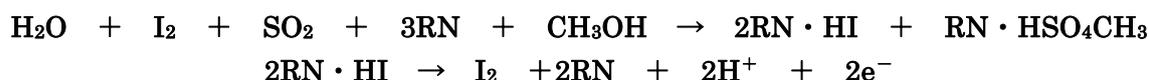


<b>HIRANUMA APPLICATION DATA</b>		水分データAQシリーズ	データNo	16	14/12/3
水分	<b>ケトン類 - 電量滴定②</b>				
	シクロヘキサノン (蒸留法、冷却法)				

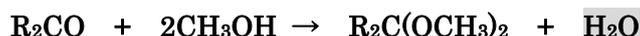
## 1. 測定の概要

AQシリーズでは、カールフィッシャー電量滴定法を採用しています。

電量法では、カールフィッシャー試薬のヨウ素成分は、発生液に含まれるヨウ化物イオンの電気分解によって与えられます。



ケトン・アルデヒド類の測定では、これらが発生液中のメタノールと反応して水を生成する副反応が起こり、測定結果が本来の結果よりも高くなる傾向があります。



アセトンなどの妨害性の低いケトン・アルデヒド類の場合は、データ No.14、15 のように、メタノールを組成に含まないケトン類用試薬を用いることで測定可能となります。シクロヘキサノンなどの妨害性の高いケトン・アルデヒド類の測定では、ケトン類用試薬に加えて、蒸留装置や冷却槽を用いて測定することを推奨致します。

本アプリケーションデータでは、シクロヘキサノンの特級試薬の水分測定を行いました。使用したSIGMA-ALDRICH 社製 ハイドラナール-クーロマット AK および CG-K は、どちらもメタノールを含まない組成のケトン類用試薬となっております。

## 2. 装置構成および試薬

### 1) 装置構成

本体	:	平沼微量水分測定装置	AQ-2200
蒸留装置	:	潤滑油用水分気化装置	EV-2000L
冷却槽	:	冷却槽付滴定セル	
滴定セル	:	標準電解セル	
採取器	:	ガラス製注射器	

### 2) 試薬

発生液	:	SIGMA-ALDRICH 社製 ハイドラナール-クーロマット AK
対極液	:	SIGMA-ALDRICH 社製 ハイドラナール-クーロマット CG-K
蒸留溶媒	:	トルエン

### 3. 測定手順

#### 1) 蒸留法による試料の測定手順

- ① 電解セルの共栓を外し、発生液 100mL、対極室に対極液 1 アンプルを加えます。図 3・1 に発生液および対極液の注入図を示します。
- ② 電解セル内のブランクを消去し、水分のバックグラウンド値を安定させます。
- ③ 電解セルと気化室を連結し、気化室に窒素ガスを流量 50mL/min で通気します。
- ④ 気化室に蒸留溶媒を 5mL 加えて共栓を取り付け、加熱温度 120°C で蒸留を行い再び電解セル内のブランクを消去します。図 3・2 に蒸留法の概念図を示します。
- ⑤ 注射器を試料で共洗いしたのちに試料を採取し、風袋を消去します。
- ⑥ 気化室の試料注入口より試料を加えます。図 3・3 に試料の注入図を示します。
- ⑦ 測定を開始します。測定条件は図 4・1 に示します。
- ⑧ 注射器を正確に秤量し、秤量値を試料量として本体に入力します。

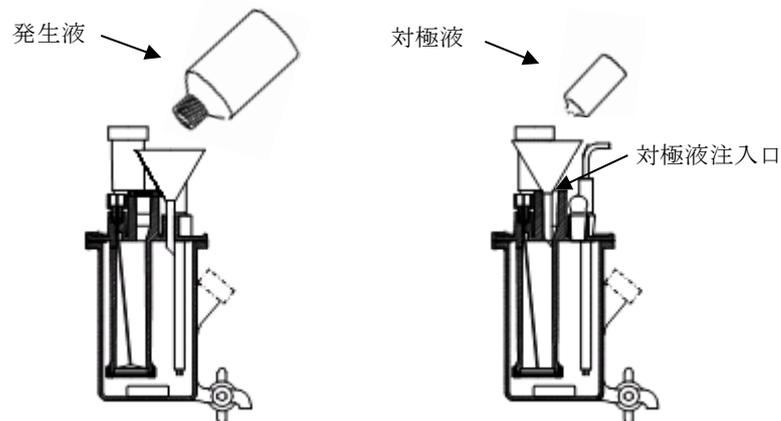


図 3・1 発生液および対極液の注入図

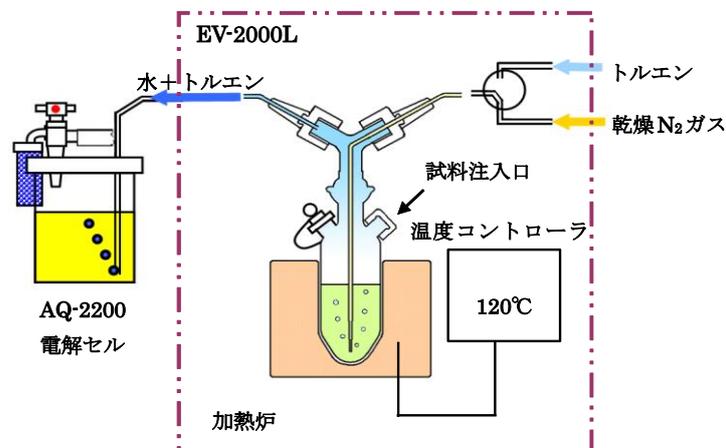
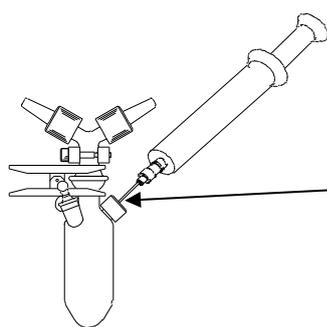


