

メチルメルカプタンの水に対する溶解度

佐野 惲* 市川 俊子** 村手 哲雄**
坪井 勇** 太田 洋*

Solubility of Methyl Mercaptan in Water

Isamu SAN0, Toshiko ICHIKAWA, Tetsuo MURATE, Isamu TSUBOI
and Hiroshi OHTA

In the course of our field-work investigating the behaviour of methyl mercaptan found in the atmosphere near a kraft mill, it was observed that the concentration of mercaptan kept in both a plastic bag and a glass bottle decreases with the lapse of time, with the conclusion that the humidity in air has an indisputable influence on the preservation of mercaptan after its sampling.

In order to inquire into the property of mercaptan in moist air, it is indispensable to have knowledge of its solubility in water. There are some data presented in literature, though they are practically useless on account of discrepancies among them so that we have measured the solubility at 20°C or thereabouts.

Methyl mercaptan, diluted with nitrogen, was introduced into a glass bulb containing water at its bottom and was allowed to stand, with frequent agitation, at the scheduled temperature. When the equilibrium was attained, portions were drawn from gaseous and liquid phases into glass syringes and were analyzed by gas-chromatography.

The results obtained are summarized as follows: The solubility, expressed as Bunen's absorption coefficient, is 10.5₀(15°C), 9.1₉(20°C) and 7.3₇(25°C). Using these figures, the differential heat of solution was calculated to be 5.7kcal/mol at ordinary temperature.

いとぐち

筆者らは、数年来、パルプ工場周辺環境空気中の硫黄系悪臭化合物（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化ジメチルなど）の嗅覚強度および物質濃度の調査を行っている¹⁾。前者については現地で試料空気を嗅ぎ6点スケール法に従って強度を判定し、後者については現地の試料空気を採取、分析室へ持ち帰ってガスクロマトグラフィーにより濃度を測定するのであるが、これと並行し、後者に寄与する目的で採取後の試料濃度の経時変化を硫化水素とメチルメルカプタンについて実験したところ²⁾、試料中の水分が影響することを知ったのでこの間の事情を追及するためにこれらの水に対する溶解度を文献に索めたが、メチルメルカプタンについては表1の如く様々の数値が見られ、温度が違っても溶解度は変わらないとか文献間に整合性が認められないなどの有様で、判断に迷わざるを得ないと言ってよい状況である。なお、表の下半分には、メチルメルカプタンとの対比の便宜上、硫化水素の溶解度が掲げている。

以下に筆者らの測定結果を報告する。

* 環境工学研究所

** 春日井市（愛知県）環境分析センター

表1 メチルメルカプタンおよび硫化水素の水中溶解度（分圧：1 atm）

温度 (°C)	溶解度 メチルメル カプタン (g / ℓ)	文 献
20	23.3	Merck Index, 第9版(1976年), P. 776
25	23.3	化学便覧, 応用篇(1973年11月), P. 801; (1977年3月), P. 801*
20	15.0	A. C. Harkness, B. A. Kelman: Tappi, 50 (1967), No. 1, 13
25	11.9	
30	10.5	
温度 (°C)	溶解度 硫化水素 (g / ℓ)	文 献
20	3.88	化学便覧, 基礎篇(1973年), P. 622
25	3.43	
30	3.06	

*基礎篇(1973年2月)によると、溶解度微と記され(P.350)、同じく基礎篇(1979年3月)によると、溶解度可と記されている(P.304)。その他、例えば N. A. Lange's Handbook of Chemistry, 第11版(1973年)には溶とある(P.7-281)。

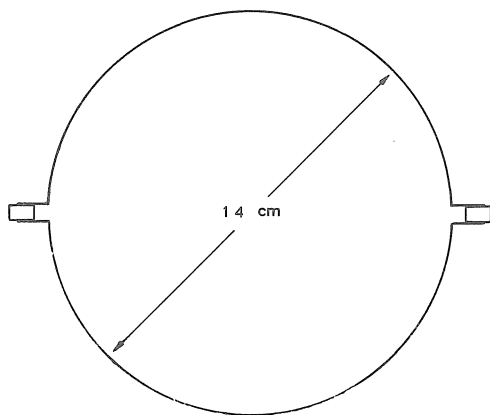


図1 稀釈ボール

測定の方法とその結果

テフロン栓で密栓のガラス製稀釈ボール(1ℓ入り, 図1)を脱ガスし, これにマイラーバッグから, 窒素ガス稀釈のメチルメルカプタンを入れ(1 atm), さらにシ

リンジで蒸留水 100 ml を入れた後*1温度を一定に保って, 時々振り混ぜながら放置する。溶解平衡が成立した時, シリンジで気相および液相からそれぞれ数 μl を吸い出し, これらの濃度をガスクロマトグラフで分析する。ガスクロマトグラフとその稼動条件は下の通りである*2。

ガスクロマトグラフ: 島津 GC5 AP₃FF_p
 インテグレーター : 島津 ITG-4 AX
 カラム: ガラス製 3 mmφ×3 m
 充填剤 液相 PPE (5 rings), 10 %
 担体シマライト TPA, 30~60 メッシュ

温度 : カラム 70℃, 試料注入口 90℃

検出器 130℃

キャリアーガス: 窒素, 流量 40 ml/min

検出器: 炎光光度型検出器 (FPD)

検出器ガス流量 水素: 40 ml/min, 空気: 50 ml/min

測定結果は表2の如くである。表中, 濃度の行は, それぞれ, 気相および液相中のメルカプタンの濃度(測定値*2)を示し, 他の行はこれらの測定値からの計算値である。

