

絶縁油の水分並に溶解ガス量の測定法

材料研究所第2課 山 岡 道 彦

Methods of Test for Water and Gas Content of Insulating Oil

By Michihiko Yamaoka

(2nd Div., Mat. Lab.)

Synopsis

When we want to remove moisture and dissolved gas content in insulating oil, treating it by means of a vacuum hydration and de-gas, it is necessary that we must know how much quantity of moisture is still remained in oil.

In our company, we measured the moisture content in oil by means of the quantitative analysis by Karl Fischer's reagent and the quantity of dissolved gas in it by measuring the pressure variation occurred from released gas in order to present a direction to the process of vacuum dehydration and de-gas of insulating oil.

In this report, we write the principle, apparatus, operation etc. about these two methods.

I. 緒 言

絶縁油の電気特性および化学的安定性を向上させる目的を以て絶縁油を真空脱水脱気処理し、含有せる水分及び溶解ガスを除去する場合があるがこの処理の結果どの位の水分及びガスが除去できたかをそれぞれ定量する必要が生じる。これ等の結果は、破壊電圧、或は $\tan \delta$ 等の電気特性で間接にしても判定し得ないので、当社ではその水分をカール・フィッシャー試薬により、また溶解ガス量を、放出ガスによって変化する圧力差を測定することによって求めている。今回ここで、これ等二つの測定法の原理、装置、操作法等について、その概略を紹介する。

II. 絶縁油の水分定量法

一般に絶縁油の水分定量法は、電気的方法、化学的方法、及び物理的方法に大別される。

電気的方法としては、絶縁油の破壊電圧、或は $\tan \delta$ 等の電気特性を測定し、間接に含有水分量を推定する方法があるが、これ等電気特性と油中の水分との関係の未だ不明確である現在、なお推定の域を脱しない。

化学的方法としては、金属ソーダ法、グリニヤール試薬による方法、銅アセチレン法、色素を用いる方法等があるが、それぞれの特徴を覗いているが、いずれも複雑で而も測定時間の長過ぎるような欠点があり、余り普及されていないようである。

物理的方法の一つとして、共沸点蒸溜法があり、石油製品試験法 (J I S 第 174 号) に利用されているが、これは水含有量の可成り大きい場合、例えば 0.1% 以上では有効であるが 0.002% 程度の水分の絶縁油の場合には明らかに適さない。

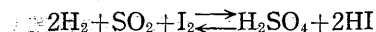
も一つの方法として、水分吸着法があり、最も広く用いられているが、測定に要する時間の長いこと、また測定に多大の熟練を要すること等の欠点がある。

当社で行われているカール・フィッシャー試薬による水分定量法は、前記化学的方法に属するものであるが、測定の中和滴定と同じく滴定法であり、水に鋭敏に反応する試薬を用いるため、短時間に、加熱することなしに多数の試料について 0.0002% 位の精度で水分を定量することが出来るので他の各電氣的、化学的、及び物理的定量法に比し、一段と優れた定量法と云えよう。

A カール・フィッシャー試薬

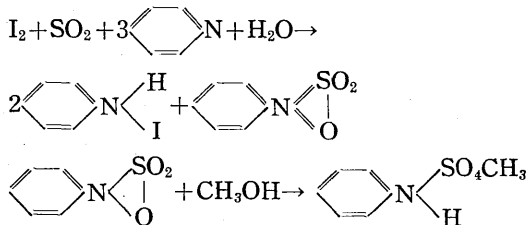
カール・フィッシャー試薬は 1935 年 Karl Fischer が液体亜硫酸及びこれと有機液体との混合物中に含まれる水分を定量せんとして発見し、さらに D. M. Smith, J. Mitchell Jr. 及び W. M. D. Bryant 等により発展した試薬であって、沃素、液体亜硫酸、ピリジン及びメタノールから成る濃褐色の液体である。

これ等薬器の中の一つピリジンを Karl Fischer が使用するに至った理由は、液体亜硫酸中で行われる次のような反応



において、生成硫酸を反応系外に除去するに、塩基性で無水であり、液体重硫酸、ベンゼール及びメタノール等ともよく混り、沃素を溶かすが沃素及び水と反応せず、而も主たる反応を妨害しないものが必要となり各種溶剤の中でもピリジンが最もこの条件に合致することを確かめたためであった。

