

**Honeywell**  
THE POWER OF **CONNECTED**

Research Chemicals

# HYDRANAL™ -マニュアル

カールフィッシャー水分滴定技術解説書

# HYDRANAL™ -マニュアル

## カールフィッシャー水分滴定技術解説書

このHYDRANAL®-マニュアルは、カールフィッシャー (KF) 水分滴定をルーチン分析される方向けの解説書です。本マニュアルには、実際に検証した方法を記載しています。長年の研究・開発の集大成として、このマニュアルを作成致しました。測定方法、HYDRANAL 試薬、アプリケーションを体系的に整理し、使い易いように編集致しました。

また、本書の巻末に研究結果のリストをまとめております。KF 法の原理を深く理解するには、Eugen Scholz の著者“Karl-Fischer Titration” [1] をお勧めします。

弊社は長年にわたり、多くの製品や化合物の測定法の検討を行ってきました。本マニュアルに記載することができなかった特殊な例については、アプリケーションレポートにその詳細をまとめています。アプリケーションレポートは、接頭に“L”を付した番号で整理され、巻末リスト一覧に記載しています。

HYDRANAL ラボまたはHYDRANAL テクニカルセンターは、ご要望に応じてアプリケーションレポートを提供しています。原則として、弊社で検証したアプリケーションのみを記載しており、検証していない方法や論文の引用は行っておりません。みなさまが水分滴定を行う際の参考となれば幸いです。試薬を正しく選択し、信頼性のある分析をするためのお手伝いを致します。ご不明な点がございましたら、お気軽にお問合せ下さい。

ヨーロッパおよびグローバルマーケット  
Thomas Wendt  
ハイドラナール・センターオブエクセレンス  
シールズ、ドイツ  
Tel. +49 (0) 5137 999-353  
E-Mail: Thomas.Wendt@honeywell.com

米国およびカナダ  
Doug Clark  
ハイドラナール・テクニカルセンター  
セントルイス、ミズーリ州  
フリーダイヤル +1 800 493-7262  
E-Mail: Douglas.Clark@honeywell.com

ヨーロッパおよびグローバルマーケット  
Agnieszka Kossakowska  
ハイドラナール・テクニカルスペシャリスト  
ワルシャワ、ポーランド  
Mobile: +48 512 355 628  
E-Mail: Agnieszka.Kossakowska@honeywell.com

# HYDRANAL™ - マニュアル

カールフィッシャー水分滴定技術解説書

# 目次

1. 序論 Riedel-de Haën による新しい方法.....	6
1.1 新しい塩基.....	6
1.2 新しい試薬.....	6
1.3 化学的研究.....	6
1.4 特許.....	7
1.5 分析サポート.....	7
2. HYDRANAL® 試薬.....	8
2.1 HYDRANAL-コンポジット (容量滴定用一液型試薬).....	8
2.2 HYDRANAL®-ソルベントとHYDRANAL-タイトラント (容量滴定用二液型試薬).....	9
2.3 HYDRANAL-クーロマト (電量滴定用試薬).....	10
2.4 アルデヒド類とケトン類中の水分滴定用試薬.....	11
2.5 HYDRANAL-標準物質.....	12
2.6 逆滴定用のHYDRANAL 試薬.....	12
2.7 HYDRANAL®-バッファー.....	12
3. HYDRANAL® の利点.....	13
3.1 滴定速度.....	13
3.2 終点の安定性.....	13
3.3 精度.....	13
4. KF 滴定の化学的条件.....	14
4.1 溶剤 (溶解剤).....	14
4.2 pH.....	14
5. 水分滴定の標準手順.....	15
5.1 一液型試薬HYDRANAL®-コンポジットを用いた容量滴定.....	15
5.2 二液型試薬HYDRANAL®-タイトラントと.....	16
5.3 HYDRANAL-クーロマトA/AG/AD/E/AG-H/AG-Oven とHYDRANAL-クーロマトCG を用いた電量滴定.....	17
5.4 無隔膜型セルを用いた電量滴定.....	19
5.5 逆滴定.....	19
5.6 力価の標定.....	19
5.7 終点検出.....	20
6. 水分滴定上の注意点.....	22
6.1 実験室.....	22
6.2 水分計.....	22
6.3 滴定セル.....	22
6.4 ビュレット.....	22
6.5 脱水溶剤の交換.....	23
6.6 終点の安定性と終点待時間.....	23
7. 試料調製.....	24
7.1 試料採取と試料処理.....	24
7.2 試料の投入量.....	24
7.3 試料の投入.....	24
7.4 投入する前の試料の溶解.....	26
7.5 試料の水分抽出.....	26

8. 試料マトリックスへの対処法.....	27
8.1 アルコールの添加.....	27
8.2 クロロホルムの添加.....	28
8.3 ホルムアミドの添加.....	29
8.4 メタノールを含まない溶剤.....	30
8.5 塩基の中和.....	31
8.6 酸の中和.....	32
8.7 低温滴定.....	32
8.8 加温滴定.....	33
8.9 沸騰メタノール中での滴定.....	34
8.10 気体中の水分滴定.....	34
8.11 水分気化装置の使用.....	36
8.12 滴定曲線.....	38
9. 有機化合物の水分滴定.....	40
9.1 炭化水素類.....	40
9.2 ハロゲン化炭化水素類.....	41
9.3 アルコール類.....	42
9.4 フェノール類.....	42
9.5 エーテル類.....	44
9.6 アルデヒド類とケトン類.....	44
9.7 カルボン酸類、そのエステル類と塩類.....	48
9.8 窒素化合物類.....	49
9.9 イオウ化合物類.....	52
9.10 シロキサン類、シラノール類.....	52
10. 無機化合物の水分滴定.....	54
10.1 塩類.....	54
10.2 酸類、酸化物類、炭酸塩類.....	55
11. 食品と天然物の水分滴定.....	57
11.1 炭水化物類.....	57
11.2 脂質類と脂肪製品.....	57
11.3 乳製品とタンパク質製品.....	57
11.4 農産物.....	58
11.5 チョコレート、砂糖菓子、アメ菓子.....	58
11.6 パン製品、パスタ.....	58
12. 医薬品と化粧品の水分滴定.....	59
13. 工業製品の水分滴定.....	61
13.1 鉱油類、原油製品.....	61
13.2 塗料、ラッカー、接着剤.....	61
13.3 プラスチック類.....	62
13.4 液化ガス.....	63
14. 付録.....	64
14.1 文献.....	64
14.2 アプリケーションレポートの索引(英語).....	64
14.4 カールフィッシャー試薬一覧.....	73

# 1. 序論 Riedel-de Haën による新しい方法

水分は、多くの化学プロセス、製品の性能、感覚刺激性、安定性において重要な役割を果たします。1935年、化学者のカールフィッシャーが論文“液体・固体中の水分測定の新方法” (“New Method for the Determination of water content in liquids and solids”, K. Fischer; Angew. Chemie 1935, 48, 394) にて、特徴的で信頼性のある、実用的な水分滴定法を発表しました。カールフィッシャー (KF) 滴定は、水分測定を行うラボで広く用いられており、分析化学で最も頻繁に用いられる方法の一つになっています。

1979年の初めに、Riedel-de Haënの化学者、Eugen ScholzとHelga Hoffmannは、より安全で正確な、そして幅広い物質に適用するKF滴定の改良研究に取り組みました。彼らによる改良が本マニュアルに記載しているHYDRANAL® 試薬のスタートとなりました。

三つのポイントがHYDRANAL 試薬の特徴となっています。

- 人体に有害なピリジンを、より安全で有効な塩基に置き換えました。
- KF試薬の成分数を必要最小限にし、終点をより明瞭・安定にし、より早く、高感度を実現しました。
- ピリジンを使用しないため、塩素系炭化水素類の除去やメタノールの置き換えが可能になりました。

Dr.Scholzとそのチームの研究結果は、重要かつ基本的なものであり、製品および使用方法について多くの特許を取得しています。ヨーロッパ、アメリカ、日本など50カ国以上で特許を取得、あるいは申請中です。

現在も、イノベティブなHYDRANAL 試薬と分析法の研究開発を行っています。

## 1.1 新しい塩基

これまで、KF法で用いられる試薬の多くには有害なピリジンが含まれていました。1979年の初め、Riedel-de Haënは、Dr.Scholzをリーダーとし、ピリジンの置き換えを目標とした系統的な研究を開始しました。その結果、ピリジンと同様の働きをする、より優れた他の塩基に置き換えられることを発見しました。

この研究結果は“Zeitschrift für Analytische Chemie”に“ピリジン不含のカールフィッシャー試薬” “Karl Fischer Reagents without Pyridine” [2-9]として発表されました。最初の論文では塩基としてジエタノールアミンを用いる方法を発表[2-5]、次の論文[8]ではイミダゾールが最適な塩基であることを報告しました。

安全で、迅速かつ正確にKF滴定を行えるイミダゾールを含んだHYDRANAL 試薬は、理想的なKF試薬です。

## 1.2 新しい試薬

研究活動の結果として、従来のKF試薬より、性能が上回る水分滴定用の新しい試薬を開発しました。塩基としてジエタノールアミンを含んだ最初の二液型試薬 (HYDRANAL®-ソルベントとHYDRANAL-タイトラント) を、1980年に発売しました。この試薬は、迅速で安定な滴定を可能にしました。1986年、試薬の塩基はイミダゾールに変更され、KF試薬の性能が改善されたことにより、溶剤中の水分許容量が7 mg H<sub>2</sub>O/mLに増加しました (セクション2.2 参照)。塩基としてイミダゾールを含む一液型試薬 (HYDRANAL-コンポジット) は、1980年に発売しました (セクション2.1 参照)。

数年後、電量滴定用試薬 (HYDRANAL-クーロマットAとクーロマットC) の開発が行われ、電量滴定による測定が可能となりました (セクション2.3 参照)。1991年、有機塩素系炭化水素を含まない電量滴定用試薬を発売しました。次にアルデヒド類とケトン類中の水分滴定用に、メタノールを含まない試薬 (HYDRANAL-K 試薬) を発売しました。この製品ラインは、容量滴定用のHYDRANAL-コンポジット5KとHYDRANAL-ミディウムK、電量滴定用のHYDRANAL-クーロマットAKとHYDRANAL-クーロマットCG-Kからなっています (セクション2.4 参照)。

KF試薬はHYDRANAL-標準品 (セクション2.5 参照)、逆滴定用の試薬、バッファー (セクション2.6と2.7 参照) が加わり、KF滴定に必要な全ての製品が揃いました。また近年、エタノールを成分のベースとした無毒性試薬であるHYDRANAL-Eタイプが開発されました。これからも、毒性を極力低減した試薬の研究開発を進めてまいります。

## 1.3 化学的研究

弊社ではKF試薬を開発するにあたり、KF反応を再検証しました。それまで、一般に良く知られていた反応式は、KF反応過程を十分に説明しておらず、さらなる研究が必要であるという結論に至りました。

Dr. Eugen Scholzの研究チームの研究論文はSpringer Verlag社により英語とドイツ語で出版されました [1]。



(RN = 塩基)

二酸化イオウは、メチルアルコールと反応しエステル (亜硫酸メチル) を生成し、このエステルは塩基で中和されます。亜硫酸アルキルアニオンは、反応成分としてKF試薬に存在しています。水分滴定は、ヨウ素により亜硫酸アルキルアニオンが酸化され硫酸アルキルになる際に水が消費されることで成立します。

KF 反応を化学量論通りに進めるには、2つの重要な条件を満たすことが必要になります。一つめは二酸化イオウを完全にエステル化するのに適したアルコールの存在です [1] (セクション4.1参照)。

二つめは、反応により生成する酸を完全に中和するのに適した塩基の存在です。

ピリジンの塩基性は、酸を完全に中和するには低すぎます。従って、従来のピリジン系KF 試薬を用いた場合は滴定の終点が緩慢となっていました。塩基性が非常に高い場合、溶剤が強いアルカリ性になり、終点に到達しません。pH5 ~ 7 の範囲が滴定する上で最適な条件となります。このpH範囲はイミダゾールを塩基として用いることにより可能となります (セクション4.2 参照)。

## 1.4 特許

弊社の研究結果を基に多くのHYDRANAL® 試薬とその使用方法が特許として出願されました。50以上の特許を出願し、多くのものが承認されました。特に重要なものは次の通りです。

DP3008421、EP0035066、EP0127740、EP0075246、EP0135098、GB2,234,066、JP61-54182、USP4,740,471、USP4,378,972、USP4,748,126、USP4,429,048、USP4,619,900、USP5,139,955

さらに日本、スペイン、ブラジル、南アフリカなどを含む他の国々でも特許が認められました。その他の地域でも特許出願しています。

弊社は、販売や個人使用目的での特許製法を用いた試薬の製造を許可していません。これは試薬の応用にも適用されます。弊社試薬を購入された場合にのみ試薬の使用が認められます。

## 1.5 分析サポート

KF 法を用いた水分滴定は、水分計を用いて行います。数多くの水分計が、KF 滴定用に特別に作られ、販売されています。もちろん、HYDRANAL 試薬はこれらの水分計に対応しています。また、弊社HYDRANAL ラボには世界中で販売されている主な水分計を設置しています。

弊社は、お客様の技術的サポートも行っています。多くの場合、お客様のアプリケーションの解決策を提案しています。一般に関心があると思われる方法を、本マニュアルやアプリケーションレポートの題材として紹介しています。

## 2. HYDRANAL® 試薬

弊社のKF法による水分滴定用試薬は、HYDRANALの登録商標で販売しています。HYDRANAL試薬は、KF技術の安全性、精度、操作性の向上を求めた研究の結果です。

HYDRANAL試薬は、日常的に行われる分析のほとんどに対応し、目的に応じてアプリケーションや水分計に最適なものを選択することが可能です。

HYDRANAL試薬は、容量滴定用一液型試薬と二液型試薬、電量滴定用試薬、ケトン類など測定が難しい物質用の特殊な試薬から成り立っています。さらに製品には、力価標定用の標準物質とバッファーもあります。

HYDRANAL試薬は、塩基としてピリジンではなく、イミダゾールもしくはジエタノールアミン(一部製品)を用いています。イミダゾールとジエタノールアミンは、両方とも安全で効率性が高く、分析の信頼性を向上させます。

HYDRANAL試薬の構成、対象アプリケーション、使用におけるガイドラインは、次のセクションに要約しています。

### 2.1 HYDRANAL-コンポジット (容量滴定用一液型試薬)

一液型試薬は反応に必要とされるすべての反応成分(ヨウ素、二酸化イオウ、イミダゾール)を含んでいます。

#### 2.1.1 アプリケーション

HYDRANAL-コンポジットは、容量滴定用の一般的な試薬で、市販の水分計で用いることが可能です。使用法が比較的容易なため、幅広く用いられています。反応に必要な全ての成分が一液中に含まれています。脱水溶剤は、測定対象試料の溶解性に合わせて選択します。

#### 2.1.2 一般的な使用法

HYDRANAL-コンポジットを用いる際の滴定手順は、以下を参照して下さい。

滴定手順の詳細は、セクション5.1で解説します。試料マトリックスにより安定した結果が得られない場合の手順はセクション8で、化合物別の手順はセクション9～13、水分滴定上の注意点はセクション6で解説します。

#### 2.1.3 製品ライン

HYDRANAL-コンポジットは4種類あり、様々なアプリケーションに使用可能となっています。

HYDRANAL-コンポジット5の力価は、5 mg H<sub>2</sub>O/mLで、多くのアプリケーションに使用可能な試薬です。また、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(DEGEE)中にイミダゾール、二酸化イオウ、ヨウ素を含有しています。

HYDRANAL-コンポジット5は、大変安定しており、有効期限は3年です。力価の低下は、1年間で約0.3 mg H<sub>2</sub>O/mLです。

HYDRANAL-コンポジット2の力価は、2 mg H<sub>2</sub>O/mLで、低水分試料の滴定に用います。また、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(DEGEE)中にイミダゾール、二酸化イオウ、ヨウ素を含有しています。

HYDRANAL-コンポジット2は、大変安定しており、有効期限は3年です。力価の低下は、1年間で約0.1 mg H<sub>2</sub>O/mLです。

HYDRANAL-コンポジット1の力価は、0.7～1.0 mg H<sub>2</sub>O/mLで、微量水分試料の滴定に用います。この製品と他の滴定剤との違いは、反応性が高いことであり、微量水分を迅速に滴定することが可能です。この試薬の有効期限は3年です。

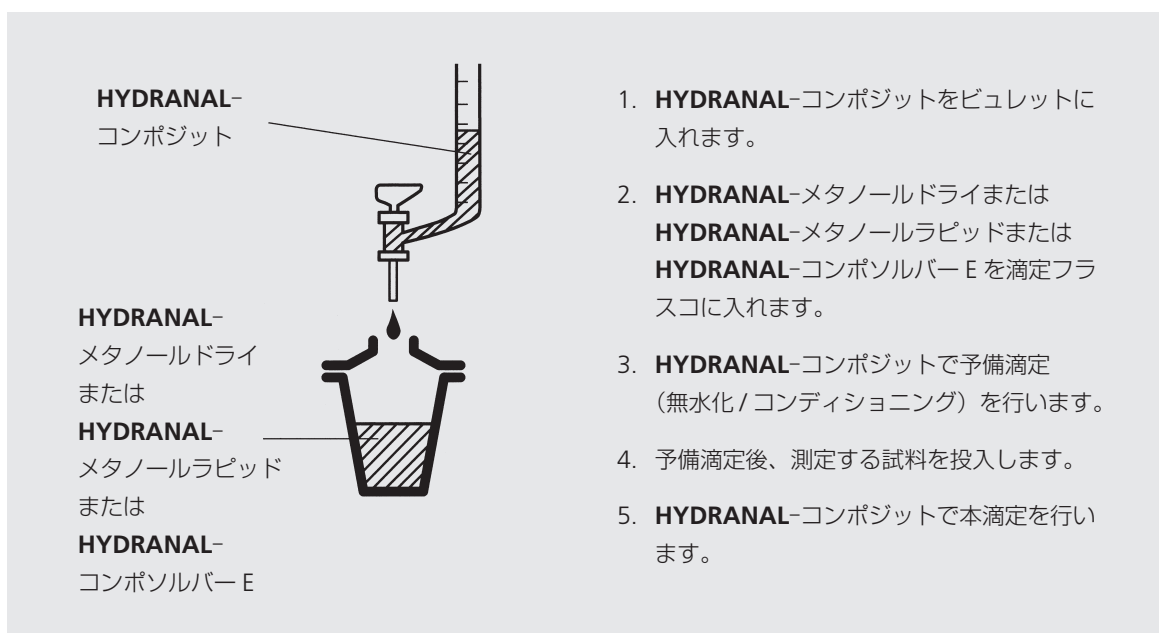


Diagram 2.1.2 滴定手順の概要

1. HYDRANAL-コンポジットをビュレットに入れます。
2. HYDRANAL-メタノールドライまたはHYDRANAL-メタノールラピッドまたはHYDRANAL-コンボソルバー Eを滴定フラスコに入れます。
3. HYDRANAL-コンポジットで予備滴定(無水化/コンディショニング)を行います。
4. 予備滴定後、測定する試料を投入します。
5. HYDRANAL-コンポジットで本滴定を行います。



HYDRANAL-コンポジット5K は、アルデヒド類とケトン類の水分滴定用試薬です(K という名称が付されています)。この製品のアプリケーションは、セクション2.4 と9.6 で解説します。HYDRANAL-コンポジット5K は、HYDRANAL-コンポジット5と同じ成分で、あらゆるアプリケーションに用いることが可能です。ただし、この試薬での滴定はやや緩慢になります。

HYDRANAL-メタノールラピッドは、KF 反応促進剤を含有しており、滴定時間を大幅に短縮する脱水溶剤です。

HYDRANAL-メタノールドライは残存水分が最大0.01%の脱水溶剤です。一般的なアプリケーション用で、HYDRANAL-ソルベント(セクション2.2.3 参照)あるいはHYDRANAL-バッファーアシッド(セクション2.7 参照)のような反応促進剤を添加することにより滴定速度を改善することが可能です。本製品とHYDRANAL-ソルベントを3:1の割合で混合したものを溶剤として用いることで迅速な滴定が可能となります。

HYDRANAL-コンボソルバーE は、反応促進剤を含有したエタノールベースの脱水溶剤です。本製品はメタノールの代わりに用いることが可能です。

## 2.2 HYDRANAL®-ソルベントとHYDRANAL-タイトラント(容量滴定用二液型試薬)

二液型試薬はKF 滴定に必要な全ての反応成分を含有していますが、二種類の溶剤に分かれています。HYDRANAL-ソルベントは、メタノールに二酸化イオウとイミダゾールを溶解した溶剤です。

HYDRANAL-タイトラントは、予め力価(水分当量)が決まったヨウ素溶剤です。

HYDRANAL-ソルベントE とHYDRANAL-タイトラントE は溶剤としてメタノールの代わりにエタノールを含有しています。二液型試薬を用いる場合は、HYDRANAL-ソルベントとHYDRANAL-タイトラントの両方が必要です。

### 2.2.1 アプリケーション

HYDRANAL-ソルベントとHYDRANAL-タイトラントの組合せは、KF 水分滴定に汎用的に用いられている試薬で、市販の水分計で用いることが可能です。通常、二液型試薬は迅速な滴定や高い精度を求める場合に用いられています。反応速度が早いと精度が向上し、一液型試薬よりも大気中の水分の影響を受けにくい特徴があります。HYDRANAL-タイトラントの有効期限が3年、HYDRANAL-ソルベントの有効期限は5年です。HYDRANAL-タイトラントの力価は、試薬瓶を完全に密封しておけば長期間変化はありません。

### 2.2.2 使用法

以下の手順で、二液型滴定を行うことをお勧めします。HYDRANAL-ソルベントは脱水溶剤として用い、HYDRANAL-タイトラントは滴定液として用います(Diagram 2.2.2 参照)。

この滴定手順は、セクション5.2 で解説します。様々な試料マトリックスに対応する手順の変更は、セクション8 で解説します。様々な化合物特有の手順は、セクション9 ~ 13 で解説します。

(Note: HYDRANAL-ソルベントとタイトラントは、使用前に混合して一液型試薬として用いることも可能ですが、混合溶剤の安定性は著しく低下するためお勧めできません。)

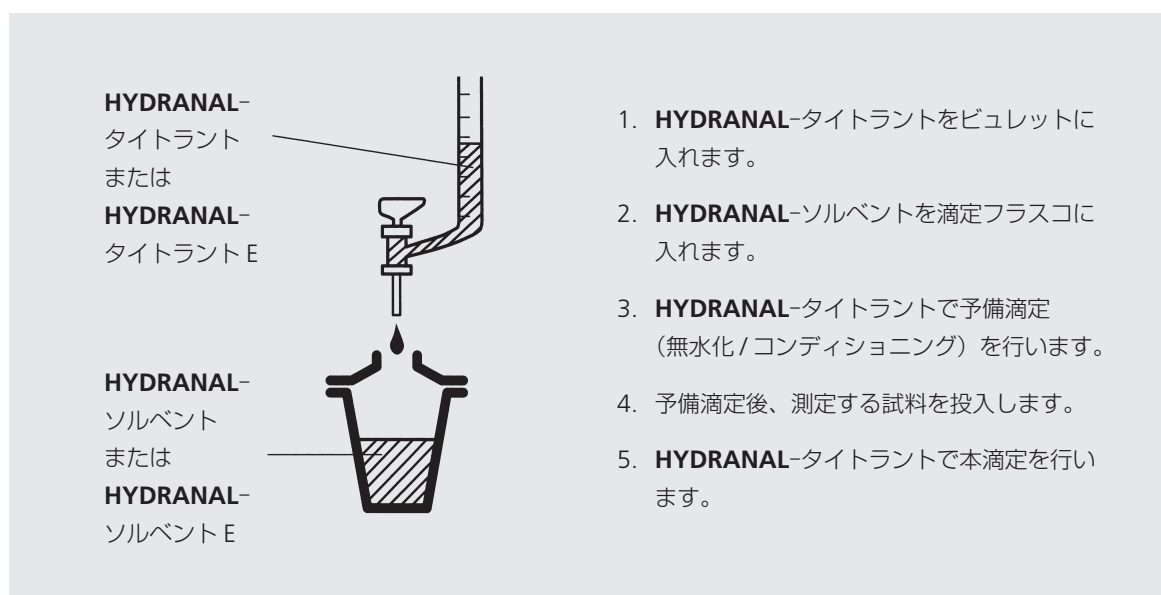


Diagram 2.2.2 滴定手順の概要

1. HYDRANAL-タイトラントをビュレットに入れます。
2. HYDRANAL-ソルベントを滴定フラスコに入れます。
3. HYDRANAL-タイトラントで予備滴定(無水化/コンディショニング)を行います。
4. 予備滴定後、測定する試料を投入します。
5. HYDRANAL-タイトラントで本滴定を行います。

### 2.2.3 製品ライン

HYDRANAL®-ソルベントとタイトラントには数種類のグレードがあり、様々なアプリケーションに用いることが可能です。

HYDRANAL-ソルベントは二液型滴定に適した脱水溶剤で、メタノールにイミダゾールと二酸化イオウを溶解した溶剤で、水分許容量は約7 mg H<sub>2</sub>O/mLです。残存水分は最大で0.02%です。有効期限は5年で、未開封であれば長期間保管しても水分の増加はありません。

HYDRANAL-ソルベントEは、メタノールをエタノールに置き換えたことを除けば、HYDRANAL-ソルベントと同じです。この製品は、安全性(エタノールはメタノールより低毒性)と溶解性向上の観点から用いられています。

HYDRANAL-ソルベントCMはメタノールとクロロホルムの混合溶剤にイミダゾールと二酸化イオウを溶解した溶剤で、油や脂肪中の水分滴定用に開発されました。水分許容量は、約3 mg H<sub>2</sub>O/mLです。

HYDRANAL-ソルベントオイルは、メタノールと長鎖脂肪族アルコールの混合溶剤に、イミダゾールと二酸化イオウを溶解した溶剤で、クロロホルムは含有していません。HYDRANAL-ソルベントオイルは、油や脂肪中の水分滴定用に設計されていて、水分許容量が約3 mg H<sub>2</sub>O/mLです。

HYDRANAL-ソルベントCMとHYDRANAL-ソルベントオイルは溶解特性が異なり、目的の試料の溶解性によりどちらかを選択します。

HYDRANAL-タイトラント5は、一般的なアプリケーション用の滴定液です。力価が5.00±0.02 mgH<sub>2</sub>O/mLに調製されたヨウ素含有メタノール溶剤です。未開封であれば力価の変化はありませんが、メタノールは吸湿性があるため、開封後は力価が僅かに下がることがあります。

HYDRANAL-タイトラント5Eは、メタノールをエタノールに置き換えたことを除けばHYDRANAL-タイトラント5と同じです。

HYDRANAL-タイトラント2は、低水分用の滴定液です。力価は2.00 ± 0.02 mg H<sub>2</sub>O/mLに調製されています。メタノールに吸湿性があるため、開封後は力価が僅かに下がることがあります。

HYDRANAL-タイトラント2Eは、メタノールをエタノールに置き換えたことを除けばHYDRANAL-タイトラント2と同じです。

## 2.3 HYDRANAL-クーロマット(電量滴定用試薬)

一般的に電量滴定は、陽極液と陰極液の2種類の試薬が必要です。陽極液は、ヨウ素の代わりにヨウ化物を含有したKF試薬です。KF反応は、陽極液中で起こります[1]。陰極液は、陰極でKF反応の副生成物が、陽極での反応を阻害せず、進行できる役割を持っています[1]。電量滴定用HYDRANAL試薬は、HYDRANAL-クーロマットの名称で販売しています。

### 2.3.1 アプリケーション

HYDRANAL®-クーロマットAとHYDRANAL-クーロマットCGは電量滴定法に用いる一般用試薬です。HYDRANAL-クーロマット-AG、AD、AG-Hは有機塩素系溶剤を含まない陽極液です。HYDRANAL-クーロマットCGはこれらに対応する陰極液です。HYDRANAL-クーロマットEはメタノールをエタノールに置き換えた、新しく開発された試薬です。また、有機塩素系化合物を含有していません。

### 2.3.2 一般的な使用法

電量滴定の一般的な手順は、次のように行います。(Diagram 2.3.2)

この手順は、セクション5.3で解説します。試料マトリックスによる手順変更はセクション8で解説します。化合物特有の滴定手順はセクション9～13で解説します。

### 2.3.3 製品ライン

HYDRANAL-クーロマットAは電量滴定用の陽極液です。メタノールとクロロホルムの混合溶剤に二酸化イオウ、イミダゾール、ヨウ化物を含有しています。100 mL当たり、約1,000 mg H<sub>2</sub>Oを測定することが可能です。

HYDRANAL-クーロマットADは、クロロホルムを含有しない陽極液で、無隔膜型電量滴定用の陽極液です。

HYDRANAL-クーロマットAGは、クロロホルムを含有しない陽極液です。メタノール、2種類の塩基、二酸化イオウ、イミダゾール、ヨウ化物を含有しています。水分許容量は100 mL当たり、約1,000 mg H<sub>2</sub>Oで無隔膜型セルにも使用可能です。

HYDRANAL®-クーロマットEは、HYDRANAL-クーロマットAGとほぼ同じ成分組成ですが、メタノールの割合を可能な限り低減し、エタノールに置き換えています。隔膜型セルと無隔膜型セルの両方に使用可能です。また、隔膜型セルでは、陰極液としても使用可能です。

HYDRANAL-クーロマットAG-Hは、炭化水素類の測定用に開発された陽極液です。長鎖アルコールを加え、クーロマットAGと同様の成分を含有しています。無隔膜型セルにも使用可能です。

HYDRANAL-クーロマットAG-Ovenは、ドリフト値が小さく、非常に安定している陽極液で、気体中の水分や水分気化装置を用いる滴定に最適です。

HYDRANAL-クーロマットオイルは、原油、油脂、脂肪中の水分滴定用の陽極液です。溶解剤としてクロロホルムとキシレンを含有しています。隔膜型セルにのみ使用可能です。

HYDRANAL-クーロマットCGは、有機塩素系溶剤を含まない陰極液です。5 mL当たり200 mg～300 mgの水分を滴定することが可能です。

HYDRANAL-クーロマットAK とHYDRANAL-クーロマットCG-K は、メタノールを含まない電量滴定用試薬です。ケトン類やメタノールと副反応を起こす化合物中の水分滴定に使用可能です。詳細はセクション2.4 および8.4 で解説します。

## 2.4 アルデヒド類とケトン類中の水分滴定用試薬

アルデヒド類とケトン類は、KF 滴定において問題を起こす化合物です。KF 試薬と副反応を起こし、アセタールやケタールを生成するためです[1]。この副反応で生成する水が滴定されることにより、測定結果が誤って高くなったり、終点が消失することがあります。アルデヒド類の場合、亜硫酸水素塩付加で知られる第2の副反応が起きることがあります。この副反応は水を消費するため、測定結果は低い値となります[1]。

