カールフィッシャー法によるガス中の微量水分の定量

室 井 要*

酸素、窒素、炭化水素中の微量水分を定量するのに、ガスを常温で無水メタノールに通し、水分を完全に吸収させ、これをカールフィッシャー試薬で滴定する装置を考案した。この装置を用いて測定した結果は、従来おこなわれているガスを約 -70°C に冷却して水分を凝縮させたものを滴定する方法や、カールフィッシャー試薬に直接ガスを通す方法に比較すると、測定所要時間が非常に短縮され、操作も簡便となり、かつ種々の力価 ($0.3\sim 3.0\text{ mg H}_2\text{O/ml}$) の試薬を用いることにより数 ppm の微量から数%までの広範囲にわたるガス中の水分を正確に定量することができた。

1 緒 言

従来ガス中の水分を定量する方法として、乾燥剤による水分吸収法が最も古くから知られている。しかし、この方法は正確度が低く測定に長時間を要するので満足できるものではなかった。これらの不都合を解決するものとしてカールフィッシャー法が提案され、Mitchell, Smith ら¹⁾や、間中ら²⁾がそれぞれの定量法を発表している。著者もこれらの方法を実施してきたが、それらはいずれもガス中の水分を冷却凝縮して捕集し、これをカールフィッシャー試薬で滴定する方法である。これらの方法では操作中に大気中の水分の混入をふせぐために、はじめに水分捕集フラスコ内を真空ポンプで、できるだけ真空にしてフラスコ内の水分をのぞき、このフラスコを寒剤で冷却してからガスを通し、非液化性ガスであれば水分のみを凝縮させ、液化性ガスであれば水分とともに液化させる。一定量のガスを通しおわれば、ガス導入管の内壁に凝縮した水分を脱水メタノールで洗いおとしてから、乾燥空気をフラスコ内に導入して常圧、常温にもどして滴定する方法である。したがって操作に熟練を要すること、測定ごとに真空操作などの煩雑な操作を必要とし、ガス流速も 30 l/hr 以下に制限されるので測定が1回に2時間ないし3時間の長時間を要した。また液化性ガスの場合は水分捕集後常温にもどすのに、凝縮した水分をメタノールで洗いおとしてから、ときには試料ガスも徐々に蒸発させるということも必要である。また他の方法として A. G. Jones ら³⁾はカールフィッシャー試薬に直接ガスを通して水分を測定しているが、この方法では含水量が $20\text{ }\mu\text{g/l}$ 以下のガスでなければ適用できない。

著者はこれら従来法の欠点を改良し、簡易で正確に測定する方法として、常温で無水メタノールにガスを通して滴定する方法を検討し、大気中の水分の混入をふせぐ必要がなく(真空操作を必要としない)、常温でガスを通ずるので液化性ガスの場合も、非液化性ガスと同様に測定することができ、かつ1個の水分吸収管(滴定も同時にできる)で連続的に測定することのできる方法を確立した。その結果測定所要時間も約30分以内に短縮され、広範囲の含水量(数 ppm から数%まで)のガスも正確に測定できるようになったので報告する。

2 装置の検討

著者が考案した装置を Fig. 1 に示し、この装置を考案するまでに至った経過を簡単にのべる。まずはじめにガス中の水分を無水メタノールに完全に吸収させるための吸収管について検討した。はじめにメタノール中にガスを導入するガラス管の先端にガラスフィルター(G-3)をつけて気泡をこまかくして通す方法を試みたが、水分がガラスフィルターの方にのこる傾向があり、ガス流速にも制限をうけてあまり良好な結果が得られなかった。つぎにガラス管の先端を封じて球状にし、これに約 0.3 mm 程度の穴を数カ所あけてガスを通す方法を試みた。この方法ではガスは直径約 8 mm 以下の気泡となってメタノールを通過するが、ガラス管の方に水分がのこることもなく正確に吸収させることができた。また吸収管の形状はガスとメタノールとがよく接触し、容積もすくなくすむように円筒状にした。吸収管を滴定装置の試薬滴下口栓とすり合せにしてとりつけ、吸収管に採取したメタノールをあらかじめカールフィッシャー試薬で滴定して吸収管内を無水の状態(吸収管を別にし、水分捕集後に滴定装置にとりつける方法は大気中の水分が混入し