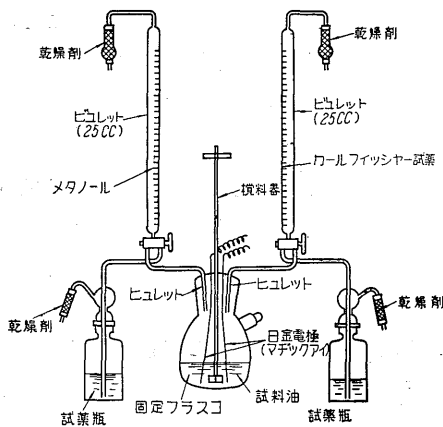
濃褐色のカール・フィッシャー試薬は水と次の如く反応し、ピリジン・ハイドロアイオダイド C1=CC=CC=N1 $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{I} \end{matrix}$ 及びピリジン・ハイドロジェン・メチルサルフェイト C1=CC=CC=N1 $\begin{matrix} \text{SO}_4\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix}$ を生成して明黄色に変化する。



従って、予めカールフィッシャー試薬 1 cc が水何 mg と反応するかを検討しておけば、試薬の消費量から直に試料の水分を計算することが出来る。

B 水分定量装置

この定量法は中和滴定と同じく滴定法であるので第 1 図のような装置を使用する。



第 1 図 カールフィッシャー法水分定量装置

Fig. 1. Apparatus of Karl Fischer's quantitative analysis for moisture

試薬は水分に対し、極度に鋭敏であるので、空気に開放されている部分は総て高性能の脱水剤、例へば五酸化磷、シリカゲル、或は塩化カルシウム等を充填した吸接管を付け、空気中の水分を完全に遮断することが必要である。2組のビュレットはそれぞれ2方コックによって試薬瓶及び滴定フラスコに連結され、試薬瓶中の試薬を

ビュレットに押し上げ、水分定量の際、滴定フラスコ内の試料に滴加出来るようになっている。普通一組のビュレットにはカール・フィッシャー試薬を、他の一組には水分既知のメタノールを入れておく。

栓はガラス栓が理想でペークライトも使用出来る。しかし、ゴム製品は試薬に直接触れると反応する恐れがあるので、接触しない場所のみを使用することとする。また栓の摺合せ部分にはシリコン・グリースを使用し、試薬と反応する鉱油系グリース及びワセリン等は使用できない。

試薬と水との反応の終点を決めるとき、絶縁油のように最初から淡黄色を帯びているものは視覚による判定が困難なため、マジック・アイ或はポテンショメーター等の電気滴定法を使用するのが便利で、当社使用の装置にはマジック・アイが備えられている。

C 水分定量法

本法による水分定量法に於ては、まず試薬の水当量を決定し、次いで試料油の水分を定量する。

1) 試薬の水当量の決定

試薬の水当量とは、試薬 1 cc が水何 mg と反応するかを示す一つの因子であり、普通 H_2O mg/cc で示す。

これには結晶水を正確に含む純粋な酢酸ソーダ、或は蓆酸アンモニウムを用い、結晶水の重量が約 50 mg になるように採り、この結晶水と完全に反応するような試薬の量から試薬の水当量を決定する方法があるが、吾々は約 50 mg の正確に秤量した水を試薬と反応させて、その水当量を決定している。方法は次の通りである。即ちメタノールを約 20 cc 滴定フラスコに採り、試薬を滴加してメタノールの中の水分と反応せしめて、これを無水状態とし、これに精密に秤量した水を添加してよくメタノールと混合せしめ、さらに試薬を滴加してこの水と完全に反応せしめる。この際必要とした試薬の量をビュレットの読みから測定し、次式に基いて試薬の水当量を計算する。

$$F = \frac{M}{S}$$

ここで、 F は試薬の水当量 (mg/cc)、 M は水の重量 (mg)、 S はこの水と完全に反応するのに要した試薬の容積 (cc) である。

斯くして求められた試薬の水当量は、僅かながら次第に低下してゆくの、水分定量ごとに測定する方がよい。この水当量低下の原因は、試薬内の副反応によると考えられているが、これを防止する方法は未だ発見されず、カール・フィッシャー試薬の一缺点と考えられてい