弊社はこれらの副反応を抑えるHYDRANAL 試薬を開発し、特許を取得しました。これらの製品は他社にはない特殊なアミン類とアルコール類を含む組成になっています。

アルデヒド類とケトン類用の容量滴定用試薬は、滴定液と脱水溶剤で構成されています。HYDRANAL-コンポジット5K とHYDRANAL-ワーキングミディアムK (日本では未販売)、HYDRANAL-ミディアムK またはHYDRANAL-ケトソルバーの組合せで使用します。

HYDRANAL-コンポジット5K は、アルデヒド類とケトン類用の滴定液で、ジエチレングリコールモノエチルエーテル中にイミダゾール、二酸化イオウ、ヨウ素を含有しています。

HYDRANAL-ワーキングミディアムK は、HYDRANAL-コンポジット5K と併用する脱水溶剤で、2-クロロエタノールとクロロホルムの混合溶剤です。詳細はセクション2.1.2と5.1で解説します。(※

HYDRANAL-ワーキングミディアムK は毒性が高いため、製造国であるドイツの輸出規制により日本国内では販売していません。)

HYDRANAL®-ミディアムK は、新しく開発された毒性の低い脱水溶剤で、HYDRANAL-ワーキングミディアムK の代替品です。

HYDRANAL-ケトソルバーは、非有機塩素系脱水溶剤で、滴定速度がわずかに遅くなります。

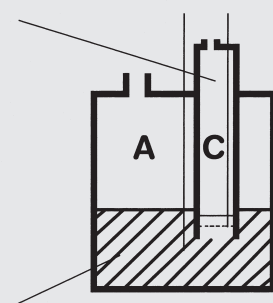
上述のKF 試薬は、アルデヒド類とケトン類以外の化合物の水分滴定にも使用可能です。HYDRANAL-ミディアムK、HYDRANAL-ワーキングミディアムK とHYDRANAL-ケトソルバーは、メタノールと干渉を起こす化合物中の水分を滴定する際に、それを回避するための脱水溶剤として用います。詳細はセクション8.4 で解説します。

HYDRANAL-コンポジット5K は、アルデヒド類とケトン類以外の化合物の水分滴定にも用いることは可能ですが、HYDRANAL-コンポジット5 よりも滴定速度が遅くなります(セクション2.1.3 参照)。多くの場合、標準的な容量滴定用試薬は、HYDRANAL-コンポジット5 とHYDRANAL-ミディアムK の組み合わせです。アルデヒド類とケトン類の水分滴定には、HYDRANAL-コンポジット5K の使用を強くお勧めします(セクション9.6.1 参照)。

HYDRANAL-クーロマットAK は、ケトン類用の電量滴定用の陽極液です。安定な混合溶剤中にイミダゾール、二酸化イオウ、そしてヨウ化物を含有しています。水分許容量は100 mL 当たり約100 mg です。

HYDRANAL-クーロマットCG-K は、HYDRANAL-クーロマットAK と使用する陰極液で、水分許容量は5 mL 当たり100 mg です。

HYDRANAL-  
クーロマット CG  
または  
HYDRANAL-  
クーロマット E



HYDRANAL-クーロマット A または  
HYDRANAL-クーロマット AG または  
HYDRANAL-クーロマット AD または  
HYDRANAL-クーロマット AG-H または  
HYDRANAL-クーロマット E

1. 陽極セルに HYDRANAL-クーロマット A/AG/AD/AG-H/E を入れます。
2. 陰極セルに HYDRANAL-CG/E を入れます。
3. 予備滴定 (無水化 / コンディショニング) を行います。
4. 予備滴定終了後、測定ボタンを押します (本滴定)。
5. 測定する試料を投入します。
6. 測定結果を記録する。
7. 上記 4~6 を繰り返します。

Diagram 2.3.2 滴定手順の概要

HYDRANAL-クーロマトAKとHYDRANAL-クーロマトCG-Kは、電量滴定の一般的な手順で用います(セクション2.3.2とセクション5.3参照)。

## 2.5 HYDRANAL-標準物質

KF 試薬のボトルを開封して、新たに滴定を行う場合、事前に試薬の力価をチェックすることをお勧めします。力価は、水分値が既知の物質を用いて測定します[1]。各物質の特徴は、以下に説明します。弊社は力価の正確な標定にHYDRANAL-標準酒石酸ナトリウム二水和物あるいはHYDRANAL-水・標準品10.0(力価10)の使用をお勧めします。

**HYDRANAL-標準酒石酸ナトリウム二水和物(水分値:15.66 ± 0.05%)**・NIST SRM 2890 対応この標準試薬はKF アプリケーション用の一次標準です。製品にはNIST SRM 2890 にトレーサブルであることを記載した試験成績書が同封されています。

酒石酸ナトリウムは通常状態で二水和物を形成し、安定で水分を遊離、吸湿したりすることはありません。この二水和物は水分量が15.66%で、乾燥減量法(150°C)でも、同じ値となります。この製品は、細かいパウダー状でメタノール中にすばやく溶解します。

**HYDRANAL®-標準酒石酸ナトリウム二水和物(水分値:15.66 ± 0.05%)**・NIST SRM 2890 非対応

この標準試薬は、同じく力価標定用ですが、NIST SRM 2890 にトレーサブルではありません。

**HYDRANAL-スタンダード5.00(水分値:5.00 ± 0.02 mg H<sub>2</sub>O/mL; 20°C = 5.91 ± 0.02 mg H<sub>2</sub>O/g)**

この標準試薬は、容量滴定の力価標定用です。通常状態で水分を吸収、放出することはありません。この試薬を用いた力価標定は、セクション5.6で解説します。

**HYDRANAL-水・標準品10.0(水分値:10 mg/g = 1%)**

この標準試薬は、容量滴定の力価標定用です。8 mL ずつガラス製アンプルに充填されていて、1パッケージに10本包装されています。また、ロット毎の水分値を記載した試験成績書が同封されています。水添加回収試験にもご利用いただけます。NIST SRM 2890 にトレーサブルです。

**HYDRANAL-水・標準品1.00(水分値:1.0 mg/g = 0.1%)**

この標準試薬は、電量滴定の確認用です。4 mL ずつガラス製アンプルに充填されていて、1パッケージに10本包装されています。また、ロット毎の水分値を記載した試験成績書が添付されています。

す。NIST SRM2890 にトレーサブルです。

**HYDRANAL-水・標準品0.10(水分値:0.1 mg/g = 0.01%)**

この標準試薬は、低水分試料の電量滴定用です。4 mL ずつガラス製アンプルに充填されていて、1パッケージに10本包装されています。また、ロット毎の水分値を記載した試験成績書が同封されています。NIST SRM 2890 にトレーサブルです。

**HYDRANAL-水・標準品オイル(水分値:~ 10 ppm)**

この標準試薬は、極微量水分試料の電量滴定用です。8 mL ずつガラス製アンプルに充填されていて、1パッケージに10本包装されています。また、ロット毎の水分値を記載した試験成績書が同封されています。NIST SRM 2890 にトレーサブルです。

**HYDRANAL-水・標準品 KF-Oven(水分値:~ 5.5%)**

この標準試薬は、水分気化装置のチェック用です。140°C ~ 160°C と220°C ~ 230°C の2種類があり、測定する試料の気化温度により、どちらかを選択します。NIST SRM 2890 にトレーサブルです。

## 2.6 逆滴定用のHYDRANAL 試薬

逆滴定用に、以下の標準物質を揃えております。

**HYDRANAL-標準水・メタノール(力価5.00 ± 0.02 mg H<sub>2</sub>O/mL)**

この標準試薬は水分値が5.00 ± 0.02 mg H<sub>2</sub>O/mL のメタノール溶剤です。逆滴定以外に滴定液の力価標定にも使用可能です。吸湿性があるため、開封後の取扱いには注意が必要です。注入時には水分計の自動ビュレットを使用することをお勧めします。

## 2.7 HYDRANAL®-バッファー

KF 反応はpH に依存し、pH6 ~ 7 が最も理想的な範囲です。酸性度が高い試料は、反応が遅くなるため、滴定を行う前に中和が必要です。中和にはHYDRANAL-イミダゾールまたはHYDRANAL-バッファーアシッドを用います。詳細はセクション8.6で解説します。

HYDRANAL-バッファーアシッドは、pH を理想的な範囲である6 ~ 7 に調整するのに適しており、バッファー能は約5 mmol 酸/mL です。有効期限は5年です。

HYDRANAL-バッファーベースは、塩基化合物のpH 調整に用いるバッファーです。サリチル酸を含有し、バッファー能は1 mmol 塩基/mL です。

# 3. HYDRANAL® の利点

HYDRANAL 試薬は、多くのアプリケーションで使用されているピリジン含有のKF 試薬の代替品として開発されました。より効果的な塩基の使用と安全性の向上を可能にしたHYDRANAL 試薬は、ピリジン系試薬の代替品として喜ばれています。

古典的なピリジン系試薬は、滴定に時間がかかり、終点がわかりにくい、実際の終点の決定が困難であるという問題がありました。試薬消費量すなわち、測定値が条件によって変わりやすく、信頼性が欠けるものでした。滴定に時間がかかるということは、大気中の水分が滴定系に混入し易くなるということです。測定値の誤差は、試料中の水分が少ないほど大きくなります。古典的なピリジン系試薬を用いた微量水分の測定は、ピリジンの塩基性が不十分であるため、ほぼ不可能です [1]。

## 3.1 滴定速度

HYDRANAL 試薬は、滴定が早く進む特徴があります。Diagram 3.1 では、3つの方法で40 mgの水を滴定した場合の滴定曲線を示しています。ピリジン系一液型試薬を用いた場合、滴定時間は約10分です(曲線C)。HYDRANAL-コンポジット5を用いた場合、滴定時間は約4分です(曲線B)。二液型試薬であるHYDRANAL-タイトラント/ソルベントを用いた場合は2分以下でした(曲線A)。HYDRANAL 試薬の高い反応性は、KF 反応に最適な反応成分の選択と測定系全体のpHの調整により得ることが可能です。

## 3.2 終点の安定性

Diagram 3.1の滴定曲線から、滴定時間が短くなるにつれ、終点が安定することがわかります。HYDRANAL 試薬の利点はDiagram 3.2の滴定曲線が示すように、微量水分を滴定する場合に顕著に現れます。二液型試薬を用いた場合、終点が明確に得られています(曲線A)。一方、ピリジン系試薬の場合、測定時間が長

かったため、水分計が滴定を停止しています(曲線C)。真の終点が得られると言うことはとても重要なことで、測定結果に大きな影響を与えます。

## 3.3 精度

HYDRANAL® 試薬の信頼性は、一般のKF 試薬を用いた水分滴定の結果を比較することにより確認しました。試薬毎に滴定液の力価を100 mgの水で標定した後、異なる水分量の試料をそれぞれ20回滴定し、その標準偏差(ばらつき)を計算しました。結果は下記の通りです。二液型試薬のHYDRANAL-ソルベント/タイトラントの滴下量は、水分量に正比例しており、KF 反応が化学量論であることを示しています。ピリジン系試薬は、10~20 mgの水分でばらつきが1~2%となりました。一液型試薬のHYDRANAL-コンポジットを用いた場合、ピリジン系試薬より精度が高く、誤差は0.5%でした。二液型試薬のHYDRANAL-タイトラント/ソルベントを用いた場合、最も正確な値が得られます。

水分量	従来のピリジンを含むKF 試薬	一液型HYDRANAL-コンポジット	二液型HYDRANAL-タイトラント/ソルベント
100 mg	± 0.44%	± 0.30%	± 0.20%
50 mg	+0.56 ± 0.62%	+0.06 ± 0.24%	+0.01 ± 0.30%
20 mg	+0.68 ± 0.93%	+0.33 ± 0.60%	+0.02 ± 0.25%
10 mg	+2.59 ± 1.85%	+0.84 ± 0.6%	-0.1 ± 0.5%
5 mg	+2.40 ± 2.5%	+0.72 ± 1.2%	+0.2 ± 1.0%

Table 各水分量におけるばらつき [1] (n = 20)。

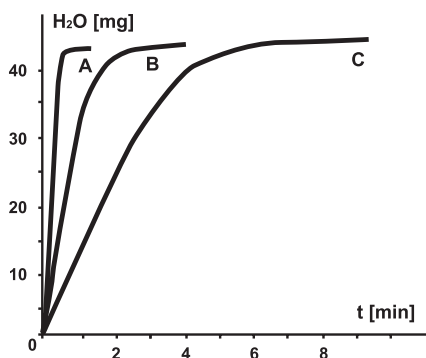


Diagram 3.1 HYDRANAL-タイトラント/ソルベント(A)、HYDRANAL-コンポジット5(B)、ピリジン系一液型試薬(C)の滴定曲線

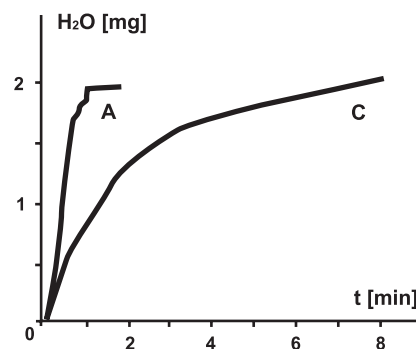


Diagram 3.2 微量水分を滴定した場合の滴定曲線:HYDRANAL-タイトラント/ソルベント(A)、ピリジン系一液型試薬(C)

## 4. KF 滴定の化学的条件

KF 反応を化学量論通り進めるには、化学的条件を満たし、起こりうる副反応を避けることが必要です。試料を溶解し滴定を行うため、溶剤とその分析系のpHは考慮すべき重要な点です。

### 4.1 溶剤(溶解剤)

KF 滴定の溶剤は、反応に必要な成分を含んだ溶剤(または溶剤の混合物)で、試料を溶解するために用います。適切な溶剤を使うことで反応は化学量論通りに進みます。KF 反応の溶剤は、試料や滴定反応の生成物を溶解し、明瞭な終点を導く必要があります[1]。これらの条件を満たす溶剤は数種類あります。

メタノールは、KF 反応の溶剤として最も多く使用されており、化学量論的かつ迅速な反応を可能にします。試料の多くはメタノールに容易に溶解するため、高感度で明瞭に終点を得ることが可能です。メタノールに他の溶剤を添加することがありますが、メタノールの含有量は少なくとも25%(容量比)以上は必要です。

1-プロパノール、エタノール、長鎖アルコール類は、油類に対して溶解性が高く、試料の溶解性を上げるためにメタノールに添加することが可能です(セクション8.1 参照)。また、これらのアルコールは、溶剤として単独で用いることもあります(セクション8.4 参照)。

2-メトキシエタノール(エチレングリコールモノメチルエーテル)と1-メトキシ-2-プロパノールは、メタノール存在下で副反応(エステル化、ケタール生成など)が起きる場合に使用します。これらの溶剤を使用した滴定は、メタノールを溶剤とした場合よりも緩慢に進みます(セクション8.4参照)。

弊社はメタノールの代替または添加溶剤として2-クロロエタノールを検討しました。2-クロロエタノールは副反応を抑え、迅速なKF 反応を可能にします(セクション8.4 参照)。

クロロホルムは油類の溶解に優れた溶剤で、メタノールと混合して使用することが可能です。メタノール含有量は少なくとも25%(容量比)以上、好ましくは50%(容量比)でなければなりません(セクション8.2 参照)。クロロホルムを100%で使用すると化学量論的に反応が進まないため、単独での使用はできません。

ホルムアミドは極性物質の溶解性を改善し、タンパク質中の水分滴定の際、メタノールと混合して用いることが可能です(セクション8.3 参照)。メタノール含有量は、50%未満(容量比)にならないよう注意が必要です[1]。ホルムアミドは大抵の場合、30%(容量比)程度の添加で充分です。

その他の溶剤は、場合に応じて使用可能です。非プロトン性溶剤を用いる時には注意が必要であり、KF 反応の化学量論はブンゼン式に従います[1]。滴定液の力価は高い値となり、その値は一定でなく、アルコールと非プロトン性溶剤との割合に高く依存します。滴定液がアルコールを含んでおり、滴定の間にもアルコールが反応に供給されるため、溶剤の組成は逐次変化していきます。その結果、測定値は不正確な値となります。正確な滴定を行うには力価を確実に求めることが重要です。そのため、KF 溶剤には非プロトン性溶剤のみを使うことはお勧めしていません。

KF 滴定に一般的に用いられる条件にHYDRANAL® 試薬は対応しています。一液型試薬のHYDRANAL-コンポジットを用いる場合、溶剤を選択することが可能です。メタノールは既に述べたように一般的に広く用いられています。メタノールとクロロホルムあるいはメタノールとホルムアミドの混合溶剤は、試料の溶解性を上げる場合に用います。エタノールを組成のベースとしたHYDRANAL-コンポソルバーEも使用可能です。二液型試薬を用いる場合、メタノールを含有するHYDRANAL-ソルベントを溶剤として使用可能です。条件に応じて、HYDRANAL-ソルベントにクロロホルムあるいはホルムアミドを添加することも可能ですが、それ以外の溶剤の添加はお勧めしません。詳細はセクション8で解説します。

### 4.2 pH

KF 反応はpH5 ~ 7で化学量論的に進みます。pHが高い場合、副反応が起こり、ヨウ素がゆっくりと消費されます。副反応が起きると、終点に達しないため容易に判断できます。pHが低い場合、KF 反応定数が小さくなり、滴定速度が遅くなります[1]。pH4 ~ 7の範囲で滴定可能です。

水を滴定すると酸が生成されるため、中和する必要があります。HYDRANAL 試薬はこれらの酸を中和する塩基として、イミダゾールを含有しています。これにより、pHは理想的な値である5付近に保たれ、迅速かつ化学量論的に反応が進みます。

滴定のpH バランスは、強酸や強塩基の添加により崩れます。そのような場合には、溶剤に適切な弱酸や弱塩基またはバッファーを添加し、中和する必要があります。詳細はセクション8.5とセクション8.6で解説します。

終点が緩慢になったり消失したりする場合、滴定系のpHが最適範囲から外れている可能性があります。そのような場合は、pH 電極やpH 試験紙を用いてpHを確認します。pH 電極を用いる場合、滴定セルの中で直接pH測定することは避けて下さい。pH 電極を挿入することで電極に付着した水分が滴定セルに混入する可能性があるためです。

KF 滴定のlog K とpHの相関曲線をDiagram 4.2 に示しています。最適なpH5 ~ 7ではlog Kが一定であることが分かります。

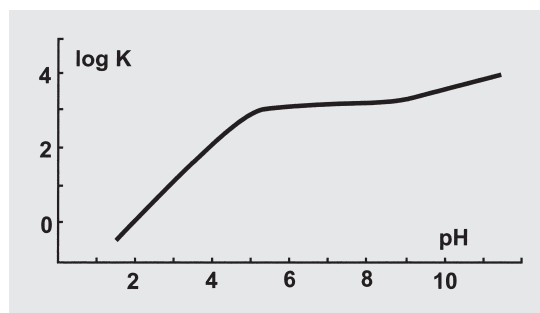


Diagram 4.2 KF 滴定のpHとlog Kの相関曲線

## 5. 水分滴定の標準手順

KF 滴定はこれまで、様々な方法で行われてきました。初期の頃は有機溶剤を直接KF 試薬で滴定しました。その後、試料を溶剤に溶解させて滴定する方法が導入されました。溶剤の水分は、いわゆる「ブランク滴定」で測定後、計算により求めました。今日では溶剤を滴定セルへ入れ、予備滴定によって無水状態にしたあと、KF 滴定の脱水溶剤として用いています。KF 脱水溶剤の機能はセクション4.1 で解説します。

KF 法には3種類の基本的な方法があります。

- 一液型試薬を用いた容量滴定法
- 二液型試薬を用いた容量滴定法
- 電量滴定法

容量滴定法は水分含有量が高い試料（一試料当たり1～100 mg）に有用です。

電量滴定法は、特に低水分の試料（一試料当たり10 µg～10 mg）に適しています。

これら3つの滴定法について、それぞれの基本的な手順を本セクションで説明します。これらの方法にて様々な物質を分析することが可能です。水分滴定がうまくいかない場合は、標準手順を応用した方法を用います。異なる試料マトリックスに適應する手順は、セクション8 で解説します。化合物毎の滴定手順はセクション9～13 で解説します。

### 5.1 一液型試薬HYDRANAL®-コンポジットを用いた容量滴定

HYDRANAL-コンポジットは、一液型試薬であり、幅広く用いられている滴定液です。反応に必要な成分が1つの溶剤に全て含まれています。また、共に用いる脱水溶剤には規定がなく、測定試料に応じてある程度自由に選択することが可能です。HYDRANAL-コンポジットは、市販の水分計で用いることが可能です。標準手順を以下に示します。

#### 5.1.1 KF 試薬の充填

最初にHYDRANAL-コンポジットをビュレットに充填します。多くの水分計には試薬瓶が付属しています。使用する前に、ビュレット、試薬瓶、接続部を完全に乾燥させておくことが必要です。乾燥が不十分だと力価が局所的に変化したり、分析結果に誤差が生じたりすることがあります。試薬瓶へ乾燥筒を接続し、大気中の水分がKF 試薬へ混入するのを防ぐことも必要です（セクション6.4 参照）。

#### 5.1.2 脱水溶剤の投入

次に、20～40 mL の脱水溶剤を滴定セルに入れます。滴定セルに入れる脱水溶剤の量は、滴定セルの大きさ、および滴定する試料の量によって決まります（セクション6.5 参照）。大気中の水分が入り込むのを防ぐため、脱水溶剤を入れたらすぐに滴定セルに栓をします。HYDRANAL-メタノールドライ、HYDRANAL-メタノールラピッド、HYDRANAL-コンポソルパーE を脱水溶剤として

#### 5.1.3 予備滴定

次に、滴定セルに入れた脱水溶剤をHYDRANAL®-コンポジットで予備滴定して無水状態にします。この予備滴定は、脱水溶剤中に存在する水分、滴定セル内の水分、電極表面に付着している水分を除去する役割を果たす重要な操作となります。予備滴定は、本滴定（試料の水分滴定）の誤差に影響を与えるため慎重に行います。信頼ある結果を得るには、安定な終点となることも必要です。予備滴定により除去される水分は比較的少ないため、過剰な滴定にならないようにします。予備滴定で過剰の試薬を滴下してしまった場合、本滴定で大きな誤差となります。完全な無水状態になっても、KF 試薬は最大で1分間に0.01 mL 程度消費されることがあります（滴定セル内に存在する僅かな水分などの影響により）。

#### 5.1.4 試料の秤量

予備滴定で滴定セル内の脱水溶剤を無水状態にし、試料を投入します。試料投入の際、大気中の水分が滴定セルの中に浸入するのを防ぐため、可能な限り短時間で試料を投入します。具体的な方法はセクション7.3 で解説します。

1回当たりの試料量は、水分、ビュレットの容量、滴定液の力価、求める測定精度によって判断します。目安は、ビュレット容量の約半量の滴定液が消費される程度です。例えば、HYDRANAL-コンポジット5（力価 = 5 mg H<sub>2</sub>O/mL）と10 mL ビュレットを用いる場合、水分が約25 mg になるよう試料を調製します。しかし、多くの場合、滴定する水分は微量であることが多く、試料量も少ないケースがほとんどです。詳細はセクション7.2 で解説します。

#### 5.1.5 水分の滴定

試料を投入後、すぐに滴定を開始します。滴定液の滴下（吐出）速度は予想される水分に合わせて調節してください。滴下速度は、最初は速く、終点に近くなるにつれて遅くしてください。現在の水分計は、水分に応じて自動調整されます。

確実な終点の検出は重要です。一般に終点待時間は10秒です（セクション5.7 参照）。安定した終点が得られた場合、副反応なしに滴定が進んだことが分ります。終点が得られない場合は、試料から水分がゆっくりと放出されているか、副反応による干渉の可能性ががあります。

#### 5.1.6 結果の計算

安定な終点に到達したら、滴下した滴定液の量をビュレットの目盛から読み取ります。水分は、滴定液の滴下量と試薬の力価 (mg H<sub>2</sub>O/mL) から計算します。

$$\begin{aligned} \text{mg H}_2\text{O} &= a \cdot \text{WE} \\ \% \text{H}_2\text{O} &= \frac{a \cdot \text{WE}}{10 \cdot e} \end{aligned}$$

a = 滴定液の滴下量 (mL)

WE = 滴定液の力価 (mg H<sub>2</sub>O/mL)

e = 試料の重量 (g)

複数回の滴定を統計学的に評価する際は、下記の式を用います：

$$\text{平均値} \quad m = \frac{1}{n} \sum X_i$$

標準偏差

$$S_{\text{abs}} = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \frac{1}{n} (\sum X_i)^2}{n - 1}}$$

$$S_{\text{rel}} = \frac{100 \cdot S_{\text{abs}}}{m} \%$$

$X_i$  = 各試料の測定結果

$n$  = 測定回数

$m$  = 平均値

$S$  = 標準偏差

### 5.1.7 KF 脱水溶剤の交換

交換にあたり、消耗した脱水溶剤を滴定セルから排出します。多くの水分計は排出する機能だけでなく、乾燥大気を送るポンプも備えています。ポリエチレンの洗瓶は、手で排出する際、有用です（セクション6.5 参照）。大気中の水分が浸入するのを防ぐため、滴定セルの栓を開けておく時間は可能な限り短くしなければいけません。排出後、すぐに滴定セルへ新しい脱水溶剤を充填し、無水状態にします。水分計は自動コンディショニング機能を備えているため、無水状態に保たれており、連続して滴定が可能です。

滴定を終えても、次の滴定にそのまま同じ脱水溶剤を使用することが可能です。この場合、滴定毎に脱水溶剤を交換したり、予備滴定を行う必要はありません。

ただし、連続して滴定を行う場合、滴定する試料が同じであることが前提です。また、終点を一定に保つため、滴定セル内の脱水溶剤のメタノール濃度が、容量比25%未満にならないように注意が必要です。

## 5.2 二液型試薬HYDRANAL®-タイトラントと

### HYDRANAL-ソルベントを用いた容量滴定

HYDRANAL-タイトラントとHYDRANAL-ソルベントから成るHYDRANAL-二液型試薬は、滴定が迅速、終点が安定、測定結果の精度が高いという特徴があります。HYDRANAL-タイトラントの力価は、大気中の水分が試薬瓶に浸入しない限り、非常に安定しています。

二液型試薬を用いる場合、分析方法が確立されていることが前提です（試料の溶解性、試料に含まれる成分、水分値など）。

。HYDRANAL-ソルベントは、脱水溶剤として滴定セルに入れます。HYDRANAL-タイトラントは、滴定液としてビュレットから試料へ滴下します。二液型試薬は、市販の水分計で用いることが可能です。滴定手順は一液型試薬と同様です（セクション5.1 参照）。

### 5.2.1 HYDRANAL-タイトラント/ タイトラントE の充填

最初に、HYDRANAL-タイトラントをビュレットに充填します。ビュレット、試薬瓶、バルブ、接続部を無水状態にして下さい。試薬瓶には乾燥筒を取り付け、大気中の水分が浸入しないようにします（セクション6.4 参照）。

### 5.2.2 HYDRANAL®-ソルベント/ ソルベントE の投入

次に、HYDRANAL-ソルベントを滴定セルに投入します。投入量は滴定セルの大きさにより決まります。滴定セルにHYDRANAL-ソルベントを投入後、すぐに滴定セルに栓をして（密封）、大気中の水分の浸入を最小限にします。

### 5.2.3 予備滴定

滴定セル内のHYDRANAL-ソルベントをHYDRANAL-タイトラントで予備滴定し、無水状態にします。手順は一液型試薬の予備滴定と同じです（セクション5.1.3 参照）。水分計には高速で滴定セル内の溶剤を攪拌できる機能が備わっていることが必要です。滴定セル内で反応成分を完全に混和させるためですが、攪拌速度は、大気中の水分の浸入を極力抑える程度に設定します。

### 5.2.4 試料の秤量

一液型試薬と同様（セクション5.1.4 参照）ですが、HYDRANAL-ソルベントには水分許容量があり、この量を超えないようにしなければなりません（セクション2.2.3 参照）。HYDRANAL-ソルベントの水分許容量は、約7 mg H<sub>2</sub>O/mL です。HYDRANAL-ソルベントを20 mL 用いた場合、最大で約140 mg の水分を滴定することが可能です。

### 5.2.5 水分の滴定

試料を滴定セルに投入後、すぐに滴定を行います。滴定速度は、初めは速く、終点に近づくにつれてゆっくりと滴下することで、安定した終点を迎えます。終点が安定しない場合は、問題がある可能性があります（セクション5.1.6 参照）。

### 5.2.6 結果の計算

一液型試薬と同様に計算します（セクション5.1.6 参照）。

### 5.2.7 HYDRANAL-ソルベント/ ソルベントE の交換

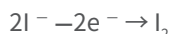
一液型試薬と同様、滴定後は消耗した脱水溶剤を滴定セルから排出します。次に新しいHYDRANAL-ソルベントを滴定セルに入れ、予備滴定を行い、その後、本滴定を行います。連続滴定をする場合は、HYDRANAL-ソルベントの水分許容量（約7 mg H<sub>2</sub>O/mL）を考慮します。HYDRANAL-ソルベントを20 mL 用いる場



合、HYDRANAL-タイトラントは最大28 mL まで滴定に使用可能です。それ以上使用した場合、正確な結果を得ることはできません。

### 5.3 HYDRANAL-クーロマツトA/AG/AD/E/AG-H/AG-Oven とHYDRANAL-クーロマツトCG を用いた電量滴定

電量滴定は、ヨウ化物を陽極で酸化してヨウ素に変えることにより、KF 反応に必要なヨウ素を生成します [1]。



KF 反応によりヨウ素は水分と反応します (セクション1.3 参照)。ヨウ素は、水分が存在する限り消費され続けます。水分がなくなると、ヨウ素が消費されなくなり、ヨウ素が過剰となるため、終点を検知します。水分は電流の総量 (電流×時間) に比例するため、滴定に要した電流値から水分を求めることが可能です。

滴定電流は微弱であるため、滴定可能な水分は10 分間で最大5 ~ 10 mg です。電量滴定は低水分 (0.1 ~ 0.0001%) に適しています。特にppm レベルに有効です。電量滴定法は容量滴定法では適用しにくい微量水分滴定を補完する役割を果たします。

