

フ レ オ ン - 12 中 の 水 分 の 定 量

Quantitative Determination of Water in Freon-12

角 田 善 雄* 旭 野 芳 男*
Yoshio Sumita Yoshio Asahino

内 容 梗 概

フロン-12(F-12)中の微量水分を定量するために、五酸化燐法(P₂O₅法)およびカールフィッシャー法(K.F.法)について調査研究した。P₂O₅法では主として精度の検討を行い、含有水分量 60 P.P.M. 以下の F-12 試料に対しては約 2 P.P.M. 以内の誤差でその水分を定量しうることを確かめた。また F-12 中の水分定量に際しては試料採取の方法が、定量結果に大きな影響をもたらすことが明らかとなったので、この点についても種々検討した。P₂O₅法によればかなり正確に F-12 中の水分を定量しうることを確かめられたが、操作に非常に時間がかかるのでより迅速な定量法を確立するために、さらに K.F. 法の適用を試み、P₂O₅法の定量結果と比較して約 2 P.P.M. 以内の差で F-12 中の水分を定量することができた。また定量所要時間も P₂O₅法に比較して著しく短縮することができた。

[I] 緒 言

冷凍機、特に密閉型の電気冷蔵庫などではサイクル内にわずかの水分が含まれても、これが腐蝕や氷詰りを起す原因となる。したがって JIS⁽¹⁾ においては冷媒の含有水分量規格とともに、その水分定量法についても規定している。しかしながら含有水分量が非常に微量なことから、常温における蒸気圧が高いためにその定量がはなはだ困難である。この冷媒水分定量法として JIS では P₂O₅法を採用しているが、その定量法の細部にはなお疑問の点があり、本研究ではこの P₂O₅法をその精度について再検討するとともに、より迅速な定量法として K.F. 法の適用を試みた。

を充填した吸尿管中を通し、試料中の水分をこの P₂O₅に吸収させ、その重量変化より含有水分量を求める。筆者らの使用した装置の概略を第 1 図に示した。

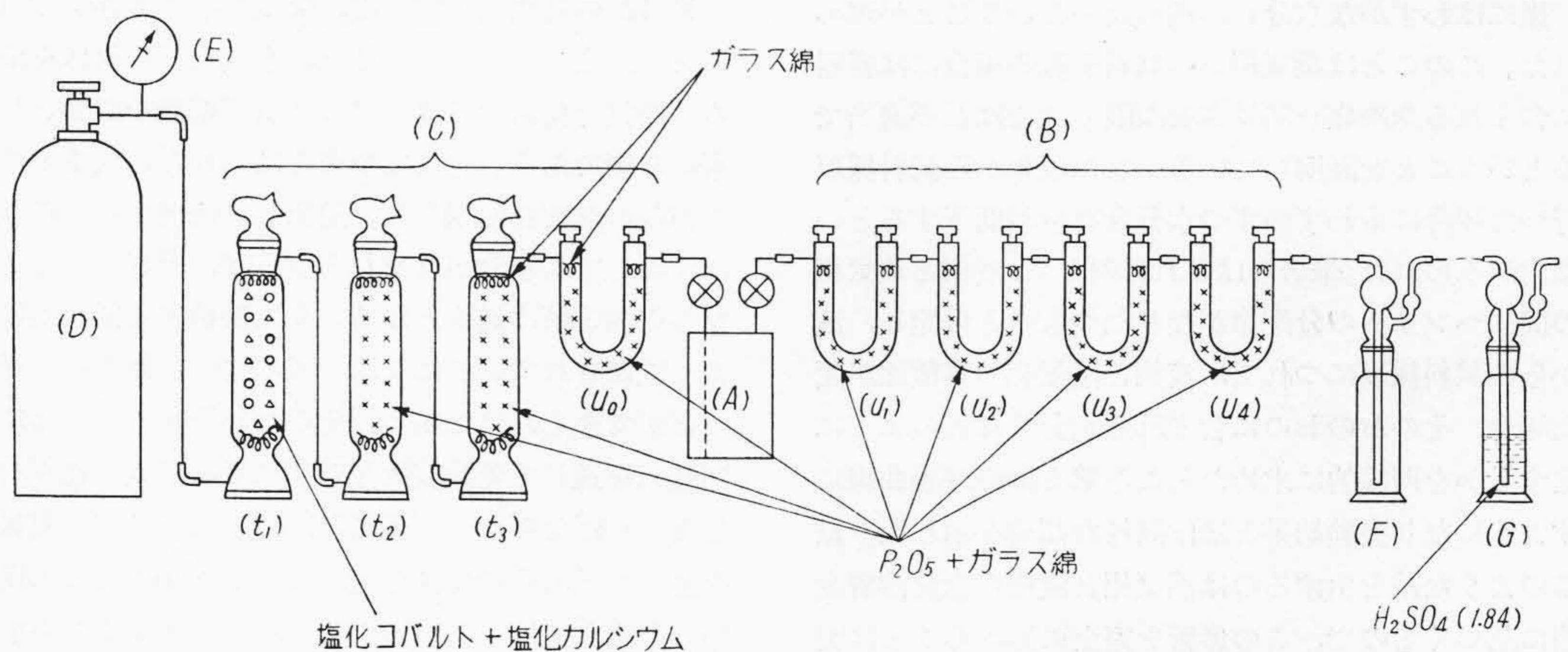
(2) 試料採取について

F-12 中の水分定量においては、試料採取の方法が測定結果に大きな影響を与えることが実験の結果明らかとなった。そこでまず最初にいかにしたら代表的な試料が得られるかを検討した。もし F-12 試料が均一化されているものとするれば液相より試料を取るの最も適していると通常考えられる。しかしながら F-12 はオートドラインタイプ(auto-drying type)と呼ばれる冷媒に属し、わずかの温度変化により液相が沸騰し、この沸騰により液相から蒸気相中に水分が分離され、液相がおのずから乾燥するという性質を有している。このような現象はフラクシヨネーション(fractionation)⁽²⁾と呼ばれ液相から取った試料が必ずしも全冷媒を代表するものであるとはいえない。F-12 を蒸気相ならびに液相から試料

