論文

カールフィッシャー法による 液化ガスの迅速水分定量*

室井 要**, 小野 光正**, 石井八重子**

Rapid Determination of Water in Liquefied Gases by Karl-Fischer Method*

by Kaname Muroi**, Mitsumasa Ono** and Yaeko Ishii**

Summary : Karl-Fischer method was applied to determination of water in liquefied gases, after absorption of water with the anhydrous solvent from the liquefied sample in a special pressure cylinder at room temperature. By this method, a few ppm of water in the sample can accurately and easily be determined in about fifteen minutes.

1 緒 言

従来液化ガスの水分定量には五酸化りん重量法^{1),2)},露点法³⁾,電気分解法^{4)~6)},ガスクロマトグラフィー^{7),8)}などが用いられている。しかし、これらの方法にはそれぞれ長所および欠点があり、特に数 ppm の微量水分量においては測定値の信頼性や所要時間などに問題点が残されている。著者らはカールフィッシャー法による水分測定法を検討し、液化試料を耐圧試料採取器にとり、常温で無水溶剤に注入して水分を捕集して滴定することにより、約 15 分間の短時間に数 ppm の微量水分を正確かつ簡易に測定できたので、その結果を報告する。

2 試 薬

カールフィッシャー試薬：三菱化成工業（株）製カールフィッシャー試薬 SS「ミツビシ」、力価 $0.5 \text{ mgH}_2\text{O}/\text{ml}$ メタノール・エチレングリコール 1:1 混合溶剤：三菱化成工業（株）製、脱水溶剤 ME「ミツビシ」

3 装 置

滴定装置：筒井理化学器械（株）製 KFD-8 型

Fig. 1 Sampler for Liquefied Gases

Fig. 2 Method of Sampling into Sample Container

Fig. 3 Method of Sampling into Titration Flask

* 昭和 43 年 2 月 5 日受理

** 三菱化成工業株式会社商品研究所（川崎市久本鴨居町 290）
Market Development Research Laboratory, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd., (290, Hisamotokamoi-cho, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

試料採取器具: 本測定に用いた試料採取器具および試料採取図を Fig. 1~3 に示す。これらの器具は筒井理化学器械(株)の協力により考案作成した。

4 測定法

4.1 試料採取法

ポンペを倒立させ、Fig. 2 に示すようにポンペと試料採取器を導管で連結する。

採取器の二方コックAおよびBをあけ、ポンペのバルブを少しあけて少量の試料を採取器を通して気化させる。つぎに二方コックBを閉じ、ポンペのバルブをさらに開けて液化試料を採取器内にとり、適当量になったら二方コックAを閉じる(試料は二方コックBを数回開閉することによって採取器内にはいる。ただし、完全に充滿させてはならない)。

ポンペのバルブを完全に閉じ、導管を取りはずす。直示天びんで採取器の重さをはかり、二方コックBの先端に注射針をとりつける。

4.2 滴定法

あらかじめ Fig. 3 の滴定フラスコ(金属ストッパーつき、150 ml)に脱水剤 ME「ミツビシ」^{脚注1)} 50 ml をとり、カールフィッシャー試薬 SS「ミツビシ」を滴下して滴定終点にする(このときの試薬消費量は読まない)。

つぎに Fig. 3 に示すように採取器の注射針を金属ストッパーから滴定フラスコの底部まで届くように差し込む。

滴定フラスコの溶剤をかきまぜながら、採取器の二方コックBを少しあけて 10~15 分間で溶剤に試料を注入する。試料注入と同時に蒸発する試料は、固定せん上部のコックから戸外またはドラフトに放出する。

注射針を金属ストッパーから抜き取り、採取器から注射針を取りはずして再び直示天びんで採取器の重さをはかり、注入前の重さとの差を試料採取量とする。

溶剤に捕集した水分をただちにカールフィッシャー試薬 SS「ミツビシ」で滴定し、次式により水分を算出する(試料注入と同時に滴定をはじめてもよい)。

$$\text{水分, ppm} = \frac{A \times F}{S \times 1,000} \times 10^6$$

S: 試料採取量 (g)

A: KF 試薬滴定値 (ml)

F: KF 試薬力価 (mgH₂O/ml)