最も一般的に用いられる電量滴定の水分計は陽極セルと陰極セルで構成されます。陽極セルではKF 反応が、陰極セルでは還元反応が起きます。

陽極セルには陽極液を、陰極セルには陰極液を充填します。この二つのセルは隔膜で隔てられており、陽極液と陰極液が相互に混ざり合うのを防ぎます。

陽極液と陰極液の機能は異なります。陽極セルで発生するヨウ素は、他の成分と反応し、最終的に試料中の水分を消費します。陽極液には通常KF 試薬を用い、100%の電流効率でヨウ化物を陽極で酸化して、ヨウ素を生成します。

一方、陰極では還元反応が起きます。隔膜で陽極セルと陰極セルを分けていますが、反応物質の拡散を完全に防いでいるわけではありません。そのため陰極液の成分は、陽極液の成分に近いものである必要があります。

ただし、陰極セルで陽極液を用いることはお勧めしません。その理由は、陰極セルから還元性物質が隔膜を通り陽極セルへ拡散し、ヨウ素による酸化を受けて水分が高く測定される現象が見られるためです。

**HYDRANAL®-クーロマツトA/AG/E とHYDRANAL-クーロマツトCG** は隔膜型の電量滴定用水分計のために開発された試薬です。**HYDRANAL-クーロマツトA/AG** は陽極液で、**HYDRANAL-クーロマツトCG** は陰極液です (セクション2.3.3 参照)。この試薬の使用方法は、次のセクションで解説します。試薬を取扱う際、大気中の水分を確実に取り除くよう、特に注意が必要です。

電量滴定法は微量分析法であるため、極少量の水分でさえも大きな誤差を生じます。通常、実験室の大気は約10 µg/mL の水分を含んでいます。この水分は高感度な電量滴定では容易に検知されてしまいます。従って、無水状態にした陽極セルは、試料を投入する際に外気へ曝さないよう、十分な配慮が必要です。

無隔膜型の電量滴定用水分計は、一つのセルで構成されているため、陽極反応と陰極反応は、同じセルの中で起きます。このため、陰極反応で酸化を受けるような副生成物が生じないように注意しなければなりません。

**HYDRANAL-クーロマツトAD/E/AG/AG-H/AG-Oven** は、無隔膜型セルにも適しています。シリンジで採取した試料をセプタムから密閉したセル内へ投入します。数分後に、試料の水分が水分計のディスプレイに表示されます。次の滴定もすぐに行うことが可能です。

#### 5.3.1 HYDRANAL-クーロマツトA/AG/AD/E/AG-H/AG-Oven の充填 (陽極セル)

滴定時は陽極セルおよび陰極セルが完全に乾燥していなければなりません。試薬を交換する際は、継ぎ足ではなく、全量を新しい試薬と交換します。セルを洗浄などの理由で水分計から外した場合は、使用前に、乾燥器にて50°C で乾燥します。

隔膜の乾燥には、特に注意が必要です。詳細は水分計に付属の取扱説明書を参照してください。

**HYDRANAL®-クーロマツトA/AG/AD/E/AG-H/AG-Oven** は製造時、わずかに過剰のヨウ素を添加し、試薬中の微量水分を完全に除去しています。試薬は薄褐色ですが、輸送や貯蔵の間に吸湿し、無色になることがあります。このような場合、**HYDRANAL-タイトラント**、あるいは他のヨウ素-メタノール溶剤を再び薄褐色に呈色するまで加えることで、吸収された水分を全て除くことが可能です。しかし、過剰なヨウ素の添加は避けて下さい。陽極液は、乾燥した漏斗を用いて陽極セルの中に充填します。陽極セルに試薬を入れた後、すぐに栓をして密閉します。この陽極液に過剰のヨウ素が残存していると、滴定を行うことができません。この場合、純水あるいは標準水・メタノールを適量添加することにより、ヨウ素が除去され滴定を行うことが可能になります。

#### 5.3.2 HYDRANAL-クーロマツトCG またはHYDRANAL-クーロマツトE の充填 (陰極セル)

陰極セルに陰極液を充填します。充填する量は、水分計に付属の取扱説明書に従って下さい。陽極セルへの拡散を防ぐため、陰極液の液面を陽極液の液面よりも低くします。

陰極セルも無水状態でなければいけません。無水状態でないと、陰極セルの水分が陽極セルへ拡散して終点が安定しないため、正しい結果が得られません。

### 5.3.3 陽極セルの無水化

電量滴定の水分計にも自動的に陽極セルを無水状態にする機能があり、無水状態でなければ、滴定を開始することができません。水分計は、セル内に含まれる水分を自動的に滴定し、モニターに数値を表示します。数値は「ドリフト」や「バックグラウンド」と呼ばれ、 $\mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$  または  $\mu\text{g H}_2\text{O}/\text{sec}$  で表示されます。この値は、水分計が1分間または1秒間に除去する水分、つまり滴定セル内に残留する水分の量を反映しています。単にドリフトの滴定電流のみを表示する水分計もあります。

電量滴定に用いる水分計のドリフト値は、 $50 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$  または  $0.83 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{sec}$  を超えないようにします。新しい試薬を充填した場合、ドリフト値は  $10 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$  ( $0.17 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{sec}$ ) が目安です。

理想的には  $4 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$  以下です。陽極セル内の液滴に保持された水分やセルの内壁に付着した水分は、ゆっくりと放出され、高いドリフトの原因となります。この残存水分は、陽極セル内の液をゆっくりと振ることにより、溶剤に吸収されるため迅速に除くことが可能です。

陰極セルの水分は隔膜を通じて陽極セルへゆっくりと拡散することから、高いドリフトの原因となることがあります。陰極液の消耗などにより、生成した還元性物質は水分と同様の影響を与えます。そのため、使用期間に関わらず一週間に一度交換することを強くお勧めします。

新しく試薬を交換した際、陽極セルのドリフト値は  $10 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$  以下となります。滴定時にドリフトが増加することがありますが、水分計が自動的に補正するため、測定結果には影響がありません。ただし、この場合、ドリフトが比較的安定していることが前提となります。

### 5.3.4 試料の投入

試料を陽極セルに投入前に、ドリフトを補正する必要があります。信頼性のあるドリフト補正を行うには、ドリフトを安定させなければなりません。水分計によっては、ドリフトが十分に安定でないと「Wait」モードになり、滴定を開始することができない場合があります。

スタートボタンで滴定を開始します。セプタムから試料を陽極液に投入します(液状試料の場合)。陽極セルは極力開放しない方が良いため、固体試料の場合は、適切な溶剤に溶解して陽極セルに投入します。また、水分気化法では固体試料から蒸発した水分を陽極セルへ導入することで滴定を行います(セクション8.11参照)。気体試料はガス導入管から陽極液に導入します(セクション8.10参照)。

試料量は、予想される水分と求める精度によって決まります(セクション7.2参照)。

試料量は  $10 \text{ mL}$  以下にします。陽極セルに溶剤を充填すると約  $50 \text{ mL}$  の空間が残ります。1回の滴定に試料  $10 \text{ mL}$  とすると、少

なくとも5回は測定できることになります。試料量の下限は求める分析精度によって決まります。測定結果の再現性は、1回の滴定当たり  $1 \sim 10 \mu\text{g H}_2\text{O}$  で、水分計によって異なります。通常、 $0.5 \sim 5.0 \text{ mL}$  の液体試料を投入します。気体試料は  $100 \text{ mL} \sim 10 \text{ L}$  導入します。

### 5.3.5 結果の計算

電量滴定の水分計は、水分値(mg)をデジタル表示します。多くの水分計は試料量を入力すると、測定結果を重量単位あるいは体積(容量)単位で、%あるいはppmで表示します。

### 5.3.6 信頼性

電量滴定は、測定する全電流値を検知することに起因して「絶対法」と呼ばれますが、検知した電流が水分値に100%比例するとは限りません。結果には誤差が生じる多くの要因があります。例えば、試料の秤量、陽極セル内の水分、試薬のライフ、還元性物質の影響(隔膜を通じ陰極セルから陽極セルへ浸入)、副反応、電極や水分計などがその理由に挙げられます。

従って、定期的に水分の回収率測定を行うことが必要です。**HYDRANAL**<sup>®</sup>-水・標準品0.10(力価0.1)または**HYDRANAL**-水・標準品1.00(力価1.0)を  $1 \text{ g}$  秤量し、シリンジで陽極セルに投入して滴定します。測定結果の水分値が試験成績書に記載の値に対して  $\pm 0.03 \text{ mg}$  (**HYDRANAL**-水・標準品1.00(力価1.0)を用いた場合)、あるいは  $\pm 0.005 \text{ mg}$  (**HYDRANAL**-水・標準品0.10(力価0.1)を用いた場合)であるならば、測定結果は許容範囲内と判断します(当社ラボ基準)。定期的にこのチェックを行うことでより信頼性の高い滴定を行うことが可能となります。

### 5.3.7 試薬の交換

消耗した試薬は交換が可能です。消耗した陽極液をポンプで排出する、あるいは試料投入口からポリエチレンの洗瓶を用いて吸引して排出します(セクション6.5参照)。

その後、陽極セルに**HYDRANAL**-クーロマットA/AG/AD/E/AG-H/AG-Ovenを充填します(セクション5.3.1参照)。同様に、陰極セルの**HYDRANAL**-クーロマットCGも交換します(セクション5.3.2参照)。通常、両方の試薬を同時に交換します。

無隔膜型セルの試薬交換は、より簡単です。消耗した試薬を陽極セルより排出し、新しいクーロマットAG/AD/E/AG-H/AG-Ovenを充填するだけです。

試薬の消耗や交換時期については、以下の要因を参考にします。

ドリフト・あるいはバックグラウンドが著しく増加する

- 陽極セルが満杯である
- 試薬の水分許容量を超過した
- 水分計が正常な測定値を示さなくなった

通常、陽極セルが満杯になると試薬を交換します。また、交換せずに連続的に試料を投入していくと電導度が下がってしまうため、試薬の交換が必要になります。

**HYDRANAL®**-クーロマツAG/AD/AG-H/AG-Oven/Oil (陽極液) は、水分許容量限界まで達することは稀で、化学量論からその許容量は100 mL 当たり約1,000 mg H<sub>2</sub>O です。

陰極セルでは還元反応が起きるため、陰極液の水分許容量は実験から求めます。5 mL 当たりの**HYDRANAL**-クーロマツCGの水分許容量は200~300 mgです。300 mg以上の水分を滴定すると、イオウの消散が起こり、交換が必要になります。

水分総量の計算は試料中の水分だけでなく、予備滴定時の試薬の消費も考慮に入れなければなりません。水分計には水分の総量を記録する機能があるため、試薬の残存水分許容量を把握することが可能です。

ドリフト値の増加は試薬交換の目安となります。ドリフトの増加には、いくつかの原因があります。

エステルあるいはケタール形成の副反応による水の生成、陽極セル内への大気中の水分の浸入、陰極液の消耗などの原因があります。また、還元によって生じた物質が陰極セルから隔膜を通じ陽極セルへ拡散すると、水のように反応し、ドリフトを増加させます。同様に、陰極セルから陽極セルへ水分が拡散することにより、ドリフトの増加が起こります。正しく水分測定を行うには、試薬を交換することをお勧めします。

懸念がある場合は、セクション5.3.6 で解説したように水分回収率を求めることが必要です。この方法は、水分計が正しく機能しているか否かの判定が可能な、信頼のある方法です。

### 5.3.8 水分計の連続運転

陽極セルは、常に乾燥した状態に保つ必要があります。水分計を連続運転することにより可能となります。連続運転では、陽極セル内に浸入する水分は迅速に除去されます。水分計の電源を切ると大気中の水分がセルの中に集まります。電源を入れた時に除去されますが、除去に長い時間がかかります。

## 5.4 無隔膜型セルを用いた電量滴定

無隔膜型セルには、**HYDRANAL**-クーロマツAD/E/AG/AG-H/AG-Oven を用います。このタイプの電量滴定は、セクション5.3 で解説した方法と同じです。ただし、陰極液を用いないため、セクション5.3.2 と異なる手順となります。

## 5.5 逆滴定

逆滴定は昔よく用いられていた方法です。ピリジンを含むKF 試薬は、反応速度が遅いため、この方法が重要でした。一液型あるいは二液型の**HYDRANAL®** 試薬を用いて逆滴定を行うことは可能ですが、これらを用いて逆滴定することが必要になるのは稀です [1]。

逆滴定の手順は下記の通りです。

1. 一液型試薬を用いる場合は、滴定セルにメタノー1.ルを充填し、セクション5.1.3 の手順で**HYDRANAL**-コンポジットを用いて予備滴定を行い、無水状態にします。二液型試薬を用いる場合は、**HYDRANAL**-ソルベントを滴定セルに充填し、セクション5.2.3 の手順で、**HYDRANAL**-タイトラントを用いて予備滴定を行い、無水状態にします。
2. セクション5.1.4またはセクション5.2.4の手順により試料を秤量し滴定セルに投入します。
3. 過剰の滴定液、**HYDRANAL**-コンポジットまたは**HYDRANAL**-タイトラントを滴下します。滴下量は、予想する水分より必ず多くなるように計算します。
4. **HYDRANAL**-標準水・メタノール5.00 (力価5) で逆滴定します。

試料中の水分は、滴下した滴定液の量と逆滴定に用いた**HYDRANAL**-標準水・メタノール5.00 の量から計算します。

$$\text{mg H}_2\text{O} = (\text{WE}_{\text{KF}} \times \text{mL}_{\text{KF}}) - (\text{WE}_{\text{meth.}} \times \text{mL}_{\text{meth.}})$$

WE<sub>KF</sub>: 滴定液の力価

WE<sub>meth.</sub>: 標準水・メタノールの力価

mL<sub>KF</sub>: 滴定液の滴下量 (mL)

mL<sub>meth.</sub>: 標準水・メタノールの滴下量 (mL)

逆滴定には、力価が既知の二つの溶剤 (滴定液と**HYDRANAL**-標準水・メタノール5.00 (力価5)) が必要です。滴定液の力価はセクション5.6 の手順により標定します。

## 5.6 力価の標定

大気中の水分の浸入によって変化することがあるため、力価標定は重要です [1]。力価標定の頻度は、滴定液と使用する水分計の密閉度によって決まります。

**HYDRANAL**-コンポジットの力価は非常に良好なため、力価の標定は1週間に1度で充分です。

**HYDRANAL**-タイトラントの力価は、さらに安定なため、力価の標定はほぼ必要ありません。ただし、無水メタノールに吸湿性があるため、取扱い方が適切でないと、大気中の水分を吸収し、力価を低下させてしまいます。

弊社は、定期的に力価を標定し、滴定条件を管理することをお勧めしています。**HYDRANAL®**-コンポジットの力価は、1週間で約0.01 水分当量変化しますが、この値より大きな変化が見られる場合は、滴定条件を調べる必要があります。

力価の変動は、大気中の水分の浸入、水分計の密閉度低下、乾燥剤の劣化など他の原因から発生します。滴定液の力価の増減が測定される場合、それは分析のばらつきであり、力価そのものが

増減しているわけではありません。

水分計に装着しているプラスチックチューブは水分に対して透過性があるため、力価の標定をする前に、新しい試薬で数回共洗いする必要があります。また、標定した力価の変動が前日の力価と比べ、予想範囲を超えていないことを確認します。

実験室の室温も、力価の変動に影響することがあります。KF 試薬は有機溶剤を含んでおり、その熱膨脹係数は水に比べて著しく大きいいため、温度が1°C 高くなると、力価が約0.1%低下します。

力価の標定は、セクション5.1 とセクション5.2 で解説した標準手順で行います。力価標定に用いる標準物質には、多くの種類があり各々長所と短所があります。弊社では力価標定用にHYDRANAL-標準酒石酸ナトリウム二水和物またはHYDRANAL-水・標準品10.0(力価10)をお勧めしています。各製品には、試験成績書が同封されています。HYDRANAL-スタンダード5.00(力価5)は、より迅速に力価標定を行うことが可能な標準試薬です。純水も同様に力価標定用に用いることが可能です。

### 5.6.1 HYDRANAL-標準酒石酸ナトリウム二水和物

酒石酸ナトリウム二水和物は力価標定の一次標準物質です。風解(結晶水を失い粉末になること)せずに、通常の実験室条件下で安定です。

HYDRANAL-標準酒石酸ナトリウム二水和物の水分は、15.66 ± 0.05%です。すばやくメタノールへ溶解し、3 分以内に滴定を開始することが可能です。HYDRANAL-ソルベントへは、非常にすばやく溶解するため滴定をすぐに開始することが可能です。標定する力価に合わせて、0.1 ~ 0.5 g (=15 ~ 75 mg H<sub>2</sub>O)を秤量します。標定する際の滴定液の滴下量は、10 mL 程度が理想的です。セクション5.1 あるいは5.2 の標準手順で行います。

力価は、水分当量WE(滴定液1 mL 当たりの水分当量mg H<sub>2</sub>O)として、下記の式で計算します。

$$WE = \text{水分の重量 (mg)} / \text{滴定液の滴下量 (mL)}$$

### 5.6.2 HYDRANAL-水・標準品10.0(力価10)

この標準品は、水分値を保証した液体試薬です。8 mL ずつガラス製アンプルに充填されています。製品パッケージには8 mL のアンプル10 本とロット毎の試験成績書が同封されています。力価標定時はアンプルを開封し、1 回当たり約1 ~ 2 g を秤量し、シリンジで滴定セルに投入します。

### 5.6.3 HYDRANAL®-スタンダード5.00(力価5)

HYDRANAL-スタンダード5.00(力価5)は、水分値が5.00 ± 0.02 mg H<sub>2</sub>O/mL (20°C)です。この標準液は吸湿性の低い溶剤を用いるため通常条件下での吸湿はありません。

力価を標定する際は、ピペットを用い、5、10 あるいは20 mL を投入します。セクション5.1 と5.2 で解説した標準手順に従って力価

を標定します。この方法では高い精度で力価標定を行うことが可能です。力価(水分当量WE)は、標準酒石酸ナトリウム二水和物を用いた場合と同様に計算します。

### 5.6.4 純水

純水も校正物質として用いることができ、最も簡単な方法です。しかし、20 ~ 50 mg の水を正確に秤量し、投入することは容易ではありません。従ってマイクロシリンジを用いて投入前後の重量差を測るのが最も適切な方法となります。

## 5.7 終点検出

HYDRANAL 試薬は双極定電流分極電位差法(双極電流法)や双極定電位分極電流法(双極電位法)などあらゆる終点検出法に適用することが可能です[1]。また、目視法も用いることが可能です。

### 5.7.1 電気的指示

ピリジンを含むKF 試薬は、滴定の終点を確認するのが困難でした。これはピリジンが弱塩基性であり、反応の当量点に到達するのに時間がかかるためです。また、終点の戻りも珍しくありませんでした。

終点を明確にするため、特殊な方法が開発されました。ある定義された電位(双極電位法)あるいは電流(双極電流法)に到達し、一定の時間、例えば20 秒間に、その電位、電流を保った場合、終点であると判断する方法です。

この終点待時間は、KF 滴定特有のもので、水分計の終点待時間調整機能を用いて設定することが可能です(セクション6.6 参照)。終点待時間は、一般に20 秒に設定されています。終点待時間を変えると、滴定液の滴下量が変わるため分析結果が変わります。

近年は「ドリフトストップ」機能を有した水分計が開発されており、これを用いると、滴定セル内で特定のドリフト値が確認された時点で滴定が止まります。

HYDRANAL 試薬を用いる場合、すばやく安定した終点に到達するため(セクション3 参照)、終点待時間を設定するような特殊な手法は不要です(セクション3 参照)。終点待時間は、滴定する物質に合わせて調整することが可能です。終点待時間を減らす方法は、副反応の影響を抑えなければならない滴定にも適用されます。一方で、試料中の水分がゆっくりとしか放出されない状態で滴定する場合には、水分を完全に滴定するため、終点待時間を長めに設定することをお勧めします。力価は滴定条件とは無関係です。

### 5.7.2 目視指示

従来のKF 試薬は、当量点に達する直前のpH4 ~ 5 の滴定系に二酸化イオウ-ヨウ素錯体[SO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>が存在するため、黄色を呈しており、褐色への目視による色調変化の確認が困難でした。この錯体[SO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>は、pH6 ~ 7 で解離し、滴定液は無色になります。HYDRANAL® 試薬は、従来のKF 試薬よりpH が高いため、黄色の色合いが弱く、褐色になる色調変化を容易に目視確認するこ

とが可能です。**HYDRANAL**-バッファースリットを測定前に加えると、pHは6～7に上昇し、脱水溶剤の色合いは無色になります。充分な量の**HYDRANAL**-バッファースリットを予備滴定の前に滴定セル内の脱水溶剤に添加した後、通常の手順で測定を行います。(セクション5.1.3と5.2.3参照)

### 5.7.3 分光法による指示

分光法による終点検出は、現在、フローインジェクション分析法にのみ使われています。525 nmあるいは600 nmで吸収が測定されます。**HYDRANAL** 試薬の吸収スペクトラムをDiagram 5.7.3に示します。曲線Aがヨウ素過剰の吸収スペクトラムで、曲線Bが水過剰の吸収スペクトラムです。曲線Bより、460～480 nmの範囲が最も高感度となります。ヨウ素過剰状態を測定する場合は、曲線Aの最も感度の低い範囲(520～620 nm)を選択します。

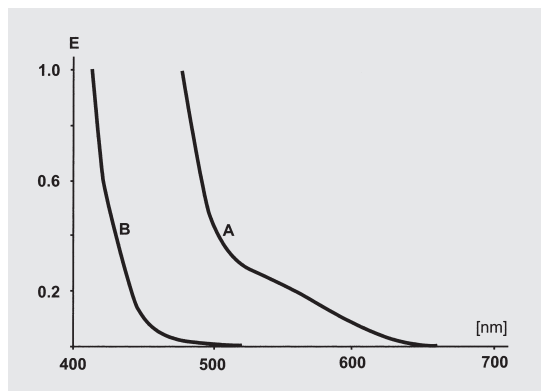


Diagram 5.7.3 **HYDRANAL**試薬の吸収スペクトラム  
A:ヨウ素過剰状態 B:水過剰状態

## 6. 水分滴定上の注意点

KF 滴定を行う際は、一般的な容量滴定（酸・塩基など）よりも注意が必要となります。これは、水がどこにでも存在しているため、試料中の水分を滴定する際に誤差が生じやすいからです。このセクションでは実験を行う際の注意点について解説します。

### 6.1 実験室

KF 滴定ではドラフト（排気フード）のような特別な設備は必要ありません。また、「通常条件」下で行えます。ただし、KF 試薬は比較的、熱膨張係数の小さな（約0.1%/°C）メタノールあるいはジエチレングリコールモノエチルエーテルのような有機溶剤を含んでいますが、通常の室温よりも高い温度条件での使用は避けます。温度変動は、力価に大きく影響します。また、ウォーターバスのような機材は大気中の水分を増加させるため、水分計の近くには置かないよう注意が必要です。

### 6.2 水分計

KF 滴定では水分計を用います。水分計はシンプルな機能からハイスペックな機能を有するものまで豊富な種類が市販されています。通常的水分計は、ピュレットと検出系統から構成されています。水分計は、測定する試料の重量を記録し、滴定速度を水分量に合わせながら自動滴定し、結果を印字します [1]。

最低限の機能を備えたシンプルな水分計も低コストで市販されています [1]。このような水分計は、使用頻度が少ない場合や高価な水分計を導入する前に試験的な測定の検討を行う際に有効です。

HYDRANAL® 試薬は、市販の水分計（京都電子、メトローム、三菱化学アナリテック、平沼産業、メトラートレド、ショット、ラジオメーター、オリオン、プロラボ、フィッシャーサイエンティフィック、フォトボルト、CSC サイエンティフィック）で使用することが可能です。様々なメーカーの水分計を用いて、測定結果に差異がないか確認をしています。水分計は各メーカーにより設計コンセプトや操作性が異なります。本セクションでは各メーカーの水分計の詳細な操作法の説明は省き、共通する基礎的で重要な点に絞って解説します。

### 6.3 滴定セル

滴定セルは、通常プラスチックシール等で固く密閉されたガラス容器で、大気中の水分の浸入を最少限に抑えています。使用中は密閉状態で、試料を入れたり溶剤を交換する際に短時間だけ開放します。滴定セルを開放すると、セル内の溶剤が大気中の水分を吸収するため、次の滴定をすぐに行うことはできません。滴定セルを完全に分解して乾燥することが必要になります。滴定セルを分解後、残存固形物を水溶性溶剤で溶解除去し、メタノールで完全に洗浄した後、ドライヤーあるいは乾燥器（50～70°C）で乾燥します。

滴定セル内の溶剤が満たない空間部分は大気中の水分が溜まりやすいため、滴定セルの寸法は必要以上に大きくしないようにします。滴定セルの内壁は滑らかに保ち、溶剤の均一な薄い膜で覆われるようにするのがベストな状態です。溶剤が凝集する隅やシ

ール部位は、緩慢な終点の原因となります。滴定セル内の気密性を保つよう注意します。

電量滴定のように高い精度が要求される場合、ガラス製の滴定セルを用います。プラスチックシール付きの滴定セルは、ガラス製の滴定セルより水分に対する透過性が大きいからです。プラスチックシール付きの滴定セルでは、1 mg H<sub>2</sub>O/hour もの水分の浸入を滴定したことがあります。この値は、試薬消費速度0.003 mL/min に相当します。これに対し、ガラス製の滴定セルへの水分透過性は、約0.05 mg H<sub>2</sub>O/hour です。

弊社HYDRANAL® ラボやKF 滴定を行う施設では、高精度が要求される場合、ガラス製の滴定セルを使用しており、予備滴定により容易に乾燥させることが可能です。実用的であるため多くのルーチン分析で使用されています。

ただ、ガラス製の滴定セルであっても使用せずに放置しておく大気中の水分を吸収し、緩慢な終点の原因となります。使用しない時に滴定セル内に水分が凝集するのを防ぐには、水分計を終夜連続運転することをお勧めします。また、滴定セル内に充分な量の試薬を入れておくことも効果的です。翌日、滴定セルを振とうすることにより空間部分や滴定セルの内壁に付着した水分を除去します。電量滴定を行う場合には、強くお勧めします。

長期間使用しない場合は、滴定セルは分解し、各部品をメタノールで洗浄して乾燥させます。自然乾燥でも充分ですが、50°Cの乾燥器に一晩置いたり、ファンで5～10分程度風に当てて乾燥させることも可能です。ただし、高温により滴定セルのプラスチック部位が変型することがあるため50°Cより高い温度での乾燥はお勧めしません。

多くの滴定セルには速度を調節できる攪拌機能（通常、マグネチックスターラー）が備わっています。通常、攪拌速度は滴下する試薬をすばやく混ぜることができるよう、最速に設定します。攪拌が不十分な場合、過滴定になることがあります。しかしその一方で、過度に攪拌すると、滴定セル内の水分を脱水溶剤が吸収するため終点が変わってしまうこともあり、注意が必要です。また、大気中の水分の影響により、終点の戻りを引き起こすことがあります。

ピュレットと電極を適切に配置することも重要です。ピュレットの先端は、滴下した試薬が迅速かつ確実に攪拌されるよう、マグネチックスターラーの真上に配置します。指示電極は溶剤に十分に浸かるよう、滴定セルの内壁側に配置します。

### 6.4 ピュレット

最近の水分計には分注ピュレットとピストンピュレットが備わっています。分注ピュレットは脱水溶剤や標準水・メタノールに接続して使用します。これは、試薬を充填する際に大気中の水分が入り込むのを防ぐためです。この分注ピュレットは、水分を含まない空気で排出される必要があるため、乾燥管を取付けます。その乾燥管は水分を完全に除去できる大きさでなければいけません。分注ピュレットの先端は、液面よりも下に沈むように、滴定溶剤の中に十分に深く挿入します。

ピストンビュレットは滴定液に接続します。滴定液をピストンビュレットへ充填する際の吸引速度は、あまり速くしないよう設定します。速く設定すると、ピストンビュレット内に気泡が混入してしまい滴下量が不正確となります。

ピストンビュレットは、滴下量に充分適応できる容量のものを用います。滴下速度は、滴定の進行具合により自動的に制御されます。滴下量はディスプレイに表示されます。

試薬瓶は、モレキュラーシーブ入りの乾燥筒により大気中の水分から保護します。しかし、試薬瓶にHYDRANAL®-標準水・メタノール5.00(力価5)またはHYDRANAL-スタンダード5.00(力価5)のような水分を含む試薬が入っている場合、長期間、乾燥筒をつないだままにしておくとう水分が減ることがあります。この問題は使用しない時に、試薬瓶と乾燥筒の間のコックを閉じておくことにより解決します。または、乾燥筒に試薬瓶と同じ試薬を充填することによっても解決します。

ピストンビュレットは、試薬瓶と滴定セルにチューブで接続されています。このチューブは水分を透過させるため、チューブ内の滴定液の力価がゆっくりと下がります。弊社では、チューブ内の滴定液の力価が一晩で5%下がるのを観測したことがあります。また、チューブ内の試薬が、数日以内に水分を吸収してしまい、完全に脱色することもあります。この場合、チューブ内に残った試薬は廃棄して下さい。廃棄しない場合、ビュレットに充填した新しい試薬と混ざり、滴定液の力価が変化します。また、力価の標定には決して使わないで下さい。

## 6.5 脱水溶剤の交換

試料に適した脱水溶剤を水分測定前に滴定セルへ入れます。溶剤を選ぶ際の基準はセクション8で解説します。脱水溶剤の量は、滴定セルの大きさと滴定する試料量によって決まります。容量滴定では通常20～50 mL、電量滴定では通常100 mLを必要とします。

脱水溶剤を滴定セルに入れる際に最も簡単なのは、漏斗を使う方法ですが、弊社では、ピペットの使用をお勧めしています。ピペットの使用により脱水溶剤を正確に添加することが可能で、大気中の水分の浸入を防ぐことができます。脱水溶剤を滴定セルへ入れる際に吸収される水分は、予備滴定で除去することが可能です。試薬分注瓶は、必要な量の脱水溶剤を迅速かつ正確に注入することが可能なため実用的です。ただし、チューブは水分を透過するため、分注瓶内の脱水溶剤の水分は徐々に増加します。

現在、水分計の多くに自動ビュレット機能が備わっており、滴定の進行具合に応じて自動で試薬を滴定セルへ滴下します。さらに、前回の滴定で用いた試薬を排出するためのポンプ機能も付いています。この自動ビュレット機能/ 排出ポンプ機能には、滴定セルへの大気中の水分の暴露を減らし、乾燥状態を保つ役割があります。