[II] P₂O₅ 法

(1) 測定方法

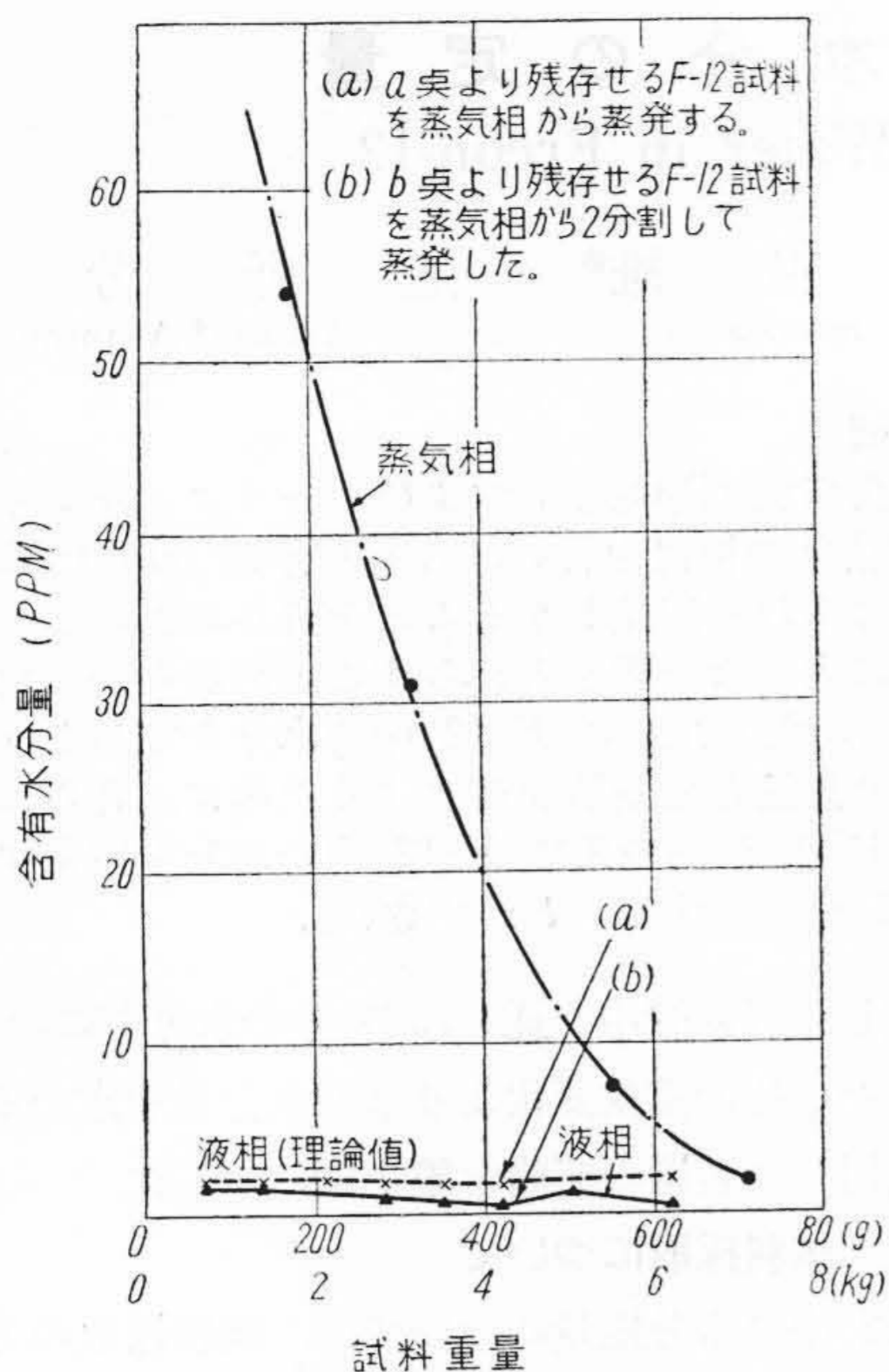
F-12 試料を試料容器から直接気化し、五酸化燐(P₂O₅)



A 試料容器 B 吸収装置 C 乾燥装置 D 酸素容器
E 圧力計 F トラップ G 硫酸バブラ

第 1 図 P₂O₅ 法水分定量装置

* 日立製作所栃木工場



第2図 フラクショネーションによる含有水分量の変化

採取してその中に含まれる水分を測定した結果は第2図に示すとおりであった。蒸気相からの試料採取については同一容器内のF-12試料を4分割し、試料蒸発バルブから連続的に蒸発し、各部分に含まれる水分量を求めたものであり、液相からの試料採取については約7kg入りの容器から0.7kg入りの試料容器に順次液相側より試料を採取して、そのおのおのに含まれる水分を定量したものである。第2図で明らかなように蒸気相から試料を取った場合には蒸発の初期において多量の水分が駆逐され、後にはわずかな水分しか残らないということが確かめられた。このことは蒸気相から試料を取る場合には容器内に含まれる全冷媒を蒸発させぬ限りはなほだ不適當であるということを証明している。また液相から試料採取を行つた場合にもわずかつ水分含有量が低下するという傾向がみられた。筆者らはこれに対して、液相と蒸気相との間にヘンリーの分配律がなりたつものと仮定し、液相からの試料採取につれて、液相と蒸気相の容積比が変つた場合、そのおのおのに含まれる水分量はどのように変化するかを理論的に求めたところ第2図の理論曲線に示すようになり実験結果とほぼ同様な傾向を示した。結局このような差を生ずるのは蒸気相と液相の水分溶解度の差に基づくもので、この影響を完全に避けることは実際上はなほだ困難であり、この影響のできるだけ少ない条件で試料採取を行えばかなり満足な測定結果が得られるのではないかと推定した。その一手段としてF-12の充満された大きな容器から直接小さな試料容器に試料を