* 三菱化成工業株式会社研究所：川崎市久本鴨居町

て誤差が大となる) にしてから一定量のガスを通して滴定するようにした。滴定時のかきまぜにはガスかきまぜ方式を採用した。

Fig. 1 メタノール吸収式ガス水分測定装置

- 1: 水分吸収管 2: ガス導入管 3: ガス排出管
4: 標準水メタノールビュレット 5: KF試薬ビュレット
6: 反応終点指示用白金電極 7: 乾燥管
8: 廃液排出管 9: 廃液貯蔵瓶

3 試薬および測定法

3.1 試薬

a) 脱水メタノール: 工業用メタノールに少量の金属マグネシウムとヨウ素を加えて煮沸脱水し、蒸留して用いた (含水量約 0.01%)。

b) カールフィッシャー試薬: カールフィッシャー試薬 SS「ミツビシ」, 力価約 3 mg H₂O/ml, 三菱化成工業株式会社製。ただし, 含水量の非常にすくない (約 0.005% 以下) ガスの場合は, Mitchell, Smith らの報告している調製法により, 試薬の力価が約 0.3 mg H₂O/ml となるように調製して用いた。

3.2 測定法

Fig. 1 の装置の水分吸収管に約 100 ml の脱水メタノールを入れ, あらかじめ乾燥装置を通して完全乾燥したガス (窒素または空気など) をガス導入管より通して,

メタノールをかきまぜながらカールフィッシャー試薬を滴下して管内を無水の状態にする (滴定終点となる)。

つぎに乾燥ガスの導入をやめ, 同じ導入管から試料ガスを 1 l/min 程度の流速で通し, 通過後のガスを湿式ガスメートルで正確に計算する。適当量のガスを通しおわれば, ふたたび乾燥ガスを通して吸収した水分をカールフィッシャー試薬で滴定する。次回からの測定は, 滴定のおわった吸収管にただちに試料ガスを通して水分を吸収させ連続的に測定をおこなう。測定の回数がかさなり吸収管内の溶液が多くなった場合は, 乾燥ガスを通して廃液排出管のコック (B) をあけ, ガス排出管のコック (A) をとじて余剰の溶液を廃液貯蔵瓶にうつす。うつしおわればコック (A), (B) をもとにもどして測定を開始する。ただし, 含水量の多いガスの場合とか, 測定の回数が多くて吸収管内の溶液の組成が変化 (溶液中のメタノールが半量以下の場合) した場合は, あらためて脱水メタノール 100 ml を入れて測定する。

つぎにカールフィッシャー試薬の滴定値から次式によって水分濃度を算出する。

$$W(v/v) = \frac{T \times F \times 1.3016 \times \frac{760}{P} \times \left(1 + \frac{t}{273}\right)}{V \times 1000} \times 100$$

$$W(w/w) = \frac{T \times F}{V \times \frac{P}{760} \times \left(\frac{273}{273+t}\right) \times \frac{M}{22.4}} \times 100$$

V: 試料採取量 (l) P: 測定時の大気圧 (mmHg)

T: KF 試薬滴定値 (ml) M: 試料の分子量 (g)

F: KF 試薬力価 (mg H₂O/ml) W: 水分濃度 (%)

t: 測定時の温度 (°C)

ただし, 水 1 mg は NTP において水蒸気 1.3016 ml に相当する。

4 定量条件の検討

本定量法を検討するには, まず標準となる水分既知のガスが必要であるが, 著者は種々検討の結果一定温度に保った水に空気を通して水蒸気を飽和させた空気を標準ガスとして用いることにした。すなわち, その一定温度における水の蒸気圧⁹⁾とその時の大気圧から算出した水分濃度を理論濃度とし, この理論濃度と各種検討結果との比較をおこなった。

