



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 38 386 T2** 2009.04.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 024 359 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 38 386.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/04420**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 937 088.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/011460**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.08.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **02.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **19.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.04.2009**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 27/44** (2006.01)
G01N 31/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

23133198 **18.08.1998** **JP**

36938298 **25.12.1998** **JP**

(73) Patentinhaber:

**Mitsubishi Chemical Corp., Tokio/Tokyo, JP; Dia
Instruments Co. Ltd., Chigasaki, Kanagawa, JP**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, GB

(72) Erfinder:

**KATO, Hiromasa, Yokohama-shi, Kanagawa
227-0033, JP; NAKATANI, Masafumi,
Chigasaki-shi, Kanagawa 253-0084, JP**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR SPANNUNGSPOLARISIERUNG MIT KONSTANTEM STROM UND VORRICHTUNG ZUM KARL-FISCHER-VERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Technisches Gebiet

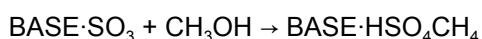
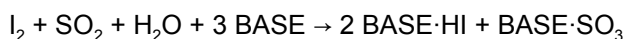
[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren zum Erfassen des Endpunkts bei einer Karl-Fischer-Titration und eine Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung unter Verwendung dieses Erfassungsverfahrens.

Technischer Hintergrund

[0002] Als Erfassungsmittel zum Messen eines Feuchtigkeitsgehalts, wofür ein volumetrisches Titrationsverfahren nach Karl Fischer (im Folgenden als "KF" bezeichnet) dieser Art verwendet wird, ist in den letzten Jahren häufig ein so genanntes Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren verwendet worden. Ein Verfahren zum Erfassen eines Endpunkts der Titration bei einer Karl-Fischer-Titration sowie eine Vorrichtung hierfür sind im Patent US 4.582.572 offenbart. Bei dem Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren wird zwei Platinelektroden, die als Erfassungselektrode dienen, ein sehr kleiner Strom zugeführt, um eine Spannung über den beiden Platinelektroden zu messen. Obwohl dabei ein sehr kleiner Strom, der zugeführt werden soll, ein Gleichstrom oder ein Wechselstrom sein kann, wurde seit Kurzem ein impulsähnlicher Strom verwendet.

[0003] Wenn dagegen ein Titrationslösungsmittel, das hauptsächlich aus Chloroform als Lösungsmittel zusammengesetzt ist, für das Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren verwendet wurde, gab es tatsächlich Schwierigkeiten bei der Ausführung einer Messung von einer großen Anzahl von Proben in einer Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung durch eine herkömmliche Technik. Das war der Fall, da die Überwachung einer Polarisationsspannung nicht richtig ausgeführt werden konnte, da der Flüssigkeitswiderstand eines Chloroformlösungsmittels hoch ist und der Flüssigkeitswiderstand durch die Aufnahme einer großen Menge einer Probe, die keine polarisierenden Eigenschaften besitzt, in dem Titrationslösungsmittel weiter vergrößert wird.

[0004] Die Feuchtigkeitsgehaltmessung unter Verwendung des oben erwähnten volumetrischen KF-Titrationsverfahrens ist ein Verfahren, das die folgenden KF-Titrationsreaktionen verwendet:



wobei die BASE eine Aminverbindung ist.

[0005] Da im Einzelnen in den Titrationsreaktionen bei der Feuchtigkeitsgehaltmessung durch das volumetrische KF-Titrationsverfahren die Reaktion mit Wasser wahlweise beschleunigt wird, erfolgte herkömmlich eine umfangreiche Anwendung bei der Messung des Feuchtigkeitsgehalts. Dabei wird bei einem volumetrischen KF-Titrationsverfahren eine Messung durch die Verwendung einer jodhaltigen Lösung als Titrant ausgeführt. In einem coulometrischen Titrationsverfahren wird Iod durch Anodenoxidation von Iodionen erzeugt. Dadurch werden die oben erwähnten Reaktionen bewirkt. Bei jedem Verfahren der Erfassung wird der Endpunkt der Titration erkannt, wenn eine übermäßige Menge Iod an der Erfassungselektrode erfasst wird.

[0006] Bei einem derartigen Erfassungsverfahren zum Erfassen eines Iodüberschusses wird im Allgemeinen das oben erwähnte Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren verwendet, wobei gemäß dem volumetrischen Titrationsverfahren die Titration zu dem Zeitpunkt beendet wird, wenn ein Zustand, bei dem die Menge von Iod übermäßig groß ist (ein Potentialzustand, der niedriger ist als am Endpunkt), 30 Sekunden andauert, und gemäß dem coulometrischen Titrationsverfahren die Titration zu dem Zeitpunkt beendet wird, wenn ein Potential über dem Potential am Endpunkt liegt, bei dem ein Zustand eines geringen Iodüberschusses erfasst werden kann.

[0007] Es gibt im Allgemeinen keine Probleme bei einem herkömmlichen Titrationsverfahren, selbst wenn ein Lösungsmittel, das viel Methanol enthält, als Titrationslösungsmittel verwendet und die Titration unter Verwendung eines KF-Reagens ausgeführt werden. Selbst wenn beliebige Proben beteiligt sind, kann der Endpunkt erreicht werden, wenn das KF-Reagens übermäßig durch Tropfen zugegeben wird, und die Feuchtigkeitsge-

haltmessung kann regelgerecht ausgeführt werden.