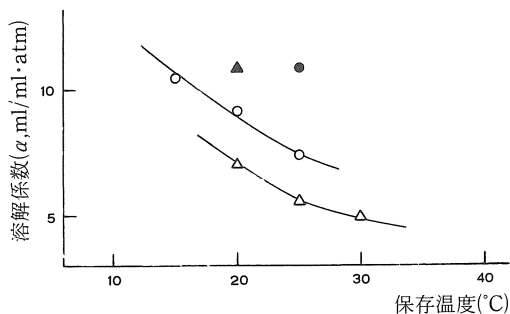
表2 測定結果

放置温度 (°C)	放置期間 (日)	濃度 (μg/ml)		気相圧力 (p, atm)	溶解体積 (x, ml/ml)	溶解質量 (y, mg/ml)	溶解係数	
		気相	液相				$\alpha = \frac{x}{p}$ (ml/ml·atm)	$\beta = \frac{y}{p}$ (mg/ml·atm)
15	4	2.08	23.0	1.02×10^{-3} ^{*1}	10.7×10^{-3} ^{*3}	23.0×10^{-3}	10.48	22.5
20	3	1.60	16.0	$0.80_2 \times 10^{-3}$	$7.4_6 \times 10^{-3}$	16.0×10^{-3}	9.31	19.7
	6	2.10	21.0	1.05×10^{-3}	$9.8_0 \times 10^{-3}$	21.0×10^{-3}	9.31	
	13	2.08	20.0	1.04×10^{-3}	$9.3_3 \times 10^{-3}$	20.0×10^{-3}	8.96	
25	1	4.25	36.0	2.17×10^{-3}	16.8×10^{-3}	36.0×10^{-3}	7.76	15.8
	7	1.48	11.3	$0.75_4 \times 10^{-3}$	$5.2_7 \times 10^{-3}$	11.3×10^{-3}	6.99	

* 1 $(\frac{2.08 \times 10^{-6}}{48} \times 10^3) \times 0.0821 \times 288 = 1.02_4 \times 10^{-3}$

* 2 STP値

* 3 $\frac{23.0 \times 10^{-6}}{48} \times (22.4 \times 10^3) = 10.7_3 \times 10^{-3}$



○本報告 △Harkness & Kelman (1967)
 ▲Merck Index (1976) ●化学便覧 (1977)

図2 メチルメルカプタンの水中溶解度

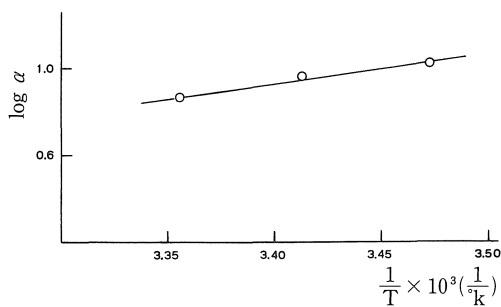


図3 メチルメルカプタンの水中溶解度

* 1 ボールにシリンジで蒸留水を入れる際, ボールの他方の口 (テフロン栓) から他のシリンジでガス抜きした (ボール内, 1 atm)

* 2 同一試料についての数回の測定の平均値

表中の溶解定数 ($\alpha = \frac{X}{P}$)*³を温度に対して目盛ると図2が得られる。図には、比較のために、表1にも引用したMerck Indexや化学便覧の数値*⁴さらにHarknessらの結果*⁵が併せ記してある。

表2から図3(縦軸: Bunsenの係数, $\frac{X}{P}$, ml/ml. atm; 横軸: 温度の逆数, T^{-1} , °K⁻¹)を作ることができ、直線関係が見られるのでその勾配を読み取ると、溶解熱*⁶として5.7 kcal/molが得られる。なお、Harknessらは6.2 kcal/molと算定している*³。

むすび

メチルメルカプタンの水に対する溶解度を文献について検索すると色々の数値が見られ何とも判定し難いので筆者らは実際に測定を行い、Bunsenの吸収係数として次の数値

10.5₀ (15°C), 9.1₉ (20°C), 7.3₇ (25°C)

を得、さらにこの結果からモル溶解熱を5.7 kcal/molと算定した。

終りにのぞみ、文献の調査に関し王子製紙(株)春日井工場研究部からご協力を頂いた旨を記して謝意を表す

る。

引用文献

- 1) 最近のところでは、佐野悞他: 悪臭調査結果報告 (White Wind Project, 第3報), 王子製紙(株)春日井工場公害防止状況総点検報告書(第5報), 昭52. 12月, 春日井市; 愛工大研究報, No.13, 369(1978); 悪臭調査結果報告 (White Wind Project, 第4報, 昭54. 3月), 春日井市環境部
- 2) 佐野悞他: 悪臭物質の保存性に関する研究(第1報)——硫化水素, 王子製紙(株)春日井工場公害状況総点検報告書(第5報), 昭52, 12月, 春日井市; 愛工大研報, No.13, 31(1978); 悪臭の研究, 7(1979), No. 35, 1; 悪臭物質の保存性に関する研究(第2報)——メチルメルカプタン, 昭54. 3月, 春日井市環境部; 愛工大研報, No.14, 21(1979)
- 3) A.C. Harkness, B.A. Kelman; Tappi, 50(1967), No.1, 13.

(受理 昭和55年1月16日)

* 3 Bunsenの吸収係数

* 4 表1からの換算値

* 5 図に記した数値は筆者らがHarknessらの報告中の図から読み取ったものであるから精度において不足気味の感みがある。因みに表1の数値はこれからの算定値。

* 6 詳しくは、メチルメルカプタン飽和溶液に対する微分モル溶解熱(kcal/mol)で、稀薄溶液から飽和溶液までの濃度に対し、Henryの法則の成立つことを前提として算定。