る。

2) 絶縁油の水分定量

絶縁油の水分を定量するには、まず滴定フラスコに無水状態のメタノール約 20 cc を採り、これに試料絶縁油を正確に 25 cc 加え、毎分 2,000 回転の速度で回転する攪拌器でよく攪拌し、試料油の水分を充分にメタノールに抽出せしめ 30 分後に試薬で滴定する。絶縁油中の水分と完全に反応する試薬の量をビュレットで読み、次式により水分含有量を計算する。

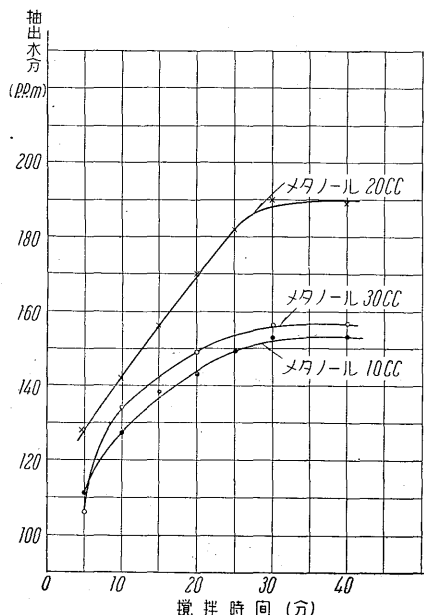
$$W(\%) = \frac{F \times A}{B} \times 100$$

但し、 W は試料油の水分含有量 (%), F は試薬の水当量 (mg/cc), A は試薬の量 (cc), B は試料油の重量 (mg) である。

なおこの方法は直接滴定法と呼ばれる定量法で、試料中の水分を容易にメタノールに抽出出来るものに利用して便利である。

逆滴定法も絶縁油の水分定量に使用してよい結果を得ている。この方法は、まず試料油に過剰の試薬を加えてよく攪拌し、試料中の水分と試薬を完全に反応せしめた後、過剰の試薬を水分既知のメタノールで逆滴定し、試薬の消費量から試料油の水分を計算するものである。

これ等の測定法において最も重要なことは、絶縁油中の水分を完全にメタノールに抽出せしめることである。



第 2 図 抽出水分量—攪拌時間—メタノール量
の関係 (試料油 25 cc)

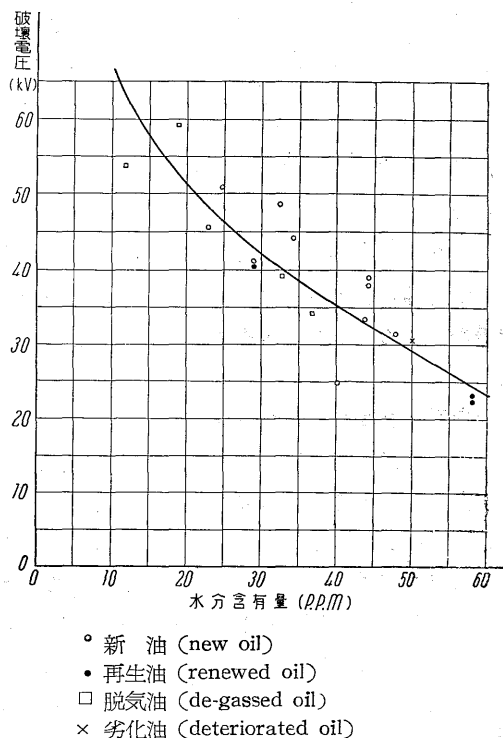
Fig. 2. Relation between extracted moisture quality, stirring time and metanol quantity (tested oil is 25 cc)

抽出水分の量は、この際主として試料油の量に対するメタノール定量、攪拌時間及び速度に影響するから、水分を定量するに当り、前以ってこの関係を検討しておくことが必要である。例えば 25 cc の絶縁油を用いた場合、攪拌器回転用モーターの入力を一定にすると、抽出水分の量、メタノールの量及び攪拌時間の間には第 2 図の如き関係があるので、使用するメタノールの量は 20 cc、攪拌時間は 30 分以上行わなければならない。なお水分抽出溶剤としてメタノールの他に 4 倍量のクロロホルムを使用するとこの攪拌時間を 10 分内外に短縮出来ると云われている。

D 実 例

1) 絶縁油の水分と破壊電圧の関係

本法を用いて各種絶縁油の水分を測定したが、概ね 0.005% 以下であり、これ等の油と破壊電圧とは第 3 図の如き関係を示していた。この関係は水分含有量のみを



第 3 図 絶縁油の水分と破壊電圧の関係
(破壊電圧は JISC 2,320 による)