[0008] Wenn jedoch Öle gemessen werden, wird die Titration gewöhnlich in einem Titrationslösungsmittel, das Chloroform als ein Hauptlösungsmittel enthält, ausgeführt, da die Öle nicht in Methanol gelöst werden. Da Öle jedoch im Allgemeinen einen geringen Feuchtigkeitsgehalt aufweisen, muss eine große Menge der Probe in das Titrationslösungsmittel gegossen werden. In diesem Fall erhöht das Vorhandensein einer großen Menge Chloroform den Flüssigkeitswiderstand des Titrationslösungsmittels. Die Beimischung einer großen Menge der Probe erhöht den Flüssigkeitswiderstand weiter. Wenn unter einer derartigen Bedingung ein vorgegebener sehr kleiner Strom in Impulsform angelegt wird, wird angenommen, dass eine auftretende Polarisationsspannung die Summe aus der wahren Polarisationsspannung und einer Polarisationsspannung ist, die sich aus dem Flüssigkeitswiderstand ergibt. Obwohl die Titration tatsächlich den Endpunkt der Titration erreicht, wird dementsprechend ein Phänomen angetroffen, als ob der Endpunkt der Titration nicht erreicht wird.

Offenbarung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung dient zum Lösen der Probleme in der herkömmlichen Technik und ist darauf gerichtet, ein Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren zum Messen eines Feuchtigkeitsgehalts durch eine KF-Titrationsreaktion, bei der die Erfassung oder die Überwachung einer Polarisationsspannung unter einer regelmäßigen Bedingung ausgeführt werden kann, und eine Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung, die dieses Verfahren verwendet, zu schaffen.

[0010] Um die oben erwähnte Aufgabe zu lösen, haben die Erfinder dieser Anmeldung verschiedene Untersuchungen ausgeführt, um die oben erwähnten Probleme bei dem Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren zum Messen eines Feuchtigkeitsgehalts bei der KF-Titrationsreaktion zu verbessern, und haben im Ergebnis dessen eine wichtige Tatsache entdeckt. Im Einzelnen ist dann, wenn ein Strom in Impulsform angelegt wird, der Einfluss auf eine Polarisationsspannung infolge des Lösungsmittels unmittelbar nach dem Anlegen gewöhnlich groß.

[0011] Im Folgenden erfolgt eine Beschreibung als Ergebnis der Untersuchungen. [Fig. 1](#) ist eine Darstellung, die eine Relation zwischen Zeit und Polarisationsspannung bei einer Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehaltmessung unter Verwendung des Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahrens zeigt. In diesem Fall erfolgt die Bestimmung in der Weise, dass ein Zyklus der Anlegung eines sehr kleinen pulsierenden Stroms 500 ms beträgt und die Impulsbreite des Stroms, der tatsächlich angelegt wird, 50 ms beträgt.

[0012] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt ist, wenn eine gewöhnlich verwendete Probe mit einem Lösungsmittel des Methanoltyps gemessen wird, vergrößert sich eine Polarisationsspannung allmählich unter der Bedingung, dass der Feuchtigkeitsgehalt übermäßig groß ist, und verringert sich, wenn der angelegte Strom unterbrochen wird.

[0013] Wenn ein KF-Reagens, das Iod enthält, tropfenweise zugeführt wird, um einen Feuchtigkeitsgehalt zu titrieren, neigt der Anstieg der Polarisationsspannung dazu, allmählich anzusteigen, um dadurch zu bewirken, dass das KF-Reagens überschüssig wird, mit dem Ergebnis, dass die Polarisationsspannung sehr klein wird. In diesem Fall wird in einer handelsüblichen Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung, die ein volumetrisches Verfahren verwendet, ein Endpunkt der Analyse festgestellt, wenn eine Polarisationsspannung, die unverändert erfasst wurde, einen vorgegebenen Wert annimmt (d. h. einen Wert zu dem Zeitpunkt, an dem das KF-Reagens überschüssig wird. Dieser Ausdruck kann im Folgenden angewendet werden.). Andernfalls wird der Endpunkt in der Weise bestimmt, dass eine Signalform einer Polarisationsspannung in einer Zeit erfasst wird; ein Integrationswert der Polarisationsspannung in einem Zyklus (der Flächenbereich eines schraffierten Abschnitts von [Fig. 1](#)) erfasst wird; und der Integrationswert einen vorgegebenen Wert erreicht, bei dem der Endpunkt festgelegt wird.