第1表 F-12 試料の測定結果

試料番号	含有水分量 (P.P.M.)
1	2.6
2	2.4
3	3.2
平均	2.7

第2表 乾燥水素供給による吸尿管の重量変化

時間 (h)	ΔU_1 (g)	ΔU_2 (g)	ΔU_3 (g)	ΔU (g)
20	0.0001	-0.0002	0.0000	0.0002
20	0.0000	0.0000	0.0004	-0.0002
21	-0.0005	-0.0005	-0.0002	-0.0001
22	0.0000	0.0000	0.0001	-0.0001
48	0.0009	0.0008	0.0009	0.0000
48	0.0005	0.0004	0.0003	0.0001

第3表 乾燥酸素供給による吸尿管の重量変化

時間 (h)	ΔU_1 (g)	ΔU_2 (g)	ΔU_3 (g)	ΔU (g)
22	-0.0001	-0.0003	0.0001	0.0000
22	0.0003	0.0002	0.0006	-0.0001
22	0.0006	0.0007	0.0002	0.0001
48	0.0004	0.0005	0.0005	-0.0001
48	0.0008	0.0007	-0.0001	0.0004

採取して水分の測定を行つた。このようにすれば液相の占める容積に比べて、蒸気相の占める容積が非常に小さくなるので、フラクショネーションの影響は無視することができるわけである。その測定結果は第1表に掲げるとく比較的安定しており、再現性も良好であった。なおこのようにして試料採取を行う場合にも、大きな容器をよく振り動かして中に含まれる冷媒を均一化しなければならぬ。

(3) F-12の追出し操作について

F-12の自然蒸発完了後、吸尿管中に残存するF-12蒸気を追出すために空気または水素などの気体を使用する。空気を使用する場合には空気圧縮機を必要とし、水素は高価である。そこで筆者らはこれらに代るものとして市販の酸素を使用した。追出しに使用するこの酸素中にすこしでも水分が含まれるならば、吸尿管に重量変化を与え測定値は過大となる。また供給する酸素が純粋でよく乾燥されていればこれを吸尿管中に無期限に通ずることができるわけである。そのため測定を行う前に長時間酸素を通じて乾燥装置ならびに吸収装置の適否を検討しなければならない。筆者らは20~48時間の乾燥酸素を通じて吸尿管の増減を調べた。なおJISでは追出し操作に水素を使用しているのだからこれと比較するため水素を用いた場合についても同様の実験を行つた。その結果を第2表および第3表に掲げる。第2表および第3表にみられるように水素ならびに酸素ともほとんど同様の結果を示し、重量変化も試料0.5~0.7kgを取れば1P.P.M

以下となるので十分許容されるものと考えた。表中の ΔU_1 , ΔU_2 , ΔU_3 はそれぞれ U_1 , U_2 , U_3 の吸尿管の重量変化を表わし, ΔU は ΔU_1 から ΔU_2 と ΔU_3 の平均値を引いた値である。なお実際の水分定量の際には次式のようにその含有水分量を算出する。すなわち

$$A = \frac{\left[\Delta U_1 - \left(\frac{\Delta U_2 + \Delta U_3}{2} \right) \right]}{W} \times 10^6 \dots (1)$$

ここに A: 含有水分量 (P.P.M.)

W: 試料重量 (g) を表わす。

(1) 式に示されるように F-12 中に含まれる水分は吸尿管 U_1 において完全に吸収される。しかしながら実際の重量測定に当つては, U_1 の重量増加 ΔU_1 の中には真の F-12 中の水分によるものと, その他の影響による重量の増加が加つているものとみななければならない。

これを U_2 および U_3 の平均増加量 $\left(\frac{\Delta U_2 + \Delta U_3}{2} \right)$ をもつて補正しているわけである

(4) 精度の検討

本定量法の精度を検討するために約 30 P.P.M. および約 60 P.P.M. の標準水・F-12 試料を調製してこれを測定した。この標準水・F-12 試料の調製にはあらかじめ含有水分量を測定した F-12 (第 4 表に掲げたものを使用した) を標準 F-12 として, これに既知量の水を加えて標準水・F-12 試料を調製した。上記のように調製した標準水・F-12 試料の水分定量結果を第 5 表に掲げた。表中の理論値とは標準 F-12 の含有水分量に添加した水の量を加算した値である。P₂O₅ 法においてこのような標準水・F-12 試料を用いて精度の検討を行つた報告は現在のところほとんど見受けられないが, 筆者らの行つた範囲内ではすくなくとも 60 P.P.M. 以下の F-12 に対しては約 2 P.P.M. 以内の誤差で定量でき, 再現性

第 4 表 標準 F-12 の測定結果

試料番号	ΔU_1 (g)	ΔU_2 (g)	ΔU_3 (g)	ΔU (g)	試料重量 (g)	含有水分量 (P.P.M.)
A-1	0.0016	0.0004	0.0006	0.0011	703	2
A-2	0.0019	0.0006	0.0013	0.0009	684	1
A-3	0.0028	0.0020	0.0017	0.0009	683	1
A-4	0.0018	0.0010	0.0009	0.0008	717	1
平均						1

第 5 表 標準水・F-12 試料の測定結果

試料番号	ΔU_1 (g)	ΔU_2 (g)	ΔU_3 (g)	ΔU (g)	試料重量 (g)	測定値 (P.P.M.)	理論値 (P.P.M.)	誤差 (P.P.M.)
B-1	0.0208	0.0010	0.0010	0.0198	564	35	36	-1
B-2	0.0210	0.0013	0.0013	0.0197	647	30	32	-2
B-3	0.0213	0.0017	0.0015	0.0197	675	29	31	-2
C-1	0.0431	0.0025	0.0024	0.0406	698	58	59	-1
C-2	0.0413	0.0013	0.0009	0.0402	709	57	60	-3
C-3	0.0417	0.0009	0.0010	0.0407	714	57	59	-2