水分計には排出バルブがあり、滴定セルを容易に空にすることが可能です。バルブが固まるのを防ぐために、定期的にグリースを塗

ります。また、シンプルで簡便な代替法としてプラスチックの洗瓶を用い、手動で行う方法もあります。洗瓶を手で押さえ、中の空気のある程度出した状態で洗瓶の先を滴定セルの中に入れ、脱水溶剤を吸引します。洗瓶で脱水溶剤を排出する際には、余分な外気を滴定セルの中に入れていないよう注意が必要です。また、洗瓶は電量滴定の陽極セルから陽極液を吸引する際にも適しています。陰極セルから使用済みの陰極液を除去するには、安全ピペッターを付けたピペットまたは洗瓶を用います。

強塩基性試料の滴定に安息香酸などを用いる場合があります。溶解剤やpH調整試薬を添加するような場合は、漏斗を使うと便利です。漏斗上に残存した添加剤は脱水溶剤で洗い込んで滴定セルへ投入します。

## 6.6 終点の安定性と終点待時間

昔のKF試薬は反応が緩慢なため、終点待時間の調整を行うのが一般的でした(セクション5.7.1参照)。現在の水分計には終点待時間を設定する機能があり、水分計メーカーにより、終点待時間、ストップディレイ、待時間、等の異なる機能表記となっています。概ね5～100秒の終点待時間が設定できるようになっています。

一般に終点待時間は20秒に設定されていることが多いですが、滴定速度も速くなり、KF試薬も改良されているため、最適な時間については検討が必要です。また、現在のピストンビュレットのマイクロ注入システムは、0.5～1 µLと微量の滴下が可能です。その一方で、マイクロ注入では、約0.01 mL(非マイクロ注入の吐出量)を超える液量を滴下することはできません。マイクロ注入では、大気中の水分の影響が増すため、20秒より長く終点待時間が設定されることは稀です。終点待時間は、試薬や吐出性能を考慮して調整する必要があります。

**HYDRANAL®** 試薬を用いる場合は、KF反応の当量点へ迅速に到達するため、終点待時間を長くする必要はありません。**HYDRANAL**-ソルベント/ タイトラントは短時間で当量点に達するため、終点は滴下した試薬が混ざり合う時間によって決まります。**HYDRANAL**-コンポジットの場合、通常、終点待時間は5秒で充分です。**HYDRANAL** 試薬を使用する場合は、測定試料によって個々に終点待時間を調整することが重要です。(セクション5.7.1参照)。

双極電位法と双極電流法はKF滴定では優れた終点検出法ですが、時々干渉を受けることがあります。干渉は、白金電極に被覆が形成されることにより起こります。被覆は油や糖類を含む試料を滴定する場合によく形成され、緩慢な終点や過滴定の原因となります。干渉があると反応液の外観が暗褐色となるため、すぐに判別可能です。この場合、白金電極を洗浄する必要があります。

終点は使用する溶剤により影響を受ける場合があります。1-プロパノールをメタノールの代わりに用いると、過滴定が起こることがあります。電位-電流の終点検出指示システムは溶剤の影響を受けするため、特定の溶剤を用いて水分計を調整する必要があります。

## 7. 試料調製

試料の調製は分析過程でとても重要です。水分滴定を行う場合は、特有の事情を考慮することが必要です [1]。

### 7.1 試料採取と試料処理

水分は偏在しており、あらゆる機会に試料と接触します。試料によっては水分を吸収したり、表面に付着することがあり水分が高くなることがあります。試料を取扱う場合は、水分が特定の表面部位に偏らないよう注意が必要です。また、水分を放出しやすい試料は、表面部位の水分が全体と比べて少なくなる傾向があります。例えば、採取した固体試料を窓際や暖かい機器の側に置くと、水分は温度が低い方へと拡散する性質があります。また、水分が分散している試料から水分が分離することもありますし、試料の温度が水への溶解度以下に下がると同じ現象（分散による水分の分離）が起こることがあります。弊社は、溶解剤として2-プロパノールを添加すると、いずれの場合でも溶剤中で水分が偏在せずに安定していることを確認しました。その他の方法は、参考文献に掲載しています [1]。

気体中の水分滴定は、試料採取に特殊な操作が必要なため容易ではありません。気体の水分は一般に低く、試料が採取器の壁面や接続部と接触することで水分が容易に変化することがあります。そのため、気体試料は水分を吸収するスクラバー液ですぐに処理しなければいけません。

最も実用的な方法は、気体を直接滴定セルに導入する方法です。この方法では、他法に必要な溶媒のブランク滴定や吸収溶剤の容量ファクター補正を行う必要はありません。詳細な点は、セクション7.3.5とセクション8.10で解説します。

液化ガスは、水分量が均一に分布していればボンベに入れておくことが可能です。ただし、加圧の際に水が分離しないことが条件です。

### 7.2 試料の投入量

試料量は、予想される水分量と要求される測定精度によって決まります。容量滴定で精度の高い測定を行うには、消費する滴定液がビュレットの半分程度になる試料量が目安です。例えばビュレットに力価5 mg H<sub>2</sub>O/mL の滴定液が20 mL 入っている場合、理想的な滴定液の消費量は10 mL となり、水分量50 mg に相当します。この値を目安に試料を秤量します。

試料中の水分量が少量になるに従い、測定精度を維持するために試料量を増やすことが必要となります。この場合、ビュレット容量の変更や低力価の滴定液の選択が必要となることがあります。水分計メーカーでは最小容量として1 mL のビュレットを用意しており、力価1 mg H<sub>2</sub>O/mL の滴定液と組み合わせることで、0.5 mg の水分を滴定することも可能です。

一方、電量滴定で精度の高い測定を行うには、試料中の水分が約100 ~ 5,000 µg となるような試料量とするのが目安です。100 µg 程度の低水分も滴定することが可能です。測定条件を最適化すれば、10 µg の水分を滴定することも可能ですが、再現性が低く

なります。以下の表に試料量を判断する際の基準を示しています。滴定液の力価、ビュレット容量、要求される滴定精度を考慮する上での目安として下さい。

### 7.3 試料の投入

試料を滴定セルに投入する際は、形状が固体、液体に関わらず大気中の水分が滴定セル内に浸入しないように注意が必要です。これは試料が有するマトリックスによるため、できるだけ速やかに行います。

大気中の水分による影響を防ぐ方法は試料のマトリックスによって変わります。試料の秤量および滴定は測定環境の違いによる影響を避けるため、通常の条件下で行います。試料の秤量や滴定セルへの投入は、大気中の水分による影響を最小とするため、できるだけ速やかに行います。

グローブボックス内での作業は、特別な事情がある場合のみ行います。冷凍や冷蔵の試料を扱う際は注意が必要です。冷えた試料は、大気中の水分が結露しやすいため、秤量の前に気密容器内で室温に戻します。液体試料は超音波で均一化することも可能ですが、事例によって使い分けます。

#### 7.3.1 ピペット

液体試料を秤量する際、ピペットを用いると正確に投入することが可能です。多量の試料 (2 ~ 50 mL) を投入するのに適しています。当然、完全に乾燥しているピペットを用います。弊社ではピペットをメタノールで洗い、一晩、50°C の乾燥キャビネットに放置して乾燥させています。

弊社の経験上、この方法で乾燥したピペットの残存水分は50 µg 以下であり、容量滴定で測定した場合に大きな誤差とはなりません。仮にピペットが乾燥していない場合、滴定する前に被験物質でピペットを2 ~ 3 回共洗います。試料が吸収性を伴う場合は未使用のピペットの使用をお勧めしています。弊社では、メタノールを採取済みの25 mL ピペットから、再度メタノールを採取、注入したところ1分後に250 µg の水分、15分後に1,000 µg の水分を確認しています。

#### 7.3.2 目盛り付きシリンジ

目盛り付きシリンジ (例えばハミルトン社製シリンジ) は、少量 (5 mL 以下) の試料を投入する場合によく使われます。このようなシリンジは、十分な精度がありますが、取扱いに細心の注意が必要です。

ガラス製シリンジを用いる場合、適切な溶剤で洗浄した後にメタノールで洗浄、室内で自然乾燥させたあと、デシケーター内でさらに乾燥させます。弊社の経験では完全に乾燥させるのに数日を要しました。そのため、弊社では最初にガラス製シリンジを室内で自然乾燥させ、その後、測定する試料でシリンジと針を2 ~ 3 回程共洗いして使用しています。



シリンジは、セプタムの付いた栓を通して試料を滴定セルへ投入するのに便利で大気中の水分が滴定セルに浸入するのを極力低減できるため、電量滴定で滴定する場合は最適な方法です。しかし、シリンジの針に付着した液滴がセプタムによって保持されると、誤差要因となることもあります。従って、シリンジのプランジャーは、セプタムに針を通す前と後に少し引いて下さい。この操作により、液滴がシリンジの針やセプタムに保持されるのを防ぐことが可能です。試料の投入前後のシリンジ重量を秤量することにより、精度を改善することが可能です。この重量差を秤量する方法は、次のセクション7.3.3で解説します。

### 7.3.3 プラスチック製シリンジ

前セクションで述べましたが、セプタムを通して試料を投入することにより、大気中の水分が浸入するのを極力防ぐことが可能です。微量水分を滴定するのに用いられる電量滴定では、大気中の水分の浸入を防ぐことが必須条件です。また、容量滴定への適用もお勧めしています。

プラスチック製シリンジは一般的によく使われており、安価で使い捨てタイプのため、面倒な洗浄操作を必要とせず、手軽に用いることが可能です。乾燥した状態で出荷されていますが、使用前には測定する試料で2～3回シリンジを共洗いすることをお勧めします。特に電量滴定のような微量水分測定にこの方法をお勧めします。

滴定前後の重量差で試料量を秤量するのは、容量で試料を投入する際の精度を改善する方法です。まず、シリンジに試料を入れ秤量します。セクション7.3.2で述べたように必要量の試料を滴定セルに投入します。次に試料投入後のシリンジの重さを再び秤量します。この重量差が投入した試料の実重量となります。

シリンジには、通常、滴定セルの液面より下部へ充分届くような長い針を付けます。また、セプタムが過度に擦れないように、細い針の使用が望ましいです。ただし、粘性の高い試料を投入する場合は太い針の方が良いでしょう。プラスチック製シリンジは、ペースト状試料や粘性の高い試料を秤量するのに優れた器具です。これらの試料を採取する際は、針を用いず、プラスチック製シリンジで直接吸引し、滴定セルに投入します。投入した試料量は、重量差を秤量することで決まります。

ワックスなどもこの方法で投入可能です。これらの試料は最初に50°Cの乾燥器あるいは気密容器中で加熱して融かします。同時にプラスチック製シリンジも加熱し、試料の秤量や滴定セルへの投入時にワックス等が固化するのを防ぎます。

### 7.3.4 固体試料用の漏斗

粉体試料は重量を秤量し、直接滴定セルへ投入します。この方法は正確に試料を投入することができ、迅速に滴定を行うことが可能です。また、この方法は試料を溶剤に溶解せずに直接投入するため、溶剤の水分を別に滴定（ブランク滴定）することは不要となります。

容量滴定用水分計には粉体試料を投入するための付属品が付いています。例えば、水分計によってプラスチック製粉体用サンプラーが備わっています。弊社ではプラスチック製秤量漏斗（Diagram 7.3.4）を用いています。この漏斗は空のFIXANAL®のアンブル（弊社Fulka®ブランド製品）を切って作成したものです。試料をこの漏斗に入れて秤量し、先に無水状態にした滴定セルの開口部（試料投入口）に漏斗の先端を入れ、試料を投入します。投入後、空になった漏斗を再び秤量します。漏斗を大きなものにすれば、10gまでの試料を投入することが可能です。粉体用サンプラーは、水分計メーカーより市販されています。

試料の水分 (%)	試料量 (g) (容量滴定)	試料量 (g) (電量滴定)
100	0,05	-
10	0,5	0,05
1	5	0,2
0,1	10	2
0,01	10	5
0,001	20	10
0,0001	-	10

推奨する試料量

### 7.3.5 気体試料の導入

気体試料は、直接滴定セルに導入するか、あるいは一旦、溶剤に吸収させた後、その溶剤を滴定セルに投入します。測定方法と概要図をセクション8.10で解説します。

気体の容量は、流量計 (Diagram 8.10.1 のD) を用いて測定します。流速は通常6 ~ 10 L/hour、即ち100 ~ 166 mL/minです。流量計は気体の量を決定する為に用います。流量計が正確であること、気体の流速が一定であることが前提条件です。新型の水分計であれば、気体の流速が70 mL/minでも充分です。

KF法であれば、気体中の水分を正確に滴定することが可能です。滴定セルは完全に気密でなければなりません。気体試料は乾燥筒 (Diagram 8.10.1 のT) 中の0.3 nm HYDRANAL®-モレキュラーシーブを通り、水分計に導入されます。

液化ガスは液体の状態です。滴定セルに投入します。試料が沸騰した場合、水がボンベ内に液体状で残存していることを示唆し、試料が均一ではない可能性があります。液化ガスはポンペを逆さまにして滴定セルへ投入します。

### 7.4 投入する前の試料の溶解

試料を直接滴定セルへ投入する方法が好ましいですが、この方法が適用できない場合もあります。例えばバターのように水分分布が不均一で多くの試料を必要とする場合や、電量滴定を適用するために固体試料を溶解させる必要がある場合です。

試料は最初に適切な溶剤に溶かします。溶剤は可能な限り無水のものを用います。この溶剤の一部を採取し、滴定セルに投入し測定します。

この方法は細心の注意が必要です。フラスコ、漏斗、ピペット、秤量ボート等全ての器具を完全に乾燥させる必要があります。また、溶解に用いる溶剤の水分量は本来低くなければならぬため、予め水分を確認 (ブランク滴定) しておきます。つまり、試料溶

解用の溶剤の水分を測定し、試料中の水分を求める際に考慮する必要があります。

試料および溶剤組成の体積分率または重量分率は、溶剤の全水分量を計算する際に考慮する必要があります。補正ファクターが大きい場合は、溶剤の純度が100%ではなかったことを意味します。この場合、全残存水分量を正確に把握するため、各組成の重量分率を計算する必要があります。試料溶剤を調製し、大気中の水分の影響を受けないように滴定セルへ投入するには、ある程度経験が必要であり、容易ではありません。弊社では試料を直接滴定セルに投入する方法をお勧めしています。

### 7.5 試料の水分抽出

試料によっては、非常にゆっくりと水分を放出したり、あるいは水分分布が不均一であるため多くの試料量を必要とすることがあります。このような試料は、滴定前に水分の抽出操作を必要とします。

抽出操作の最も容易な方法は、試料を三角フラスコ中で適切な溶剤 (通常メタノール) に数時間浸けておくことです。その後、この抽出液の一部を滴定します。溶剂量は試料中の水分を完全に抽出できるものでなければなりません。一般的に、1 mLのメタノールで抽出できる水分は1 mg未満が目安です。

抽出温度を上げることにより、抽出過程を促進させることができ、還流することで水分を抽出することが可能です。しかし、抽出する際、用いる器具にモレキュラーシーブを詰めた十分に大きな乾燥管を付ける必要があります。また、抽出器具に付着した水分も予め滴定、抽出器具の補正ファクターも評価しておきます。

このような方法は、試料から水分を抽出する際に余計な手間がかかるため、試料の直接滴定ができない場合にだけ用います (セクション8.9参照)。

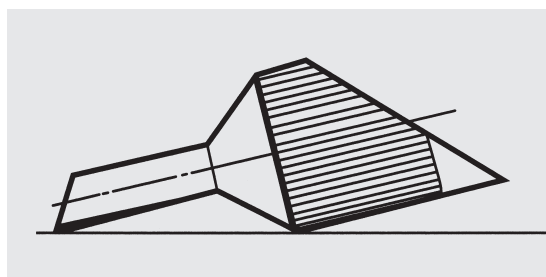


Diagram 7.3.4 プラスチック製秤量漏斗

## 8. 試料マトリックスへの対処法

KF 滴定は多種多様な試料に適用可能です。試料性質の微妙な差異が測定挙動に影響し、直接滴定できないことがあります。その場合、KF 反応の溶剤条件を調整し、滴定を行います。本セクションでは、特殊なマトリックスを含む試料を直接滴定するための対処法を解説します。

- 脂質、油、長鎖炭化水素は、メタノールへの溶解性が低いいため、脱水溶剤へ長鎖アルコールやクロロホルムを添加することにより溶解性を上げます。
- タンパク質、炭水化物、無機塩はメタノールに不溶もしくは難溶です。ホルムアミドをメタノールへ添加することにより、溶解性、分散性、水分の抽出性を改善します。
- 試料によっては、メタノールが副反応を起こすため、他の溶剤を用います。
- 酸と塩基は、KF測定系のpHを変化させるため、中和する必要があります。
- 副反応の影響は、低温で滴定することにより抑えることが出来ます。
- 天然物は、水分をゆっくりと放出します。脱水溶剤を50°Cに加温し、滴定することにより、試料からの水分抽出、および試料の溶解を促進させることが可能です。
- 水分気化装置は60°C以上で水分を放出する固体の水分滴定に用い、不活性ガスで水分を滴定セルに導入します。気化した水分は、脱水溶剤に吸収させることが可能です。

KF 滴定の反応条件を変更する場合、溶剤組成を考慮する必要があります。一液型容量滴定用試薬HYDRANAL®-コンポジットと共に使う溶剤は、組成を大きく変えることが可能です。ただし、KF 滴定に必要な基本条件は満たす必要があります(セクション4 参照)。二液型容量滴定用試薬の溶剤 (HYDRANAL-ソルベント) は、KF 反応成分を含んでいるため、組成を大きく変えることはできません。電量滴定用試薬HYDRANAL-クーロマツ A/AD/E/AG/AG-H は、特定の場合にのみ組成を変えることが可能です。溶剤組成は、KF 反応を確実に起こすだけでなく、セル内で十分な電気伝導度が保持されるものでなければなりません(必要な電気伝導度は、水分計によって異なります)。さらに、ヨウ化物の陽極酸化の効率が100%でなければなりません。

本セクションでは、対処法毎に要約した滴定手順を解説しています。一液型容量滴定用試薬の手順には「O」、二液型容量滴定用試薬の手順には「T」、電量滴定用試薬の手順には「C」と記号を付しています。セクション5 の標準手順を基に対処法を解説します。

### 8.1 アルコールの添加

長鎖炭化水素はメタノールへの溶解性が低いため、滴定セル内で溶剤が二層に分かれます。炭化水素層の水分がメタノールへ迅速に抽出されるため、この二層の形成により滴定が阻害されることは限りません。しかし、電極の指示に問題が起こることがあります。指示電極がメタノール層よりも

炭化水素層に位置した場合、あるいは試料が電極に付着した場

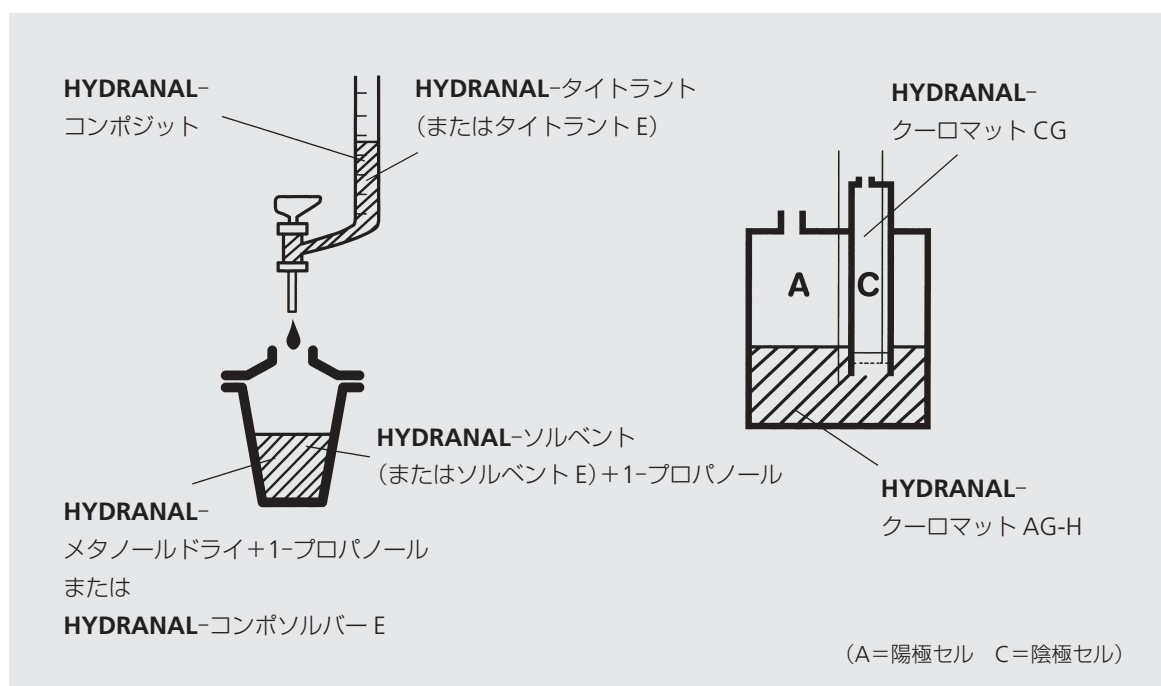


Diagram 8.1 使用する試薬の概要

合、滴定が阻害されることがあります。このような場合、脱水溶剤のメタノールに1-プロパノールを添加すると、阻害を防ぐことが可能です。**HYDRANAL**-メタノールドライと1-プロパノールの混合溶剤を、一液型容量滴定用試薬**HYDRANAL**-コンポジットの脱水溶剤として用います。二液型容量滴定用試薬**HYDRANAL**-ソルベント/タイトラントの場合は、溶剤(**HYDRANAL**<sup>®</sup>-ソルベント)に一定量の1-プロパノールを加えます。滴定にどれだけの量の溶剤(**HYDRANAL**-ソルベント)を用いるかは、試料中の予想される水分によって決めます。(1 mLの**HYDRANAL**-ソルベントは、約7 mgの水分許容量を有します。

長鎖アルコールは、1-プロパノールと同様に用いることが可能です。場合によっては、各種鎖長のアルコールを検討し、滴定に用いる試料の溶解性に基づき、用いるアルコールを選択することが必要です。電量滴定では、**HYDRANAL**-クーロマットAG-Hが長鎖アルコールを含んでいるため陽極液として用います。

#### 手順8.1.0 アルコール、一液型試薬、容量滴定

**HYDRANAL**-メタノールドライ10 mLと1-プロパノール20 mLあるいは**HYDRANAL**-コンポジット30 mLを滴定セルに入れ、**HYDRANAL**-コンポジットで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、滴定します。

#### 手順8.1.T アルコール、二液型試薬、容量滴定

**HYDRANAL**-ソルベントまたは**HYDRANAL**-ソルベントE 10 mLと1-プロパノール20 mLを滴定セルに入れ、**HYDRANAL**-タイトラントまたは**HYDRANAL**-タイトラントEで予備滴定し、無水状態

にします。次に、試料(水分70 mg以下)を入れ、滴定します。

#### 手順8.1.T1 アルコール、二液型試薬、容量滴定

**HYDRANAL**-ソルベントオイル30 mLを滴定セルに入れ、**HYDRANAL**-タイトラントで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、滴定します。

#### 手順8.1.C アルコール、電量滴定

陽極セルに**HYDRANAL**-クーロマットAG-H 100 mL、陰極セルに**HYDRANAL**-クーロマットCG 5 mLを充填し、滴定します。

## 8.2 クロロホルムの添加

脂質、長鎖炭化水素はメタノールへの溶解性が低いため、**HYDRANAL**<sup>®</sup>-クロロホルムを添加すると、溶解性が格段に良くなります。クロロホルムは無機塩がメタノールに溶解するのを防ぐため、メタノールにクロロホルムを添加すると、無機塩の付着水を滴定することが可能です。しかし、メタノールは部分的にしかクロロホルムで置き換えることができず、ある程度の量は必要です(セクション4.1 参照)。通常メタノールの割合は、容量比で35%以上にします。微量水分の滴定では、25% **HYDRANAL**-メタノール-75% **HYDRANAL**-クロロホルムの混合溶剤を用いることが可能ですが、この場合、KF反応の化学量論が僅かに変化する可能性があります(滴定液の力価が少し高めになることがあります)。また、**HYDRANAL**-クロロホルムの添加により、KF反応が促進されます。

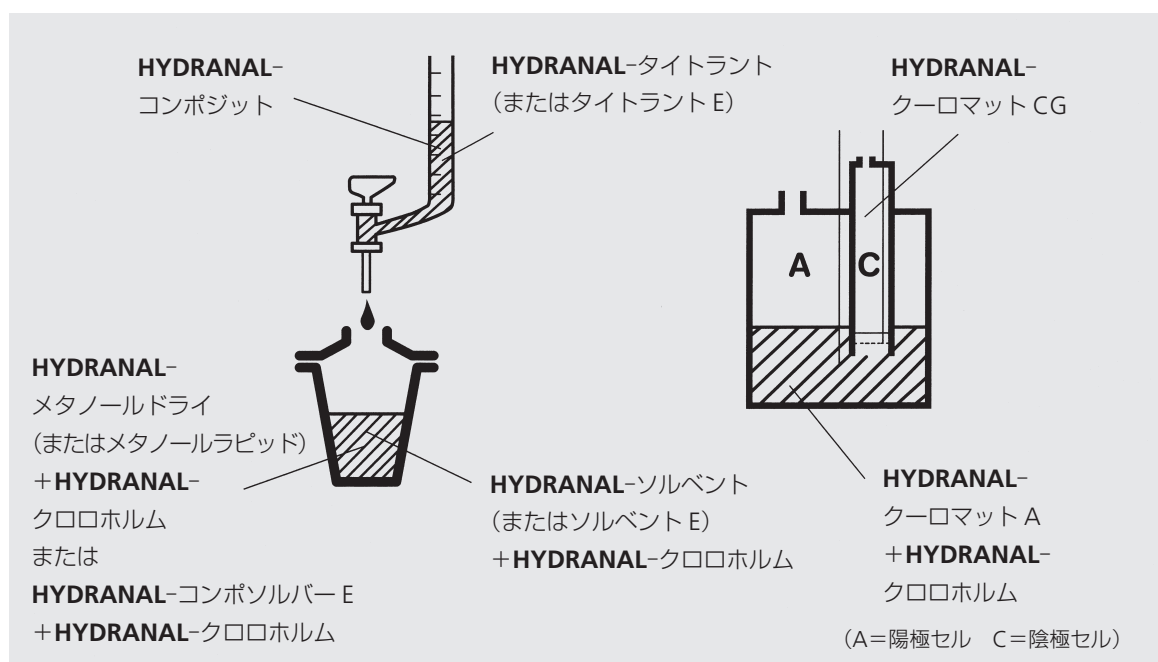


Diagram 8.2 使用する試薬の概要

電量滴定用試薬HYDRANAL-クーロマトAは、クロロホルムを含んでいるため脂質をよく溶解します。クロロホルムの量を増加させることは可能ですが、容量比で30%以上のクロロホルムを含まないように注意します。この量を超えると電気伝導度が大きく下がり、水分計によっては滴定時に干渉が生じることがあります。必要な電気伝導度は水分計によって異なるため、添加できるクロロホルムの最大量を正確に示すことはできません。

#### 手順8.2.O クロロホルム添加、一液型試薬

HYDRANAL-メタノールドライまたはHYDRANAL-メタノールラピッド10 mLとHYDRANAL-クロロホルム20 mL、あるいはHYDRANAL-コンポソルバーE 10 mLとHYDRANAL-クロロホルム20 mLを滴定セルに入れ、HYDRANAL-コンポジットで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、滴定します。

#### 手順8.2.T クロロホルム添加、二液型試薬

HYDRANAL-ソルベントCM 30 mL (あるいはHYDRANAL-ソルベントまたはHYDRANAL-ソルベントE 10 mLとHYDRANAL-クロロホルム20 mL)を滴定セルに入れ、HYDRANAL-タイトラントあるいはHYDRANAL®-タイトラントEで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料(水分70 mg以下)を入れ、滴定します。

#### 手順8.2.C クロロホルム添加、電量滴定用試薬

陽極セルにHYDRANAL-クーロマトA 70 mLとHYDRANAL-クロロホルム30 mLを入れ、セクション5.3の標準手順に従い、滴定します。

### 8.3 ホルムアミドの添加

HYDRANAL-ホルムアミドドライは、極性物質のメタノール中での溶解性を改善する役割があるため、炭水化物、タンパク質、無機塩の水分滴定によく用います。また、固体試料中の水分抽出を加速させる働きを有するため、食品、天然物の水分滴定や加温滴定にも用いられます。

HYDRANAL-ホルムアミドドライは反応を促進させ、化学量論に影響を与えることがあるため、容量比で50%未満にします。弊社ではHYDRANAL-ホルムアミドドライを用いた電量滴定で固体試料の水分滴定を検討していないため、電量滴定においてホルムアミドを添加することはお勧めしません。

#### 手順8.3.O ホルムアミド添加、容量滴定用一液型試薬

HYDRANAL-メタノールドライあるいはHYDRANAL-メタノールラピッド20 mLとHYDRANAL-ホルムアミドドライ10 mLを滴定セルへ入れ、HYDRANAL-コンポジットで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、滴定します。

#### 手順8.3.T ホルムアミド添加、容量滴定用二液型試薬

HYDRANAL-ソルベント20 mLとHYDRANAL-ホルムアミドドライ10 mLを滴定セルに入れ、HYDRANAL-タイトラントで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料(水分140 mg以下)を入れ、滴定します。

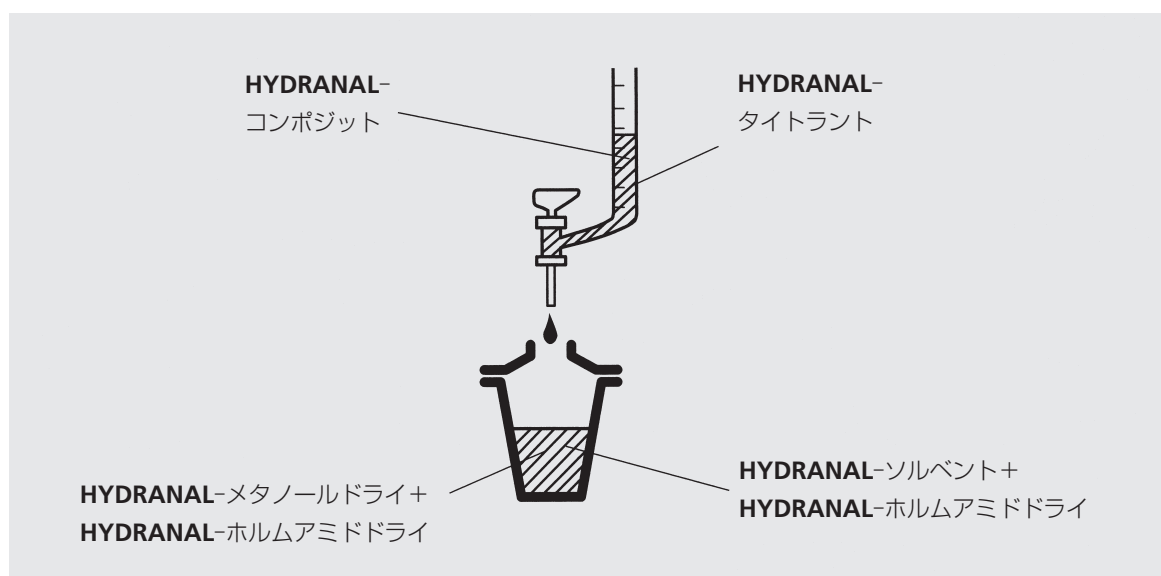


Diagram 8.3 使用する試薬の概要

## 8.4 メタノールを含まない溶剤

メタノールは一般的な脱水溶剤ですが、KF 反応に干渉する副反応を起こすことがあります。副反応の一例として、無機酸との反応によるエステル化、アルデヒドとケトンとの反応でアセタールとケタールの生成、アミンやシロキサンとの反応が知られています。

