粉体の水分測定法について*

Determination of Moisture in Powder

室 井 要**

Kaname Muroi

1. 緒 言

水は地上の大部をしめている一方、地殻中にも各種塩の結晶水その他として大量に存在している。また水蒸気として常に空気中にも存在するので空気中に放置した物質は多少の差はあれ常に水分を吸収している。極端ない方をすれば水分を含まない物質は普通の状態では存在しないといった方がよい。特に表面積の大きい粉体には水分を含み、その水分が粉体を工業的に取り扱ったり、商取引したりする上で様々な問題をおこす場合が往々にして多い。したがって、その水分を正確に知ることが問題の解決には当然必要である。今回本誌に表記題目で原稿提出の依頼を受けたが、筆者は主として化学工業関係の水分測定研究にたずさわって来たので、粉体に関しては全くの素人でその任ではないと考えるが、筆者が研究してきたカールフィッシャー試薬による水分測定法は、適用範囲が広く、粉体の水分測定に関しても若干の経験があるので、従来の水分測定法の概要とカールフィッシャー法および測定上の問題点などについて若干の知見をここに紹介する次第である。

2. 粉体の水分の種類と定量の基礎

粉体の水分測定は液体や気体のように簡単ではない。測定に際して第一に問題となるのは測定しようとする水分はどんな種類のもので、またそれを何を基礎(ベース)にして表わすかということである。粉体の水分は一見きわめて自明のように思われるが、測定しようとする水分がはっきりしていないことが多い。すなわち、水分の定義は物質の種類によって、また定量の目的によって異なっているといえるし、同一物質においても定義のはっきりしていないことすらある。またしたがって、定量の基

礎になるベースも物質により、水分の種類により、またはその目的によって異なっている状態である。

しかし、一般的に粉体の水分の種類は表1および図1に示すように考えられている。すなわち、広義における水分は表1のように分類され、それぞれは物質の種類、定量の目的によって重要性が異なっており、また表わし方のベースも異なるわけである。しかし、それぞれの水分の存在状態は測定法に深い関係のあることがあるから注意しなければならない問題である。

これをたとえば石炭についてみると、一般に石炭の水分と呼ばれているものは、気乾試料または恒湿試料において工業分析によって定量される水分をいうのであって、これはその石炭(一定の粒度以下のもの)がそれを

図1 水分の種類とその表わし方(固体試料の場合)

表1 水分の種類

水分の種類	特 徴	定量の基礎
湿 分 (自由水分) (付着水分)	単に機械的に付着している水分 (その物質の本質とは直接関係はない)	到着試料
水 分 (吸着水分) (固有水分)	一定の条件下においてその物質に吸着されている水分(その物質の本質と直接関係がある)	気乾試料 または恒湿試料
化合水分 (結合水分)	その物質それ自体に化学的に結合している水分 (結晶水分その他)	同 上
全 水 分	湿分+水分	到着試料
総 水 分	湿分+水分+化合水分	—

*昭和43年11月15日受理
**三菱化成工業(株)商品研究所(川崎市久本鴨居町290)
TEL 044 86-3111

表 2 水分定量法概観

1. 乾燥法	10. 電気抵抗法
2. 水分吸収法	11. 透電恒数法
3. 蒸留法	12. 電解法
4. 臨界溶解温度法	13. ガス発生法
5. 抽出法	14. アルカリまたは酸の生成による方法
6. 発熱法	15. 酸無水物による方法
7. 光学的方法	16. 有機金属化合物を利用する方法
8. 湿度による方法	17. カールフィッシャー法
9. 放射能を利用する方法	18. 機器分析法

包んでいる一定の湿度を保持する大気と平衡状態において吸着した水分である。したがって、これはその石炭の吸湿性(吸着性)を示すものであり、ひいてはその石炭の本質に係るものである。したがって、この水分は吸着水分あるいは固有水分と呼ばれるわけである。これに対して地下水や雨水のように石炭に対して単に機械的に付着している水分は、湿分または付着水分と呼ばれ、これは石炭の本質には関係のないものである。したがって、湿分は到着炭を基礎にして一定の方法(JIS M 8802)で定量され、石炭を工業的に取り扱ったり、商取引する際に問題となるものである。試料作製の立場からみると、到着炭を気乾または恒湿状態に長く保持したときに、失われる水が湿分であり、気乾炭または恒湿炭について工業分析によって水を求めれば、これが水分(吸着水分、固有水分)なのである。

石炭化のかなり進んだ石炭(れき青炭、無煙炭)では、気乾炭についても恒湿炭についても水分はほとんど変わらない。これはわが国では湿度は大体70~80%を示すことが多く、また石炭化が進んでいると安定であり、吸着性が小さいからこれが多少変動しても大きな影響をあたえないからである。しかし、石炭化のあまり進んでいない亜炭やかつ炭では大気の湿度によって相当大きな影響をうける。