も比較的に良好であつた。

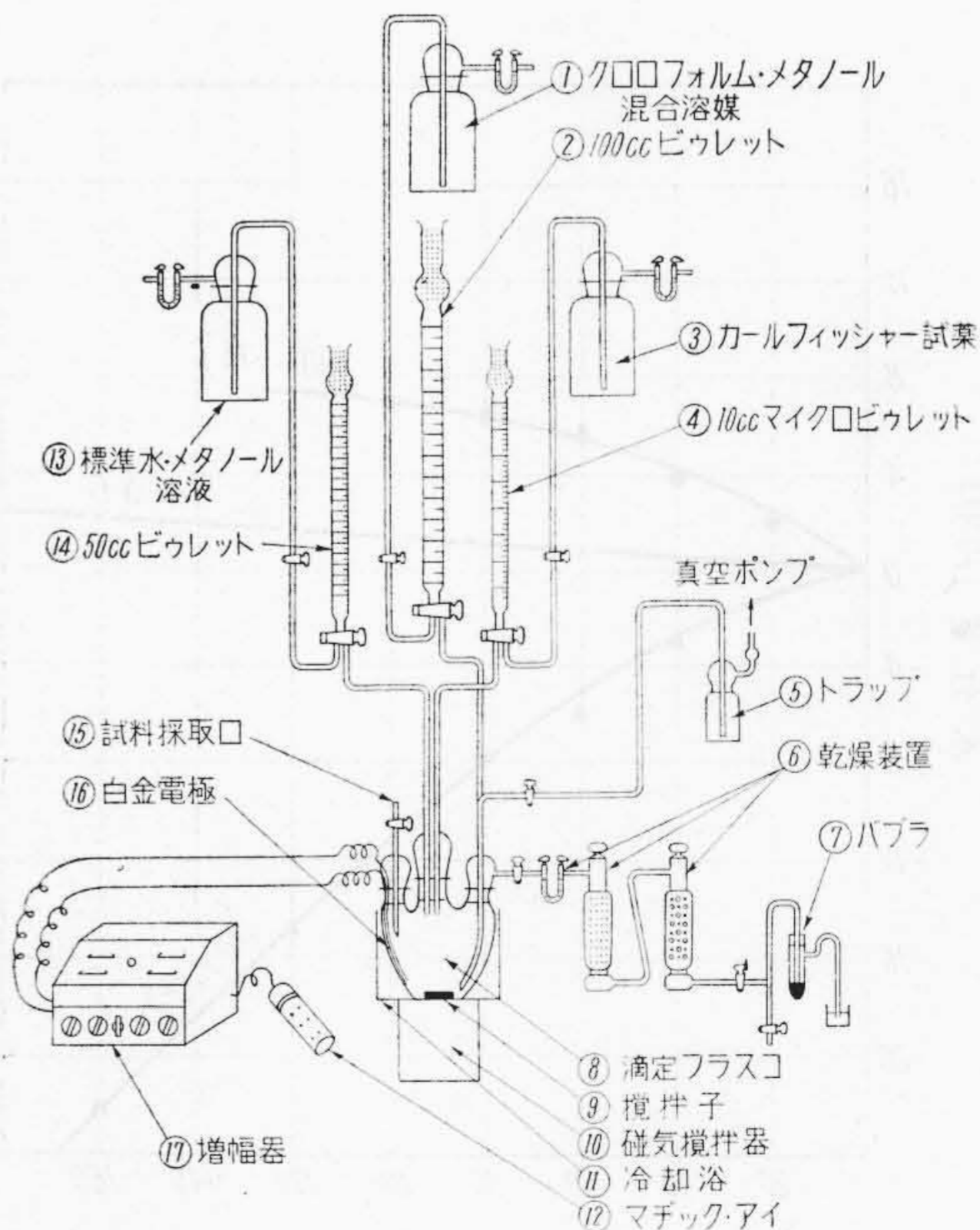
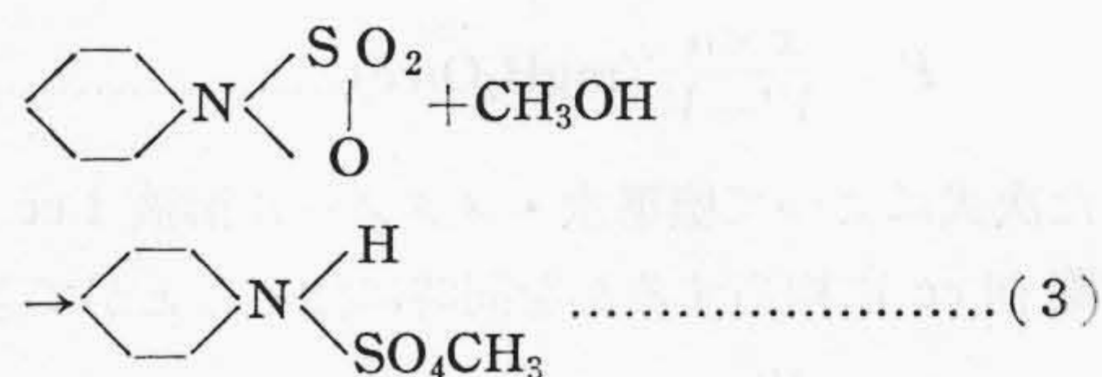
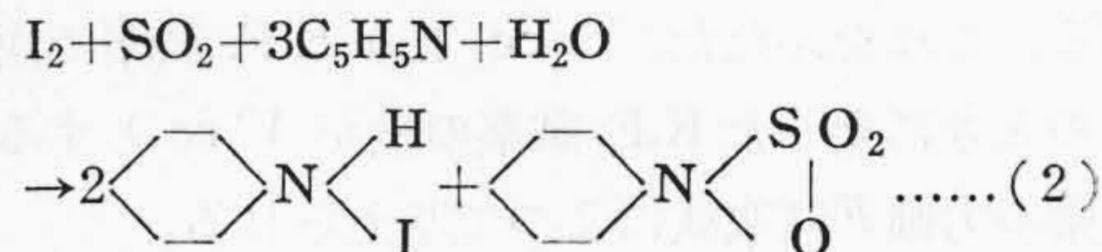
〔III〕 K. F. 法

(1) 装 置

滴定に用いる試薬が非常に吸湿しやすいため, 滴定は外気中の湿気を完全に遮断した密閉容器中で行わなければならない。この要求を満足させるために第 3 図に示すような装置を作製した。