まずはじめに水分吸収管にメタノール 100 ml を入れ, 試薬を滴下して無水の状態にしてから, その吸収管とガス導入管を標準ガスと同一温度に保ち, これに標準ガス一定量を通して滴定し, その消費量から算出した水分濃度と, 理論濃度との比較をおこなった結果を Table I に示す。

Table I 水蒸気で飽和された空気中の水分の測定濃度と理論濃度との比較

No.	水温 (°C)	水の蒸気圧 (mmHg)	大気圧 (mmHg)	ガス 流量 (l)	水分測定値		理論 濃度 (%)	測定値と 理論値との比
					ml	%		
1	7.7	7.882	749	2.0	21.31	1.06	1.05	1.01
2	10.5	9.521	754.8	1.5	18.78	1.25	1.26	0.99
3	13.1	11.305	747	2.0	30.20	1.51	1.51	1.00
4	15.5	13.205	754.8	2.0	34.36	1.72	1.75	0.98
5	18.6	16.071	747	2.0	43.55	2.18	2.15	1.01
6	21.2	18.880	758	1.0	24.58	2.46	2.49	0.99
7	24.4	22.922	758.2	1.0	30.04	3.00	3.02	0.99
8	28.0	28.349	759	1.0	37.84	3.78	3.74	1.01
9	30.5	32.747	759	1.0	43.30	4.33	4.31	1.00
10	34.8	41.710	758.2	1.0	54.82	5.48	5.50	1.00

つぎにガス流速の影響を検討した結果を Table II に示す。

Table II ガス流速の影響

No.	水温 (°C)	水の蒸気圧 (mmHg)	大気圧 (mmHg)	ガ ス		水分測定値		理論 濃度 (%)	測定値と 理論値との比
				流 速 (l/min)	流 量 (l)	(ml)	(%)		
1	17.3	14.809	759.8	0.23	1.001	19.41	1.94	1.95	0.99
2	17.9	15.380	"	0.41	1.002	20.25	2.02	2.01	1.00
3	17.2	14.715	"	0.64	1.002	19.40	1.94	1.94	1.00
4	17.6	15.092	"	1.12	1.009	20.30	2.01	1.99	1.01
5	17.4	14.903	"	1.75	1.011	19.51	1.93	1.96	0.98
6	17.6	15.092	"	2.02	0.987	19.64	1.99	1.99	1.00
7	17.7	15.188	"	2.49	0.996	20.32	2.04	2.00	1.02
8	17.8	15.284	"	2.75	1.030	21.01	2.04	2.01	1.01

つぎに水分吸収管に採取するメタノールの液量（液の深さ）の影響を検討した結果を Table III に示す。

以上実験の結果測定値と理論値とがよく一致し、流速および液量に影響（流速約 3 l/min 以下、液量約 40 ml 以上）なく正確に水分が捕集されることを確認した。したがって無水状態にあるメタノールは、非常によく水分を吸収することがわかり、本法がガス中の水分測定に使用可能であることを確かめた。

つぎにメタノール以外の吸収溶剤について検討し、エチレングリコール、プロピレングリコールなども用いたが、脱水精製が容易でないことと、粘度が高いので滴定

時のかきまぜが十分でなく、特に微量水分の場合明瞭な終点判定が困難となる傾向があり、あまり効果的ではなかった。また A. G. Jones ら³⁾のようにカールフィッシャー試薬を吸収溶剤とする方法も試みた。この方法では吸収剤とする試薬を多量に採取すると、当然多量のガスと長時間を要するので短時間に測定するには、A. G. Jones らのような装置をマイクロ化して数 ml の試薬に吸収させることになる。したがって、このような少量の試薬に正確に水分を吸収させるためには、当然ガスの流速と含水量に制限 (20 μ g/l 以下) をうける。