5 実験結果

カールフィッシャー法は、液化ガスの水分定量にすでに適用^{10), 11)}されており、わが国でも JIS K 1518-1963・冷媒試験方法の水分試験方法に採用されている。

しかし、これら従来の測定法は試料採取操作が繁雑で、比較的長時間を要するため、容易に適用できない欠点がある。たとえば、JIS K 1518 に採用されている測定法は、あらかじめ寒剤で約 -30°C に冷却した Fig. 4 の試料容器に液化試料をとり、別に、あらかじめ寒剤で冷却したメタノール 25 ml のはい

っている滴定フラスコと試料容器をゴム管で連結して一定量の試料を滴定フラスコに移し、滴定フラスコの寒剤を取り除いて常温にもどして大部分の試料を蒸発させてから滴定する。したがって、試料採取量を寒剤で冷却した試料容器または滴定フラスコの重さをはかって求めるため、手早くはかる必要があり、正確な採取量も求めにくい。また滴定フラスコに採取した試料を常温にもどして蒸発させるのに約 30 分以上は必要である。

Fig. 4 Sample Container for Refrigerant (JIS K 1518)

著者らは、この方法を簡易化するため、試料をポンペから液状のまま Fig. 1 の耐圧採取器にとり、さきに確立したガスの水分測定法⁹⁾を応用して試料を常温のまま無水溶剤に注入し、試料はただちにガス化させて追い出し、水分のみを溶剤に吸収させて滴定する方法を試みた。

5.1 試料注入速度の影響

Fig. 1 の試料採取器に約 50 g のメチルクロライドをとり、Fig. 3 のように滴定フラスコ内の脱水剤 ME 50 ml に試料を注入し、その注入速度の影響を検討した結果、Table 1 に示すように試料の注入速度に関係なく常に再現性ある水分測定値を得た。

Table 1 Effects of Time of Sampling

No.	Sample Weight (g)	Time of Sampling (min)	Water Content Found (ppm)
1	44.24	5	5.56
2	46.93	10	5.59
3	47.15	15	5.60
4	51.86	20	5.60

5.2 試料採取量の影響

つぎに塩化ビニルを試料として、試料採取量の影響について検討した結果、Table 2 に示すように採取量に影響なく再現性ある測定値を得た。

Table 2 Effects of the Amount of Sample

No. 1	Sample Weight (g)	Water Content Found (ppm)
1	1.83	465
2	2.73	466
3	3.48	465
4	6.58	471
5	15.70	468
6	25.31	473

5.3 従来法との比較

メチルクロライドについて従来の JIS K 1518-1963 冷媒水分試験方法(A法)と本法との比較を行なった結果、Table 3 に示すようによく一致する測定値を得た。また 1 回の測定に JIS 法は約 60 分間以上を要したが、本法は約 15 分間で終了した。

脚注 1) 脱水剤 ME「ミツビシ」に、あらかじめ KF 試薬 SS を加えてほぼ滴定終点にして試薬びんに保存したものを用いると、滴定終点が明りょうで測定しやすい⁹⁾。

Table 3 Comparison between JIS Method and This Method

Sample	Water Content Found (ppm)	
	JIS Method	This Method
A {	9.4	9.5
		9.4
B {	30.7	31.3
		30.9
		30.5
C {	114.0	110.0
		116.0
		114.0
D {	417	421
		418

以上の検討結果から常温で溶剤に試料を注入しても水分は完全に溶剤に吸収されて正確に滴定でき、本法は従来の JIS の試験方法のように寒剤を必要とせず、簡易で短時間に測定できる有利な方法であることを確かめた。

5.4 各種液化ガスの水分定量

5.3 項までの検討結果から本法で正確に水分を測定できることを確認したので、つぎに各種液化ガスに本法を適用した結果 Table 4 に示すようにいずれの試料も 10~20 分の短時間で再現性よく微量水分を測定できた。

Table 4 の試料で沸点 (-40.8°C) の低いモノクロロジフルオルメタンは常温で蒸気圧が 10 kg/cm^2 以上になり、耐圧ガラス採取器では危険をとまなうので、Fig. 1 の採取器と同形のステンレス製採取器を用いて採取した。ステンレス製採取器は試料採取状態を目測できない不便はあるが、安全面から現場測定用として適しているものと考えられる。