(2) K. F. 試薬の特性

この試薬は沃度 (I₂), 無水亜硫酸 (SO₂), ピリジン (C₅H₅N) およびメタノール (CH₃OH) からなる混合溶液であり, この試薬中の I₂ が水と定量的に反応するという特性をもつているのでこの試薬 1 cc が水何 mg と反応するかをあらかじめ決定しておけば, 水分未知の試料を滴定するに要した試薬の量と試薬の力価との積を求めこれから試料中の水の量を知ることができるわけである。この試薬が水と反応するとき, その反応は次の 2 段階に分けられるといわれている⁽³⁾⁽⁴⁾。



第 3 図 カールフィッシャー滴定装置

試薬の理論的な混合割合は $I_2:SO_2:C_5H_5N$ の 1:1:3 (モル比)であるが、実際には後二者が相当量過剰に入っていればよいとされている。本研究では Fischer 氏および Smith 氏⁽³⁾らの使用した 1:3:10 の混合比を採用した。またこの試薬はあまり安定でなく調整後徐々に力価を減ずるので測定を行うたびに標準水・メタノール溶液を用いて力価を決定しなければならない。

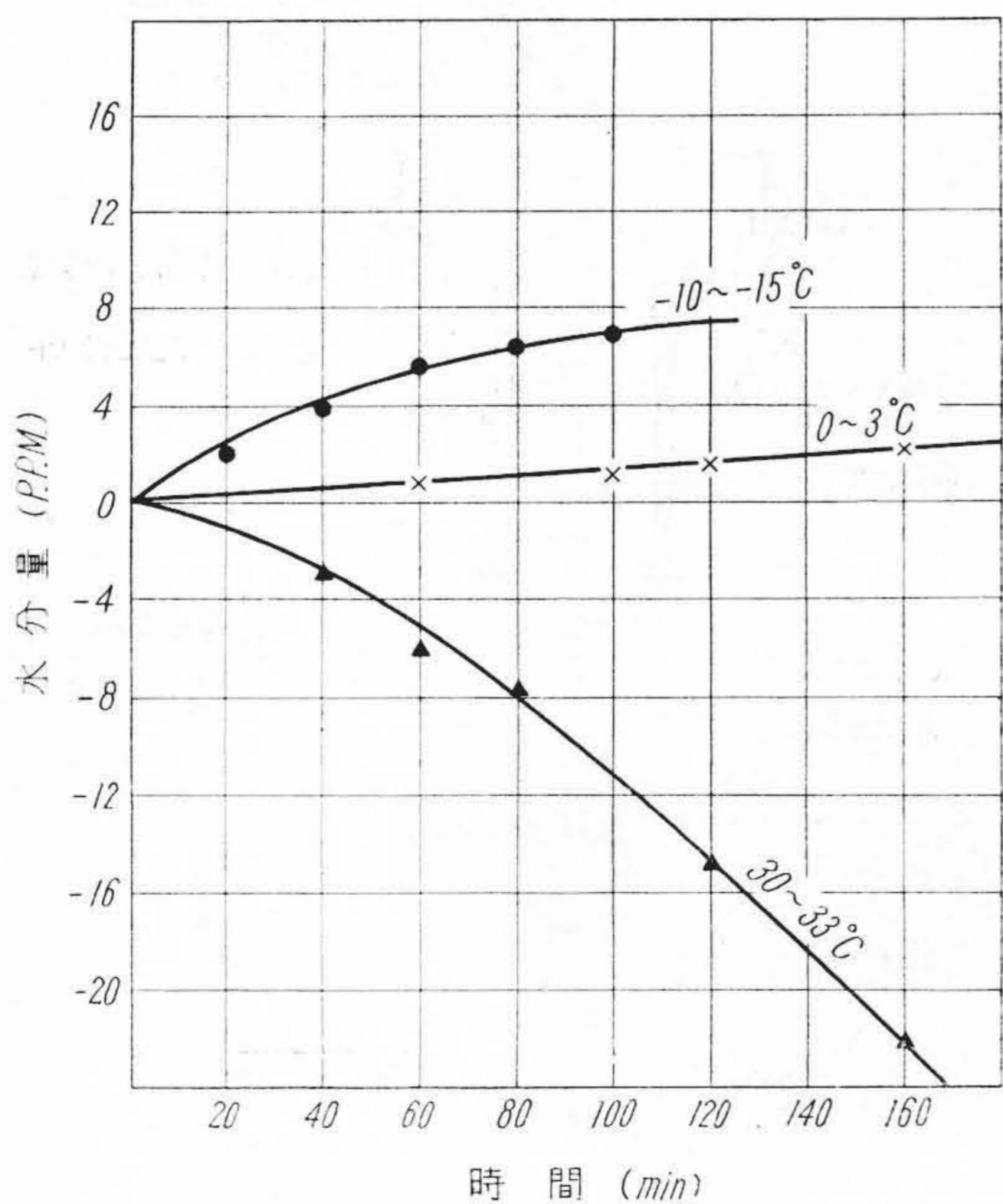
(3) 試薬の力価決定

K.F. 試薬の力価決定はできる限り実際の測定と等しい条件で行わなければならない。すなわち 50 cc のクロロフォルム・メタノール混合溶媒(クロロフォルム80%, メタノール20%, 容量)を滴定フラスコ中に採取し、0~3度においてこの溶媒中に含まれる水分をあらかじめ完全に中和したる後、次のように操作して K.F. 試薬の力価を求めた。まず標準メタノール液 x cc を取り、K.F. 試薬により直接滴定を行う。このとき要した K.F. 試薬の量を V cc とする。次にこの標準メタノール液に既知量の水 α mg H_2O/cc を加えて標準水・メタノール溶液を作る。これをふたたび x cc とり K.F. 試薬で滴定する。このときに要した K.F. 試薬の量を V' cc とすると K.F. 試薬の力価 F は次式によつて与えられる。

$$F = \frac{x \times \alpha}{V' - V} (\text{mgH}_2\text{O/cc}) \dots\dots\dots (4)$$