化合水分(結合水分)と呼ばれるものは、石炭の本質の中で水(H₂O)として結合したり、鉱物物質の結晶水として含まれている水である。これは石炭を100℃程度に熱しても放出されないで、石炭乾留の際にガス液の一部として留出してくるものである。

なお、湿分と水分の和は全水分と呼ばれ、商取引上その他に用いられることがあるが、湿分と水分とはそれぞれベースを異にしているから、ベースを同一にして、すなわち、通常は下式のように到着炭ベースで表わしている。

$$\begin{aligned} \text{全水分}(\%) &= \text{湿分}(\%) + \text{水分}(\%) \\ &\times \frac{100 - \text{湿分}(\%)}{100} \end{aligned}$$

この外に、湿分+水分+化合水分を総水分と呼んでいることがあるがたいした意味はない。

3. 水分測定法概観

水は一般的にみて周知のようにその物理的ないし物理化学的性質ならびに化学的性質においてかなり顕著な特性を示す。ある物質に比較的少量含まれる水分を測定するには、このような特性が利用されることはいうまでもなく種々の方法が提案されている。

しかし、これを物理的ないし物理化学的方法と化学的方法とに大別して分類すると表2のようになる。つぎにこれらの方法のうち最も代表的な方法について紹介することとする。

3.1 乾燥法

粉体に用いられる代表的な方法で、周知のように水の沸点付近;すなわち、100~105℃または105~110℃に一定時間加熱し、その減量を水分として定量する方法である。

一般的には試料の湿分の測定に用いられるが、試料の種類によっては加熱温度を適当に選定しないと試料自体の分解を招来して過大の減量をきたしたり、あるいは逆に酸化による重量増加をきたす恐れがある¹⁾²⁾。かかる試料には減圧乾燥法または常温乾燥法がよく用いられる。または試料に砂、ロ紙などを加えて乾燥面積を大きくして乾燥する方法が取られている。鉱石中の結合水分の定量にも用いられるが、この場合は約1000℃に加熱している³⁾。

この方法の操作を迅速にするには、加熱した空気を循環させたり、または流通させる方式の図2のような乾燥器がよく用いられる。

また自動天秤や迅速直示天秤を用いて秤量に要する時

図 2 強制循環式乾燥器

図 3 赤外線含水率計

間を短縮したり、あるいは図3のように赤外線照射によって乾燥を迅速にすることが考えられ、最近ではこれらを組合せ（加熱-自動天秤，赤外線照射-自動天秤または迅速直示天秤）で減量をただちに水分(%)として直読し得る装置が市販されている。

乾燥法は米⁴⁾，小麦粉⁵⁾，穀粉⁶⁾などの穀類，砂糖，肥料，粘土，農薬，医薬，石炭，コークス，顔料，鉱石などの水分測定に用いられている。有機物の水分測定では試料の分解に注意し，また赤外線照射による迅速乾燥法では試料の温度が不明確になりやすいので注意する。

3.2 水分吸収法

試料を加熱しつつ不活性のキャリアーガスを通して水を追出し，適当な水分吸収剤（塩化カルシウム，過塩素酸マグネシウム，五酸化リンなど）を充填した吸接管に捕え，その重量増加から水分を定量する方法である。この方法は直接重量法とも呼ばれ，乾燥法のように間接的でなく，直接水分を定量しているという利点がある。試料の取り扱い方法および加熱温度を適当に選ぶことによって水分，化合水分，水分+化合水分，湿分+水分（全水分）（JIS M 8802 参照）が求められる。

この方法ではキャリアーガスをあらかじめ充分乾燥すること。試料と水とが反応をおこさないように加熱温度を選ぶこと，キャリアーガスの不純物による誤差が生じないように注意する。この方法は準備と測定に比較的長時間を要することが欠点である。

3.3 蒸留法

水と共沸混合物をつくり，水と混和しない有機溶剤に試料を加えて蒸留し，これらの溶剤とともに留出てきた水をメスシリンダーに受け，溶剤と分離した水の容積をはかる方法である。

蒸留法に用いられている水と共沸混合物をつくる溶剤を表3に示す。また現在 JIS で本法に使用されている装置を図4に示す。

表 3 蒸留法（共沸蒸留法）
共沸化合物（2成分系，3成分系）

種	類	組成水 wt%	沸点 °C
ベンゼン-水		8.83	69.25
トルエン-水		19.6	84.1
四塩化炭素-水		4.1	66
ジオキサン-水		20	86.8
クロールベンゼン-水		28.4	90.2
クロロホルム-水		2.5	56.1
ベンゼン-エタノール-水		7.4	64.9
CCl ₄ -MEK-水		3.0	65.7
CCl ₄ -エタノール-水		3.4	61.8