副反応が起こる場合、メタノールの代わりに別の溶剤を用います。代替として、ピリジン、ジオキサン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、炭酸プロピレンのような溶剤が適切であると文献に引用されていますが、非アルコール性溶剤はKF 反応の化学量論を変えるため(セクション4.1 参照)、弊社ではお勧めしていません。

メチルグリコール(2-メトキシエタノール)をメタノールの代替として用いると、KF 反応が遅く、非常に緩慢な終点となります。また、指示電位が変わるため過剰滴定になる傾向があります。過剰滴定の程度は水分計によって異なります。また、アセタールとケタールの生成を完全に抑えることはできません。エタノールや1-プロパノールについても同様です。ベンジルアルコールはわずかにヨウ素化を起こし、その反応生成物が目を刺激することがあります。

弊社で適切なメタノールの代替溶剤を検討した結果、ある種のハロゲン化アルコール(2-クロロエタノール、トリフルオロエタノール)と1-メトキシ-2-プロパノールが適していることがわかりました。この研究結果を基にメタノールを含まないKF 試薬を開発しました[11]。これらのKF 試薬は主としてアルデヒド類とケトン類の水分滴定(セクション2.4 参照)に用いるため、HYDRANAL®-K試薬と

しました。HYDRANAL-K 試薬は、アミン類(セクション9.8 参照)、シロキサン類(セクション9.10 参照)のほか、非メタノール系での滴定に適した他の化合物にも用いることが可能です。また、弊社の代替アルコールの研究を通して、塩素系化合物を含まない脱水溶剤HYDRANAL-ケトソルバーをさらに開発しました。

HYDRANAL®-K 試薬には容量滴定用一液型試薬と電量滴定用試薬があります。これらの試薬は、セクション2.4 で解説しており、非メタノール系での滴定で用います。また、より毒性を低減したHYDRANAL-コンポジットEでも広範囲のケトン類を滴定することが可能です。

### 手順8.4.O HYDRANAL-K 試薬、一液型試薬、容量滴定

HYDRANAL-ワーキングミディウムKあるいはHYDRANAL-ミディウムKあるいはHYDRANAL-ケトソルバー30 mLを滴定セルに入れ、HYDRANAL-コンポジット5で予備滴定し、無水状態にします(アルデヒド類あるいはケトン類の滴定には、HYDRANAL-コンポジット5Kを用います)。次に、試料を入れ、滴定します。

### 手順8.4.C HYDRANAL-K 試薬、電量滴定

陽極セルにHYDRANAL-クーロマツ AK 100 mL、陰極セルにHYDRANAL-クーロマツ CG-K5 mLを入れます。次に、セクション5.3の標準手順で滴定します。

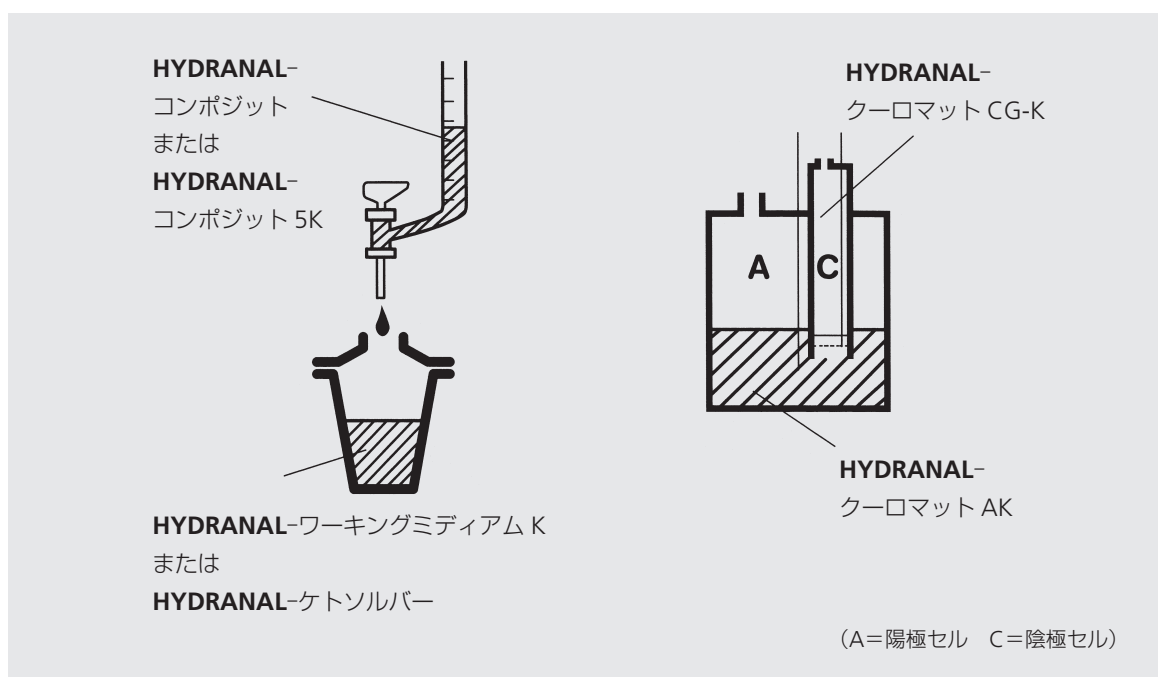


Diagram 8.4 使用する試薬の概要

## 8.5 塩基の中和

強塩基性試料を滴定する場合、その塩基度が使用する溶剤のバッファ能を越えると、滴定系のpHが上昇し、終点が得られなくなるため、滴定を始める前に中和します。充分な量のHYDRANAL-サリチル酸、HYDRANAL-安息香酸あるいはプロピオン酸を添加することにより中和します。HYDRANAL-バッファーベースは、塩基性試料滴定用の調製済み溶剤で、サリチル酸を含有し、1 mmol/mLの塩基バッファ能を有しています。

安息香酸は取り扱いが容易で不快臭がないため、よく用いられます。サリチル酸は酸性度が安息香酸より強く、溶剤のpHを4~5にします。このpH範囲は、理想的なpH範囲から外れ、滴定の進行がわずかに遅くなります。サリチル酸は、特にフェノール類に有用です。プロピオン酸は、酸性度が安息香酸に類似し、液体なのでピペットで分取可能ですが、不快臭があります。

### 手順8.5.O 塩基、一液型試薬、容量滴定

HYDRANAL®-バッファーベース30 mLを滴定セルに入れます。または、HYDRANAL-メタノールドライあるいはHYDRANAL-コンポソルバーE 30 mLとHYDRANAL-安息香酸あるいはHYDRANAL-サリチル酸5 gを次のように滴定セルに入れます。滴定セルの栓を取り、その穴に漏斗の足を入れます。漏斗の中にHYDRANAL-安息香酸あるいはHYDRANAL-サリチル酸を入れ、HYDRANAL-メタノールドライあるいはHYDRANAL-コンポソルバーEで滴定セルに流し込んだ後、滴定セルに栓をします。HYDRANAL-コンポジットで

予備滴定し、無水状態にしたあと、塩基性試料 (<40 mmol) を入れ、HYDRANAL-コンポジットで滴定します。

### 手順8.5.T 塩基、二液型試薬 容量滴定

HYDRANAL-ソルベントあるいはHYDRANAL-ソルベントE 30 mLとHYDRANAL-安息香酸あるいはHYDRANAL-サリチル酸5 gを次のように滴定セルに入れます。滴定セルの栓を取り、その穴に漏斗の足を入れます。漏斗の中にHYDRANAL-安息香酸あるいはHYDRANAL-サリチル酸を入れ、HYDRANAL-ソルベントあるいはHYDRANAL-ソルベントEで滴定セルに流し込んだあと、滴定セルに栓をします。HYDRANAL-タイトラントあるいはHYDRANAL-タイトラントEで予備滴定し、無水状態にしたあと、塩基性試料 (<50 mmol) を入れ、HYDRANAL-タイトラントあるいはHYDRANAL-タイトラントEで滴定します。

### 手順8.5.C 塩基、電量滴定

HYDRANAL-クーロマットA/AD/E/AG/AG-HにHYDRANAL-安息香酸を重量比で約20%加えることにより酸性化し、次のように電量滴定で滴定します。滴定セルの栓を取り、その穴に漏斗の足を入れます。HYDRANAL-安息香酸20 g (約160 mmolの酸)を漏斗に入れ、HYDRANAL-クーロマットA/AD/E/AG/AG-H 100 mLで陽極セルに流し込みます。HYDRANAL-クーロマットCG/E 5 mLを陰極セルに入れます。予備滴定を行い、無水状態にしたあと、滴定します。約200 mmolの塩基性試料がこの方法で滴定可能です。

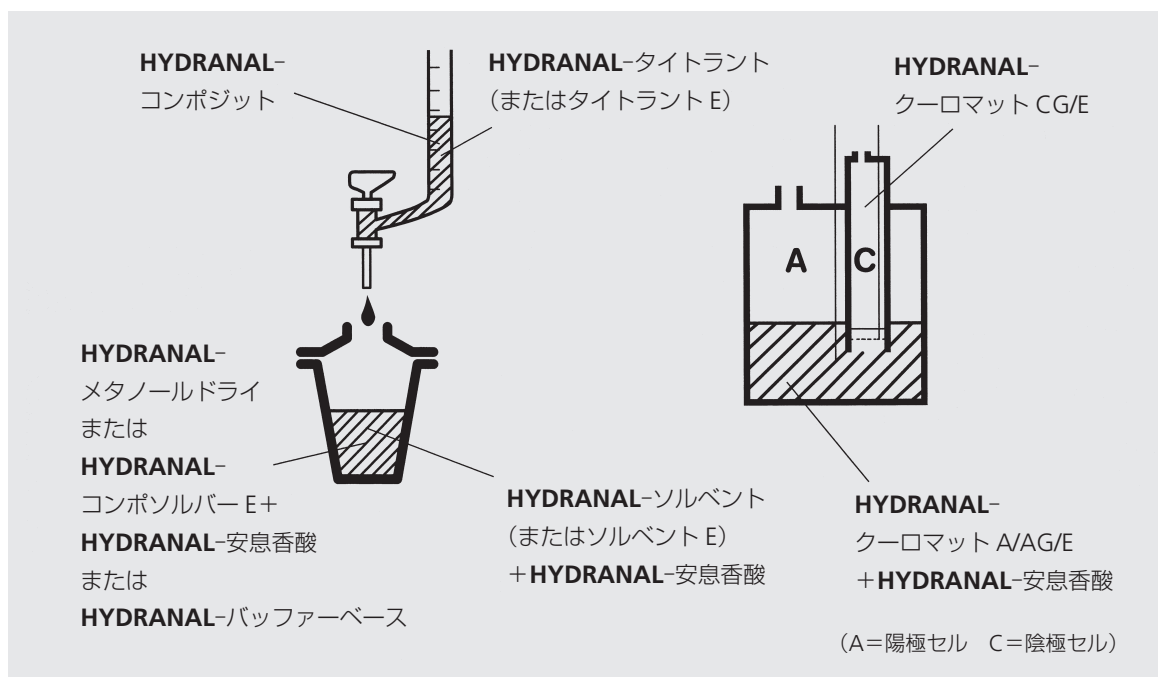


Diagram 8.5 使用する試薬の概要

## 8.6 酸の中和

強酸は脱水溶剤のpHを低くし、滴定の反応速度を著しく減少させます。酸は滴定を開始する前に、中和する必要があります。最も実用的なのは、適切な塩基を脱水溶剤に加えて酸を中和する方法です。しかし、添加した塩基により、予備滴定で終点がなくなるような領域までpHが上がり過ぎては問題があります。ピリジンはこの目的で用いられる塩基ですが、バッファーを用いる方がKF反応におけるpH安定化にも寄与するため、より適しています。HYDRANAL-ソルベントは、二液型試薬で滴定する際、バッファー能を有するため最適です。

HYDRANAL-ソルベント1 mLは酸性試料約0.6 mmolを緩衝することが可能です。つまり、HYDRANAL-ソルベント20 mLを用いると、最大で12 mmolの酸性試料を滴定することが可能です。多量の酸性試料を滴定する場合には、HYDRANAL-イミダゾールあるいはHYDRANAL-バッファーアシッドを用いることをお勧めします。エステル化する傾向があるカルボン酸[1]は、HYDRANAL-バッファーアシッドを用いることで、エステル化なしに中和することが可能です。

濃硫酸と塩化水素は、メタノールで容易にエステル化するため、この方法では滴定できません(セクション10.2参照)。

### 手順8.6.O 酸、一液型試薬、容量滴定

HYDRANAL®-メタノールドライ10 mLとHYDRANAL-バッファーアシッド(バッファー能5 mmol/mL)20 mLあるいはHYDRANAL-コ

ンソルバーE 10 mLとHYDRANAL-バッファーアシッド20 mLを滴定セルに入れ、HYDRANAL-コンビジットで予備滴定し、無水状態にします。次に、酸性試料(<100 mmol)を入れ、HYDRANAL-コンビジットで滴定します。

### 手順8.6.T 酸、二液型試薬、容量滴定

HYDRANAL-ソルベントあるいはHYDRANAL-ソルベントE 30 mLとHYDRANAL-イミダゾール7 g (= 100 mmol)あるいはHYDRANAL-バッファーアシッド20 mLを滴定セルに入れ、HYDRANAL-タイトラントあるいはHYDRANAL-タイトラントEで予備滴定し、無水状態にします。次に、酸性試料(<120 mmol)を入れ、HYDRANAL-タイトラントあるいはHYDRANAL-タイトラントEで滴定します。

### 手順8.6.C 酸、電量滴定

HYDRANAL-クーロマットA/AG/AG-H/E 100 mLとHYDRANAL-イミダゾール20 gを陽極セルに、HYDRANAL-クーロマットCG/E 5 mLを陰極セルに入れます。予備滴定を行い、無水状態にしたあと、滴定します。約300 mmolの強酸性試料を滴定することが可能です。

## 8.7 低温滴定

副反応により、ヨウ素が連続的に消費されると、安定な終点が得られなくなります。このような副反応は、低温で滴定することにより抑制できることがあります。滴定セルを氷浴に置くことにより、0°Cで滴定することが可能です。塩-氷浴あるいはドライアイス/メタノール

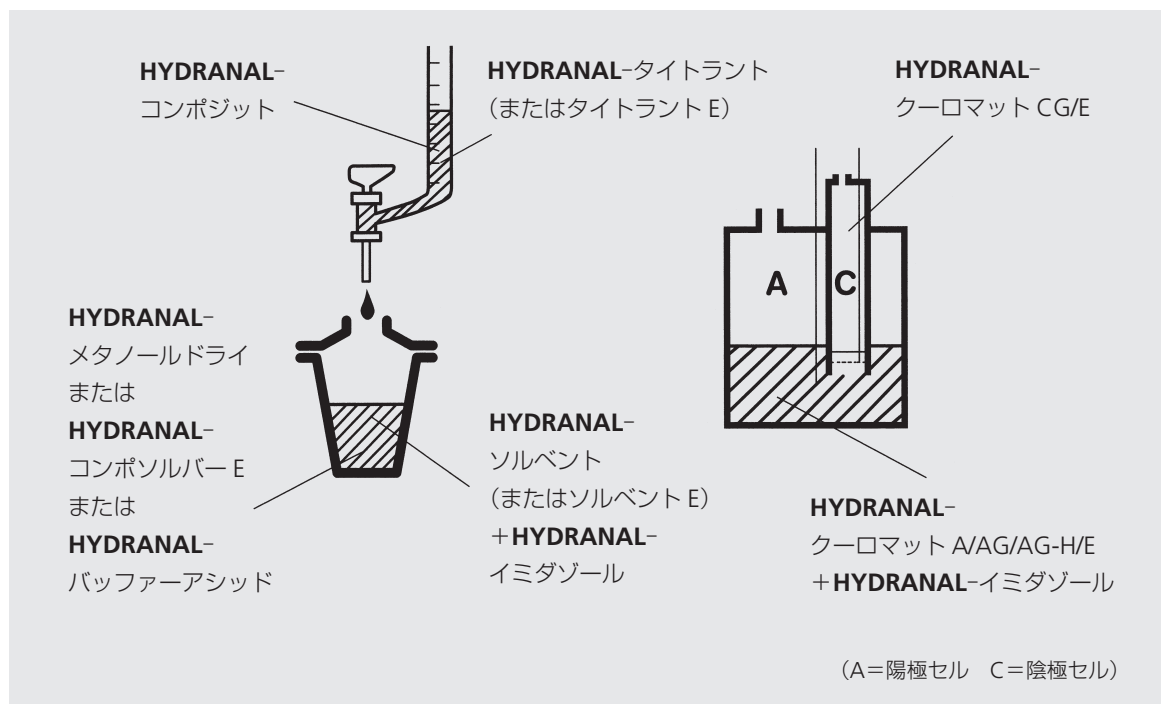


Diagram 8.6 使用する試薬の概要



ル混合浴を使うと、さらに低温で滴定することが可能です。もちろん、ウォータージャケットの付いた滴定セルとクライオスタット（低温保持装置）を用い、所定の温度で冷やすことも可能です。

低温で滴定するかどうかは、主として副反応の性質と程度によって決めます。HYDRANAL® 試薬を用いる際の滴定速度は、低温でも十分に迅速です。二液型試薬HYDRANAL-ソルベント/タイトラントは、-60°Cでも迅速に滴定することが可能です。HYDRANAL-コンビジットは、-20°C以下の温度では粘性が増すためお勧めしません。

低温滴定は、標準手順（セクション5）あるいは応用手順（セクション8.1～セクション8.6）で行うことが可能です。しかし、いくつかの特殊な点を考慮しなければいけません。低温では、終点の指示がシフトすることがあるため、分極電流と電圧を適切に調節する必要があります。また、可能ならば、試料はセブタムを通して投入できるように液状であることが望ましいです。低温に冷却した滴定セルは、非常に容易に大気中の水分を吸収しやすいため、固体試料を投入する際、滴定セルを開放することがないようにしてください。

理論上、電量滴定でも低温での滴定は可能ですが、副反応を完全に抑えることは難しいため、実用的ではありません。試料を連続して投入すると、干渉が蓄積して副反応が増進します。滴定セルを冷却していない時、例えば一晩室温で静置するような場合も副反応は活性化され、短時間のうちに試薬が消費されます。

## 8.8 加温滴定

メタノールあるいは脱水溶剤にゆっくりと溶解する試料は、緩慢な滴定となることがあります。また、多くの食品や繊維質のように、水分を非常にゆっくりと放出するものも同様に緩慢な滴定となる傾向があります[1]。このような場合、50～60°Cに加温することにより、試料の溶解性を高め、試料中の水分の抽出速度を上げることが可能です。50°Cで容量滴定を行う際は、標準手順や水分計の変更は必要ありません。最も簡単に加温するには、温度調節可能なホットプレートとマグネチックスターラーを用います。あるいは、滴定セルをウォーターバスにつけ、脱水溶剤の温度を温度計でモニターしながら調節することも可能です。加温滴定を頻繁に行う場合は、恒温水が流れるウォータージャケット付の滴定セルの使用をお勧めします。通常の滴定セルでは、50°C以上で滴定することは困難です。沸騰したメタノールが滴定セル上部で凝縮し、水分が滴定セルへ流れ込むのを防ぐことができないためです。

セクション5.1、5.2に記載している標準手順は、加温滴定にも適用可能です。基本的には、セクション8.1～8.6に記載している全ての応用滴定方法は加温滴定が適用可能です。セクション8.3に記載したように、食品の水分滴定にHYDRANAL®-ホルムアミドドライを添加し、HYDRANAL-ホルムアミドドライの抽出性と加温滴定の利点を組み合わせることも可能です。

加温滴定は、適切な脱水溶剤を滴定セルに入れ、特定の温度で加温することにより行います。次に、脱水溶剤を予備滴定して無水状態にし、試料を入れ、滴定します。電量滴定は難溶性物質の滴定に適していないため、加温滴定での検討は行っておりません。

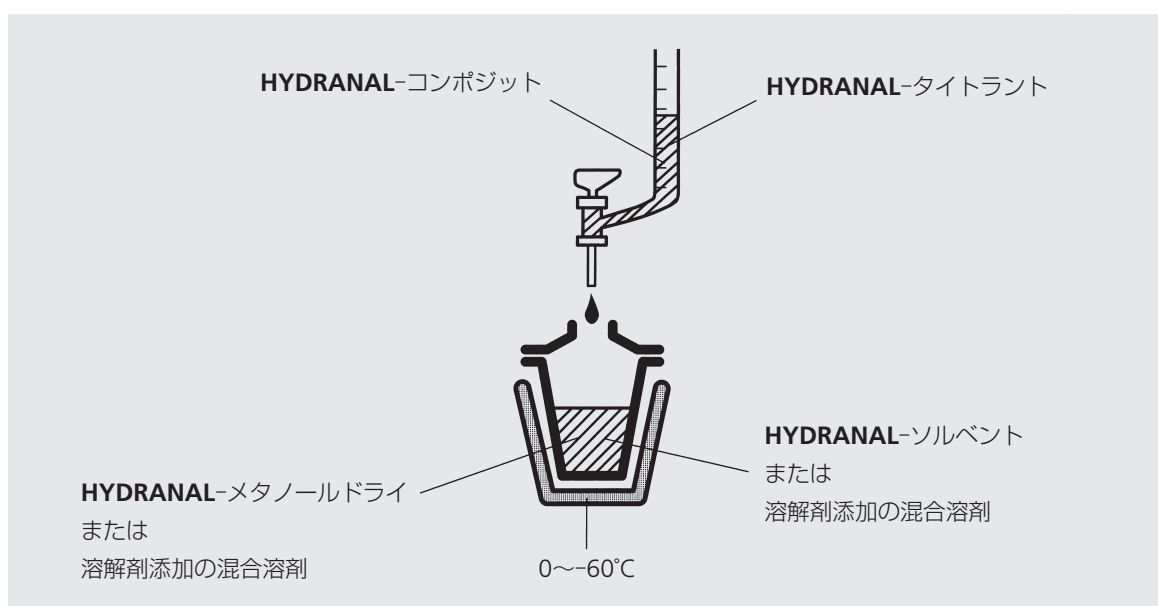


Diagram 8.7 使用する試薬の概要

## 8.9 沸騰メタノール中での滴定

滴定が難しい試料については、より過酷な条件で水分を抽出する方法が必要です。例えば、粗挽コーヒー豆を50°Cで直接滴定することはできません。これは、水分が試料から非常にゆっくりと放出されるためです。水分は、試料の還流により抽出でき、抽出液を滴定することにより測定が可能です。弊社では、沸騰メタノールによる水分の抽出と組み合わせることにより、直接滴定しました。この滴定手法の概要は、Diagram 8.9 に示します。

弊社では、マグネチックスターラーを備えた三口丸底フラスコを滴定に用いました。還流冷却管の一端をこのフラスコの口の一つに接続し、逆側にモレキュラーシーブを詰めた大きな乾燥筒を取り付けて大気中の水分が浸入しないようにしました。指示電極とビュレットは、滴定フラスコの残っている二つの口に接続しました (Diagram 8.9 参照)。

試料中の水分滴定は、最初に予備滴定し、無水状態にしてから行います。具体的には、HYDRANAL®-メタノールドライ50 mL をフラスコへ入れ、攪拌しながら沸騰するまで加熱し、HYDRANAL-コンポジットで予備滴定し、無水状態にします。この時点で、フラスコ内は充分に無水状態となっています。その後、ヒーターをフラスコからはずし、メタノールを徐々に冷却します。試料1~2 g をフラスコに入れ、ヒーターを再びフラスコに取り付けた後、フラスコ内の内容物を攪拌し、滴定を開始します。滴定には約20~25分かかります。弊社では、デンプン・小麦粉のような試料の沸騰したメタノール中での滴定を検討しました。その結果、この方法は水分を非常にゆっくりと

放出する、多くの天然物やその他試料の検討に用いることが可能であると確信しました。例えば、キャラメルは加温により溶解し、容易に水を放出するため、迅速に滴定が可能です。沸騰したメタノール中での滴定は、直接滴定が不可能な場合に有効であると考えます。

弊社ではさらに、先述の方法で水分の回収率を測し、HYDRANAL-コンポジットを用いると、化学量論反応が確実に行われるという結論に達しました。

## 8.10 気体中の水分滴定

気体中の水分は、最初に滴定セルの液層に移す必要があります。水分を吸収する適切な溶剤に気体を通し、気体中の水分を溶剤に吸収させます。気体中の水分を吸収させるのに適した溶剤は、1-プロパノールやエチレングリコールのような高沸点アルコールです。気体中の水分を吸収した溶剤を滴定します。

汎用的な方法は、ポンプで気体を滴定セルに直接導入する方法です。この方法では吸収溶剤の残存水分、気体試料の容量変化、操作による外部からの水分浸入等、多くの潜在的な誤差要因を除くことが可能です。

滴定セルに深く挿入した細管は、気体試料を投入するために用います。焼結ガラスフィルターの使用も、気体の分散を改善するのに適しています。気体の流速が250 mL/min (15 L/hour) を超えない場合は、細管の使用で充分であると考えています。

滴定セルへ気体試料を導入する配管系統は、内壁への水分脱吸着

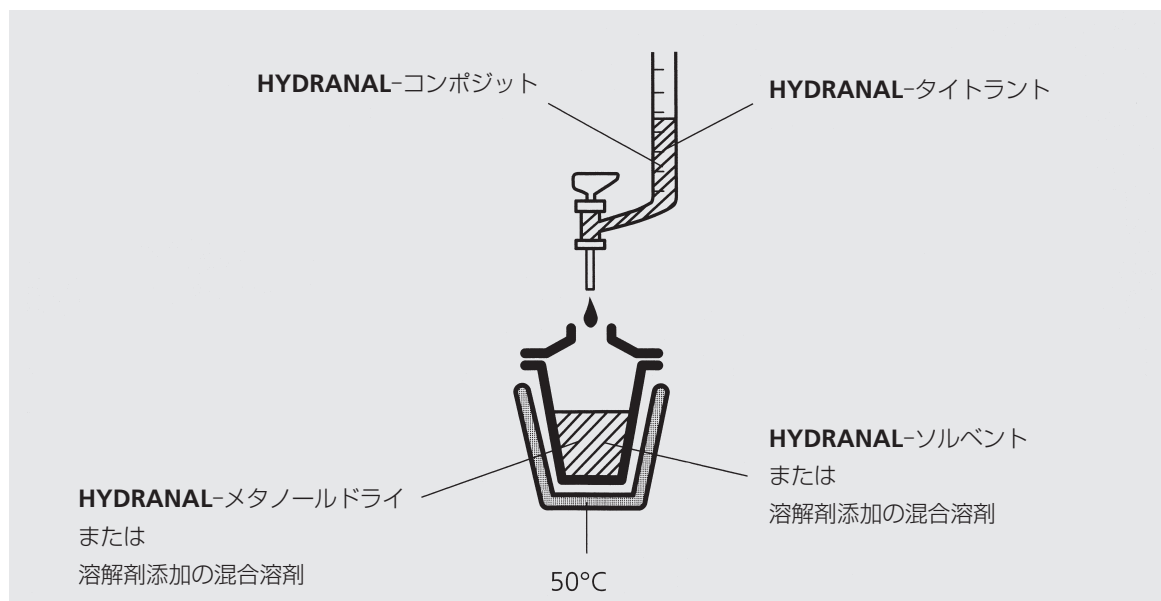


Diagram 8.8 使用する試薬の概要

を最小にするため、配管の長さは短くし、経路を工夫して下さい。また、この配管系統で気体試料の水分が凝縮しないように、配管は加熱して下さい。

気体中の水分滴定のための適切な配置をDiagram 8.10.1 に示します。流量計(D)を配管経路に組み込みます。気体の流速はバルブ(R)で調節します。この配管系統は、滴定セルへ気体試料を導入する前に、気体試料で完全にパージし、安定で均一な状態にします。三方バルブ(V)を接続しているため、気体の流れを側管へ変えることが可能です。分析を開始する前に気体の流れを三方バルブ(V)を通して側管へ流し、流速を流量計(D)でモニターしながらバルブ(R)で調節し、100～500 mL/minの一定流量にします。この配管系統が安定(10～30分後)してから、三方バルブ(V)により気体の流れを滴定セルの方に向けます。気体の体積は、流速×時間により算出するか、積算流量計(G)から求めます。乾燥筒(T)を滴定セル(Z)と積算流量計(G)の間に設置し、積算流量計(G)から大気中の水分が逆拡散して滴定セルに入らないようにします。

試料量は、滴定する気体の水分、水分計、要求される分析精度によって決定します。適切な量の気体試料を滴定セルに導入した後、三方バルブ(V)を切り替えて気体試料の残りを側管へ流します。その後、滴定セルに導入した気体試料中の水分を滴定します。

この方法で水分を頻繁に滴定する、あるいは分析の再現性や配管系統の安定性を担保する場合は水分計に直接、気体試料を導入する方法が有効です。

液化ガスの場合は液化していない気体試料をボンベから採取する際に、Diagram 8.10.1と同じ配置の水分計を用いることが可能です。液化した試料は液体の状態です。滴定セルに入れて滴定して下さい(セクション7.3.5参照)。

容量滴定と電量滴定は、いずれも気体中の水分滴定に用いることが可能です。容量滴定で水分を滴定するには、多量の水分を含む気体試料(mg H<sub>2</sub>O/L)が必要です。電量滴定は、微量水分を含む気体試料(数μg H<sub>2</sub>O/L)に用います。

### 手順8.10.0 気体、一液型試薬、容量滴定

**HYDRANAL®**-メタノールドライ50～100 mLを滴定セルに入れます。多量の気体試料の導入が必要な場合には、高沸点溶剤を滴定セルに添加し、試料導入時に容易に気化しないようにします。メタノールとエチレングリコール、あるいはメタノールとプロパノールの混合溶剤が適しています。エチレングリコールのみの場合、非常に粘性が高く、連続した滴定で問題が起きることがあります。