[0014] Bei der Messung eines Feuchtigkeitsgehalts in Ölen wird dagegen ein Lösungsmittel, das als Hauptlösungsmittel Chloroform enthält, verwendet, da Öle in Methanol nicht gelöst werden können. Da jedoch, wie oben beschrieben wurde, das Lösungsmittel, das Chloroform als Hauptlösungsmittel enthält, einen hohen Flüssigkeitswiderstand aufweist, ist eine erfasste Spannung die Summe aus einer Spannung infolge des Flüssigkeitswiderstands und einer wahren Polarisationsspannung. Ferner wird dann, wenn eine Probe dem Lösungsmittel zugegeben wird, der Einfluss des Flüssigkeitswiderstands bedeutend. Wie aus [Fig. 1](#) deutlich ist, ist es klar, dass die Polarisationsspannung unmittelbar nach dem Anlegen eines pulsierenden Stroms ein anomales Muster zeigt. Obwohl die tropfenweise Zugabe des KF-Reagens zum Titrieren eines Feuchtigkeitsgehalts die Polarisationsspannung etwas verringert, kann kein Wert, der niedriger als ein bestimmter Wert ist, erwartet werden. Obwohl der Feuchtigkeitsgehalt in der Probe durch das KF-Reagens titriert werden konnte, wird

folglich die tropfenweise Zugabe des KF-Reagens fortgesetzt, da sich eine Polarisationsspannung nicht auf eine Spannung am Endpunkt (oder auf einen Integrationswert der Polarisationsspannung) verringert.

[0015] Unter Berücksichtigung dieser Umstände der Messung des Feuchtigkeitsgehalts durch die KF-Titrationsreaktion unter Verwendung des oben erwähnten Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahrens haben sich die Erfinder bemüht, eine nachteilige Wirkung auf eine Polarisationsspannung infolge des Lösungsmittels zu eliminieren und haben die vorliegende Erfindung realisiert, indem eine Polarisationsspannung entfernt wird, die unmittelbar nach dem Anlegen eines sehr kleinen pulsierenden Stroms erzeugt wird, wodurch eine Polarisationsspannung, die nahe bei ihrem wahren Wert liegt, erfasst werden kann.

[0016] Im Einzelnen wird gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren zum Bestimmen des Endpunkts in einer Karl-Fischer-Titration gemäß Anspruch 1 geschaffen.

[0017] Gemäß einem anderen Aspekt wird eine Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung unter Verwendung eines Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahrens geschaffen, wobei die Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass sie Folgendes umfasst: Mittel zum Zuführen eines konstanten Stroms mit Impulsform zu einer in einer Reaktionsflüssigkeit eingetauchten Erfassungselektrode, Mittel zum sequentiellen Erfassen einer Polarisationsspannung (X) während des Zuführens des Stroms, Mittel zum Berechnen eines Wertes ($X-X_0$), der durch Subtrahieren einer Polarisationsspannung (X_0) nach dem Verstreichen einer Zeit (t_0) ab dem Beginn jedes Zuführens des pulsierenden Stroms von einer sequentiell erfassten Polarisationsspannung (X) jedes Mal, wenn der pulsierende Strom zugeführt wird, erhalten wird, Mittel zum Bestimmen des Endpunkts der Messung des Feuchtigkeitsgehalts unter Verwendung der Polarisationsspannungsdifferenz ($X-X_0$) und Mittel zum Berechnen einer Feuchtigkeitsgehalt-Konzentration aus einem Ergebnis einer Berechnung.

[0018] Im Folgenden erfolgt eine genaue Beschreibung in Bezug auf das Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren und die Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0019] Die Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung (die im Folgenden als "KF"-Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung bezeichnet wird), die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist z. B. in [Fig. 3](#) gezeigt.

[0020] Die Vorrichtung umfasst einen Titrationsabschnitt und einen Mess-/Anzeigeabschnitt, wobei der Titrationsabschnitt einen Titrationskolben und eine KF-Reagens-Titrationsvorrichtung und der Mess-/Anzeigeabschnitt einen Erfassungsabschnitt, einen Datenverarbeitungsabschnitt und einen Steuerabschnitt umfasst.

[0021] Ein reaktionsfähiges KF-Lösungsmittel wird in dem Titrationskolben aufgenommen. Das reaktionsfähige KF-Lösungsmittel kann ohne besondere Einschränkungen verwendet werden, solange es für eine gewöhnliche KF-Feuchtigkeitsgehaltmessung verwendet werden kann. Wenn jedoch ein reaktionsfähiges Lösungsmittel mit einem hohen Flüssigkeitswiderstand, wie etwa ein Lösungsmittel der Chloroform-Reihe oder dergleichen verwendet wird, ist die Wirkung der vorliegenden Erfindung besonders bemerkenswert. Die vorliegende Erfindung schafft z. B. dann eine ausgezeichnete Wirkung, wenn ein reaktionsfähiges KF-Lösungsmittel, das mehr als 30% Chloroform enthält, verwendet wird. Eine Erfassungselektrode wird in das reaktionsfähige Lösungsmittel eingetaucht. Ein sehr kleiner Strom mit impulsähnlicher Form wird an die Erfassungselektrode angelegt. Das Anlegen des pulsierenden Stroms bedeutet, dass, wie in [Fig. 2](#) gezeigt ist, ein geeigneter Zyklus aus einer vorgegebenen Zeit einer Stromzufuhr und einer vorgegebenen Zeit einer Stromunterbrechung gebildet wird, wobei der Zyklus wiederholt wird. Der geeignete Zyklus dauert vorzugsweise 100–3000 ms, wobei eine Dauer von 300–700 ms stärker bevorzugt ist. Die Impulsbreite des Stroms, der der Erfassungselektrode zugeführt wird, beträgt vorzugsweise 10–1000 ms, wobei ein Wert von 10–100 ms stärker bevorzugt ist. Ein geeigneter Strom beträgt vorzugsweise 3–100 μA , wobei ein Wert von 3–30 μA stärker bevorzugt ist. Eine zu messende Probe wird durch den Probeneinleitungsanschluss des Titrationskolbens gegossen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt gemessen werden soll.