この方法では試料に適した溶剤を選択することが重要で，沸点の高い溶剤を用いると吸着水分だけでなく化合水分の一部も留出てくることがある。

また留出する水がコンデンサーやトラップの内壁に付着したり，水のメニスカスが不整になりやすく正確な水量を求め難いことがこの方法の欠点である。したがってこの方法では微量水分は求めにくいから蒸留によって留出てくる水分を他の方法（たとえば無水硫酸銅に吸収させたり，水分吸収法またはカールフィッシャー法で定量する）で求めている例もある。

石炭⁷⁾ やサラン粉中⁸⁾ の水分定量に利用されている。

3.4 光学的方法

無水物と含水物とに著しい色の変化を示す塩化コバルトや臭化コバルトは古くから水分の定性や定量に用いられている。これらは結晶水を持っているものは赤色，無

図 4 蒸留法による水分定量装置

表 4 各種物質の透電恒数

空 気	1.0	石 英	4.5
石 油	1.8~2.3	ガ ラ ス	5.0~7.0
パラフィン	2.2	石 炭	約2.5
ゴ ム	2.7	木 材	2.5~6.8
硫 黄	2.7	メタノール	31.8
磁 器	4.5	水	81

水物は青色である。蛍光染料 Rhodamine 6 Gを試料に吸着させ、その蛍光の強度から水分を定量している⁹⁾。フクシンも水分によって敏感に発色するので砂糖の水分定量に用いられた例がある。

光学の方法のうちで最もよく用いられるのは赤外線吸収スペクトルを利用した方法で、水分子の1.5~6 μ の領域にあるO—H結合の吸収を測定して水分を求める。この方法は迅速かつ簡単な方法なので有機溶媒、重水などの水分定量に利用されている¹⁰⁾。

粉体に利用する場合は試料の水分をメタノールなどの有機溶媒、重水などの水分定量に利用されている。

3.5 透電恒数法

ある物質の透電恒数は表4に示すように、それぞれの種類に応じて大体一定の値を示す。一方水のそれは温度によって多少変動するが他の物質よりも著しく大きい。

したがって試料の透電恒数を測定することによって水分を定量することができる。

この方法は原理的にはきわめて簡単で、迅速かつ連続的に定量ができ、しかもメーターに指示させたり、自動制御の可能性があるが、実際にはかなり困難な問題が介在している。すなわち、試料の状態が均一でなければならないし、電解質が存在すると、その影響が著しく、特に粉体の場合は粒子の大きさ、充填度および水の存在状態の影響が大で、ある限られた場合でなければ適用できない。しかし、連続的に短時間で測定できるという利点から、試料に比較的均一性があり、同一製品について水分管理を行なうような場合には便利さがあり、現在穀類、穀粉¹¹⁾、食品¹²⁾、木材¹³⁾、紙、パルプ¹⁴⁾、繊維、石炭¹⁵⁾の水分測定に利用され、装置も市販されている¹⁶⁾ ¹⁷⁾。

3.6 電気抵抗法

ある物質に水分が含まれると、その多少に応じて電気抵抗（直流抵抗）が変化する。この原理によって水分の定量が可能であるが、水分のすくない試料は相当大きな電気抵抗を示し、正確な測定が困難となるので、数%から数10%の範囲のものにしかこの方法は適用できない。

また試料に電解質が含まれると、抵抗値が著しく変化する。この方式は木材、紙、繊維などの水分計としてよ

図 5 電気抵抗式測定器の電極セル

く用いられるが、粉体の場合は透電恒数法と同じように粒子の大きさ、試料の充填度などによって測定値が大きく変化するのであまり用いられない。

わが国でこの抵抗式で米麦および穀類の水分計が市販されているが、試料を入れる電極セルに工夫がなされ、図5に示すように試料の一定量を電極セルにつめ、一定圧力をかけることによって充填度を一定にして測定精度の向上をはかっている¹⁸⁾。

以上透電恒数法、電気抵抗法の電氣的測定法の概略をのべたが、いずれも間接的な方法で、試料の種類、水分の存在状態、粒度その他の条件で測定値が大きく変化するから、あらかじめ他の基準となる方法（乾燥法またはカールフィッシャー法など）で規定して使用すべきである。

3.7 ガス発生法

炭化石灰や水素化石灰は水と反応して多量のガスを発生するから、この発生したガスの体積を測容するか、圧力の増加をよんで水分を定量する方法である。この方式によるガス圧式水分計が市販されているが、砂などの表面付着水の測定には有効であるが、小麦粉、澱粉などの吸着水の正確な測定はむづかしい。

3.8 相対湿度法

この方法は測定しようとする粉体に湿度計を接触させ、粉体周囲の空気の相対湿度から水分を算出する方法である。操作はごく簡単であるが、著しく条件が制限される。しかし、電氣的測定法と同じく簡便さの点で今後の改良によって水分管理に利用されるであろう¹⁹⁾。

4. カールフィッシャー法

水と化学的に直接特異に反応するカールフィッシャー試薬で試料の水分を滴定法によって求める方法である。

カールフィッシャー法は水分の絶対値を求める方法としてすぐれ、精度もよいので、水の物理的ないし物理化学的な特性を測定して間接的に定量する従来の他の方法に比較してつぎの特長がある。