プロパノールのみの場合、終点の指示に問題を起すことがあります。

最初に混合溶剤を予備滴定し、無水状態にします。**HYDRANAL**-コンポジット2の使用が適しています。次に、気体試料を滴定セルに導入し、脱水溶剤に吸収させた水分を**HYDRANAL**-コンポジット2で滴定します。

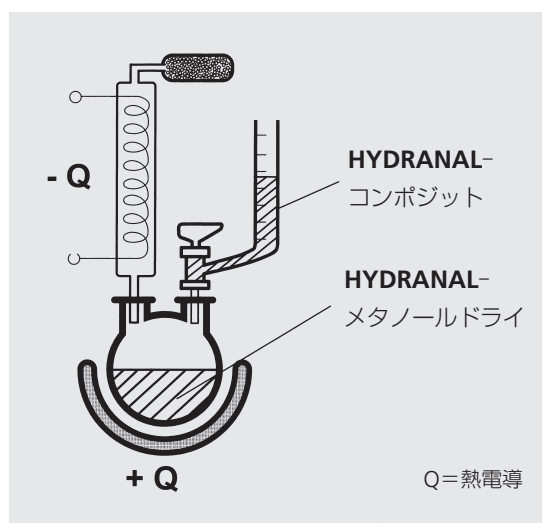


Diagram 8.9 沸騰メタノールを用いた水分滴定の概要

### 手順8.10.T 気体、二液型試薬、容量滴定

HYDRANAL-ソルベント20 mLと1-プロパノール40 mLの混合溶剤を滴定セルに入れ、HYDRANAL-タイトラント2で予備滴定し、無水状態にします。次に、気体試料を滴定セルに導入し、HYDRANAL-タイトラント2で滴定します。

### 手順8.10.C 気体、電量滴定

HYDRANAL-クーロマットAG-Ovenを陽極セルに、HYDRANAL-クーロマットCGを陰極セルに入れ、予備滴定し、無水状態にします。次に、気体試料を陽極セルに導入し、滴定します。理論上、気体試料を陽極セルに導入しながら滴定することも可能で、迅速に結果を得ることが可能です。連続して滴定すると、陽極セルからメタノールが気化します。気化したメタノールは、最初の容量を保つように、HYDRANAL-メタノールドライで補充することが可能です。

## 8.11 水分気化装置の使用

多くの物質は、固有水分を高温でのみ放出するため、直接水分を滴定することはできません。そのような物質の例として、プラスチックや多くの無機塩があります。

このような試料中の水分は、試料に合わせて100～300°Cの温度に設定した水分気化装置の中で気化させることが可能です。気化した水分は、乾燥した不活性ガスで水分気化装置をパージすることにより、滴定セルへ導入することが可能です。この方法に用いる装置の概要図をDiagram 8.11.1に示します。ガスの一定流量は、流量計(D)により気体の流速をモニターしながら、バルブ(R)で調節することにより操作します。この一定流量は、乾燥筒(T)を通り乾燥された後、加熱した試料の入った加熱炉(オープン)(P)の中を通り、滴定セル(Z)へ導入されます。

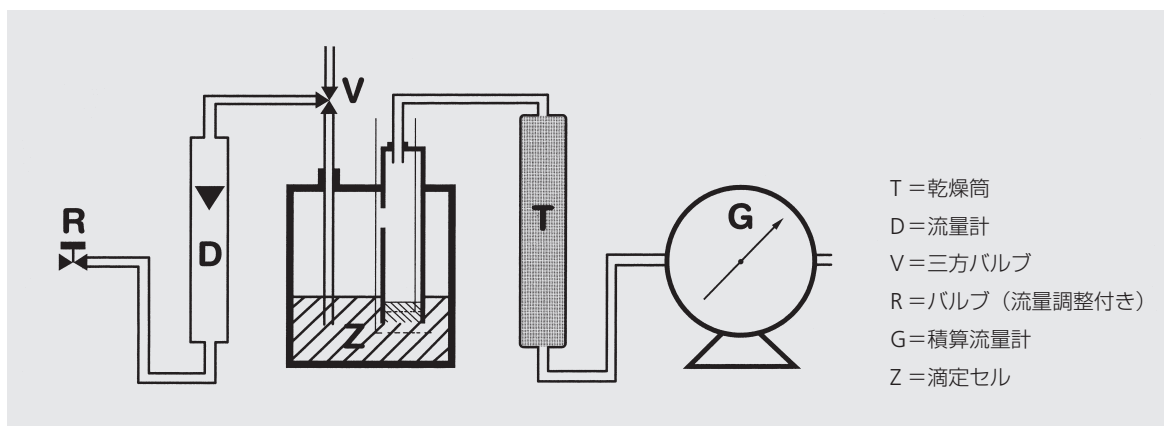


Diagram 8.10.1 気体中の水分滴定の概要

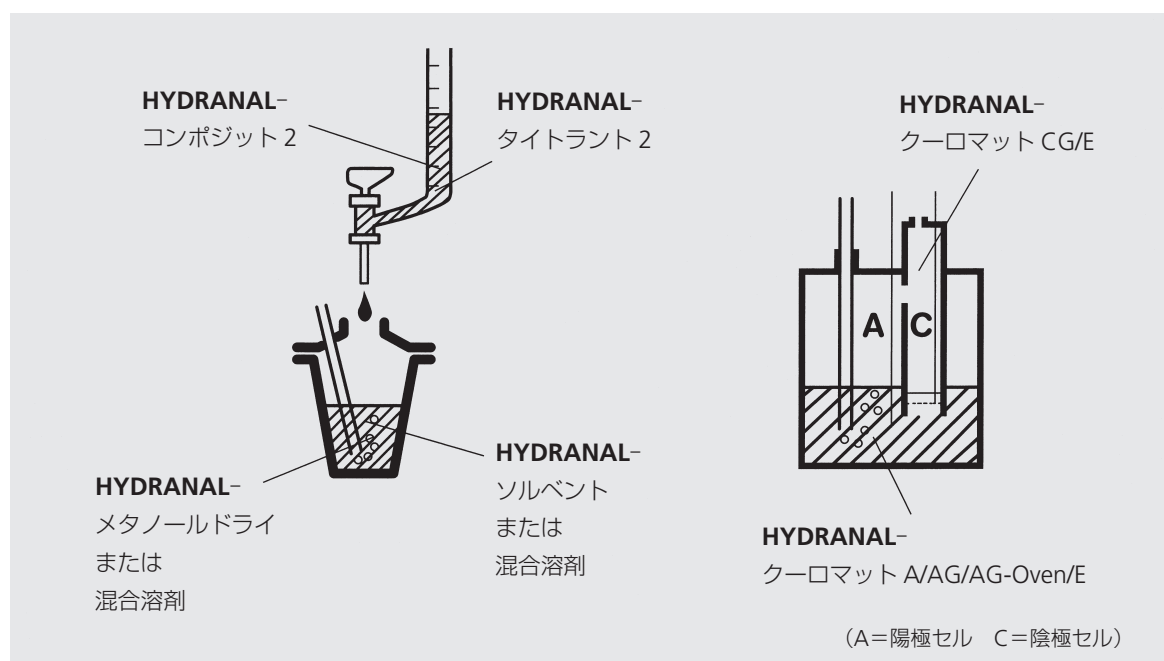


Diagram 8.10.2 使用する試薬の概要

この方法は、以下のような物質に適用可能です。

- 固有水分を60°C以上の温度でのみ放出する不溶性の固体（プラスチック、無機塩）

- KF試薬と副反応を起こす固体や液体（アスコルビン酸、鉱油）

この方法を適用するには、以下の条件が必要です。

- (1) 試料マトリックスが水分を気化させる温度で蒸発しない。
- (2) 試料が解離あるいは分解して、滴定に干渉し、高いあるいは低い水分値を与える物質を生成しない。

適切なキャリアーガスは、空気あるいは窒素です。100～300°Cの温度で酸化しやすい試料を加熱する場合は窒素が適しています。空気をを用いる場合は、市販のポンプを使用でき、乾燥剤が付いているものもあります。窒素は、圧力ボンベから供給します。

キャリアーガスを乾燥する際には、モレキュラーシーブの使用をお勧めします。キャリアーガスの残存水分量は確実に10 µg/L未満になり、水分滴定において問題を生じない濃度です。キャリアーガスが多量の水分を含んでいる場合は、シリカゲルで予備乾燥することが必要です。KF試薬は、キャリアーガスの乾燥剤として用いることを目的に作られていません。高温では、乾燥筒の中で溶剤が気化し、水分気化装置の中で溶剤が解離して副反応を引き起こす成分を生成するためです。

キャリアーガスの流量は、100～500 mL/minに設定します。ガスの流量を減らすと、キャリアーガスから滴定セルに導入される水分（通常、水分計のバックグラウンド補正で除去される水量）を減らすことができ、滴定セル内で水分吸収性（捕集性）を上げることが可能です。ガスの流量を大きくすると、多量の水分を滴定する際、水分が配管の中で凝縮するリスクが減ります。

水分気化装置は、加熱温度を50～300°Cに設定することが可能です。無機塩を乾燥するには、より高い温度が必要です。加熱温度は、滴定する物質の性質によって決定します。

水分気化装置で試料から放出された水分は、キャリアーガスで滴定セルに導入されます。気体試料中の水分滴定（セクション8.10参照）と同じ方法がここでも適用され、同じ試薬も使用可能です。

測定する試料が微量水分しか含んでいない場合、水分気化装置と電量滴定用水分計を組み合わせるのが有効です。

試料量は、試料中の水分と水分計の種類によって決定します。一般に試料量は、十分な量の水分が滴定系に存在するように考慮します。電量滴定では500～3,000 µg、容量滴定では1～10 mgの水分であることをお勧めします。滴定する水分をこれより少なくすると、測定結果の標準偏差が大きくなり、逆に水分が多すぎると配管内に水分が凝縮することがあります。

滴定を行う場合、最初に予備滴定します。キャリアーガスの流量を所定の値に設定した後、キャリアーガスを滴定セルに導入します。試料を入れる前に、この系が安定状態であることが必要です。ドリフト値は、水分の滴定値を自動補正する際に使うため、長時間（少なくとも10分間）一定であるように注意します。ドリフト値の自動補正は、滴定系の残留ドリフトが滴定の間に（通常20分間）変化しないという仮定に基づいています。たとえば、ドリフト値が6 µg/min 10 µg/minに増加すると、80 µgもの水分の誤差が出ることがあります。そのため、ベースラインの状態は、予備滴定から本滴定までの間、一定であるように注意します。また、気体の流量は変化させないように注意します。流量が変動するとドリフト値が変化するためです。

ドリフト値が安定した後、試料を入れます。水分気化装置を開き、試料ポートをすばやく水分気化装置に置き、すぐに閉じます。水分気化装置を開くと大気中の水分が浸入するため、試料を入れる際は細心の注意が必要です。操作がスムーズに行えるように、試料なし状態で練習することをお勧めします。水分を計算する際、この段階で浸入する水分（ブランク滴定）の考慮が必要な場合もあります。

最新の水分気化装置は、加熱ブロックの中でバイアルを使用する方式を採用しています。この方式は、極微量の水分滴定のために改良されたものです。市販の各装置の操作法は異なっているため、実際の操作は用いる装置の取扱説明書に従って下さい。水分計は、水分が試料から完全に放出される前に滴定を自動的に終了することのないように、少なくとも10分間滴定を続けるように設定します。試料が加熱され始めた初期段階では少量の水分しか放出しないため、この設定をしておく必要があります。

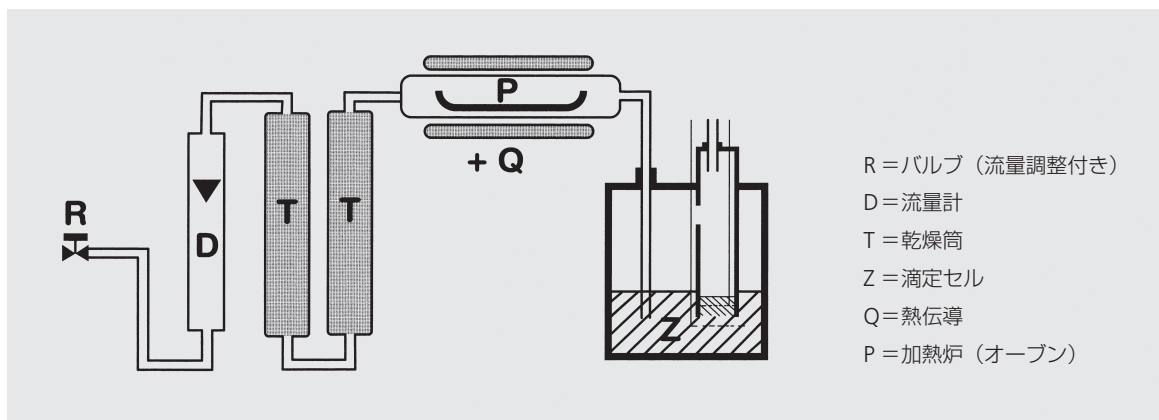


Diagram 8.11.1 水分気化法の概要

滴定条件は、試料毎に最適化します。特に重要なのは、水分を放出させるための水分気化装置の最適な加熱温度を決めることです。加熱温度は、10～15分で試料中の水分を放出させることが可能かつ、滴定に干渉する可能性がある試料マトリックスの気化が起こらない温度に設定し、さらに気化した水分が配管の中で凝縮することのないよう充分注意します。

弊社では、時間に対する滴定の進行を、滴定曲線を用いて評価することにより (Diagram 8.11.2参照)、試料の最適な加熱温度を実験的に決定しています。滴定セル内の水分は、最初の1分間 (初期段階) では検知されません。試料から水分が放出されるにつれ、滴定曲線の傾きは急になります。約10～20分後には、最後の水分が完全に放出されるため、滴定曲線が水平になり、キャリアーガスが水分気化装置の中をパージして再び無水状態になります。

滴定の終点は、さらに3～10分後に到達します。図8.11.2の曲線Aは、160°Cで酒石酸ナトリウム二水和物を加熱した場合の滴定曲線で、理想的な形をしています。曲線Bは、加熱温度が120°Cと低かったため、水分が緩慢に放出されている様子を示しています。

## 8.12 滴定曲線

実験を通して、滴定の進行を試薬の消費量と時間を記録した滴定曲線が有用であると見出しました。この滴定曲線から、滴定の進行を洞察でき、干渉の原因が示唆されるため、干渉の影響を取り除いて、真の水分量を評価することが可能です。また、滴定に影響を与えた可能性がある副反応を観測するために、終点に達した後も滴定を続けます。以下に例を示します。

Diagram 8.12.1 は、水40 mgをHYDRANAL®-コンポジットとHYDRANAL-メタノールドライを用いて滴定した時の滴定曲線です。これら試薬による滴定は、滴定曲線の直線部aが示すように、迅速であることが分かります。滴定曲線の傾きは、ビュレットの滴下速

度によって決まります。終点に到達した後 (2分過ぎ) は、直線部bから、試薬の消費が事実上0であることがわかります。このことから、滴定が良好であることがわかります。

Diagram 8.12.2 は、アセトン5 mLの存在下で水40 mgを滴定した場合の滴定曲線です。直線部bが水平でないことから、試薬が過剰かつ連続的に消費されていることがわかります。これは、ケタールの生成が引き起こされています。また、直線部bがまっすぐな直線であることから、副反応の速度は一定です。従って、試料の真の水分量は、直線bの開始点 (t=0) を読み取ることで評価することが可能です。直線bの開始点 (t=0) は慎重に決める必要があります。よって、滴定は試料を入れた直後、あるいは試料を入れる直前に開始します。後者の方法を「フライングスタート」と言います。

滴定の進行を図式的に評価することにより、緩慢な副反応が起きた場合でも、個々の試料について真の水分量を正しく評価することが可能です。この方法は、副反応を抑えることが不可能な場合に用います。

多くの場合、滴定曲線から誤差の原因が解明でき、干渉の低減、あるいは除去が可能です。Diagram 8.12.3 は、メタノール系の脱水溶剤でジメチルポリシロキサン中の水分を滴定した場合の滴定曲線です。強い副反応 (シラノール基のエーテル化) により試薬が連続的に消費されています。滴定曲線の初期の部分から、水分が少ないと推定することが可能です。セクション9.10.1に従い、メタノールを含まない脱水溶剤でジメチルポリシロキサン中の水分を滴定すると、はっきりとした終点 (EP) が得られます (Diagram 8.12.4)。終点後も試薬が極少量しか消費されていないことから、メタノールを含まない溶剤で副反応が充分抑えられていることがわかります。

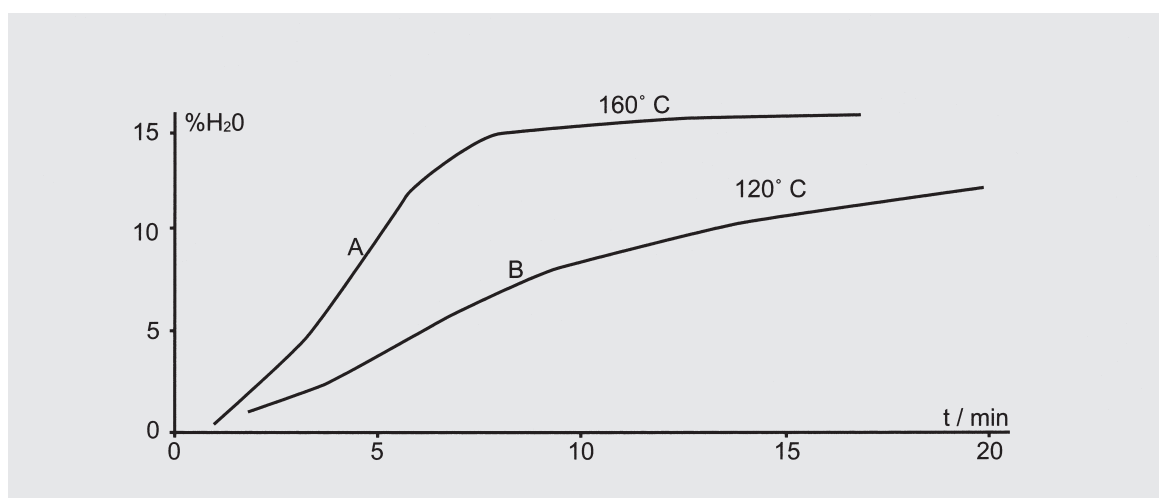


Diagram 8.11.2 水分気化装置を用いた場合の滴定曲線

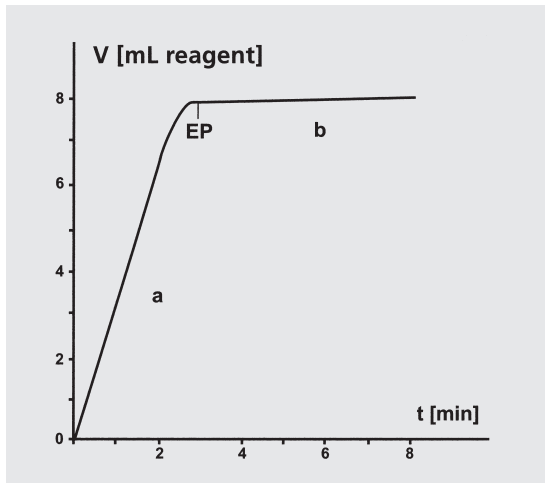


Diagram 8.12.1 通常の滴定曲線

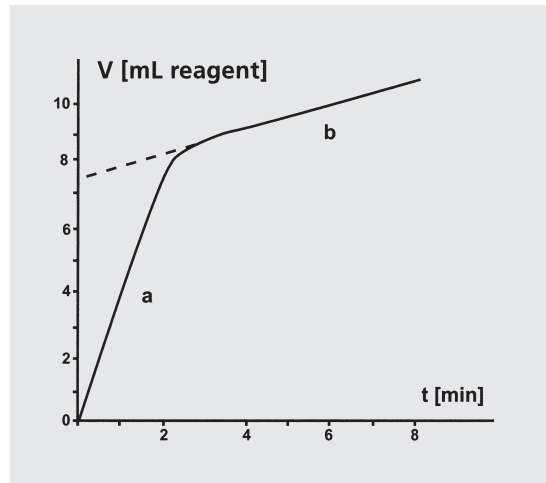


Diagram 8.12.2 副反応がある場合の滴定曲線

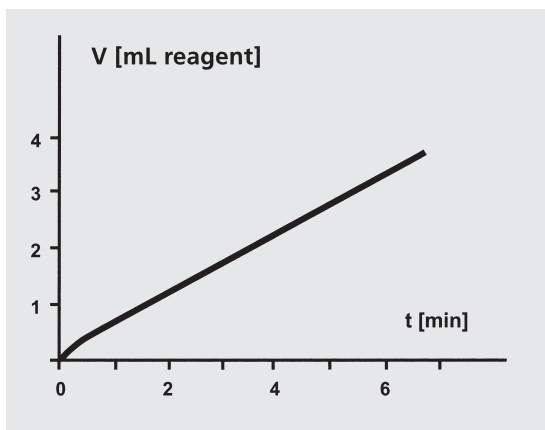


Diagram 8.12.3 メタノール中で滴定したジメチルポリシロキサンの滴定曲線

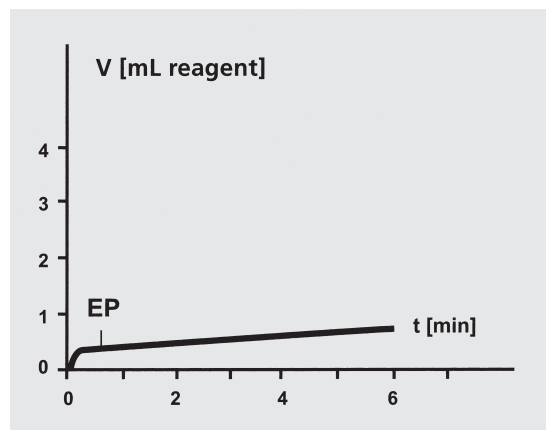


Diagram 8.12.4 非メタノール中で滴定したジメチルポリシロキサンの滴定曲線

## 9. 有機化合物の水分滴定

KF 滴定は、頻繁に有機化合物に用いられています。滴定条件を目的化合物の多様なマトリックスと官能基に合うように調整することが重要です。

### 9.1 炭化水素類

炭化水素類の水分滴定は、比較的容易で、通常セクション5.3の標準手順で行うことが可能です。脱水溶剤への溶解性が重要な点です。低分子量の炭化水素類は通常、メタノールに溶解します。溶解が完全でない場合でも、水分は完全に滴定されます。

親油性炭化水素類には、1-プロパノール、長鎖アルコール類、HYDRANAL®-クロロホルムを添加する必要があります(セクシ

ョン8.1、8.2参照)、溶解性を改善し、また滴定も促進します。二重結合は、緩慢な終点や終点消失を引き起こすことがあります。このため、二重結合を有する化合物の滴定には、HYDRANAL-コンポジットを用いることをお勧めします。この試薬を用いることにより、干渉が明らかに減少します。

炭化水素類は、水分が低いことが多いため電量滴定をお勧めします。容量滴定の場合は、HYDRANAL-コンポジット2あるいはHYDRANAL-タイトラント2のような低力価の滴定液を用いる必要があります。

Table 9.1 に一般的な炭化水素類の手順対応を示します。

化合物名	手順
n-ペンタン n <sup>o</sup> -ヘキサン 2,2-ジメチルブタン 3-メチルペンテン 2-メチルブタジエン	セクション5.1, 5.2, 5.3
ベンゼン トルエン o-キシレン 2-エチルトルエン 2,6-ジメチルスチレン	
iso-オクタン ドデカン 1-テトラデセン エイコサン オクタコサン 石油エーテル ガソリン	セクション8.1, 8.2
シクロヘキサン メチルシクロヘキサン シクロヘプタン 4-ビニルシクロヘキサン シクロドデカン デシルシクロヘキサン シクロペンタジエン	
1,2-ジメチルナフタレン 2,4,6-トリメチルスチレン ビフェニル アセナフテン フルオレン 4,5-メチレンフェナントレン	
アロシメン 2.5-ノルボルナジエン	手順8.2.0

Table 9.1 炭化水素類の手順対応



## 9.2 ハロゲン化炭化水素類

ハロゲン化炭化水素類も容易に水分滴定が可能です。一般にハロゲン化炭化水素類はメタノールに問題なく溶解します。親油性の高い化合物には、HYDRANAL-クロロホルムを添加を必要とする場合があります。また、電量滴定をお勧めします。Table 9.2 にハロゲン化炭化水素類の推奨する手順対応を示します。

ハロゲン化炭化水素類は、遊離塩素を含むことがあります。塩素はKF 溶剤中のヨウ化物を酸化してヨウ素を生成し、このヨウ素が試料中の水分を消費してしまいます。よって、遊離塩素の量に相当する分だけ誤差が増加し、水分が低く測定されます。滴定への干渉を除くため遊離塩素を滴定の前に減少させる方法や、遊離塩素を二重結合に付加させる方法があります。この二つの例を手順9.2.1および9.2.2 に示します。四塩化炭素の水分滴定では、遊離塩素を1-テトラデセンに結合させたアプリケーションレポートがあります (L001)。

### 手順9.2.1 ハロゲン化炭化水素

1-テトラデセン2 mL を遊離塩素を含む試料20 mL に加えると、数分以内に無色になり塩素臭が消えます。10 分後には塩

素がなくなり、滴定が可能になります。1-テトラデセンはメタノールへの溶解性が低いため、セクション8.2 で解説したように、HYDRANAL®-クロロホルムを添加します。1-テトラデセンの水分を別途測定し、水分計算の補正に用います。

1,2-ジクロロエタン中の遊離塩素をイミダゾール-亜硫酸塩溶液を用いて減少させたアプリケーションレポートがあります (L003)。注:この溶液にヨウ化物を含んではなりません。

### 手順9.2.2 ハロゲン化炭化水素

**HYDRANAL**-イミダゾール10 g を**HYDRANAL**-メタノールドライ100 mL に溶かし、二酸化イオウ5 g を添加してイミダゾール-亜硫酸塩溶液を調製します。イミダゾール-亜硫酸塩溶液2 mL を遊離塩素を含む試料100 mL に混ぜ、塩素臭が完全になくなるまで混合します。このように前処理した試料の一部を滴定セルに入れ、セクション5.1、5.2 あるいは5.3 の標準手順により滴定します。

イミダゾール-亜硫酸塩溶液の水分を同様に滴定 (ブランク滴定) し、水分計算の補正に用います。イミダゾール-亜硫酸塩溶液の代わりに、**HYDRANAL**-ソルベントを添加することも可能です。

化合物名	手順
塩化アリル ブromoホルム 1,2-ジブromメタン ジクロロメタン ヨードメタン 1,1,2,2-テトラブromメタン 1,1,2,2-テトラクロロエタン	セクション5.1, 5.2, 5.3
塩化ベンジル 臭化ベンジル 2-クロロ-6-フルオロベンジルクロリド 2-クロロ-6-フルオロベンゾトリクロリド 4-クロロトルエン 塩化シクロヘキシル 1,2-ジクロロベンゼン 1,2-ジフルオロベンゼン 1-ヨードナフタレン	
1-ブromodeカン 1-ブromohexadeカン 1-ブromotetradecカン 1-クロロオクタン 4-クロロベンズヒドリルクロリド	セクション8.1, 8.2

Table 9.2 ハロゲン化炭化水素類の手順対応

### 9.3 アルコール類

アルコール類の滴定は容易です。アルコール類は、通常、同じ炭素数の炭化水素類より、HYDRANAL-メタノールドライに良く溶けます。ステアリルアルコールのような非常に親油性が高いアルコールの場合のみ、HYDRANAL-メタノールドライに1-プロパノールあるいはヘキサノールの添加が必要です。Table 9.3 にアルコール類の手順対応を示します。

アルコール類の水分は電量滴定でも可能です。水分が高い試料の場合、電量滴定では滴定に時間がかかるため、容量滴定の方が適しています。

### 9.4 フェノール類

弊社では、一液型試薬と二液型試薬を用いた容量滴定と電量滴定の両方法で、多くのフェノール類を検討しました。セクション5.1、5.2 あるいは5.3 の標準手順を用い、試料量10 g でそれぞれ検討しました。また、終点の安定性と水添加回収試験を検討しました。結果をTable 9.4 に示します。この結果から、以下のことが導き出されました。

- 多くのフェノール類は、KF 滴定を容易に行うことが可能です。ただし、高分子量フェノール類とアミノフェノールを滴定する場合は、問題が生じます。

- 容量滴定の方が電量滴定よりも干渉の影響が少なくなります。最も干渉が少ない試薬は、HYDRANAL®-コンポジットです。
- 特定のフェノール類を滴定した際、終点が得られずにヨウ素が連続的に消費される状態が観測されました。この現象はpH 依存性であるため、HYDRANAL-サリチル酸を添加することにより干渉を抑えることができ、滴定が可能になります。フェノール類がヨウ素によって酸化される過程がpH 依存性であると推定しています。
- 電量滴定においては、より頻繁に干渉が起こります。この挙動は、陽極の酸化電位が遊離ヨウ素の酸化電位より高いことが原因です。
- いくつかの事例において、電極への化合物の沈着が顕著にみられました (Table 9.4で沈着形成と記載)。電流収率が極端に低くなったため、電極をクロム酸/ 硫酸あるいは硝酸溶液で洗浄する必要があります。
- 水添加回収試験において、回収率が異常に高いものがあることを発見しました (Table 9.4で高水分回収率と記載)。電極への沈着が原因であるかについては、結論が出ていません。また、容量滴定で予想外の水分回収率のものがありました。この原因は、電量滴定の場合とは異なると考えられます。

化合物名	手順
エタノール	セクション5.1, 5.2, 5.3
エチレングリコール	
1-プロパノール	
2-プロパノール	
グリセリン	
t-ブタノール	
1,5-ペンタンジオール	
1-ヘキサノール	
3-メチル-3-ペンタノール	
シクロヘキサノール	
2-メチル-2,4-ペンタンジオール	
2-ヘプタノール	
1,2,6-ヘキサントリオール	
2,3-ジメチル-3-ペンタノール	
1-オクタノール	
2-エチル-1-ヘキサノール	
2-ノナノール	
1-デカノール	
1-ドデカノール	
ベンジルアルコール	
2-フェノキシエタノール	
2-フェニルプロパノール	
ステアリルアルコール	セクション8.1, 8.2

Table 9.3 アルコール類の手順対応

分析結果を体系的に評価するには、さらなる試験データを必要としますが、Table 9.4 のデータから、類似のフェノール類に関する多くの推論を得ることが可能です。フェノール類の滴定で信頼性のある結果を得るためには、終点安定性の検討と水添加回収試

