2) の塩化白金から調製した白金-炭素粒は、1) に比べて粒子の強度が優れ、

且つ粒状もよく保持され、通気性に支障を生じなかった。しかし使用時間の経過とともに、粒子の一部は碎けて粉末状となり、この再生整粒は容易でない。この白金—炭素粉末の整粒を種々試みた結果、少量の蔗糖液と磁製皿で再び混合、整粒、乾燥して、950°Cの窒素気流中で焼成すると、強度の良い粒状の白金—炭素粒が再び得られることが判った。白金—炭素の再整粒操作の際に、白金表面上に炭素が沈着して、触媒活性の低下の可能性が考えられるが、再整粒した白金—炭素粒の充填層による分析でも、特にこの様な現象は認められなかった。

**5.2 装置の分析精度** 分析に用いた窒素ガスは高純度であり(99.8%以上)、窒素ガス精製部の還元銅は、一週間の連日使用でも、僅かに劣化する程度であった。装置の全体を正常状態に作動させて炭酸ガス吸尿管(24)増量の空試験値を検べたところ、分析に要する約45分間の重量増加は約200 $\gamma$ の略一定値であった。セミマイクロ分析の試料量(20~30 mg)を用いると、この空試験値は試料の酸素含量により最大約0.3%の誤差となって影響してくる。そこで試料の分析においては、炭酸ガス吸尿管の重量増加からこの空試験値を差し引き補正した。この空試験値の原因としては、石英反応管の長期使用による材質の劣化等が考えられるが、詳細は不明である。また本装置では、ガラス管の継目は肉厚ゴム管を使用したのが、空試験値の諸原因を確かめて行くためにも、将来球面すり合わせ継手に改良すべきである。

セミマイクロ分析量に相当する20~30 mgの標準物質数種を分析した場合の結果の一部を表-1に示した。理論酸素含量に対して略良い分析結果を得ることが出来た。しかし蔗糖は理論値と比べてやや過少な分析値を与える傾向がある。

酸素の分析の際、生成一酸化炭素は五酸化沃素によって炭素ガスに酸化されるが、この際遊離した沃素によって内部加熱管が桃色に着色することが認められた。蔗糖を分析する場合、この内部加熱管の着色は急速に著しく濃い色になってゆく。この様に酸素含量が多い、しかも急激な熱分解反応を起す試料では、一酸化炭素の酸化が定量的に進まない可能性が考えられ

表-1 純物質の Unterzaucher 法による酸素直接分析の結果 (%)

試料	O 理論値	O 分 析 値			
		蔗 糖	50.55	51.45	50.48
	51.48	51.22	51.37	51.58	50.90
		50.48	51.41	50.73	50.54
安 息 香 酸	26.20	25.50	26.94	25.19	25.29
		26.38			
アセトアニリド	11.85	11.97	11.88	11.56	11.66
		11.92			
コレステリン	4.14	4.45	4.36	4.29	3.84
		3.84			

る。一酸化炭素の酸化反応に、Schütze<sup>21)</sup>は室温でしかも定量的に進行する新しい試薬を開発している。そこで今後蔗糖の分析における酸素の分析値が過少になる原因につき究明し、酸化試薬にSchütze試薬の使用も考慮して行きたい\*。しかし石炭類の酸素含量に相当する4~12%の標準物質では、酸素の理論値とほぼ良い一致を示すので、石炭誘導体の酸素分析法として十分に使うものと思われる。

**5.3 石炭類の酸素分析** Unterzaucher法による石炭および石炭誘導体の酸素直接分析においては、試料に含まれる灰分中の炭酸塩\*\*や金属酸化物等が、試料の分析を行なう温度において分解され、含酸素ガスが生成する。そのために灰分からの酸素が、石炭質の酸素に加算されるので過大な分析結果を与える。従って石炭質の酸素を無水、無灰基準で表示する場合、灰分に原因する酸素の補正が難しい。表-2に美唄炭の酸素分析の結果を示した。炭素、水素、窒素、イオウの各元素の含量を合計し、これを100から差し引いて求めた酸素含量と比べると、過大な分析結果が得られた。これは無機物中の酸素の影響が現われているものと考えられる。酸素分析における灰分の影響を除くために、Radmacherら<sup>7)</sup>、Burnsら<sup>8)</sup>、石川ら<sup>16)</sup>は石炭を塩酸、フッ化水素酸等で脱灰処理を行なった後、分析を行なっている。

表-2 石炭の酸素直接分析結果

石 炭	灰 分 % (d.f.)	酸素直接分析		元 素 分 析 % (d.a.f.)				
		試 料 (mg)	O % (d.a.f.)	C	H	N	S	O (diff)
美 唄 炭	3.83	28.83	13.07	80.7	6.0	1.7	0.1	11.5
		27.64	13.61					
		30.45	12.37					

石炭ピリジン抽出物に含まれる灰分は、1%以下の極めて僅かな量である。従ってこの様な石炭誘導体の酸素分析では、灰分中の酸素による誤差はなく、標準物質における分析と異なることなく行なえる。表-3は酸素直接分析法によるピリジン抽出物の測定結果である。なお参考のため、従来の炭素、水素、窒素の各元素分析値の合計を100から差し引いて求めた酸素含量(計算法)も同じ表に示した。