- 1) 固体、気体、液体のいずれの試料にも適用できる。
- 2) 乾燥法では分解または揮散する試料に適用できる。
- 3) 少量の試料で、精密（水として約 0.01 mg）に定量できる。
- 4) 他の方法のようにあらかじめ検量線を求める必要がない。

したがって、JIS、日本薬局方の試験方法に採用され、JIS では現在約80品目に適用されている。また医薬品、農薬、食品、繊維製品、紙、革製品、火薬類、油脂および潤滑油、有機溶剤、無機薬品、合成樹脂、炭化水素、冷媒、ガスなどきわめて広い範囲の物質の水分定量に利用されている。

4.1 カールフィッシャー法の原理と試薬について

カールフィッシャー試薬は1935年に Karl Fischer が二酸化イオウの水分を定量しようとして(1)式の反応で生ずる酸を反応系外に除くためにピリジンを加えて反応を右方向に定量的に進行させることによって発見した試薬である²⁰⁾。

その後、Mitchell, Smith らによって水との反応機構は(2)、(3)式のように水 1 モルとヨウ素 1 モルとが定量的に反応することが明らかにされた²¹⁾。

試薬の組成は一般にヨウ素、二酸化イオウ、ピリジンの比を 1 : 3 : 10 のモル比とし、これに大過剰のメタノールを加えて調製する。

調製された試薬は一般に 3 ~ 4 mg H₂O/ml の力価（水当量）を示すが、メタノールを大過剰に含むこの試

図 6 KF 試薬 SS「ミツビシ」と他のKF試薬の力価安定性の比較

薬は、試薬内の成分が次第に自己分解して力価が徐々に低下するため、使用の都度力価を検定しなければならず、約 6 カ月後には力価が 1 mg H₂O/ml 以下に低下して使用不能になる欠点があった。

筆者はこの欠点を改良する研究を行ない、試薬の安定化に成功した。この安定試薬は三菱化成工業株式会社からカールフィッシャー試薬 S S「ミツビシ」の名称で市販され現在広く各方面で使用されている。この安定試薬は図6に示すように湿気をシャ断して保存しておけば400日を経過しても力価がほとんど低下せず、諸外国から発売されている安定試薬よりも安定性がある。

あらかじめ約 200 mg 以下の水を含む試料を適当な非水溶剤（メタノール）に溶かすかまたは分散させてカールフィッシャー試薬で滴定すると、水が存在する間はヨウ素が還元されて溶剤は淡黄色を呈するが、水が無くなるとヨウ素の色が現われて溶媒が橙赤色に変わる。この点を視覚かまたは電氣的に判定して滴定値を求めて水分を測定する方法である。

4.2 装置および測定法

4.2.1 装 置

カールフィッシャー試薬（以下 K F 試薬と略記する）は水と鋭敏に反応する試薬であるから当然大気的水分とも鋭敏に反応する。したがって、滴定装置は大気的水分が入らないように工夫された装置を使用する。この点に留意して組立てられた代表的な滴定装置（筒井理化学器械 K K 製）を図 7 に示す。そのほか各種試料に適応した数種類の装置が市販されている。最近図 8 のような自動滴定装置も考案され盛んに使用されるようになった。

4.2.2 測 定 法

KF 試薬は使用前にその力価を検定する。検定法にはいろいろの方法があるが三菱化成工業(株)製の標準水・

図 7 カールフィッシャー電気滴定装置 (筒井理化学器械株式会社製)

図 8 カールフィッシャー自動滴定装置 (筒井理化学器械株式会社製)

メタノール液 (含水量約 $2.00 \text{ mg H}_2\text{O}/\text{ml}$) を使用するのが最も簡便な方法で、図 7 の滴定フラスコに脱水メタノール 25 ml をとり、KF 試薬を滴下して無水の状態にしてから、標準水・メタノール液一定量 (水として $H \text{ mg}$) 加え KF 試薬で滴定して消費量 ($K \text{ ml}$) を求め、次式により力価を算出する。

$$\text{力価 (mgH}_2\text{O}/\text{ml}) = \frac{H}{K}$$

つぎに滴定フラスコに試料に適した溶媒 $25 \sim 50 \text{ ml}$ をとり、KF 試薬で無水にしてから、あらかじめ $10 \sim 100 \text{ mg}$ の水を含むように計った試料をすばやく加え、かきまぜながら力価既知の KF 試薬で滴定し、次式により水分を求める。

$$\text{H}_2\text{O} \% = \frac{B \times F}{A \times 1000} \times 100$$

A : 試料採取量 (g)

B : KF 試薬滴定値 (ml)

F : KF 試薬力価 ($\text{mgH}_2\text{O}/\text{ml}$)