[0022] Nach der Einleitung der zu messenden Probe in den Titrationskolben wird ein KF-Titrationsreagens, das Iod enthält, bei konstanten Intervallen von der KF-Reagenstitrationsvorrichtung dem Titrationskolben hinzugefügt. Ein Betrag des Titrationsreagens, das in einer Zeiteinheit hinzuzufügen ist, wird durch den Steuerabschnitt gesteuert, von dem ein Signal gesendet wird, so dass ein Schrittmotor eine Kolbenküvette antreibt, wodurch das KF-Titrationsreagens aus der KF-Reagenstitrationsvorrichtung gedrückt wird und durch die Titra-

tionsdüse tropft. Wenn ein Feuchtigkeitsgehalt in dem Titrationskolben größer ist, wird eine große Menge des Titrationsreagens hinzugefügt. Das Hinzufügen des Titrationsreagens wird ausgeführt, wenn kein Strom an die Erfassungselektrode angelegt wird.

[0023] [Fig. 2](#) ist eine Darstellung, die eine Relation zwischen Zeit und Polarisationsspannung zeigt, um das Erfassungsverfahren der vorliegenden Erfindung zu erläutern.

[0024] Der Erfassungsabschnitt hat einen Mechanismus zum Anlegen eines sehr kleinen Stroms an die Erfassungselektrode, die in das reaktionsfähige KF-Lösungsmittel eingetaucht ist, so dass eine Polarisationsspannung (X) über den Elektroden in der Erfassungselektrode erfasst wird.

[0025] Der Datenverarbeitungsabschnitt berechnet einen Wert $(X-X_0)$, der durch Subtrahieren einer Polarisationsspannung (X_0) nach dem Verstreichen einer vorgegebenen Zeit (t_0) ab dem Beginn jedes Zuführens des pulsierenden Stroms von einem sequentiell erfassten Wert einer Polarisationsspannung (X) jedes Mal, wenn der pulsierende Strom zugeführt wird, erhalten wird. Nach dem Verstreichen einer vorgegebenen Zeit (t_0) ab dem Beginn des Zuführens gibt der Strom den Zeitpunkt an, ab dem eine anomale Störung in der Polarisationsspannung, die unmittelbar nach dem Anlegen eines pulsierenden Stroms an die Erfassungselektrode erzeugt wurde, verschwunden ist. Im Hinblick auf ein Kurve der Polarisationsspannung, die in [Fig. 2](#) durch Messen eines Feuchtigkeitsgehalts in einem elektrisch isolierenden Öl unter Verwendung eines stark chloroformhaltigen Lösungsmittels enthalten wird, fällt die Polarisationsspannung unmittelbar nach dem Anlegen des Stroms plötzlich ab und steigt dann an. Eine vorgegebene Zeit (t_0) gibt den Zeitpunkt an, an dem die Polarisationsspannung anzusteigen beginnt, um eine glatte Kurve der Polarisationsspannung darzustellen. Im Einzelnen beträgt die vorgegebene Zeit (t_0) ab dem Beginn des Zuführens des Stroms, der sich in Abhängigkeit von Messbedingungen ändert, im Allgemeinen 0,1–200 ms, wobei ein Wert im Bereich von 0,1–50 ms bevorzugt und ein Wert im Bereich von 0,1–5 ms am stärksten bevorzugt ist. Eine Polarisationsspannung wird z. B. im Voraus vor dem Beginn der Titration gemessen, der Zeitpunkt, an dem eine glatte Kurve der Polarisationsspannung dargestellt werden soll, wird als " t_0 " festgelegt und der Wert von " t_0 " wird im Voraus in einer KF-Analysevorrichtung gespeichert. Wenn ein Lösungsmittel der Methanol-Reihe verwendet wird, ist der Wert von " t_0 " optional. Wenn ein Wert von " t_0 " groß ist, wird jedoch ein Wert der erfassten Polarisationsspannungsdifferenz $(X-X_0)$ klein. Es ist demzufolge vom Standpunkt der Genauigkeit zu bevorzugen, dass der Wert von " t_0 " klein ist. Wenn ein Wert von " t_0 ", der für die Verwendung eines stark chloroformhaltigen Lösungsmittels geeignet ist, zuvor in der Analysevorrichtung gespeichert wurde, kann die Messung eines Feuchtigkeitsgehalts selbst dann, wenn das stark chloroformhaltige Lösungsmittel oder ein Lösungsmittel der Methanolreihe verwendet wird, mit der gleichen Vorrichtung genau ausgeführt werden.