また次式によつて標準水・メタノール溶液 1 cc が K.F. 試薬何 cc に相当するかを同時に知ることができる。

$$G = \frac{V'}{x} \dots\dots\dots (5)$$



第4図 試薬の温度による影響

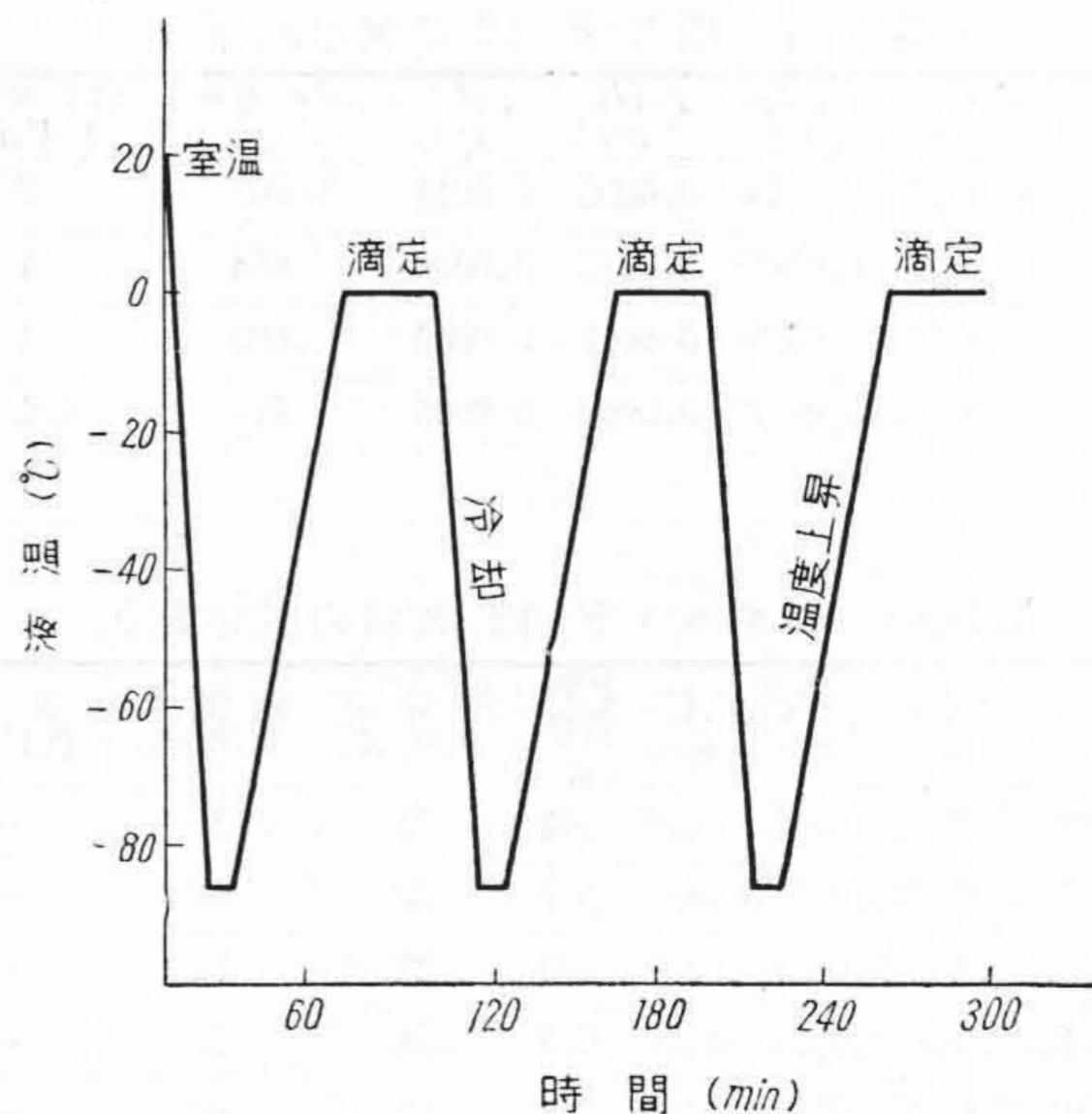
ここに G : 標準水・メタノール溶液 1 cc の K.F. 試薬相当量を表わす。

(4) 試薬の温度による影響

K.F. 試薬の滴下によりちようど終点に達した混合溶液をそのまま室温に放置したところ、時間の経過とともに徐々に I_2 が還元されるという現象が生じた。これを無視して滴定を行えば測定値ははなはだしく低値を示す結果となる。当初はなぜこのように I_2 が還元されるのかわからず、これらの原因を追求するために種々の実験を重ねた結果、温度の影響が最も著しいということが明らかになったので、この影響の比較的少ない点を求めるために 30~33度、0~3度および -10~-15度の三つの温度条件について K.F. 試薬ならびに標準水・メタノール溶液の消費量を調べた。なおこの標準水・メタノール溶液は逆滴定によつて過剰の K.F. 試薬を中和するために用いたものである。測定の方法としては、まずあらかじめ予備操作として約 50 cc のクロロフォルム・メタノール混合溶媒中に含まれる水分を完全に中和したる後、所定の温度に保ち、これについて時間と試薬の消費量の関係を求めた。その結果を第4図に示す。図は K.F. 試薬ならびに標準水・メタノール溶液の消費量を F-12 試料 50 g を採取したと仮定した場合の水分量 (P.P.M.) に換算して表わしたものである。第4図のプラス側は K.F. 試薬の消費を意味し、マイナス側は標準水・メタノール溶液の消費、すなわち I_2 の還元を意味するものである。図で明らかなように実験した三つの温度条件の内では 0~3度で滴定を行うのが最も適しているといえる。