そこで著者は Fig. 1 の装置をそのまま用いる方法として、無水状態のメタノール約 50 ml に一定量の過剰の試薬を添加（希釈した試薬となる）したものにガスを通して測定した。この方法では、いわゆる逆滴定法となり、水と試薬との反応速度が終点近くではおそくなることから、非常に含水量の少ないガスの場合は、終点指示（電氣的終点指示法による）と同時に読んだ通過ガス量からただちに水分濃度を算出できるが、含水量の多いガスの場合は、吸収剤中に過剰の水の存在状態で終点を指示し、終点指示の方が少しおくれる傾向があり、ふたたび滴定して真の終点を求めなければならないことを経験した。したがってカールフィッシャー試薬を吸収剤とすることも有利ではないので、著者はメタノールを吸収溶剤とする直接滴定法を採用することにした。

5 実験結果

つぎに 3・2 項の測定法で、各種ガス中の水分を定量した結果を Table IV に示す。

イソブチレン、プロパン、アセチレンは吸収溶剤メタノールにある程度溶解するので、はじめにガスをメタノールに飽和させてから流量を測定した。Table IV の実験では 3 mg H₂O/ml の力価の試薬で滴定したが、測定時間を短縮するためにガス流量をすくなくすると、滴定値が 1 ml 以下となり、正確な測定値が得がなくなり、またさらに含水量の少ないガスを正確に測定するためには、多量（約 100 l）のガス流量が必要となり、長時間を要する。

Table III メタノール液量の影響

No.	水温 (°C)	水の蒸気圧 (mmHg)	大気圧 (mmHg)	メタノール液量		ガス流量 (l)	水分測定値		理論濃度 (%)	測定値と理論値との比
				(ml)	深さ(mm)		(ml)	(%)		
1	17.4	14.903	765	100	145	1.010	20.00	1.98	1.96	1.01
2	17.2	14.715	"	80	113	0.980	19.31	1.97	1.94	1.02
3	17.4	14.903	"	70	96	0.983	19.37	1.97	1.96	1.01
4	17.6	15.092	"	50	75	1.011	20.01	1.98	1.97	1.01
5	17.6	15.092	"	40	62	1.020	19.89	1.95	1.97	0.99

Table IV 各種ガス中の水分定量結果

種 別	ガ ス		測定時の温度 (°C)	水分測定値			平均値(%)
	流速(l/min)	流量(l)		(ml)	(%)		
酸 素	0.8	50	22.5	7.48	0.015	0.014	
	"	30	"	4.10	0.014		
	"	10	"	1.38	0.014		
イソブチレン	1.0	30	18.2	5.70	0.019	0.019	
	"	20	"	3.62	0.018		
	"	20	"	3.80	0.019		
プロパン	0.9	30	17.8	5.92	0.020	0.019	
	"	20	"	3.94	0.020		
	"	10	"	1.82	0.018		
アセチレン	1.1	30	29.0	13.80	0.046	0.045	
	"	30	"	13.48	0.045		
	"	30	27.0	13.20	0.044		

使用カルフィッシャー試薬力価: 3.0mg H₂O/ml

それで著者は、さらに含水量の少ないガスでも短時間に測定する方法として、少量の水(1mg以下)でも正確に滴定できるように、力価を下げた試薬(約0.3mg H₂O/ml)とマイクロビュレット(5ml, 1/50目盛)を用いて測定した結果をTable Vに示す。

Table V 低力価試薬(約0.3mg H₂O/ml)による酸素、窒素中の微量水分定量結果

種 別	ガ ス		試薬消費量 (ml)	水分測定値		平均値 (%)
	流速 (l/min)	流量 (l)		(ml)	(%)	
酸素	0.47	3.770	3.60	1.07	0.028	0.029
	0.55	4.430	3.97	1.18	0.027	
	0.41	4.909	4.72	1.40	0.029	
	0.64	5.802	5.69	1.70	0.029	
	0.37	7.204	7.00	2.09	0.029	
	0.52	9.891	9.73	2.97	0.030	
	0.71	10.658	9.88	3.02	0.028	
	0.72	4.296	0.23	0.074	0.0017	0.0017
窒素	0.27	5.524	0.29	0.094	0.0017	
	0.28	5.668	0.30	0.098	0.0017	
	0.38	10.032	0.54	0.176	0.0018	
	0.40	10.059	0.51	0.167	0.0017	
	0.69	10.450	0.56	0.182	0.0017	
	0.82	10.742	0.56	0.182	0.0017	