滴定終点は視覚でも検出できるが、さらに感度が鋭敏

で精度 (約 $\pm 0.02 \text{ ml}$) のよい Dead・stop 法²²⁾と呼ばれる電氣的検出法がほとんど用いられている。市販の装置には Dead・stop 法を利用してマジック・アイの開閉によって終点を指示する指示器がついているものが多い。

カールフィッシャー法はすべて非水溶媒中で水分を滴定するので、測定にはよく脱水した溶媒を用意しなければならない。しかし、最近測定専用の下記の各種脱水溶剤が三菱化成工業^(株)から市販されているのでこれを用いれば便利である。

名 称	水 分	用 途
脱水溶剤 ML 「ミツピン」	$0.2 \text{ mgH}_2\text{O}/\text{ml}$ 以下	医薬、農薬、食品、繊維、紙、その他一般用
脱水溶剤 CM 「ミツピン」	〃	潤滑油、油脂用
脱水溶剤 PE 「ミツピン」	〃	ケトン、酢酸・ペイント、ワニス用
脱水溶剤 PP 「ミツピン」	〃	アルデヒド用
脱水溶剤 ME 「ミツピン」	〃	ガス、無機塩用
脱水溶剤 FM 「ミツピン」	〃	砂糖、飴、たん白質、高分子用

4.3 KF法による粉体の水分測定例

4.3.1 無機塩類

炭酸カルシウム、リン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸亜鉛、塩化ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、塩化バリウム、フッ化カリウム、リン酸二水素ナトリウムなどの付着水) または吸着水および結晶水は表 5 に示すように試料を脱水溶剤 ML (メタノール) 25 ml に加えてかきまぜ、水分を抽出して滴定できる。ただし、結晶水を含む塩類は結晶水と付着水分との含量が測定される。結晶水と付着水分を分離定量するには、アセトンま

表 5 無機塩類の水分定量例

試 料	採 取 量 g	水分測定値 mg	%
炭酸カルシウム	1.2822	4.49	0.35
	3.5011	11.90	0.34
硫酸亜鉛	1.1145	6.35	0.57
	1.1894	6.54	0.55
塩化ナトリウム	1.1324	14.95	1.32
	1.0486	13.53	1.29
塩化バリウム	0.5933	86.92	14.65
	$2\text{H}_2\text{O}$ (14.7%)	0.5044	73.79
フッ化カリウム	0.2516	95.88	38.11
	$2\text{H}_2\text{O}$ (38.3%)	0.2448	93.51
			38.20

表 6 有機酸およびその塩類の水分定量例

試料	採取量 g	水分測定値 mg	水分測定値 %
シュウ酸	0.2333	66.35	28.44
2H ₂ O (28.5%)	1.3108	88.27	28.40
デキストロース	0.5112	45.85	8.97
H ₂ O (9.0%)	0.5087	45.53	8.95
酢酸カドミウム	0.2884	38.88	13.48
2H ₂ O (13.5%)	0.2750	37.07	13.48
酢酸マグネシウム	0.1918	64.27	33.51
4H ₂ O (33.6%)	0.1987	66.64	33.54
乳酸カルシウム	0.2003	58.39	29.15
5H ₂ O (29.2%)	0.2031	59.26	29.18
酢酸アンモニウム	1.2884	6.44	0.50
	3.5981	17.99	0.50
無水フタル酸	5.0382	4.78	0.096
	5.0115	4.74	0.095
アセトアニリド	4.9110	10.35	0.21
	4.6141	10.14	0.22
サリチル酸	2.0007	5.69	0.28
	2.0680	5.95	0.29

表 8 穀類および食品類の水分定量例

試料	溶剤	水分測定値 %	乾燥法 %
粉ミルク	脱水溶剤 ML	2.73 2.74	
小麦粉	脱水溶剤 ML	12.10 12.12	常圧, 100°C, 8時間 11.60
飼料	脱水溶剤 ML	13.25 13.20	減圧, 65°C, 24時間 13.20
インスタントコーヒー	脱水溶剤 ML	3.22 3.22	減圧, 70°C, 10時間 3.15
オレンジパウダー	脱水溶剤 ML	4.91 4.91	減圧, 25°C, 72時間 2.80
白砂糖	脱水溶剤 FM	1.07 1.07	
グラニュー糖	脱水溶剤 FM	0.028 0.028	
アルギン酸塩	脱水溶剤 ML	5.41 5.43	

たはクロロホルムで
付着水分を抽出滴定
し、メタノール抽出
法による測定値から
差引けば結晶水を算
出できる。

ただし結晶水の多
い塩類は付着水分を
抽出する際に結晶水
もともに抽出される
ので分離定量は困難
である。

この分離定量については他に近赤外吸収法で測定した
例もある²³⁾。

4.3.2 有機酸およびその塩類

シュウ酸, スルファニル酸, シアヌール酸, デキスト
ロース, メチレンブルー, 酢酸バリウム, 酢酸カドミウ
ム, 酢酸マグネシウム, シュウ酸アンモニウム, 乳酸カ
ルシウム, 酢酸アンモニウム, サリチル酸, 安息香酸,
無水フタル酸, グルタル酸などの吸着水 (または付着
水) および結晶水は表 6 に示すように脱水溶剤 ML (メ
タノール) 25ml に試料を加えてかきまぜ、水分を抽出
して滴定できる。一般に有機物はメタノールに溶けやす
いので短時間 (約 5 分間) に正確に測定できる。特に乾
燥法では熱分解しやすいサリチル酸などには KF 法が最
適である。