酸素直接分析によって測定した各炭種の酸素含量は、計算法によって求めた酸素含量より少し低い、これに極めて近い。この僅少の差はイオウなどの微量元素含量に相当するものと解される。ただし新幌内炭ピリジン抽出物は、例外的に酸素分析値が計算法から求めた値を0.6%超過している。

石炭および石炭誘導体の構造解析には、含酸素基の定量を欠くことができない。その為に

\* 本研究は、石炭類の化学構造の研究の一環として行なったものであり、これから得られたデータは別報<sup>20)</sup>の構造解析にすでに用いている。その後にCSIROでもこの種の研究が行なわれており、五酸化沃素の酸化試薬について同様な問題に遭遇しているが、Schütze試薬を使用して解決している<sup>8)</sup>。

\*\* CaCO<sub>3</sub>は500°Cから分解し始め、800°Cではほぼ分解が完了する。

表-3 石炭ピリジン抽出物の酸素直接分析結果

ピリジン抽出物	灰分 % (d.f.)	酸素直接分析				元素分析 % (d.a.f.)			
		試料 (mg)	O 分析値 % (d.a.f.)	分析差 △	O 平均値 % (d.a.f.)	C	H	N	O (diff)
石狩草炭	0.43	14.85 19.47	20.69 21.02	0.33	20.9	68.7	7.9	2.5	20.9
十勝亜炭	1.26	24.60 22.00	18.93 19.06	0.13	19.0	69.9	7.9	1.5	20.7
住吉炭	0.61	29.17 26.06	12.30 12.22	0.08	12.3	76.7	6.5	3.1	13.7
尺別炭	0.59	22.79 26.79	13.26 13.34	0.08	13.3	76.2	6.3	2.9	14.6
昭和炭	0.60	23.27 24.32	10.78 11.22	0.44	11.0	79.6	6.7	2.5	11.2
新幌内炭	0.20	21.26 21.04	10.90 11.28	0.38	11.1	80.3	6.8	2.4	10.5
美唄炭	0.19	16.13 17.89	10.91 10.59	0.32	10.8	80.0	6.1	2.5	11.4
大和田炭	0.50	22.86 17.97	9.47 9.41	0.06	9.4	81.6	6.5	1.8	10.1
夕張炭	0.10	11.38 10.70	6.04 6.12	0.08	6.1	83.7	6.5	2.0	7.8
大夕張炭	0.50	22.28 20.68	6.36 6.43	0.07	6.4	84.5	6.4	2.0	7.1

は酸素の含量についても正確で便利な定量法が必要である。本研究において、石炭誘導体（ピリジン抽出物）の酸素含量を、Unterzaucher 法で直接的に分析し、従来の差し引き計算法に比べて格段に迅速で便利な方法であることを確認し、確実な分析値を求め得たことは、意義が深いと考えられる。なお石炭に対する酸素の直接分析も Unterzaucher 法を引き続き研究中である。

本研究は一部文部省科学研究費の補助を受けた。ここに謝意を表わす。

## 文 献

- 1) 武谷 愨・伊藤光臣・牧野和夫・横山 晋：北大工研究報告, **35**, 113 (1964).
- 2) 横山 晋・伊藤光臣・武谷 愨：工化誌, **70**, 1185 (1967).
- 3) 横山 晋・伊藤光臣・武谷 愨：投稿予定.
- 4) M. Z. Schütze: anal. Chem. **118**, 245 (1939).
- 5) J. Unterzaucher: Ber. dtsh. chem. Ges. **73B** 391 (1940).
- 6) J. Unterzaucher: Analyst, **77**, 584 (1952).
- 7) W. Radmacher, A. Hoverath: Brennst. Chemie, **40**, 97 (1959).
- 8) M. S. Burns, R. Macaro, D. J. Swaine: Fuel, **43**, 349 (1964).
- 9) Ter Meulen-Heslinga: Neue Methoden der Org-Chem. Analyse; Leipzig, 1927, S. 7.
- 10) M. Dolch, H. Will: Brennstoff-Chem., **12**, 141, 166 (1931).
- 11) R. Wildenstein: Association technique de l'industrie du gaz en France; Congres 1951, Epreuve.
- 12) ISO/TC 27-501 (1960), 27-573 (1961), 27-574 (1961), 27-575 (1961).

- 13) 笠木 求：工化誌, **55**, 41 (1951).
- 14) 元素分析懇談会：最近の元素分析法. 化学の領域, 増, **19** 南江堂 (1955).
- 15) 笠木 求：分析化学第5年会講演要旨 (1956), 燃料協会誌, **36**, 803 (1957).
- 16) 石川 馨・藤森利美・高松宣芳：日化会第18年会講演要旨 (1965).
- 17) JIS: M 8813-1963, 解説 p. 13.
- 18) 日本化学会編：実験化学講座, **16**. 丸善, 昭和34年.
- 19) 阪本秀策・谷川啓一・桜井包子・渡辺敬三：薬学雑誌, **80** (1), 113 (1960).
- 20) G. Takeya, M. Itoh, A. Suzuki, S. Yokoyama: *Memoirs of Faculty of Engi., Hokkaido Univ.*, Vol. XI, 613 (1965).
- 21) M. Schütze: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **77**, 484 (1944).