使用カルフィッシャー試薬力価: 酸素の場合 0.23mg H₂O/ml, 窒素の場合 0.25mg H₂O/ml 水分吸収用メタノール採取量: 50ml

Table Vの結果より、吸収した水の量が約0.1mgでも再現性のある正確な(この場合の滴定誤差は±0.01mg以内であった)測定値が得られることを確かめた。したがって約10ppm程度の含水量のガスでも、ガス流量10lで、約30分以内に測定できることを確認した。

なお、かきまぜ用の乾燥ガスをつくるのに用いる乾燥剤を選定するため、各種乾燥剤の脱水能力を本法で試験した結果をTable VIに示す。

試験方法

室温(18.8°C)で水蒸気を飽和させた窒素(理論水分濃度2.18%)を、各種乾燥剤を充てんした乾燥塔(直径3.5cm, 長さ65cm, ただし硫酸は市販式洗気瓶を用いた)に約1l/minの流速で通し、通過後のガス中の

Table VI 各種乾燥剤の脱水能力試験結果

No.	乾燥剤種別	ガス 流量 (l)	水分測定値	
			(ml)	(%)
1	塩化カルシウム(試薬測定用)	6	1.22	0.020
2	シリカゲル(試薬)	6	0.87	0.015
3	硫酸(試薬一級品)	5	0.60	0.012
4	塩化カルシウム+シリカゲル	6	0.74	0.012
5	五酸化リン(化学用最純)	6	—	—
6	塩化カルシウム+シリカゲル+五酸化リン	120	—	—

水分を本法で測定した。

以上、本測定法による種々の実験結果を報告したが、実験中に経験したことは、吸収溶剤メタノールに捕集した水分は正確に測定できるが、試料ガス採取箇所から測定装置までのガスの導入方法が問題で、普通実験室内で乾燥状態にある黒ゴム管、真空用肉厚ゴム管、塩化ビニル管などで導入したのでは、試料水分以外にこれらの導入管からも水分が混入する傾向があるので、著者は吸水率の少ないポリエチレン管と、ガラス管を用いてガス導入をおこなった。

終りに本実験について種々御指導をたまわった荒木課長と、本発表を許可された会社当局に感謝致します。

文 献

- 1) Mitchell, Smith: "Aquamestry", p. 168 (1948).
- 2) 間中和夫: 日本化学会第10年会講演要旨集, 7P-94, p. 270 (1957).
- 3) A. G. Jones: *Analyst*, 76, 11 (1951).
- 4) D. M. Smith, W. M. D. Bryant: *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2407 (1937).
- 5) 日本化学会編: "化学便覧", p. 511 (1948).

☆

Determination of a micro quantity of water in gaseous sample by the Karl Fischer method. Kaname MUROI (Central Research Laboratory, Mitsubishi Chemical Industrial Ltd.)

The author developed an apparatus (Fig. 2) for the determination of a micro quantity of water in gaseous sample, such as oxygen, nitrogen and gaseous hydrocarbon, using the Karl Fischer reagent (0.5~1.0 mg H₂O/ml). It contained 100 ml of anhydrous methyl alcohol. The gaseous samples passed through it of the velocity below 1 l/min, and the water in the sample was perfectly transferred into it, and titrated as usual using the same vessel. By the proposed method, the time required for an analysis was shortened about by half, the operation became very simple and very accurate results were obtained.

An example showed that the time required to analyze a sample of nitrogen gas (the water content was 0.004%) was about one hour and the precision was good (Table V, No. 4, 5, 6).

(Received Jan. 11, 1961)