[0026] Ein Integrationswert der Polarisationsspannungsdifferenz $(X-X_0)$ wird dann für jeden Zyklus nach dem Verstreichen einer vorgegebenen Zeit (t_0) ab dem Beginn des Zuführens des Stroms berechnet. Der Integrationswert wird in [Fig. 2](#) durch einen schraffierten Abschnitt in der Signalform einer Polarisationsspannung ausgedrückt. In Abhängigkeit von der Größe des Integrationswerts in einem Zyklus wird ein Betrag des Reagens zur Titration von der KF-Reagenstitrationsvorrichtung durch den Steuerabschnitt gesteuert. Wenn der Integrationswert einen zuvor bestimmten Wert erreicht (ein Wert in einem Zustand, bei dem das KF-Titrationsreagens überschüssig wird), wird der Endpunkt der Analyse festgelegt, und das Tropfen des Reagens wird angehalten. Der vorgegebene Wert wird zuvor in die Messvorrichtung eingegeben, indem ein Wert in einem Zustand, in dem das KF-Titrationsreagens überschüssig ist, separat gemessen wird. In Bezug auf die Art der Bestimmung des vorgegebenen Wertes wird z. B. ein Lösungsmittel der Methanolreihe, das einen niedrigen Flüssigkeitswiderstand besitzt, als das reaktionsfähige KF-Lösungsmittel verwendet, und ein Integrationswert wird in einem Zustand, in dem das KF-Titrationsreagens überschüssig ist, gemessen.

[0027] Nach Beendigung der Titration wird ein Feuchtigkeitsgehalt in einer zu messenden Probe in dem Datenverarbeitungsabschnitt anhand eines Betrags des verwendeten KF-Titrationsreagens berechnet und der berechnete Wert wird ausgegeben.

[0028] Das oben erwähnte Endpunkt-Bestimmungsverfahren ist ein Verfahren zum Bestimmen des Endpunkts unter Verwendung eines Integrationswertes einer Polarisationsspannungsdifferenz. Der Endpunkt kann jedoch bestimmt werden, wenn die Polarisationsspannungsdifferenz $(X-X_0)$ einen vorgegebenen Wert erreicht. Der Art der Bestimmung mit einem Integrationswert ist jedoch wegen einer verbesserten Genauigkeit bei der Analyse bevorzugt.

[0029] Die Beschreibung wurde ferner ausgeführt, indem das volumetrische Titrationsverfahren veranschaulicht wurde. Die vorliegende Erfindung kann jedoch für ein coulometrisches Titrationsverfahren verwendet wer-

den, und ein Analyseverfahren unter Verwendung des coulometrischen Titrationsverfahrens und einer Vorrichtung, die dieses Verfahren verwendet, liegen im Umfang der vorliegenden Erfindung, soweit sie nicht über die Beschreibung hinausgehen.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0030] [Fig. 1](#) ist eine Darstellung, die ein Beispiel einer Kurve der Polarisationsspannung in einem Fall zeigt, bei dem ein Strom in Impulsform in einem Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren einer Erfassungselektrode zugeführt wird, wobei integrierte Abschnitte, die durch ein herkömmliches Feuchtigkeitsgehalt-Endpunkt-Erfassungsverfahren überwacht werden, gezeigt sind;

[0031] [Fig. 2](#) ist eine Darstellung, die ein Beispiel einer Kurve der Polarisationsspannung in einem Fall zeigt, bei dem ein Strom in Impulsform in einem Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren einer Erfassungselektrode zugeführt wird, wobei integrierte Abschnitte, die gemäß der Erfindung überwacht werden, gezeigt sind; und

[0032] [Fig. 3](#) ist eine Darstellung, die ein Beispiel einer KF-Analysevorrichtung, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, zeigt.

Beste Art zum Ausführen der Erfindung

Experimentelles Beispiel 1

[0033] Ein Feuchtigkeitsgehalt in einem elektrisch isolierenden Öl wurde unter Verwendung der KF-Feuchtigkeitsgehaltmessvorrichtung, die in [Fig. 3](#) gezeigt ist, gemessen. Zuerst wurden 50 ml eines dehydrierten Lösungsmittels CM (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation, Chloroformgehalt: 87%) in einen Titrationskolben geladen und eine Vorab-Titration wurde mit 3 mg KF-Reagens (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation) ausgeführt, um Wasser aus dem Titrationskolben zu entfernen. Anschließend wurden Mengen von jeweils 20 ml des elektrisch isolierenden Öls gemessen. Ein Strom von 25 μA wurde an die Erfassungselektrode angelegt, wobei ein Zyklus des Anlegens des Stroms 500 ms und eine Impulsbreite des angelegten Stroms 25 ms betragen. Eine Polarisationsspannung (X) während des Zuführens des Stroms wurde sequentiell erfasst und ein Wert (X-X₀), der durch Subtrahieren einer Polarisationsspannung (X₀) nach dem Verstreichen von 1 ms ab dem Beginn jedes Zuführens des pulsierenden Stroms von einer sequentiell erfassten Polarisationsspannung (X) während des Zuführens des Stroms erhalten wird, wurde berechnet. Der Endpunkt der Analyse wurde an dem Zeitpunkt bestimmt, an dem ein Integrationswert (der Flächenbereich eines schraffierten Bereichs in [Fig. 2](#)) der Polarisationsspannungsdifferenz (X-X₀) in einem Zyklus der Stromzuführung nach dem Verstreichen von 1 ms ab dem Beginn des Zuführens des Stroms einen vorgegebenen Wert (einen Wert in einem Zustand, bei dem das KF-Reagens überschüssig wurde) erreichte, und anschließend wurde ein Feuchtigkeitsgehalt in dem elektrisch isolierenden Öl berechnet.