験を行うことをお勧めします。後者は、既知量の水分を添加することにより、例えば1 mL のHYDRANAL®-水・標準品1.00 (力価1.0) を、滴定し終えた試料に添加して引き続き滴定することにより、容易に求めることが可能です。

化合物名	HYDRANAL- コンボジット	HYDRANAL-ソルベント+ タイトラント	HYDRANAL- クロマト
フェノール	セクション5.1	セクション5.2	セクション5.3
m-クレゾール			
p-クレゾール			
2-フルオロフェノール			
3-フルオロフェノール			
4-フルオロフェノール			
3-クロロフェノール			
4-クロロフェノール			
2,3-ジクロロフェノール			
2,4-ジクロロフェノール			
2,5-ジクロロフェノール			
サリチル酸			
サリチル酸メチル			
3-ヒドロキシ安息香酸メチル			
4-ヒドロキシ安息香酸メチル			
2-ニトロフェノール			
4-ニトロフェノール			
レゾルシノールジメチルエーテ ル			
(1,3-ジメトキシベンゼン)			
o-クレゾール			手順 8.5.C
2,3-ジメチルフェノール			
2,3,5-トリメチルフェノール			
2,3,6-トリメチルフェノール			
2-クロロフェノール			
3-ブロモフェノール			
ピロカテコール			
1-ナフトール		手順8.5.T	沈着形成/終点消失
2-ナフトール			沈着形成/高水分回収率 = 130%
8-ヒドロキシキノリン			高水分回収率 = 200%
グアヤコール			沈着形成
ヒドロキノン		緩慢な終点	高水分回収率 = 110%
ヒドロキノンモノメチルエーテ ル		高水分回収率 = 110%	高水分回収率 = 103%
レゾルシノール		高水分回収率 = 140%	高水分回収率 = 200%
ピロガロール	max. 1 g	終点消失	終点消失
2-アミノフェノール	max. 0.1 g	終点消失	褐色溶液 (過滴定)
3-アミノフェノール	max. 0.1 g	終点消失	褐色溶液 (過滴定)
4-アミノフェノール	max. 0.1 g	終点消失	褐色溶液 (過滴定)

Table 9.4 フェノール類の手順対応

## 9.5 エーテル類

エーテル類の水分滴定は容易であり、炭化水素類の手順と類似しています。親油性のエーテル類を滴定する場合は、HYDRANAL-メタノールドライにアルコールあるいはHYDRANAL-クロロホルムを添加することが必要です(セクション8.1、8.2 参照)。

電量滴定は、概ね炭素鎖の短いエーテル類や芳香族エーテル類の水分滴定に適しています。しかし、エチレングリコール誘導体は終点が緩慢に、ビニルエチルエーテルは終点に達しませんでした。検討したエーテル類について、Table 9.5 に示します。

## 9.6 アルデヒド類とケトン類

アルデヒド類とケトン類は、KF 試薬と反応し、それぞれアセタールとケタールを生成するため、KF 法では問題がある化合物でした (Figure 9.6.a 参照)。また、この反応は水を生成するため終点が消失したり、誤って高い水分値となります。特にアルデヒド類の場合、第二の副反応(亜硫酸水素塩付加)が生じることもあります (Figure 9.6.b 参照)。この反応は水を消費するため、低い水分値になります [1]。

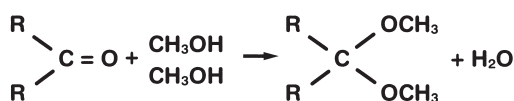
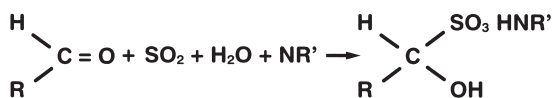


Figure 9.6.a



NR = Base

Figure 9.6.b

弊社では、アルデヒド類とケトン類の滴定時の挙動を検討し、その結果を報告しています [1,11]。脂肪族ケトン類の反応性は、炭素鎖が長くなるにつれ減少します。芳香族ケトン類は、脂肪族ケトン類より反応性が低くなります。アルデヒド類は、ケトン類より反応性が高く、亜硫酸水素塩付加が起きる傾向が特に強くなります。

アセタールやケタールの生成は、滴定液中のメタノールをピリジンと2-メトキシエタノール(メチルグリコール)に置き換えることにより、抑えることが可能だと言われています。しかし、弊社ではこれらの代替成分の副反応抑制効果が不十分であることを見出しました [1,11]。ピリジンのみを使用すると、KF 反応の化学量論を変え、亜硫酸水素塩付加反応を促進するため、水分が低い値になります。2-メトキシエタノールでは、ケタールとアセタール両方の生成を十分に抑えることが不可能なため、KF 反応が遅くなります。このため水分は非常に高くなり、少量の試料しか滴定できないため、測定値の精度が悪くなります。

弊社の研究結果から、アルデヒド類とケトン類の水分滴定を副反応なしに可能にする適した溶剤を見出すことができました。これらがHYDRANAL®-K 試薬の基本となりました。

### 9.6.1 容量滴定

弊社は、アルデヒド類とケトン類のKF 滴定の検討を行い、容量滴定用の特殊な試薬を開発しました。

**HYDRANAL-コンポジット5K**

**HYDRANAL-ワーキングメディアムK**

**HYDRANAL-メディアムK**

**HYDRANAL-ケトソルバー**

これらの試薬は、セクション2.4 で解説しています。次の手順でその使用方法を紹介します。

化合物名	手順
ジエチルエーテル	セクション5.1, 5.2, 5.3
1,4-ジオキサン	
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	
ジエチレングリコールジエチルエーテル	
ポリエチレングリコール 200	
ポリエチレングリコール 1000	
アニソール	セクション8.1, 8.2
4-フルオロアニソール	
2-ヨードアニソール	
グアヤコール	
グアエトール	
レゾルシノールジメチルエーテル(1,3-ジメトキシベンゼン)	
ジデシルエーテル	
1,3,5-トリオキサン	

Table 9.5 エーテル類の手順対応

化合物名	水分量	試料量 (合計)	特記事項
<b>脂肪族ケトン類</b>			
アセトン	0.064%	10 mL	
メチル- <i>n</i> -プロピルケトン	0.22%	10 mL	
メチル- <i>iso</i> -ブチルケトン	0.041%	10 mL	
エチル- <i>iso</i> -ブチルケトン	0.39%	10 mL	
アリルアセトン	0.19%	10 mL	
3-オクタノン	0.082%	10 mL	
2-デカノン	0.080%	10 mL	
ジヘキシル-ケトン	0.0086%	5 g	電極干渉
シクロヘキサノン	0.032%	10 mL	
1,1,1-トリフルオロアセトン	0.25%	10 mL	亜硫酸水素塩付加
ヘキサクロロアセトン	0.12%	5 mL	電極干渉
<b>芳香族ケトン類</b>			
アセトフェノン	0.029%	10 mL	
2-フルオロアセトフェノン	0.21%	10 mL	
2,4-ジヒドロキシアセトフェノン	0.021%	5 g	溶解性に限度あり
2-アミノアセトフェノン	0.13%	10 mL	
ベンジルメチルケトン	0.038%	10 mL	
ベンジルアセトン	0.64%	10 mL	
ベンゾフェノン	0.0032%	5 g	電極干渉
ベンゾイン	0.043%	2 g	溶解性に限度あり
<b>複素環ケトン類</b>			
2-アセチルピリジン	0.39%	10 mL	亜硫酸水素塩付加
2-ピロリドン	0.058%	10 mL	
N-メチル-2-ピロリドン	0.021%	10 mL	
2-ベンゾイルピリジン	0.016%	10 g	
3-アセチルインドール	0.34%	2 g	溶解性に限度あり
<b>ジケトン類</b>			
ジアセチル	0.10%	1 mL	亜硫酸水素塩付加
アセチルアセトン	0.043%	10 mL	
2,5-ヘキサンジオン	0.32%	10 mL	
1,2-シクロヘキサンジオン	0.90%	1 g	亜硫酸水素塩付加
ベンゾイルアセトン	0.037%	10 g	
ベンジル (ジベンゾイル)	0.032%	10 g	
ジベンゾイルメタン	0.036%	10 g	
<b>ケト-カルボン酸類とその誘導体</b>			
2-オキソ-プロピオン酸	1.07%	10 mL	亜硫酸水素塩付加/酸の中和
2-オキソ-酪酸	0.95%	1 g	亜硫酸水素塩付加/酸の中和
レブリン酸	0.22%	10 mL	酸の中和
3-フェニルプロピオン酸	0.020%	5 g	溶解性に限度あり
2-アセチル安息香酸	0.079%	5 g	溶解性に限度あり/酸の中和
2-ベンゾイル安息香酸	0.94%	10 mL	
アセト酢酸エチル	0.52%	10 mL	
レブリン酸エチル	0.057%	10 mL	
ベンゾイル酢酸エチル	0.033%	10 g	

Table 9.6 アルデヒド類とケトン類を滴定した際の試料量(合計量)と特記事項

### 手順9.6.1.1 アルデヒド類とケトン類

HYDRANAL-ワーキングミディアムK、HYDRANAL-ミディアムKあるいはHYDRANAL-ケトソルバー20～50 mLを滴定セルに入れ、HYDRANAL-コンポジット5Kで予備滴定します。次に、試料を入れ、HYDRANAL-コンポジット5Kで滴定します。

この試薬と推奨された滴定手順を用いることにより、アセタールあるいはケタールの生成と亜硫酸水素塩付加の副反応を大きく抑えることが可能です。次の方法でも、副反応の影響を抑えることが可能な場合があります。

亜硫酸水素塩付加反応は、二酸化イオウを含む脱水溶剤へ試料を添加することにより起こります。従って、滴定セルに存在する水が亜硫酸水素塩付加反応に寄与しないように、滴定をすぐに開始する必要があります。このため「フライングスタート」という方法を用います。この方法は、滴定を開始した20秒以内に試料を入れる方法です。水分計は、試料を入れるとすぐに滴定を開始するようにプログラム設定することが必要です。

この方法を行っても、特に芳香族アルデヒド類を滴定する場合は、ある程度の水が亜硫酸水素塩付加物として結合したままの状態となっていることがあります。信頼性のある結果を得るには、最初に亜硫酸水素塩付加物を解離させる必要があります。HYDRANAL-K試薬を用いると、アセタールやケタールの生成を十分に抑えるため、亜硫酸水素塩付加物を解離させることが可

能です。滴定する水分は、滴定時間が長くなりすぎないようにします。10～25 mgの水分を含有する試料量が理想的です。この水分は滴定液(力価5)2～5 mLを消費します。

弊社では、HYDRANAL®-K試薬の開発過程で、多数のアルデヒド類とケトン類の水分滴定を検討しました。検討した化合物をTable 9.6に示します。このTableには、化合物名とその水分を掲載しています。この水分は、単に参考として載せた分析値であり、水分の上限値・下限値ではありません。試料量は、HYDRANAL-ワーキングミディアムKあるいはHYDRANAL-ミディアムK 25 mLで滴定できた最大量を意味します。特記事項は、滴定時に生じる問題を示しています。

Table 9.6のデータから、大部分のケトン類は水分滴定が容易であることがわかります。脂肪族ケトン類は、特に反応性の高いアセトンやシクロヘキサノンでも、試料量10 mLを副反応なしに滴定することが可能です。

しかし、トリフルオロアセトンを滴定する際には、亜硫酸水素塩付加反応が顕著に起こります。そのためフライングスタート滴定と終点の検証を行うことが信頼性のある滴定に必要となります。

芳香族ケトン類と長鎖脂肪族ケトン類は反応性が低く、HYDRANAL-コンポジット5とHYDRANAL-ワーキングミディアムK、HYDRANAL-ミディアムK、HYDRANAL-ケトソルバーあるいはHYDRANAL-コンポソルバーEのいずれかで滴定が可能です

化合物名	水分量	試料量	特記事項
<b>脂肪族アルデヒド類</b>			
アセトアルデヒド	0.021%	2 mL	亜硫酸水素塩付加
プロピオンアルデヒド	0.15%	2 mL	亜硫酸水素塩付加
n-ブチルアルデヒド	0.035%	5 mL	亜硫酸水素塩付加
クロトンアルデヒド	0.10%	5 mL	亜硫酸水素塩付加
n-オクタナール	0.26%	5 mL	亜硫酸水素塩付加
グリコールアルデヒド	0.25%	1 g	亜硫酸水素塩付加/溶解性に限度あり
クロラール	0.12%	10 mL	発熱
抱水クロラール	10.86%	0.5 g	高水分値
プロマール	-	-	電極干渉
パラアルデヒド	0.018%	10 mL	
シクロヘキサニカルバルデヒド	0.027%	5 mL	
ジフェニルアセトアルデヒド	0.11%	10 mL	亜硫酸水素塩付加
アセトアルデヒドジエチルアセタール	0.029%	10 mL	
プロモアセトアルデヒドジエチルアセタール	0.043%	10 mL	電極干渉
<b>芳香族アルデヒド類</b>			
ベンズアルデヒド	0.13%	5 mL	亜硫酸水素塩付加
2-ブロモベンズアルデヒド	0.10%	2 mL	亜硫酸水素塩付加
サリチルアルデヒド	0.027%	10 mL	
3-ヒドロキシベンズアルデヒド	0.22%	5 g	亜硫酸水素塩付加
2-アニスアルデヒド	0.040%	10 mL	亜硫酸水素塩付加
4-ジメチルアミノベンズアルデヒド	0.016%	10 g	
フェニルグリオキサール	1.00%	0.5 g	亜硫酸水素塩付加

Table 9.6 アルデヒド類とケトン類を滴定した際の試料量(合計量)と特記事項(前頁の続き)

(HYDRANAL-コンポジット5Kの使用は不要です)。大部分の複素環ケトン類の挙動は、芳香族ケトン類の挙動に類似しています。亜硫酸水素塩付加反応は、アセチルピリジンのピリジル基によって顕著に活性化され、滴定に干渉します。

ジケトン類は通常、反応性が低いケトン類と同様の挙動を示します。例外はジアセチルケトン、1,2-シクロヘキサジオンです。隣接した2つのケト基は、ジアセチルケトンにおいては非常に反応性が高く、少量の試料しか滴定ができません。しかし、1,2-シクロヘキサジオンには当てはまりません。おそらく、分子内に芳香族の置換基が存在するためであると推測しています。

ケト-カルボン酸類は脱水溶剤のpHを変化させ、滴定の進行を遅らせます。脱水溶剤をわずかに緩衝させることにより、滴定がわずかに促進され、pHが元に戻ります。

### 手順9.6.1.2 ケト-カルボン酸類

**HYDRANAL®-ミディウムK**、**HYDRANAL-ワーキングミディウムK**、**HYDRANAL-ケトソルバー**あるいは**HYDRANAL-コンポソルバーE** 25 mLを滴定セルに入れ、0.1～0.5 gの**HYDRANAL-イミダゾール**を混合し、**HYDRANAL-コンポジット5K**で予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、**HYDRANAL-コンポジット5K**で滴定します。

ケト-カルボン酸類は手順9.6.1.2により滴定することが可能です。例外は、2-オキソ-プロピオン酸と2-オキソ-酪酸(α-ケト酸)で、これらの化合物は亜硫酸水素塩付加反応を起こす傾向が強いためです。**HYDRANAL-イミダゾール**は亜硫酸水素塩付加反応を促進するため、添加する量は少量にします。

ケト-カルボン酸類のエステルは、脱水溶剤のpHを変化させないため、手順9.6.1.1により滴定することが可能です。

多くのアルデヒド類も同様の方法で滴定が可能です。これらの滴定条件下では、アセタールが生成しません。ただし、亜硫酸水素塩付加反応は非常に迅速に起きるため、試料量を減らす必要があります。フライングスタートは亜硫酸水素塩付加反応の影響を低減するのに適した方法です。

芳香族アルデヒド類は反応性が低いため、問題はほとんど起きません。脂肪族アルデヒド類は、芳香族アルデヒド類よりも高い反応性を示します。脂肪族アルデヒド類はメタノールと反応してアセタールを生成する傾向が特に強いため、試料量を2 mLと少量にする必要があります。炭素鎖が長くなると反応性が低くなるため、試料量を増やすことが可能です。ブチルアルデヒドでは5 mLまで増やすことが可能です(L248)。

ホルムアルデヒドは、アセタールを生成しないため、メタノールを含む試薬で容易に滴定が可能です(セクション5.1、5.2参照)。全水分は滴定できません。典型的な例は、35%ホルムアルデヒド水溶液を滴定したところ、測定された水分はわずか50%でした。水分の一部が、パラホルムアルデヒドとして結合しているためで

す。全水分は、セクション8.8の手順を用いて50°Cで滴定することにより測定可能です。詳細はアプリケーションレポート(L006、L386)に記載しています。

40%グリオキサール水溶液はホルムアミドと同様に挙動し、加温することで全水分を滴定することが可能です(L267)。50%グルタルジアルデヒド水溶液は、室温で遊離した水分を滴定、50°Cで全水分を滴定することが可能です。

### 9.6.2 電量滴定

弊社は、ケトン類中の水分を測定する電量滴定用の試薬を開発しました。

#### HYDRANAL®-クーロマットAK

#### HYDRANAL-クーロマットCG-K

この二種の試薬組成は、セクション2.4で解説していません。**HYDRANAL-クーロマットAK**は陽極液であり、**HYDRANAL-クーロマットCG-K**は、クーロマットAKに対応する陰極液です。この試薬を用いることについては、セクション5.3で解説しています。本セクションでは、この試薬の特徴について解説します。

この試薬は、水分計でケトン類を滴定するのに必要な条件を満たすように調製されています。組成は最適化されているため、他の溶剤を加えることは避けてください。また、同様にこの試薬100 mLにつき20 mL以上の液体試料を入れることも避けてください。溶剤に溶解させた固体試料についても同様です。試料を溶解する場合は、2-メトキシエタノールと**HYDRANAL-ククロホルム**の混合溶剤(容量比4:1)あるいは各々単独で用いてください。これらの溶剤は、陽極液の電解質特性の変化を最小に留めます。

溶剤にメタノールを用いると、ケトン類の滴定に問題を起こします。これは、メタノールがケタールの生成を促進するためです。主成分にメタノールを含む従来の電量滴定用試薬を**HYDRANAL-K**試薬に交換する場合には、陽極セルと陰極セルを**HYDRANAL-K**試薬で完全に洗浄(共洗い)して下さい。もし、ケトン類をルーチン分析する場合は、ケトン類用に各セルを用意することをお勧めします。そうすることで頻繁な洗浄が不要になり、メタノールの残存も防ぐことが可能です。

メタノールを主成分とするヨウ素溶剤は、陽極液のケトン用試薬を無水状態にするために使用しないで下さい。ケトン用試薬を無水状態にするためには、**HYDRANAL-コンポジット5**あるいはジエチレングリコールモノエチルエーテルを主成分とするヨウ素溶剤の使用をお勧めします。

この試薬はケトン類の水分を滴定するのに、通常の方法で用いることが可能です。測定する試料量は少量(通常1 mL)にします。シクロヘキサノンのような反応性の高いケトン類の試料量は、さらに少なくし、0.2 mL～0.5 mL程度にします。これより多くなると、水分計のドリフト値の増加が大きくなり、終点が得られなくなります。

ケトン類をこの試薬で数回滴定すると水分計がドリフトし、残余電流を示します。このドリフトは、水分計が1分あたりに除去する水分に相当します。また、このことが意味するのは、ドリフトが続く滴定セルの中では試薬が連続的に消費されているということです。従って、多数回連続してケトン類を滴定すると、試薬が消費され続けることがわかります。滴定セル中の試薬は分析を行わなくても、数日以内に消費されてしまいます。

アルデヒド類はケトン用試薬で滴定が可能ですが、いくつかの制限があります。アルデヒド類はケトン類よりも迅速に副反応が起こります。芳香族アルデヒド類の代表であるベンズアルデヒドの水分は、試料量を0.5 mL に制限すると滴定が可能です。芳香族アルデヒド類は、亜硫酸水素塩付加反応を起こします。ケトン類と同様に、亜硫酸水素塩付加物を最初に解離させる必要があります。n-ブチルアルデヒドとのアセタールの生成は特に強く生じるため、水分計の終点待時間を長く設定しないように注意します。この副反応は、鎖長が短くなるにつれ強くなります。アセトアルデヒドはこの副反応が強すぎるため、滴定することは不可能です。

アルデヒド類中の水分を滴定する際は、HYDRANAL®-コンビジット5K とHYDRANAL-ミディアムK、HYDRANAL-ワーキングミディアムK あるいはHYDRANAL-ケトソルバーを用い、容量滴定で滴定して下さい。

HYDRANAL-クーロマットAK とHYDRANAL-クーロマットCG-K は、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類のような化合物を滴定する際にも用いることが可能ですが、酸や塩基の滴定には適していません。

ケトン類と他の化合物との混合物中の水分は、その化合物がケトン類と化学的に反応しなければ、同じ試薬で滴定が可能です。そのため、アルコール類はケトン類存在下で検討することは不可能です。

弊社では、アルデヒド類とケトン類を別々の専用セルで滴定するのが望ましいと考えています。電量滴定用の一般試薬であるHYDRANAL-クーロマットA/AG/AG-H/E とHYDRANAL-クーロマットCG/E は、HYDRANAL-K 試薬より非常に大きな水分許容量を持っています。

## 9.7 カルボン酸類、そのエステル類と塩類

カルボン酸の水分は可溶であるならば、容易に滴定が可能です。ただし、強酸は、滴定セル内の溶剤のpHを低くするため、滴定前に中和が必要です。一部のカルボン酸(ギ酸、酢酸)は、副反応を起こす傾向があり、特殊な処置が必要です[1]。カルボン酸のエステルは、問題なく滴定することが可能です。その一方で、カルボン酸の塩は難溶性のため、問題があります(セクション10.1参照)。

水分滴定は、容量滴定あるいは電量滴定で行うことが可能です。弊社では、二つの滴定法を検討

しました[7, 9]。検討したカルボン酸の一部をTable 9.7 に示しています。カルボン酸を滴定する際の副生成物は、主にエステル化反応により生成する水です。この副反応は、高感度の電量滴定において顕著に現われます。カルボン酸の場合、容量滴定は可能ですが、電量滴定の場合、エステル化による副反応が顕著に現われます。

化合物名	手順
酢酸	セクション5.1, 5.2, 5.3
プロピオン酸	
酪酸	
2-エチルヘキサン酸	
マンデル酸	
けい皮酸	
マロン酸	
フマル酸	
酒石酸	
クエン酸	
安息香酸	
サリチル酸	
ナフタレンカルボン酸	
インドールカルボン酸	
ニコチン酸	
ジクロロ酢酸	セクション8.6
ブromo酢酸	
トリクロロ酢酸	
ギ酸	セクション9.7

Table 9.7 カルボン酸類、そのエステル類と塩類の手順対応



ジクロロ酢酸は、わずかにエステル化する傾向を示すため、中和が必要となります。よって、セクション8.6の手順により滴定します。この手順は他の酸にも適用可能です[7]。脱水溶剤を緩衝することにより、クエン酸の溶解が促進され、セクション8.6の手順により迅速に滴定が可能になります。

カルボン酸がエステル化する傾向は、鎖長が長くなるにつれ減少します。酪酸、マロン酸、サリチル酸、およびその他多くのカルボン酸は、エステル化せずに、セクション5.1、5.2あるいは5.3の標準手順により滴定が可能です。親油性の（鎖長がより長い）カルボン酸の溶解性は、1-プロパノールあるいはHYDRANAL-クロロホルムを脱水溶剤へ添加することにより改善が可能です（セクション8.1、8.2参照）。また、加温滴定も可能です。この方法は、ステアリン酸のような化合物の滴定に有用です。

ギ酸の滴定は、エステル化とヨウ素酸化の傾向があるため困難です（L171）。エステル化はメタノールを含まない溶剤を用いることにより抑えることが可能です。ギ酸2 mLを手順8.4.0によりHYDRANAL®-ワーキングメディアムKで滴定が可能です。ヨウ素酸化と推測される副反応は、ギ酸を中和しようとすることによって増加します（L171）。

テレフタル酸および類似のカルボン酸は、難溶性で、懸濁状態で滴定しても付着水しか滴定できません。このため、水分気化装置で試料2 gを200°Cで加熱し、終点待時間を30秒に設定します。アミノ酸はこれと類似していて、懸濁状態で滴定すると付着水のみしか測定できません。アミノ酸も水分気化装置を用いて滴定が可能です。その加熱温度は化合物毎に最適となるように設定します。

カルボン酸のエステルは中性であるため、容易に滴定が可能です。メタノールへの溶解性は、鎖長が長くなるにつれて減少します。セクション8.1あるいは8.2の手順により1-プロパノールあるいはHYDRANAL-クロロホルムを溶剤に添加すると、溶解性が向上します。

電量滴定によるアクリル酸エチルの滴定は容易に行えます。弊社では、セクション8.2の手順により容量滴定の際、HYDRANAL-クロロホルムを添加しました。テレフタル酸ジメチルは、HYDRANAL-クロロホルムとHYDRANAL-メタノールドライの混合溶剤にゆっくりとしか溶解しません。滴定に時間がかかるため、大気中の水分が低水分試料の測定結果に影響を与えることがあります。従って、弊社では、電量滴定用水分計と水分気化装置を用いました。測定条件は、加熱温度：120°C、終点待時間：30秒です。

カルボン酸の塩は、溶解性が充分にある場合、問題なく滴定が可能です。安息香酸ナトリウムはその一例です（L339）。試料をできるだけ迅速に溶解するため、加温滴定（セクション8.8参照）やHYDRANAL®-ホルムアミドドライの添加（セクション8.3参照）を行います。この方法を用い、クエン酸三カリウム一水和物（L241）、クエン酸水素二アンモニウム、クエン酸三ナトリウム二水和物、酒石酸ナトリウム・カリウム四水和物、グルタミン酸ナトリウムを検討しました。

室温では、アスパラギン酸マグネシウム塩とアスパラギン酸塩化水素は、非常にゆっくりと水分を放出するため、滴定は不可能です。しかし、ホルムアミド存在下において50°Cで滴定すると、3~5分で滴定が終了します。エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物（Na<sub>2</sub>EDTA・2H<sub>2</sub>O）は、挙動がこれらの化合物に類似しているため、HYDRANAL-ホルムアミドドライを加えて加温滴定を行います（L012）。

## 9.8 窒素化合物類

アミンは窒素化合物の最も重要な化合物群の1つです。塩基性アミンは脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類から成ります。塩基性アミンは、化合物によって滴定で非常に異なる挙動を示すため、三つのグループに分けることが可能です。

- 弱塩基性アミン
- 強塩基性アミン
- 変則的なアミン

弊社では、多くの含窒素塩基化合物の水分滴定を検討しました。その化合物をTable 9.8.1に示します。検討方法と結果はアプリケーションレポート（L288）にまとめました。その他の窒素化合物についてはセクション14.2のアプリケーションレポートの索引を参照してください。

第一のグループは、pK<sub>b</sub>値が8以上の弱塩基性アミン（主として複素環アミン類）で、炭化水素類に挙動が似ておりセクション5.1あるいは5.2の標準手順によって滴定が可能です。また、セクション5.3の手順により電量滴定も可能です。

第二のグループは、KF溶剤のpHを変化させ終点を不明瞭にする、強塩基性アミン（主として脂肪族アミン類）です。強塩基性アミンは、セクション8.5の手順により脱水溶剤に過剰のHYDRANAL-安息香酸あるいはHYDRANAL-サリチル酸を添加して中和するか、あるいはHYDRANAL-バッファーベースを使用します。試料量は、前述の酸や脱水溶剤で完全に中和できる量にします。

第三のグループは変則的なアミンです[1]。アニリン、トルイジン、アミノフェノールと一部のジアミン類は、滴定する前に中和しても、安定な終点が得られません。弊社では、まだその化学的性質を確認できていませんが、副反応があると推測しています。その副反応は、芳香族アミン類のN-メチル化反応の可能性がありま。また、電量滴定における陽極酸化と同様に、過剰のヨウ素との酸化反応も考えられます。これらの副反応は部分的にpH依存性で、滴定条件を強酸性にすることにより抑えることが可能です。HYDRANAL-サリチル酸または二酸化イオウの添加が適用可能です。お勧めする手順は下記の通りです。

### 手順9.8.0 窒素化合物、一液型試薬、容量滴定

**HYDRANAL®-バッファーベース**あるいは**HYDRANAL-メタノールドライ**30 mLと**HYDRANAL-サリチル酸**5 gを滴定セルに入れま

す。(HYDRANAL-サリチル酸の投入法: 滴定セルのフタを外し、その部分に漏斗を差し込み、漏斗の上にHYDRANAL-サリチル酸を入れ、HYDRANAL-メタノールドライで滴定セルに流し込みます)。この溶剤をHYDRANAL-コンポジットで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、HYDRANAL-コンポジットで滴定します。

#### 手順9.8.T 窒素化合物、二液型試薬、容量滴定

HYDRANAL-ソルベント30 mLとHYDRANAL-サリチル酸6 gを滴定セルに入れます。(HYDRANAL-サリチル酸の投入法: 滴定セルのフタを外し、その部分に漏斗を差し込み、漏斗の上にHYDRANAL-サリチル酸を入れ、HYDRANAL-ソルベントで滴定セルに流し込みます)。この溶剤をHYDRANAL-タイトラントで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、HYDRANAL-タイトラントで滴定します。

#### 手順9.8.S 窒素化合物、容量滴定

HYDRANAL-ソルベント15 mLと二酸化イオウのメタノール溶剤(3 mol SO<sub>2</sub>/L) 15 mLを滴定セルに入れ、HYDRANAL-タイトラントで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、HYDRANAL-タイトラントで滴定します。

干渉は電量滴定でより顕著に現われ、時には電極が侵されることがあります。従って、電量滴定はあまり適していません。電量滴定で酸性条件とするには、サリチル酸を添加することも可能ですが、サリチル酸が完全に中和されると、サリチル酸アニオンが電極を侵すことがあるためお勧めしません。

メタノールを含まない脱水溶剤の使用を推奨する場合があります(特に芳香族アミン類)。この場合、セクション8.4の手順を用います。

Table 9.8.1には、弊社が試験した方法と、推奨する試料量を記載しています。電量滴定用に示した試料の重量は、約10～20回の滴定で用いた試料量の合計です。

一部の化合物では、メタノールを含まない酸性下で、より信頼性の高い滴定が行えます。例えば、アニリン(L030)、エチレンジアミン(L027)、ジエチレントリアミンと同族化合物(L026)を滴定する場合です。手順9.8.Kはこれらの化合物に適用可能ですが、副反応を完全に抑えることができないため、試料量が制限されます。