4.3.3 医薬, 農薬

アクリノール, エナント酸テストステロン, リン酸リ
ボフラビン, 塩酸キニーネ, ベラドンナ葉, ジキタリ

表 7 医薬および農薬の水分定量例

試料	採取量 g	水分測定値 mg	水分測定値 %
ジキタリス	2.3115	38.14	1.65
	2.4036	39.18	1.63
カフェイン	4.8820	21.97	0.45
	4.9007	22.05	0.45
B H C	2.5135	5.53	0.22
	2.5002	5.25	0.21
D D T	2.4933	3.24	0.13
	2.5105	3.51	0.14
オリゾン	0.3567	5.35	1.50
	0.3935	5.90	1.50
マイシリン	0.3019	10.08	3.34
	0.4349	14.57	3.35
	0.5073	17.10	3.37

図9 加温抽出滴定装置

ス, カフェイン, アヘン, 乾燥プラズマ, BHC, DDT,
イオウ粉剤, アルドリン, デイルドリン, ペンタクロ
ルフェノール, オリゾン, パラチオン粉剤, ホリドール粉
剤などの結晶水, 吸着水 (または付着水) も表 7 に示
すように脱水溶剤 ML に水分を抽出して容易に滴定で
きる。

4.3.4 酪農製品, 穀類, その他の食品類

粉ミルク, 脱脂ミルク, 小麦粉, 米粉, 穀粉, 飼料,
インスタントコーヒー²⁴⁾, インスタントティー, オレ
ンジパウダー, 砂糖などの吸着水はそれぞれの試料に適
した溶剤を用いて試料を溶解するか, または水分を抽出
して滴定することにより表 8 に示すように短時間に容易
に測定できる。特に熱分解しやすいインスタントコー
ヒーやオレンジパウダーに KF 法は好適である。また砂糖も

これをよく溶解する脱水溶剤 FM（ホルミアミド：メタノール混合溶剤）を用いることにより、短時間（約 10 分間）にかつ正確に微量水分を定量できる²⁵⁾。飼料などのように各種成分の混合物で、常温では溶剤による水分抽出が長時間を要するものは、図 9 のような加温抽出装置を用いれば、抽出時間を短縮することができる²⁶⁾。また水分の抽出速度は試料の粒度にも影響するから、できるだけ微粉碎（約 50 メッシュ以上）にした方がよい。

4.3.5 プラスチック

表 9 プラスチック成型粉の水分定量例

試料	採取量 g	溶剤	水分測定値 %
石炭酸樹脂成型粉	3.0	脱水溶剤 ML	4.85
	3.0		4.83
塩化ビニル樹脂粉	5.0	脱水溶剤 ML	0.17
	5.0		0.17
エポキシ樹脂粉	5.0	脱水溶剤 CM	0.044
	5.0		0.042
キシレン樹脂粉	2.0	脱水溶剤 ML	0.17
	2.0		0.16
ポリビニル樹脂粉	5.0	脱水溶剤 ML	1.82
	5.0		1.82

表 10 プラスチック・チップの水分定量例

試料	加熱温度 ℃	所要時間 min	水分測定値 %
SAN	140	60	0.52
	140	60	0.49
ポリプロピレン	140	30	0.037
	180	25	0.040
ポリエチレン	120	40	0.0071
	120	30	0.0065
ポリカーボネート	150	55	0.26
	150	50	0.27
ナイロン A	190	35	1.69
	180	35	1.68
ナイロン B	190	30	4.36
	180	30	4.35

図10 蒸発滴定法による水分滴定装置

メラミン樹脂，尿素樹脂，フェノール樹脂，塩化ビニール樹脂，ポリエステル樹脂などの成型粉付着水も表 9 に示すように脱水溶剤 ML に抽出して測定できる。ただし、水分の抽出速度は試料の粒度に影響するから、できるだけ微粉碎した方がよい。水分抽出に長時間を要する場合は、図 9 の装置で加温抽出するか、試料のかきまぜ速度を速くして水分を抽出した例もある²⁷⁾。粒状または板状のプラスチック・チップの付着水を測定する場合は、図10の装置を用い、試料を乾燥室素気流中で 120～200℃ に加熱して水分を蒸発させ、脱水溶剤 ME に捕集して滴定すれば、表10に示すように、乾燥法やメタノール抽出法より短時間にかつ正確に水分を測定できる²⁸⁾。