(5) 操作法の検討

第(4)節において滴定は 0~3度の温度条件で行うべきであることを確めたが、実際の F-12 中の水分定量に際しては滴定フラスコ中の混合溶液をドライアイス・



第5図 冷却操作

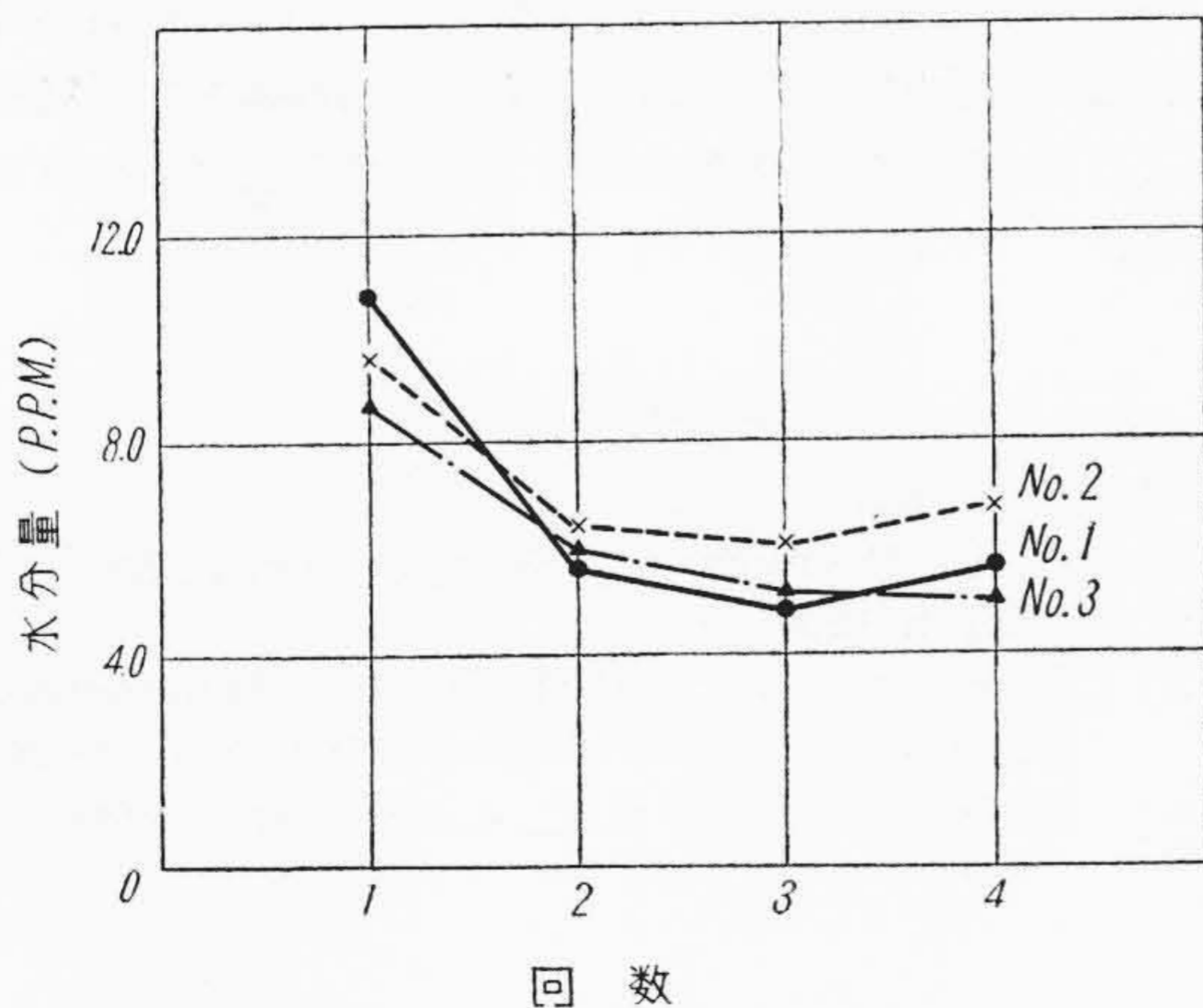
アセトンを用いて約 -80度 まで冷却して、F-12 試料を採取しなければならない。この冷却操作により滴定の終点にどのような影響があるかを確かめるため第5図に示すように、まず 50 cc のクロロフォルム・メタノール混合溶媒中に含まれる水分を室温においてあらかじめ中和しておき、次いでドライアイス・アセトンにより約-80度となし約10分間そのままの状態に保ち、ふたたび0~3度に戻して滴定した。この冷却、温度上昇および滴定の同一操作を繰返し、K.F. 試薬の消費量を調べたところ第6図に示すような結果が得られた。第6図は K.F. 試薬の消費量を試料 50 g に対する水分量 (P.P.M.) に換算して表わしたものである。図に示されるように3回の実験がともに同様の傾向を示し1回目の冷却操作においては若干多量の K.F. 試薬を消費したが、2回目以後は操作時間約2時間に対して5~6 P.P.M. とほとんど同様の消費量を示した。1回目の結果が比較的高い値を示したのは、溶媒採取時に侵入する湿気の影響ならびに、最初の中和点の温度が室温であり、次に0~3度で滴定しているという滴定の温度差などに起因するものと考えられる。この実験の結果から、実際の F-12 中の水分定量に際しては、F-12 試料中の水分定量操作完了後、同一条件にて空白試験を行い、その結果をもつて測定値を補正することとした。

(6) 操作法

以上の実験結果に基づき定量操作法を次のように決定した。

(A) 予備操作

滴定フラスコ中の湿気を完全に除去するために次の予備操作を行う。滴定フラスコ中にクロロフォルム・メタノール混合溶媒 50 cc を採取し、室温においてこの溶媒中に含まれる水分を K.F. 試薬で中和する(K.F.



第6図 冷却操作によるカールフィッジャー試薬の消費量

試薬の滴下によりマジック・アイの像は約100~120度開くが、本操作法ではその開きが最後の1滴でちょうど2分間持続した点をもつて終点とした)。混合溶液をドライアイス・アセトン浴を用いて約-80度まで冷却し同温度に10~20分間保持する。次でドライアイスアセトン浴を取り除いて0~3度にもどす。液温が0度に達したならば滴定フラスコを氷浴で覆いただちに K.F. 試薬により最後の1滴でちょうど終点となるまで滴定する。