Fig. 3. Relation between moisture content and puncture voltage of insulating oil (puncture voltage by JIS C 2,320)

異にした同一種類の絶縁油の水分及び破壊電圧の関係とよく一致し、破壊電圧が油そのものの性状の相違よりも水分に著しく影響されることが認められた。

2) 絶縁油の真空脱水脱気処理による水分含有量の変化

絶縁油を真空度の 0.1 mmHg 真空槽中に 100° で噴射せしめた場合、その水分含有量は第 1 表の如く変化した。

第 1 表 真空脱水処理回数と水分含有量

試料油 処理回数	A	B
処 理 前	0.0046	0.0053
第 1 回 目	0.0038	0.0043
第 2 回 目	0.0017	0.0026
第 3 回 目	—	0.0016

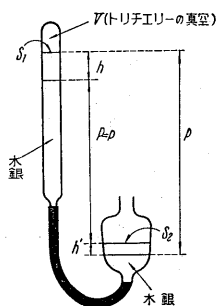
III. 絶縁油の溶解ガス量の測定法

絶縁油に溶解しているガスを定量する方法としては、油より放出されるガスによって変化する真空容器の圧力から求める方法、油中のガスを一定量の炭酸ガスと共に追ひ出して測定する方法等があるが、一般には前者が広く用いられているようである。しかしこれ等の方法は溶解ガス測定法と称してもいずれも、油中から放出せしめたガスのみを測定するものであるため、溶解ガスの全量を完全に測定するものとは云えない。

したがってこの種の測定法では、ガスを如何に完全に油から放出せしめ得るかは問題で、真空中に油を噴射せしめる方法、超音波を用いる方法、また油を振盪攪乱させる方法等種々考案されている。当社では油を水銀と共に振盪攪乱する方法を考案採用している。

A 測定器の原理

先端を封じた長さ 70 mm 以上のガラス管に水銀を充填し、これを逆さにすれば、ガラス管封入部にトリチェリーの真空ができて水銀の高さは大気圧と平衡する。今トリチェリー真空部分にガスを注入すれば、ガスの分圧のために真空が破れて水銀面は低下する。この際ガスの分圧はその容積に比例するので、水銀面の低下割合より注入されたガスの容積を求めることができる。



第 4 図 原理図
Fig. 4. Illustration of principle

それ故第 4 図の如く、断面積がそれぞれ S_1 及び S_2 である先端を封入したガラス管及び水準瓶を肉厚ゴム管で連結し、充填した水銀によってトリチェリーの真空を作り、この中に大気圧 P 、温度 $t^\circ\text{C}$ のときに容積 x' を占めるようなガスを注入した時、ガラス管内の水銀面は最初の位置より h だけ低下し、

水準瓶内の水銀面は h' だけ上昇して大気圧と平衡になったとする。そこで

$$p = h + h' \dots\dots\dots ①$$

とすれば

$$p(V + S_1 h) = P x' \dots\dots\dots ②$$

及び

$$S_1 h = S_2 h' \dots\dots\dots ③$$

なる関係式を得る。但し V はトリチェリー真空部分の容積である。

又注入したガスの容積 x' を 20°C 、760 mmHg のときの容積に換算しとすれば、 x と x' の間には次の関係がある。即ち

$$x = \frac{293 P}{760(273+t)} x' \dots\dots\dots ④$$

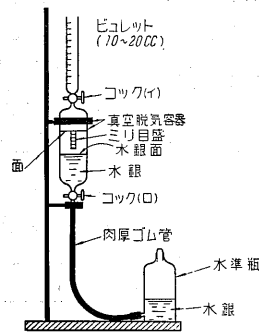
④ 式は ① ② 及び ③ 式より

$$x = \frac{293}{763(273+t)} h \left(1 + \frac{S_1}{S_2}\right) (V + S_1 h) \dots\dots\dots ⑤$$

と書かえられるので、 V 、 t 、 h を測定することができれば、注入ガスの 20°C 、760 mmHg に換算した容積を計算することができる。

B 溶解ガス量測定器

測定器は第 5 図の如く、 20°C 容積ピュレット付真空容器（約 100 cc 容量）及び水準瓶の 2 部よりなり、これ等はそれぞれ肉厚ゴム管で連結されている。水銀は肉厚ゴム管を通じて、真空脱気容器および水に入れられ、水銀の高さの差が常に 760 mm 以上に保たれるようにセットされている。そして真空脱気容器の頭部コック（イ）より 10 cc の容量を示す所に水平な基準面をとり、この面を基準にして下方に高さを表示するミリ単位目盛を刻しておく。