4.3.6 顔料，鉱石，火薬

表 11 顔料，鉱石，火薬の水分定量例

試料	試料採取量 g	水分測定値 %
クロムエロー	3.2764	0.11
	3.1336	0.11
タングステン粉	1.2256	0.27
	2.1338	0.27
木炭粉	0.3816	8.98
	0.4005	8.95
黒色火薬	1.0031	0.94
	1.0285	0.94

酸化チタン，酸化アルミニウム，酸化鉛，群青，クロムエロー，ハンザエロー，ハンザレッド，三二酸化クロムなどの顔料，チタン粉，タングステン

図 11 電気炉加熱式蒸発滴定装置

図 12 蒸発滴定法による鉱石類の水分定量例

粉、鉄鉱石（化合物）、マンガン鉱石（化合物）、タルク、ベントナイト、カオリン、黒色火薬、推進薬、硝安爆薬、木炭粉などの付着水および吸着水も表11に示すように脱水溶剤MLに抽出して滴定できる。試料は50メッシュ以上に粉碎して測定する。ただし、鉄鉱石、マンガン鉱石、タルク、ベントナイト、カオリンなどはメタノール抽出では吸着水しか測定できないので、化合物または構造水まで測定しようとするには図11のように試料を窒素気流中で約1000℃まで加熱し、蒸発する水分を脱水溶剤ME（エチレングリコール：メタノール混合溶剤）に吸収させて滴定することにより図12に示すように正確に測定できる。

結 語

以上の各種測定法のうちいずれの測定法を選ぶかについては、大体試料の熱安定性および、水分量に応じて選ぶべきであろう。すなわち、熱に対して安定な無機物質などには加熱乾燥法、蒸留法を、熱分解したり、揮発性成分を含む食品その他の物質にはカールフィッシャー法、電気的測定法あるいは近赤外吸収法などを適用すればよい。また水分数%以下ではカールフィッシャー法、乾燥法を、水分数%以上では電気的測定法、乾燥法などを適用すればよい。

水分の測定は粉体の乾燥工程の管理に必要であるだけでなく、粉体の篩分け、配合あるいは製錠、造粒工程の管理にも水分の影響が大である場合が多いので必要であろう。したがって、これらの工程の能率化には当然水分測定の自動制御方式も必要で、電気的測定法を自動制御に採用している例がある²⁹⁻³¹⁾。

また水分は製品の品質にも影響することが多い。たと

えば、医薬品の水分は、あまり水分がすくなくと打錠の際にキャッピング性が増大し、また粒子間の帯電による障害がおこって打錠成形が困難となり、一方水分が多いと品質に低下を来す場合が多い。また同じ水分量でも単なる自由水として存在するか、結晶水として存在するかによっても品質に影響する度合は違うことが認められている³²⁾。

水分測定に際して測定法のほかに問題としてとりあげなければならないのは、試料の水分は大気中の湿分の変化に対して鋭敏なことである。これについてはすでに物質の乾燥という立場から、いろいろ研究されているので論究には及ばないが、水分測定でいかに完璧な測定器が開発されても、測定まえの試料の調製または採取中に水分が変化しては意味がない。とくに水分を多く含む試料、粒子の大きな試料の粉碎、吸湿性の著しい試料についてはこの点に特に注意すべきである。これについて駒井³³⁾は吸湿性の強い乾燥プラズマの相対湿度と吸湿性との関係を研究し、湿度30%以上の大気中では短時間のうちに吸湿するが、湿度30%以下ではほとんど吸湿しないことを認め、比較的吸湿性の物質でも少なくとも相対湿度30%以下の大気中で手早く測定すれば外気に影響されないという報告をしている。

以上水分測定法とこれに付随する二三の問題点の概略を述べたが、粉体の場合は様々な状態があって研究不足な筆者では論じ尽くせるものではない。しかし、今後水分測定を試みられる諸兄に本報告が些かなりとも参考になれば幸甚の至りである。なお本報告に関して諸兄の叱責、ご意見、ご質問を載ければ幸いと存じている次第である。