Vergleichsbeispiel 1

[0034] Die Messung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 ausgeführt mit der Ausnahme, dass der Endpunkt der Analyse an dem Zeitpunkt bestimmt wurde, an dem während einer Zeit der Stromzuführung ein Integrationswert (der Flächenbereich eines schraffierten Abschnitts in [Fig. 1](#)) der Polarisationsspannung (X) ab dem Beginn des Zuführens des Stroms einen vorgegebenen Wert erreichte (ein Wert in einem Zustand, in dem das KF-Reagens überschüssig wurde).

[0035] Ergebnisse des Beispiels 1 und des Vergleichsbeispiels 1 sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Messergebnis			
Feuchtigkeitsgehalt-messvorrichtung der vorliegenden Erfindung	Menge der Probe	Feuchtigkeitsgehalt	Zeit	Analysierter Wert
	17,3145 g	0,604 mg	1'54"	35 ppm
	17,1783 g	0,572 mg	1'18"	33 ppm
	17,2235 g	0,527 mg	1'40"	31 ppm
	Mittelwert: 33 ppm		RSD: 6,6%	
Feuchtigkeitsgehalt-messvorrichtung eines herkömmlichen Beispiels	17,0075 g	Der Endpunkt wird nicht erreicht		

Experimentelles Beispiel 2

[0036] 50 ml des dehydrierten Lösungsmittels OLII (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation, Chloroformgehalt: 82%) wurden in einen Titrationskolben geladen und ein Vorab-Titration wurde mit 3 mg KF-Reagens SS-X (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation) ausgeführt, um Wasser aus dem Titrationskolben zu entfernen. Anschließend wurden jeweils Mengen von 10 ml Kerosin gemessen. Die anderen Messbedingungen waren die gleichen wie im Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 2

[0037] Die Messung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 2 ausgeführt mit der Ausnahme, dass das herkömmliche Endpunktbestimmungsverfahren, das im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben wurde, verwendet wurde. Ergebnisse des Beispiels 2 und des Vergleichsbeispiels 2 sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Messergebnis			
Feuchtigkeitsgehalt-messvorrichtung der vorliegenden Erfindung	Menge der Probe	Feuchtigkeitsgehalt	Zeit	Analysierter Wert
	7,7091 g	0,348 mg	0'56"	45 ppm
	7,9134 g	0,388 mg	1'04"	49 ppm
	7,3733 g	0,403 mg	1'37"	55 ppm
	7,6924 g	0,336 mg	1'05"	44 ppm
	7,6784 g	0,307 mg	1'34"	40 ppm
	Mittelwert: 47 ppm		RSD: 12	
Feuchtigkeitsgehalt-messvorrichtung eines herkömmlichen Beispiels	7,8415 g	0,336 mg	0'37"	43 ppm
	7,6985 g	0,552 mg	0'41"	72 ppm
	7,7132 g	Der Endpunkt wird nicht erreicht		

[0038] Aus den oben genannten experimentellen Beispielen 1 und 2 ist klar, dass die KF-Titration normalerweise sogar unter Verwendung des Chloroform enthaltenden Lösungsmittels als Hauptlösungsmittel durchgeführt wurde und eine korrekte Feuchtigkeitsgehaltmessung einer Probe, die eine große Menge Öl enthielt, für die die Messung unmöglich war, wurde möglich.

Industrielle Anwendungsmöglichkeit

[0039] Wie genau beschrieben wurde, kann gemäß dem Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren und der Vorrichtung, die das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet, die Überwachung einer Polarisationsspannung ausgeführt werden, wobei der Einfluss auf die Polarisationsspannung infolge eines Lösungsmittels wirkungsvoll und ausreichend eliminiert werden kann, wodurch die Messung eines

Feuchtigkeitsgehalts wirkungsvoll und korrekt ausgeführt werden kann. Es besteht ferner ein ausgezeichnetes Merkmal dahingehend, dass das Verfahren einfach ausgeführt werden kann, da das oben erwähnte Verfahren selbst sehr einfach ist.

Patentansprüche

1. Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren zum Bestimmen des Endpunkts in einer Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehalt-Analyse, das die Schritte des Zuführens eines vorgegebenen sehr kleinen Stroms in Impulsform zu einer Erfassungselektrode und des sequentiellen Erfassens einer Polarisationsspannung jedes Mal, wenn der pulsierende Strom zugeführt wird, umfasst, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet** ist, dass

- eine Polarisationsspannungsdifferenz ($X-X_0$) erfasst wird, die durch Subtrahieren einer Polarisationsspannung (X_0) nach dem Verstreichen einer vorgegebenen Zeit (t_0) ab dem Beginn jedes Zuführens des pulsierenden Stroms von einer Polarisationsspannung (X) jedes Mal, wenn der pulsierende Strom zugeführt wird, erhalten wird und
- der Endpunkt der Messung des Feuchtigkeitsgehalts als die Zeit bestimmt wird, bei der ein Integrationswert der Polarisationsspannungsdifferenz ($X-X_0$) in einem Zyklus der Stromzuführung, der nach dem Verstreichen einer vorgegebenen Zeit (t_0) ab dem Beginn jedes Zuführens des pulsierenden Stroms beginnt, einen vorgegebenen Wert erreicht.