図 3・2 蒸留法の概念図



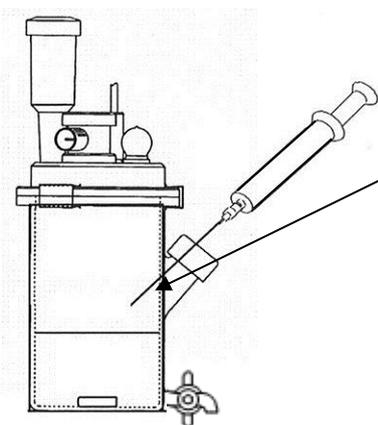
注意点

- ① 試料注入のときに注射針を蒸留溶媒の液面に付けないようにします。
- ② 注射針の針先は下に向けて試料を注入します。
- ③ 注射針を抜くときは、気化室内で空気を吸い込むと蒸留溶媒を吸い込み秤量時の誤差になるため、ゴム栓から抜いてから空気を吸い込んで下さい。

図 3・3 注射器による試料の注入図（蒸留法）

2) 冷却法の測定手順

- ① 冷却槽付滴定セルの共栓を外し発生液 100mL、対極室に対極液 1 アンプルを加えます。
- ② セル内のブランクを消去し、水分のバックグラウンド値を安定させます。
- ③ 冷却槽に冷水を循環させ、セル内部温度が 5℃になるまで冷却します。温度が変化している途中ではバックグラウンドが安定しにくいので、温度およびバックグラウンドが再度安定するまでブランク消去を続けます。
- ④ 注射器を試料で共洗いしたのちに試料を採取し、風袋を消去します。
- ⑤ 冷却槽付滴定セルの試料注入用ゴム栓より注射器を用いて試料を加えます。図 3・4 に試料の注入図を示します。
- ⑥ 測定を開始します。測定条件は図 4・2 に示します。
- ⑦ 注射器を正確に秤量し、秤量値を試料量として本体に入力します。



注意点

- ① 試料注入のときに注射針を発生液の液面に付けないようにします。
  - ② 注射針の針先は以下の図のように下に向けて試料を注入します。
- 
- ③ 注射針を電解セルから抜くときは、少し空気を吸い込み試料注入用ゴム栓に試料が付着しないようにします。

図 3・4 注射器による試料の注入図

## 4. 測定条件例および測定結果

項目	
計算式	0:重量採取(S) $X=(H2O-BLANK)/SIZE$
待ち時間	60 秒
電解電流	SLOW
S. タイマ	0 分
ブランク値	0 $\mu$ g
水分量単位	AUTO
オートインターバル	0 g
最小電解量	5 $\mu$ g
BG自動補正	ON
試料量入力	毎回入力
電解セル	標準

図 4・1 蒸留法の測定条件例

項目	
計算式	0:重量採取(S) $X=(H2O-BLANK)/SIZE$
待ち時間	20 秒
電解電流	SLOW
S. タイマ	0 分
ブランク値	0 $\mu$ g
水分量単位	AUTO
オートインターバル	0 g
最小電解量	5 $\mu$ g
BG自動補正	ON
試料量入力	毎回入力
電解セル	標準

図 4・2 冷却法の測定条件例

表 4・1 測定結果

測定法	試料量 (g)	測定値 ( $\mu$ g)	水分量 (ppm)	統計計算結果		
蒸留法	1.3661	300.2	219.7	平均値	220.7	ppm
	1.5261	338.9	222.1	標準偏差	1.2	ppm
	1.5824	348.6	220.3	変動係数	0.5	%
冷却法	0.2692	55.1	204.7	平均値	224.8	ppm
	0.2581	62.6	242.5	標準偏差	19.0	ppm
	0.2711	61.6	227.2	変動係数	8.5	%

## 5. 摘要

冷却法よりも蒸留法の方が、繰り返し精度の良い結果となった。シクロヘキサノンの沸点は 155℃ で水よりも高いため、蒸留によって妨害物と水分を分別できたと思われる。蒸留法は樹脂を含む塗料や、添加剤を含む潤滑油にも適用可能である。

水分測定を行うときは下記の点に注意して測定を行ってください。

- ① 実験器具は良く乾燥したものを使用してください。
- ② 微量水分の測定を行うときはバックグラウンド値の影響が大きくなります。ケトン・アルデヒド類の測定では、他の試料に比べてバックグラウンド値が高くなりやすいので、十分に安定したことを確認してから測定を行ってください。

キーワード：ケトン、アルデヒド、シクロヘキサノン