引 用 文 献

- 1) 本田英昌, 栗原福次: 工業化学雑誌, 54, 171 (1951)
- 2) Makower, B. and Nielsen, E.: *Anal. Chem.*, 20, 856 (1948)
- 3) Riley, J. P.: *Analyst*, 83, 42 (1958)
- 4) 永原太郎, 堤 忠一: 農林省食糧研究所研究報告書, 第14号, 12月号, 77 (1959)
- 5) 永原太郎, 堤 忠一: *ibid.*, 第16号, 2月号1 (1961)
- 6) 永原太郎, 堤 忠一: *ibid.*, 第15号, 3月号118 (1960)
- 7) Himus, G.: *Fuel Testing* (1946)
- 8) Goldenson, J. and Danner, C. E.: *Anal. Chem.*, 20, 359 (1948)
- 9) Ermolenko, I. N.: U. S. S. R. Pat. 126 294
- 10) Anderson, D. M. W.: *Talanta*, 8, 497 (1961)
- 11) 川口武豊: 分析化学, 3, 150 (1954)
- 12) Mohler, K. and Slevogt, K.: *Fette, Seifen, Anst.-richmittel*, 56, 46 (1954)
- 13) 青木 保: 工業計測, (日刊工業新聞社発行) (昭29)
- 14) 浅田常三郎, 阿部睦介: 応用物理, 12, 64 (1943)
- 15) 及川 浩: 炭研, 3, 137 (1952)
- 16) ケット科学研究所製 MH 型木材水分計
- 17) 日本特殊計測器製作所製, モイスター MF-A, B 型
- 18) ケット科学研究所製 PB-1 型
- 19) Lippke, J.: *Foundry Trade J.*, 106, 62 (1959)
- 20) Fischer, K.: *Z. Angew. Chem.*, 48, 394 (1935)
- 21) Smith, D. M., Bryant, W.M.D. and Mitchell, J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 2407 (1939)
- 22) Foulk, C. W. and Bawden, A. T.: *ibid.*, 48, 2045 (1926)
- 23) 岡宗次郎, 関宮真佐人: 分析化学, 13, 792 (1964)
- 24) 堤 忠一, 永原太郎, 室井 要: 日本食品工業学会誌, 10, 418 (1963)
- 25) 室井 要, 小野光正, 石井八重子: 日本化学会第21年会講

- 演子稿集, 9014 (1968)
- 26) 三菱化成工業株式会社: カールフィッシャー試薬SS. 水分の定量ならびにその応用
- 27) Kostyrko, K. and Plebanski, T.: "Humidity and Moisture" p. 27, Reinhold Pub. Corp., New York (1965)
- 28) 室井 要: 分析化学, 11, 351 (1962)
- 29) Dietert. Co.: *Foundry*, 84, 1-229 (1956)
- 30) Dietert. H. W.: *ibid.*, 21, (1954)
- 31) Robert M. Green: "Humidity and Moisture" p. 141, Reinhold Pub. Corp., New York (1965)
- 32) 堀越 勇, 佐野 肇: 薬学雑誌, 84, 851 (1964)
- 33) 駒井知好: "化学の領域" 10. No. 12, 44 (1956)
綜説としてはつぎの文献がある。
水分測定法全般
- 34) 舟阪 渡: "最新の分析化学" 第6集 (1954)
- 35) 橋本建次: "化学工業" 工場操作, 乾燥編上巻, 10, 13 (1956)
- 36) Arnold Wexler: "Humidity and Moisture" Reinhold Publishing Corp. New York (1965)
カールフィッシャー関係
- 37) 鹿島 哲: "化学実験操作法" 続編 (Ⅲ) p. 211~250 (1962) 南江堂
- 38) 松平 順, 室井 要: 分析化学, 3, 143 (1954)

【書 評】

“Particle Size Measurement”

Allen, T. 著 Chapman & Hall 刊, 1968年, 248頁, (2,700円)

粒度測定法に関する外書としては、すでに Rose, Cadle, Batel, Orr & Dallavalle, Irani, & Callis などが知られているが、最近、イギリスの Bradford 大学の Williams の編集による Powder Technology Series の手はじめとして、本書が出版された。著者は同大学の粉体工学の講師である (ストークス, アレン, ニュートンの Allen とは別人)。

この本は、粒度測定法の教科書風の入門書であって、各測定法の基礎的事項を、基本法則の解説から始めて詳しく、わかりやすく書いてあり、何となく興味がわくような記述で、粉体工学シリーズの第1巻としてふさわしい本である (第2巻は、粒子充填であり発刊された)。

次のように15章から構成されている。

- 1) サンプリング, 粒子径, 2) 粒子形状と粒度分布
- 3) フルイ分け, 4) 顕微鏡法, 5) 重力場における粒子と流体の相互作用, 6) 増分形の沈降法, 7) 累積形の沈降法, 8) 水ひと風篩, 9) 遠心法, 10) コ

ールタ・カウンタ, 11) 光散乱法, 12) 透過法, 13) 気体吸着法, 14) その他の表面積測定法, 15) 空孔分布測定法。

※粒度測定に一般に要求されていることは、粒子の大きさではなくて、粒子の大きさに関係するある性質の値である。と序文でのべ、球形の家に住む火星人が地球人の住居の大きさを測定しようとして、半球形のエスキモーの家、北米の円錐形、ニューヨークの立方形と分類を進めてきたが、ロンドンに来てわからなくなり、絶望の余り自殺してしまったという話を引用し、同じような悲劇の可能性 (粉体工学における) をなくするのがこの本の1つの目的だとのべている。

測定法の原理の詳しい解説に主眼がおかれているので、測定手法とか、測定例、計算例などは殆ど掲げていない。尚、著者は、イギリスの分析化学会の粒度測定グループのチエヤマンである。

(三輪茂雄)