なお、本法では実験結果に示すように沸点 $0\sim-50^{\circ}\text{C}$ の冷媒やプロパン、ブタジエンなどの微量水分を従来法より簡易にかつ正確に測定できるが、さらに沸点の低い液化炭酸は試料採取方法を工夫しなければ適用がむずかしい。液体アンモニアと液体塩素はカールフィッシャー試薬と妨害反応するから適用できない。

Table 4 Determination of Water in Various Liquefied Gases

Sample	Sample Weight (g)	Water Content Found (ppm)	JIS Method (ppm)
Methyl Chloride	21.04	5.9	6.1
	44.08	6.0	
	46.86	6.0	
Propane	11.61	40.0	
	23.70	37.4	37.8
	25.33	37.1	
	30.11	38.3	
Butadiene	25.91	4.5	4.5
	32.24	4.3	
	65.00	1.0	
Dichlorodifluoromethane	65.10	1.1	
	69.50	1.0	
	70.72	2.8	
	71.85	3.1	
	75.80	2.9	
Monochlorodifluoromethane	86.48	2.9	
	70.55	2.3	2.3
	70.85	2.1	
	72.13	2.4	
	73.42	2.5	
Sulphur Dioxide	53.12	331.0	
	57.36	339.0	
	58.11	334.0	

文 献

- 1) JIS K 1518-1963 冷媒試験方法.
- 2) Pennington, W.A., *Anal. Chem.*, **21**, 766 (1949).
- 3) 河村昌男, 高圧ガス, **26**, (3), 20 (1962).
- 4) Keidel, F.A., *Anal. Chem.*, **31**, 2043 (1959).
- 5) Barendrecht, E., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 402 (1961).
- 6) Baumann, F., *Anal. Chem.*, **34**, 1664 (1962).
- 7) Carlstrom, A.A., Spencer, C.F., Johnson, J.F., *ibid.*, **32**, 1056 (1960).
- 8) Goldup, A., Westaway, M.T., *ibid.*, **38**, 1657 (1966).
- 9) 室井 要, 石油誌, **9**, (1), 35 (1966).
- 10) Pyrah, A.F., Robertson, R.S., *J. Inst. Petrol.*, **45**, 316 (1959).
- 11) Hodgson, H.W., Glover, J.H., *Analyst*, **77**, 74 (1952).
- 12) 室井 要, 分析化学, **10**, 847 (1961).

国内ニュース

43 年度関税還付額決まる 政府は 3 月 28 日の参院本会議で関税暫定措置法改正法案が可決、成立したのにもない、43 年度石油化学用揮発油の関税還付額、関税免除輸入触媒などを定めた政令を 4 月 1 日付で公布施行した。関税還付額はこれまでの大蔵、通産両省折衝で内定していたものだが、酢酸、ギ酸、メチルアルコール用揮発油を除いていずれも還付額が引き上げられており、エチレン、プロピレン用で kl 当たり 5 円増額された。またメタノール用石油ガスと直鎖アルキルベンゼン用ノルマルパラフィンを関税還付の対象とすることが決まった。なお、関税免除触媒はさきに内定した大蔵省案どおり施行された。

用途別の還付額は次のとおり。

用 途	43年度	42年度
エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、ベンゾール、トルオール、キシロール、石油樹脂用の揮発油、灯油および軽油	486円/kl	481円/kl
ベンゾール、トルオール、キシロール、ノルマルヘキサン用分解ガソリン	468円/kl	461円/kl
ハイディール法ベンゾール用揮発油	514円/kl	513円/kl
第2ブチルアルコール、メチルエチルケトン、アルキルフェノール用石油ガス	904円/t	901円/t
塩化ビニル用揮発油	599円/kl	595円/kl
酢酸、ギ酸、プロピオン酸、コハク酸用揮発油	583円/kl	588円/kl
メチルアルコール用揮発油	604円/kl	609円/kl
メチルアルコール用石油ガス	716円/t	
直鎖アルキルベンゼン用ノルマルパラフィン	606円/kl	

注：ブタジエン用石油ガス (884 円/kl)、イソプロピルアルコールまたはアセトン用石油ガス (921 円/kl) は 42 年度のままで置き。

(化工日報 4/3)