2. Karl-Fischer-Feuchtigkeitsgehalt-Messvorrichtung, die ein Konstantstrom-Polarisationsspannungs-Erfassungsverfahren verwendet und umfasst:

- Mittel zum Zuführen eines konstanten Stroms mit Impulsform zu einer in einer Reaktionsflüssigkeit eingetauchten Erfassungselektrode,
- Mittel zum sequentiellen Erfassen einer Polarisationsspannung (X) während des Zuführens des Stroms,
- Mittel zum Bestimmen des Endpunkts der Messung des Feuchtigkeitsgehalts und
- Mittel zum Berechnen einer Feuchtigkeitsgehalt-Konzentration aus einem Ergebnis einer Berechnung, gekennzeichnet durch
- Mittel zum Berechnen eines Wertes ($X-X_0$), der durch Subtrahieren einer Polarisationsspannung (X_0) nach dem Verstreichen einer Zeit (t_0) ab dem Beginn jedes Zuführens des pulsierenden Stroms von einer sequentiell erfassten Polarisationsspannung (X) jedes Mal, wenn der pulsierende Strom zugeführt wird, erhalten wird,
- Mittel zum Berechnen eines Integrationswerts einer Polarisationsspannungsdifferenz für jeden Zuführungszyklus nach einer vorgegebenen Zeit (t_0) ab dem Beginn des Zuführens des Stroms,
- Mittel zum Vergleichen des Integrationswertes mit einem vorgegebenen Wert, der vorher in die Messvorrichtung eingegeben worden ist, und
- Mittel zum Bestimmen des Endpunkts der Titration und Anhalten des Tropfens oder des Reagens.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2 und 3, wobei die vorgegebene Zeit (t_0) 0,1–200 ms beträgt.

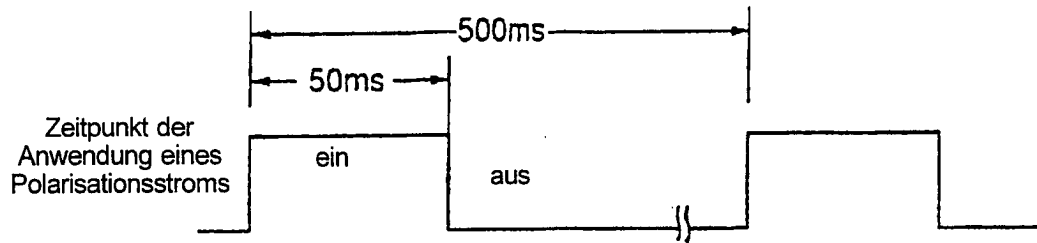
4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei ein volumetrisches Titrationsverfahren verwendet wird.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei ein coulometrisches Titrationsverfahren verwendet wird.

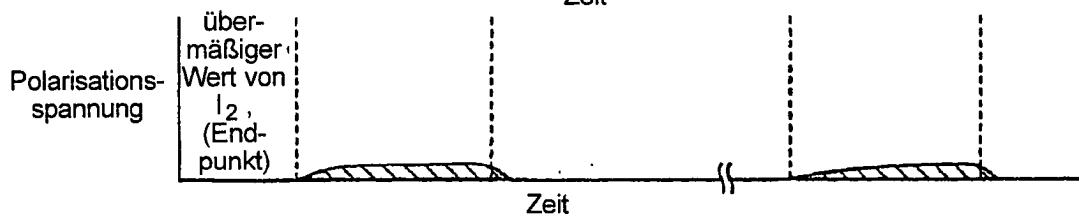
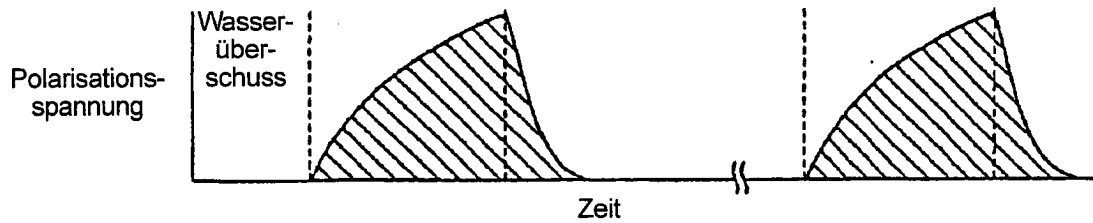
Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1