(B) 本操作

試料容器の重量を測定してこれを第3図に示される試料採取口⑬に接続する。(A)項における予備操作完了後の混合溶液に K.F. 試薬 2 cc を過剰に加えドライアイス・アセトン浴により約-80度まで冷却する。混合溶液の温度が約-80度に達したならばT字管の大气と流通している部分を遮断し、水銀バブラーをインジケータとして試料採取口のcockおよび試料容器のバルブを徐々に開いて注意深く試料を採取する。試料の採取が完了したならば、ただちにT字管のcockを開き、混合溶液の温度を徐々に上昇させ試料冷媒を追出す。試料の蒸発速度は第3図の右端に用いられる鉍物油中にバブルする気泡数によつて調節する。またこの調節はドライアイス・アセトン浴を上下して行い毎秒2~4バブルする位が適当である。液温が0度に達したならば氷浴で冷却し、混合溶液の温度を0~3度一定に保つ。試料の蒸発が完了したならば、ただちに標準水・メタノール溶液および K.F. 試薬を用いて滴定する。以上の結果から本操作に要した真の K.F. 試薬の量を求めておく、すなわち

$$V_a = V_b - x' \times G \dots\dots\dots(6)$$

ここに V_a : 本操作に要した真の K.F. 試薬の量 (cc)

V_b : 滴定に要した K.F. 試薬の全量 (cc)

x' : 滴定に要した標準水・メタノール溶液の量 (cc) を表わす。

(C) 空白試験

F-12 試料を採取せず (B) 項と同一条件のもとに操作し空白試験値を求める。

(D) 計算法

含有水分量は次式のように算出する。

$$A = \frac{(V_a - V'_a)}{W} \times F \times 10^3 \dots\dots\dots(7)$$

ここに A : 含有水分量 (P.P.M.)

V'_a : 空白試験に要した真の K.F. 試薬の量 (cc)

W : 試料重量 (g) を表わす。

(7) 測定結果

本定量法の精度を検討するために、あらかじめ P_2O_5 法にて含有水分量を測定した試料を用い、これを前記操作法にしたがって測定し、その結果を比較した。結果を第6表、第7表および第8表に掲げる。表に掲げたように P_2O_5 法の測定値 20 P.P.M., 13 P.P.M., 8 P.P.M. および 6 P.P.M. の4試料に対して本定量法を用いたところ、いずれも約 2 P.P.M. 以内の差で定量することができた。以上の結果から本法によつても十分満足する測定値が得られることがわかった。

(8) 所要時間

測定の所要時間は第9表に掲げるようであつた。ただしこの表に掲げたものは実際の F-12 試料の定量操作に要した時間のみで、予備操作ならびに空白試験を含む全所要時間は7~8時間となる。

[IV] 結 言

以上総括すると

(1) P_2O_5 法

(A) 試料採取に当つては測定者は常にフラクシヨネーションの影響を考慮し、できる限り代表的な F-12 試料を採取するように心掛けなければならない。このためには大きな容器から直接小さな試料容器によく攪拌して試料を採取することが望ましく、蒸気相からの試料採取を行つてはならない。

(B) 試料容器内に採取した F-12 試料は完全に蒸発しなければならない。JIS 規格では試料の完全蒸発を規定しておらず、蒸発したガスの体積から試料重量を算出するという方法をとつていたので、この点改訂の要があろう。

(C) 本定量法の残存 F-12 蒸気追出し操作には酸素を使用しても差つかえないことが確かめられた。

(D) 本定量法によれば少なくとも 60 P.P.M. 以下の含有水分量の F-12 試料に対しては、約 2 P.P.M. 以内の誤差でその含有水分を定量することが可能である。

(2) K.F. 法

(A) 滴定操作中に試薬が温度の影響を受け、滴定の終点に変化を与えることが明らかとなつたので、この影響を空白試験によつて補正することにより、F-12 中の水分測定に本定量法を適用しうることを確かめた。

(B) 本定量法を含有水分量 20 P.P.M. 以下の F-12

第6表 F-12 試料の測定結果

試料番号	試料重量 (g)	空白試験値 (P.P.M.)	K.F. 法測定値		A-B (P.P.M.)
			A (P.P.M.)	B (P.P.M.)	
D-1	54.3	3.7	19.3		-0.7
D-2	43.5	7.5	17.0		-3.0
D-3	55.1	7.5	18.9		-1.1
平均	51.0	6.2	18.4	20.0	-1.6

第7表 F-12 試料の測定結果

試料番号	試料重量 (g)	空白試験値 (P.P.M.)	P_2O_5 法測定値		A-B (P.P.M.)
			A (P.P.M.)	B (P.P.M.)	
E-1	45.0	8.7	12.4		-0.8
E-2	58.7	7.4	13.3		+0.1
E-3	48.9	8.4	13.2		0
平均	50.7	8.2	13.0	13.2	-0.2

第8表 F-12 試料の測定結果

試料番号	試料重量 (g)	空白試験値 (P.P.M.)	K.F. 法測定値		A-B (P.P.M.)
			A (P.P.M.)	B (P.P.M.)	
F-1	56.9	7.1	9.8	7.7	+2.1
G-1	55.5	7.2	6.2	6.3	-0.1

第9表 測定所要時間

所要時間 (min)	試料番号								平均
	1	2	3	4	5	6	7	8	
温度降下	20	20	20	25	20	20	20	20	20.6
試料採取	25	30	35	50	40	15	50	25	33.8
温度上昇 (F-12 追出し)	110	120	110	100	100	120	90	100	106.3
滴 定	25	15	20	20	20	20	15	20	19.4
全所要時間	180	185	185	195	180	175	175	165	180

試料に対して用いた場合、 P_2O_5 法の測定値に対して約 2 P.P.M. 以内の差で、その含有水分を定量しうることを確かめた。

(C) 本定量法の所要時間は7~8時間であり、 P_2O 法の2~3日に比較して著しくその所要時間を短縮することができた。

終りに本研究に終始御指導御援助を頂いた日立製作所中央研究所北川主任研究員、日立研究所高橋主任研究員および栃木工場関係者各位に厚く御礼申し上げる次第である。

参 考 文 献

- (1) JIS: K1518 (1954)
- (2) W.A. Pennington: Refrig. Engg., 58, 261 (March 1950)
- (3) John Mitchell Jr., D.M. Smith: Aquametry, 39, (Interscience Publishers Inc N.Y., 1948)
- (4) 伊沢正実: 化学の領域 4, 18 (Apr. 1950)