第 5 図 溶解ガス量測定器

Fig. 5. Measurement of dissolved gas quantity

C 溶解ガス量の測定法

絶縁油中の溶解ガス量を測定するときは、まず真空脱気容器（以下単に容器と称する。）内の水銀を水準瓶

を上げることによって、コック（イ）で押し上げその後同コック（イ）を閉じて水準瓶を台上に置く。そして容器内の水銀面と基準面とが一致するように容器を上下させて調節する。しかるとき基準面と水準瓶との水銀の高さの差は、そのときの大気圧と一致する筈である。次に再び水準瓶を上げて容器内の水銀をコック（イ）迄押し上げた上、同コックを開けてピュレットに採った試料油を 10 cc だけ容器内に採取して同コックを閉じる。次に水準瓶を下げ、試料油をのせたまま水銀をコック（ロ）まで下降させ、容器内に試料油のみが残るようにして同コックを閉じる。そして水準瓶をコック（イ）の高さに持ち上げてコック（ロ）を急に開くと、水銀は同コックを通過して容器内に噴出し、容器内の試料油を振盪攪乱する。このため試料油中のガスは真空中に放出せしめられる。この操作を 3 回程行くと、ガスの放出は限度に達するので、水準瓶を台上に置き容器内の水銀面と基準面との高さの差を読む。

次に容器上部に放出されたガスを、水準瓶を静かに持ち上げることによってコック（イ）の外に追い出した後再び前記操作を繰返す。

結果から見ると、数回の繰返してガスの放出は殆ど終わるようである。

試料油から放出されたガス量の試料油に対する % は次式によって計算される。

$$x\% = \frac{293S_1 \left(1 + \frac{S_1}{S_2}\right)}{760(273+t)} \times \frac{A}{100} h_2 \dots\dots\dots \textcircled{6}$$

この式は ⑤ 式の V を 0 とし、x を試料油の量 A で除して 100 倍したものである。当社で製作した測定器では、

$$S_1 = 769\text{mm}^2$$

$$S_2 = 3,195\text{mm}^2$$

$$A = 10,000\text{mm}^2$$

であるので、⑥ 式は ⑦ 式の如く書かえられる。即ち

$$x\% = 1.25 \times \frac{293}{273+t} h^2 \dots\dots\dots \textcircled{7}$$

したがって、温度 t°C 及び容器内水銀面の高さの差 h (mm) を測定すれば、溶解ガス量 % を求めることができる。

D 実 例

絶縁油を真空中に噴射させ、その溶解ガスを除去する二三の実験を行い、本法でそのガス量を測定したが、結果は第 2 表の通りであった。

第 2 表 真空脱気処理回数と溶解ガス量(%)

試料油 処理回数	A	B	C
処 理 前	6.8	10.2	10.0
第 1 回 目	2.5	1.5	1.4
第 2 回 目	2.1	1.3	1.2
第 3 回 目	2.3	—	1.0
第 4 回 目	2.0	—	—

IV. 結 言

絶縁油の水分定量にカール・フィッシャー試薬を用い、ガス定量に放出ガスによる圧力変化測定法を用いる方法を紹介したが、これが完全な、絶対的な直接測定法であるや否か尙検討の余地があると思われるので、諸賢の御批判を仰ぎたいと思う。

文 献

J. Mitchell Jr. and D.M. Smith; Aquametry
 伊沢正実; 化学の領域; 4, 18, 1949
 青木貞己, 室井要; 有機合成化学協会誌. 9, 127, 1951
 伊沢正実; 化学の領域. 4, 57, 1950
 F.E. Bartell and D.J. Donahue; J. Phys. chem. 56, 665, 1952.
 E. G. Almy, W.C. Griffin and C.S. Wilcon, Ind. Eng. chem. Anal. Ed. 12, 392, 1940
 Standard Methods of Test for Gas Content of Insulating Oils; A. S. T. M. Designation, D 831 ~ 48.
 R.R. Baldwin and S.G. Daniel; J. Inst. Petroleum 39, 105. 1952,
 A.E. Markham and K.A. Kobe; Chem. Rev. 28, 519, 1941.



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。