Lösungsmittel des Methanoltyps + gewöhnliche Probe



stark chloroformhaltiges Lösungsmittel + elektrisch isolierendes Öl

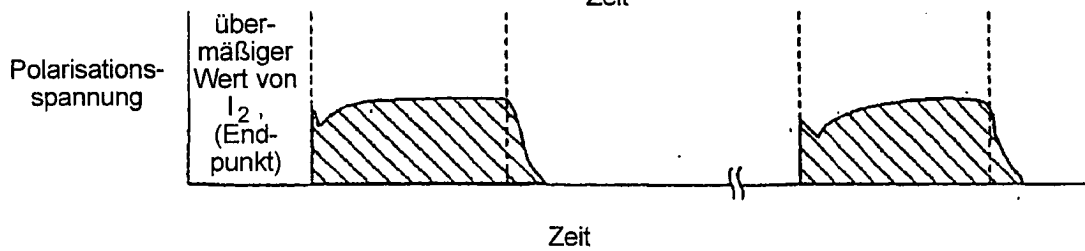
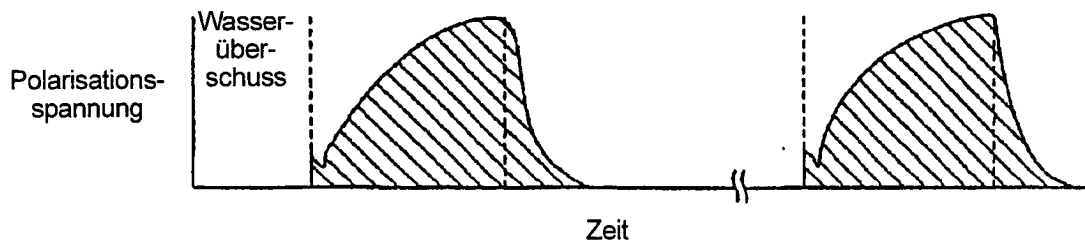
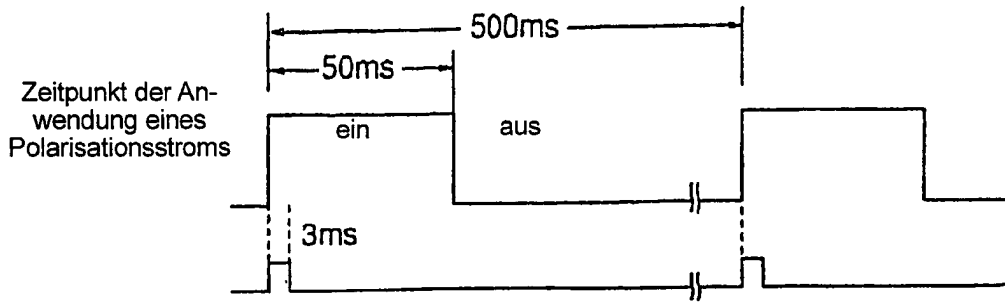
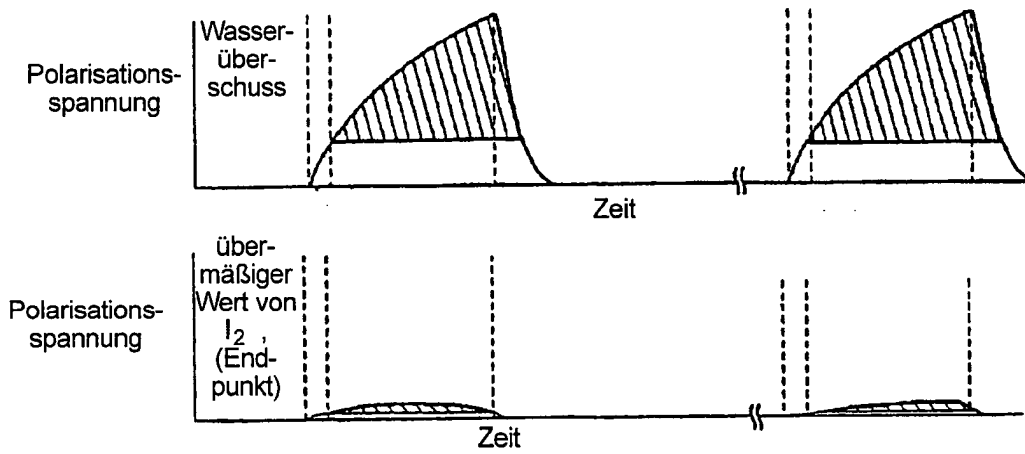


Fig. 2



Lösungsmittel des Methanoltyp + gewöhnliche Probe



stark chloroformhaltiges Lösungsmittel + elektrisch isolierendes Öl

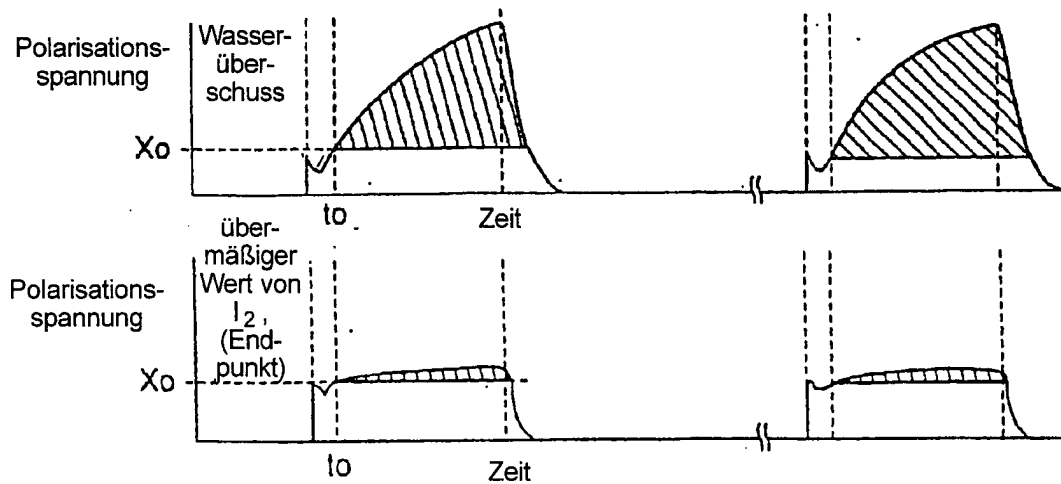


Fig. 3