#### 手順9.8.K 反応性の高い窒素化合物

HYDRANAL®-ワーキングメディアムK 25 mLとHYDRANAL-サリチル酸5 gを滴定セルに入れ、HYDRANAL-コンポジット5で予備滴定し、無水状態にします。次に、塩基性アミン試料を最大で30 mmol入れ、HYDRANAL-コンポジット5で滴定します。

酸アミド中の水分は、容易に滴定が可能です。この化合物は、セクション5.1、5.2あるいは5.3の標準手順により滴定が可能です。

ニトロ化合物も容易に滴定が可能です。ニトロ化合物は、セクション5.1、5.2あるいは5.3の標準手順により滴定が可能です。しかし、無隔膜型セルを用いる電量滴定ではニトロ化合物が還元されるため、この方法は不可能です。

化合物名	HYDRANAL- コンポジット		HYDRANAL- ソルベント+タイトラ ント		HYDRANAL- クローマット	
	手順	試料量	手順	試料量	手順	試料量
脂肪族アミン類						
n-プロピルアミン	8.5.O	1.5 g	9.8.T	1.0 g	8.5.C	2.0 g
iso-プロピルアミン	8.5.O	2.0 g	9.8.T	1.5 g	8.5.C	3.0 g
n-ブチルアミン	8.5.O	2.0 g	9.8.T	1.5 g	8.5.C	2.0 g
n-ヘキシルアミン	8.5.O	3.0 g	9.8.T	3.0 g	8.5.C	3.0 g
3-メトキシプロピルアミン	8.5.O	3.0 g	9.8.T	2.0 g	8.5.C	3.0 g
tris-ヒドロキシメチルアミノメタン	8.5.O	3.0 g	9.8.S	3.0 g	8.5.C	2.0 g
2-アミノエタノール	8.5.O	2.0 g	9.8.S	2.0 g	8.5.C	1.0 g
シクロヘキシルアミン	8.5.O	2.0 g	8.5.T	2.0 g	8.5.C	5.0 g
ジペンチルアミン	8.5.O	3.0 g	8.5.T	4.0 g	8.5.C	6.0 g
ジシクロヘキシルアミン	8.5.O	3.0 g	8.5.T	2.0 g	8.5.C	15.0 g
ジエタノールアミン	8.5.O	5.0 g	8.5.T	4.0 g	8.5.C	7.0 g
トリエチルアミン	8.5.O	4.0 g	8.5.T	4.0 g	8.5.C	7.0 g
N,N-ジメチルエタノールアミン	8.5.O	3.0 g	8.5.T	2.0 g	8.5.C	7.0 g
トリエタノールアミン	8.5.O	5.0 g	8.5.T	5.0 g	8.5.C	7.0 g
N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン	8.5.O	4.0 g	8.5.T	4.0 g	8.5.C	10.0 g

Table 9.8.1 アミン類の試料量と手順対応

※電量滴定法における試料量は10～20回の測定で用いた合計量

化合物名	HYDRANAL®- コンポジット		HYDRANAL- ソルベント+タイトラ ント		HYDRANAL- クーロマツト	
	手順	試料量	手順	試料量	手順	試料量
ジアミン類						
1,2-ジアミノエタン	9.8.O	0.5 g	9.8.S	0.5 g	測定不可	
ジエチレントリアミン	9.8.O	1.0 g	9.8.S	0.5 g	測定不可	
トリエチレンテトラミン	9.8.O	0.5 g	9.8.S	0.5 g	測定不可	
テトラエチレンペンタミン	9.8.O	0.5 g	9.8.S	0.5 g	測定不可	
3-(N,N-ジメチルアミノ)-プロピルアミン	9.8.O	1.5 g	9.8.S	1.0 g	測定不可	
ヘキサメチレンジアミン	9.8.O	2.0 g	9.8.S	0.5 g	測定不可	
環状アミン類						
ピロリジン	9.8.O	1.0 g	8.5.T	1.5 g	5.3	1.0 g
ピペリジン	8.5.O	3.0 g	8.5.T	3.0 g	5.3	4.0 g
1-メチルピペリジン	8.5.O	3.0 g	8.5.T	3.0 g	5.3	10.0 g
ピペラジン	8.5.O	1.5 g	8.5.T	1.5 g	5.3	2.0 g
モルホリン	8.5.O	3.0 g	8.5.T	3.0 g	5.3	10.0 g
芳香族アミン類						
アニリン	9.8.K	5.0 g	9.8.S	1.0 g	8.4.C	1.5 g
o-トルイジン	9.8.K	5.0 g	9.8.S	1.0 g	8.4.C	2.0 g
m-トルイジン	9.8.K	5.0 g	9.8.S	1.0 g	8.4.C	1.0 g
4-アニシジン	9.8.K	3.0 g	9.8.S	1.0 g	8.4.C	1.0 g
2-アミノフェノール	9.8.K	1.0 g	9.8.S	1.0 g	測定不可	
1-ナフチルアミン	9.8.K	5.0 g	9.8.S	2.0 g	8.4.C	2.0 g
N-メチルアニリン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	8.4.C	10.0 g
N,N-ジメチルアニリン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	8.4.C	10.0 g
N,N-ジエチルアニリン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	8.4.C	20.0 g
ジフェニルアミン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	8.4.C	5.0 g
1,2-フェニレンジアミン	9.8.K	1.0 g	測定不可		測定不可	
1,3-フェニレンジアミン	9.8.K	1.0 g	測定不可		測定不可	
4-メチル-1,2-フェニレンジアミン	測定不可		測定不可		測定不可	
複素環アミン類						
ピリジン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	5.3	2.0 g
2-ピコリン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	5.3	2.0 g
キノリン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	5.3	2.0 g
イミダゾール	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	5.3	2.0 g
1-メチルイミダゾール	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	5.3	2.5 g
ベンズイミダゾール	5.1	1.0 g	5.2	1.0 g	5.3	1.0 g
1,3,5-トリアジン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	5.3	6.0 g
1,2,4-トリアゾール	5.1	1.0 g	5.2	1.0 g	5.3	5.0 g
ベンゾチアゾール	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	5.3	20.0 g
ピロール	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	非推奨	
インドール	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	非推奨	
カルバゾール	5.1	0.2 g	5.2	1.0 g	5.3	0.5 g
ニコチン	5.1	4.0 g	5.2	3.0 g	5.3	2.0 g
8-ヒドロキシキノリン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	非推奨	
2-アミノピリジン	5.1	5.0 g	5.2	5.0 g	非推奨	
3-アミノピリジン	9.8.O	3.0 g	9.8.T	2.0 g	非推奨	
2-アミノベンゾチアゾール	9.8.O	5.0 g	9.8.T	2.0 g	非推奨	

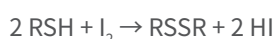
Table 9.8.1 アミン類の試料量と手順対応

※電量滴定法における試料量は10~20回の測定で用いた合計量(前頁の続き)

ヒドロキシルアミンとヒドラジン塩の滴定は、中性溶剤中でヨウ素に酸化されるため困難です。これらの化合物は、強酸性の条件下でのみ滴定が可能です。**HYDRANAL**-コンポジットを用いる場合、溶剤中のpH調整ができません。そのため、ヒドロキシルアミンモノウム塩の滴定では水分が高い値になり、また、ヒドラジンの滴定では水分計が異常を示すことがあります。

## 9.9 イオウ化合物類

硫化物、二硫化物、スルホン酸のようなイオウ化合物類の多くは、問題なく水分を滴定することが可能です。例外はメルカプタン(チオール)で、ヨウ素で酸化されるため、水分が高い値になります。この酸化は迅速且つ定量的であるため、チオールの除去に用いることが可能です。



弊社では、この方法をシステイン塩酸塩一水和物で検討しました[3]。硫化物は、**HYDRANAL**<sup>®</sup>-ホルムアミドドライを溶剤として用い(つまり、二酸化イオウがない状態)、**HYDRANAL**-タイトランドで、滴定セル中の硫化物をヨウ素により酸化します。次に、**HYDRANAL**-ソルベントを滴定セルに入れ、**HYDRANAL**-タイトランドで滴定が可能となります。

この方法の詳細は文献[3]をご参照下さい。ここで用いるすべての溶剤の水分は、ブランク滴定により求めます。この方法は、比較的水分が高い試料にのみ用いることが可能です。Francis と Pershing による、低水分チオールをN-エチルマレイミドへカップリングさせる方法は、より適しています。この方法はシステインにも適用可能です。弊社では、N-アセチルシステイン(L315)、L-システイン塩酸塩(L316、L317)、S-カルボキシメチル-L-システイン(L318)を検討しました。

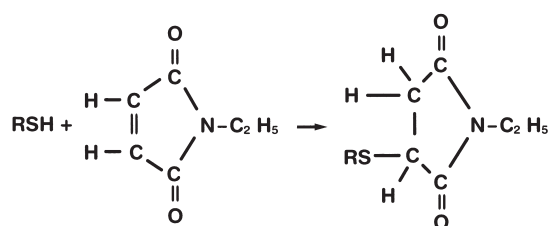
弊社では、この方法を1-オクタンチオール(L032)、チオグリコール酸(L256)、エチルチオグリコール酸塩(L280)、モノチオールグリコール酸グリセリン(L173)で検討しました。

### 手順9.9 イオウ含有化合物

**HYDRANAL**-メタノールドライ20 mL、**HYDRANAL**-バッファアアシッド5 mL、N-エチルマレイミド1 g (8 mmol) を滴定セルへ入れ、**HYDRANAL**-コンポジットで予備滴定し、無水状態にします。

次に1-オクタンチオール0.5 g (約3.3 mmol) を加えます。この反応は約5分後に完了し、その後**HYDRANAL**-コンポジットで滴定が可能です。

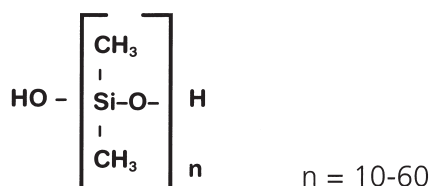
この方法で1-オクタンチオールに含まれる0.1%以下の水分を滴定することが可能でした。上記の割合が維持できれば、他のメルカプタンにも適用可能です。



ジメチルスルホキシド(DMSO)の挙動は、非常に特異的です(L141)。ジメチルスルホキシドの存在下で安定な終点は得られませんが、水添加回収率が干渉により低下します。メタノール溶剤へDMSOを5% (容量比) 混合すると回収率が95%に、DMSOを25% (容量比) 混合すると回収率が80%に減少します。そのため、DMSOを溶剤として使用することはお勧めしません。

## 9.10 シロキサン類、シラノール類

次の構造を持つジメチルポリシロキサンジオール中の水分を滴定する場合、困難な問題が生じます。



シラノール基がメタノールとエーテル化反応を起こし、滴定の終点が不明瞭になります。メタノールを含まない試薬を用いると、滴定が可能となります(L057)。Diagram 8.12.3 と Diagram 8.12.4 (セクション8.12 参照) で二つの場合の滴定曲線を比較しています。

### 手順9.10.1 シロキサン類

**HYDRANAL**<sup>®</sup>-ワーキングミディアムK 30 mL を滴定セルに入れ、**HYDRANAL**-コンポジット5 で予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、**HYDRANAL**-コンポジット5 で滴定します。終点待時間は10秒です。

化合物名	手順
ホルムアミド	セクション5.1, 5.2, 5.3
N,N-ジメチルホルムアミド	
クロロアセトアミド	
N,N-ジメチルアセトアミド	
尿素	

Table 9.8.2 窒素化合物類(アミド化合物)の手順対応

メチルヒドロジェンポリシロキサンも同じ手順により滴定が可能です。

シラノール基のエーテル化反応を触媒により促進し、エーテル化によって生成する水を滴定することも可能です。この方法は、KF 試薬を用いてシラノール基を間接的に測定する方法です。ポロントリフルオライドを触媒として用い、pH が2.5～3 になるように添加する触媒の量を決定します。溶解性を良くするために、HYDRANAL-クロロホルムを添加します。

エーテル化反応は、温度を50°C に上げるによりさらに促進されます。

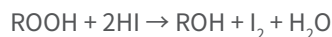
#### 手順9.10.2 シロキサン類、加温滴定

**HYDRANAL**-ソルベント20 mL、**HYDRANAL**-クロロホルム30 mL、ポロントリフルオライド-ジエチルエーテル錯体4 mL を滴定セルに入れ、50°C に加熱します。**HYDRANAL**-タイトラントで予備滴定し、無水状態にします。次に、試料を入れ、**HYDRANAL**-タイトラントで滴定します。

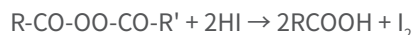
### 9.11 過酸化物類

いくつかの過酸化物の水分滴定を検討しました (L279)。次の二つの反応により、KF 試薬との間でヨウ素が生成されます。

反応1:



反応2:



ヒドロペルオキシド類は当量のヨウ素と水を生成します。これら生成物は十分に過剰な亜硫酸塩と反応するため、滴定は妨害を受けません (反応1)。しかし、多くの過酸化物類は、それぞれ反応速度は異なりますが、反応2 の通りに進みます。この滴定は、副反応を抑えるために低温で行います。この方法の概要をTable 9.11 に示します。

詳細はセクション8.7、文献[15]、アプリケーションレポート (L279) をご参照下さい。

化合物群	反応生成物	反応速度	滴定条件
ヒドロペルオキシド (ROOH)	$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	即反応	$\text{SO}_2$ 過剰
ペルオキシエステル (R-CO-OO-R')	$\text{I}_2$	緩慢	0°C
ジアシルペルオキシド (R-CO-OO-CO-R')	$\text{I}_2$	速い	-20°C
ペルカーボネート (R-O-CO-OO-CO-O-R')	$\text{I}_2$	とても速い	-40°C

Table 9.11 過酸化物類の留意点

# 10. 無機化合物の水分滴定

無機化合物の化学構造は多様であるため、化合物をグループ分けし、必要に応じて個別の検討が必要です[1]。このセクションでは、弊社が推奨する手順と基本法則を解説します。

## 10.1 塩類

無機酸と有機酸の塩は、他の結晶性化合物と同様に水分をいろいろな形で保持しています。

- 結晶水
- 包含水
- 付着水

水分滴定に用いられる方法は、結晶水、包含水あるいは付着水とを区別している場合があります。

### 10.1.1 結晶水

結晶水は、試料を適切な溶剤に溶解できる場合にのみ滴定が可能です。適した溶剤はセクション5.1あるいは5.2の通り、HYDRANAL®-メタノールドライとHYDRANAL-ソルベントです。またセクション8.3のHYDRANAL-ホルムアミドドライの添加あるいはセクション8.8の加温滴定も利用することが可能です。通常、この条件で試料が3～5分以内で溶解するように条件(溶剤の種類・温度、試料量)を決定します。弊社で検討した水和物をTable 10.1.1 に示します。

塩の種類によって、メタノールへの溶解性は異なります。硫酸亜鉛七水和物は非常に迅速に溶解するため、水分を容易に滴定することが可能です。硫酸亜鉛一水和物は、緩慢に、かつ不完全にしか溶解しないため、全水分を滴定することは不可能です。また、硫酸マンガニー水和物も不溶であり、その水分を滴定することはできません。

銅塩では問題が生じることがあります。二液型試薬を用いると、水分計はすぐに終点を示してしまいます。これは、第二銅イオンが明らかに指示電極を消極化しているためです。HYDRANAL-コンポジットを用いると、消極化は観察されませんが、KF 溶剤中で第二銅が酸化効果を持つため、水分が約0.5 mol 低くなります[1]。

鉄(III)塩も同様な挙動をします。塩化鉄(III)六水和物は、HYDRANAL-コンポジットで滴定が可能です(L023)。モリブデン酸ナトリウムの滴定(L231)では、水分が非常に高くなります。ヘキサシアン酸鉄(II)カリウム三水和物は、HYDRANAL-コンポジットでのみ滴定が可能です(L334)。

化合物がゆっくりと溶解する場合(例:塩化バリウム二水塩あるいは酢酸カドミウム二水塩)、試料を微粉碎すると溶解が速くなります。

一部の水和物では、試料を溶解せずに結晶水を滴定することが可能です。例として、リン酸水素カルシウム二水和物(CaHPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)があります。この化合物は、HYDRANAL-ホルムアミド

化合物名	手順
硫酸アルミニウム・18H <sub>2</sub> O	セクション 5.1, 5.2, 8.3
硫酸アンモニウム鉄(II)・6H <sub>2</sub> O	
シュウ酸アンモニウム・H <sub>2</sub> O	
酢酸バリウム・H <sub>2</sub> O	
塩化バリウム・2H <sub>2</sub> O	
酢酸カドミウム・2H <sub>2</sub> O	
塩化カルシウム・2H <sub>2</sub> O	
塩化鉄(II)・4H <sub>2</sub> O	
硫酸鉄(II)・7H <sub>2</sub> O	
酒石酸カリウムナトリウム・4H <sub>2</sub> O	
シュウ酸カリウム・H <sub>2</sub> O	
硫酸銅・5H <sub>2</sub> O	
酢酸マグネシウム・4H <sub>2</sub> O	
塩化マグネシウム・6H <sub>2</sub> O	
硫酸マグネシウム・6H <sub>2</sub> O	
塩化マンガニー(II)・4H <sub>2</sub> O	
リン酸水素二ナトリウム・12H <sub>2</sub> O	
次亜リン酸ナトリウム・H <sub>2</sub> O	
酒石酸ナトリウム・2H <sub>2</sub> O	
硫酸ニッケル・6H <sub>2</sub> O	
硫酸亜鉛・7H <sub>2</sub> O	
硫酸亜鉛・H <sub>2</sub> O	

Table 10.1.1 結晶水の手順対応

ライを添加し、50°C に加温、二液型試薬で20 分以内に滴定することが可能です。このような化合物は、懸濁状態で滴定することが可能ですが、水が結晶格子から確実に拡散するよう注意が必要です。試料を粉砕すると滴定時間を短縮することが可能です。

硫酸カルシウムの水和物は特異的です。硫酸カルシウム二水和物の結晶水は滴定することは不可能ですが、硫酸カルシウム半水和物(焼石膏)の結晶水は滴定することが可能です。

### 10.1.2 包含水(内部にトラップされた水分)

多くの結晶性塩の無水物は、約0.1 ~ 0.3%の水分を内部に取り込んでいます。この水分により、化合物は保管中に硬化します。砂糖のような結晶性有機物でも同様なことが起こります。包含水は、その化合物を完全に溶解し、容量滴定によってのみ滴定が可能です。セクション5.1 あるいは5.2の標準手順で滴定が可能です。HYDRANAL®-ホルムアミドドライを添加すると、多くの場合、溶解性が向上します(セクション8.3 参照)。検討した多数の化合物をTable 10.1.2 に示します。

包含水を滴定する別の方法として、水分気化装置を用いる方法があります。一部の化合物は、包含水を300°C 付近の温度で迅速に放出します。水分気化装置と水分計を組合わせた方法はセクション8.11 で解説しています。弊社では、この方法で鉄(III) 塩(L023)、鉄(III)ピロリン酸塩(L252)とトリマグネシウムリン酸塩(L250)を滴定しました。

### 10.1.3 付着水

試料表面の付着水だけを滴定する場合は、その化合物の溶解を防ぐ必要があります。さらに、結晶水や包含水(内部にトラップされた水分)が溶剤に拡散しないよう、迅速に滴定を行います。クロロホルムを高比率でメタノールに加え、以下の手順で行います。

#### 手順10.1.3 無機塩、付着水

HYDRANAL®-ソルベント5 mL とクロロホルム20 mL を滴定セルに入れ、予備滴定します。次に、試料(2 ~ 5 g)を入れ、HYDRANAL-タイトラントを用い終点待時間5 秒で滴定します。試料が部分的にしか溶解しない場合、セクション8.12 の手順で解説している滴定曲線の評価を行い、付着水と結晶水を区別します。

## 10.2 酸類、酸化物類、炭酸塩類

酸の水分を滴定する場合、二つの注意点があります。一つめは、KF 溶剤のpH が変化するのを防ぐため、酸の中和が必要です。二つめは、一部の酸はエステル化を受けて水を生成するため、高い水分を示す場合があります[1]。

酸の滴定には、セクション8.6 の手順を用います。つまり、滴定セルの中で酸をHYDRANAL-イミダゾールあるいはHYDRANAL-バッファアシッドで中和します。なお、この方法は水溶性の酸にのみ適用可能です。

化合物名	手順
塩化アンモニウム	セクション 5.1, 5.2, 8.3
硝酸アンモニウム	
塩化カリウム	
フッ化カリウム (L244)	
ヘキサフルオロリン酸カリウム (L247)	
フッ化水素カリウム	
ヨウ化カリウム	
硝酸カリウム	
リン酸二水素ナトリウム	
ヨウ化ナトリウム	

Table 10.1.2 包含水の手順対応

塩化水素 (気体) あるいは96%硫酸のような濃い酸は、メタノールと部分的にエステル化し、高い水分を示します。これらの酸は、滴定前にメタノールの入っていない溶剤中で中和します。

### 手順10.2 酸類、酸化物類、炭酸塩類

100 mL のメスフラスコに脱水したピリジンを (<0.01%水分) 50 mL 入れます。次に、滴定する酸を約5 g メスフラスコに入れます。室温に冷却後、HYDRANAL-メタノールドライをメスフラスコの100 mL の標線まで入れ、沈殿したピリジウム塩を溶解します。この溶剤の一部を分取し、その水分をセクション5.1 あるいは5.2 の標準手順で滴定します。

酸の水分計算には、ピリジンとメタノールの水分も考慮します。これらの水分は個別に滴定します。硫酸 (L049) や硫酸-フッ化水素酸の混合物 (L050) は、この手順に従って滴定します。無水のフッ化水素酸には、特殊な手順があります。これらの酸は、HYDRANAL®-メタノールドライとHYDRANAL-イミダゾールの混合物の中で直接滴定します。

ドデシルベンゼンスルホン酸は、HYDRANAL-バッファースィッドによる中和が必要です (L337)。

KF 溶剤は常に弱酸性であり、酸化物、例えば酸化カルシウム (CaO) とは以下のように反応します。



この反応により生成する水もまた滴定されます。この反応は、強塩基性酸化物との間で定量的かつ、迅速に進み、化学量論に相当する量の水が生成します。他の酸化物は緩慢に反応するため、滴定溶剤のpH が7 になるよう、緩衝液で調節することにより、この反応を抑え、水分を正確に滴定することが可能です。強熱した酸化物は、安定で問題なく滴定が可能です。水酸化物、炭酸塩、そして一部の弱酸塩の滴定時の挙動は、酸化物と類似しています。

強熱した酸化アンチモンは、直接滴定が可能です。沈殿した酸化アンチモンは、非常にゆっくりと溶解します。このような化合物の滴定法として、ベンジルアルコールを溶解剤として添加し、終点待時間5 秒で滴定することをお勧めします。二酸化マンガンは、非常に反応性が高いため、バッファースィッド中で迅速に滴定を行います。炭酸水素ナトリウムと炭酸水素カリウムはKF 試薬と定量的に反応するため、化学量論通りに生成する水分 (1 mol NaHCO<sub>3</sub> = 1 mol H<sub>2</sub>O) を計算で差し引くことが可能です。

化合物	手順
酸化アルミニウム 二酸化クロム 酸化鉄 (III) 酸化ビスマス 酸化スズ (IV) 炭酸カルシウム	セクション 5.1, 5.2
酸化アンチモン 酸化銅 (II) 酸化マンガ (IV)	セクション 8.5
酸化鉛 (II) 酸化カルシウム 過酸化カルシウム 酸化マグネシウム 酸化水銀 酸化銀 酸化亜鉛 過酸化亜鉛 炭酸水素ナトリウム 炭酸水素カリウム	KF 試薬と迅速に反応

Table 10.2 酸類、酸化物類、炭酸塩類の手順対応



# 11. 食品と天然物の水分滴定

食品、およびその他の天然物は、しばしば水分測定の対象になります。水分は品質保証期間、包装容器の性質、食品の食感などに影響するため、注意深い品質管理が必要です。弊社はこれまでに、食品中の水分滴定法を広範囲に検討し、滴定手法の概要[1]、および特定の製品に関するデータを発表しました[10]。弊社では、水分測定に関して、KF 滴定が乾燥減量法よりも信頼性が高いと考えています。固体の食品は通常、溶剤には不溶なものが多いため、容量滴定をお勧めします。

食品によっては複雑な細胞構造を有し、細かく粉碎しても少しづつしか水分を放出しないものがあります。そのため、弊社では加温滴定(セクション8.8 参照)とHYDRANAL®-ホルムアミドドライの添加(セクション8.3 参照)を組み合わせた方法を用いています。また、HYDRANAL-メタノールドライを用いた沸騰メタノール中での滴定(セクション8.9 参照)も行いました。この方法は多くの食品に対して、非常に有効です。

一つの滴定法を全ての化合物に応用することはできません。食品の溶解性と化学的安定性は、その化学組成によって大きく異なります。そのため、各食品に応じた処理が必要です。弊社では各食品に応じた滴定手順を考案しました。

## 11.1 炭水化物類

サッカロース(スクロース)の付着水は、特に重要です。この付着水は、クロロホルムを多く含む脱水溶剤(容量比:HYDRANAL-クロロホルム80%、HYDRANAL-メタノールドライ20%)中でセクション8.2 の手順を用いて滴定します(L073)。サッカロース(スクロース)の全水分(付着水と包含水)を滴定するためには、サッカロース(スクロース)を完全に溶解する必要があります。全水分を定量する場合はセクション8.3 の手順を用います。容量比でHYDRANAL-ホルムアミドドライを50%含有する脱水溶剤が適しています(L073)。

グルコース、麦芽糖、蜂蜜(L233)は、室温で溶解しますが、50°C に加温して滴定することも可能です[10]。ガラクトース、果糖、ラクトース、マニトール(L210)は、HYDRANAL-メタノールドライにHYDRANAL-ホルムアミドドライを添加することが必要です(セクション8.3 参照)。または、50°C で、HYDRANAL-ホルムアミドドライを添加せずに標準手順を用いることも可能です(L168)。

フォンダン(サッカロースとグルコースのシロップ)の滴定には、HYDRANAL-ホルムアミドドライを添加し、50°C で滴定する必要があります(L322)。

糖蜜(主成分:グルコース)は、メタノールに充分溶解せずに電極に付着するため、HYDRANAL-メタノールドライにHYDRANAL-ホルムアミドドライを添加することが必要です(L105)(セクション8.3 参照)。この方法は、水飴(L213)、糖蜜(L227)、チョコレート(L071)、ガム(L099、L100)の滴定にも応用が可能です。

ソルビトール(L320)あるいはキシリトール(L324)のような人工甘味料を滴定する場合は、HYDRANAL®-ホルムアミドドライの添加が必要です。

ジャガイモから採れるデンプンは、室温での水分の放出速度が非常に緩慢で、しかも完全に脱水溶剤中に放出されないため、加温して滴定します(L072)(セクション8.8 参照)。小麦粉も同様に滴定します(L068)。粗挽き小麦は、50°C で滴定する前に細かく粉碎します(L067)。また、HYDRANAL-メタノールドライを用いた沸騰メタノール中での滴定が適しています(セクション8.9参照)。

## 11.2 脂質類と脂肪製品

脂質は、メタノールへの溶解性が低いため問題が生じます。クロロホルムあるいは長鎖アルコール類をしばしば溶解剤として用います[1, 10]。

ヒマワリ油は、脱水溶剤にHYDRANAL-クロロホルムを添加することにより滴定が可能です(セクション8.2 参照)。粘性があるため、針なしのプラスチック製シリンジで滴定セルに入れます。水分が非常に低いため(約0.01%)、低力価の滴定液を使用します(L075)。ピーナツ油と菜種油(キャノーラオイル)も同様に滴定します。弊社は、いくつかの油では滴定の終点に達した後、副反応により試薬がわずかに消費されることを発見しました(L063)。このため、終点待時間を5秒にし、迅速に滴定することをお勧めします。

クロロホルム含有の溶剤は、マーガリンの水分滴定にも用います。試料は、テフロン®製スパチュラあるいは針なしのシリンジで滴定セルに入れます。マーガリンは、滴定の前に均質化しておきます(L083)。バターを滴定する場合も同様です(L104)。

ラード、およびその他の硬油脂は水分が低いため、HYDRANAL-コンポジット2、あるいはHYDRANAL-タイトラント2のような低力価の滴定液の方が適しています(L098)。

マヨネーズは、HYDRANAL-メタノールドライとHYDRANAL-クロロホルムの混合溶剤中で滴定します(セクション8.2 参照)。試料を滴定セルに入れる際、針なしのプラスチック製シリンジを用います(L084)。マヨネーズは、水分が高いため、高力価の滴定液(HYDRANAL-コンポジット5 あるいはHYDRANAL-タイトラント5)で滴定します。

## 11.3 乳製品とタンパク質製品

ミルクは、水分が多いため滴定で問題が生じることは稀です。セクション5.1 あるいは5.2 の標準手順で滴定します。ミルクは、試料投入前に均質化します。測定精度を上げるために試料は、針付きのシリンジを用いて注意深く滴定セルの中に入れます。試料量は、試料投入前後の(風袋+試料)の重量差から計算します(L085)。

ミルクの滴定に用いる手法は、コーヒークリーム(L222)[10]、ヨーグルト(L097)、モッツァレラチーズにも適用可能です。試料は、完全に均質化し、粘性がある試料は、針なしのプラスチック製シリンジで滴定セルに入れます。

全粉乳とスキムミルク(脱脂粉乳)(L081、L082)は、標準手順の滴定法で測定可能です。滴定に10分かかることもあるた

め、場合によっては加温して滴定します(セクション8.8 参照)。**HYDRANAL**®-クロロホルムを添加すると、高脂肪乳の脂肪分が良く分散するようになります。弊社では、KF 滴定が乾燥減量法による水分測定よりも信頼性があることを見出しました。

乳製品の脂肪乳化液は、滴定セル内壁や指示電極に沈着する傾向があります。これを避けるために、**HYDRANAL**-メタノールドライ、**HYDRANAL**-ホルムアミドドライおよび**HYDRANAL**-クロロホルムの混合溶剤(容量比1:1:1)を脱水溶剤として用いることをお勧めします(L077)。

チーズ中の水分は抽出が難しいため、滴定に問題が生じます。弊社では、この問題に対処するために、試料を滴定前に細かくすりつぶし、**HYDRANAL**-メタノールドライと**HYDRANAL**-ホルムアミドドライの混合溶剤を脱水溶剤として使用し(セクション8.3 参照)、加温滴定を行いました(L095)。

卵の乾燥粉末は、容易に滴定が可能です。セクション8.3 で解説した**HYDRANAL**-メタノールドライと**HYDRANAL**-ホルムアミドドライの混合溶剤は、乾燥卵白の加温滴定にも適用可能です(L163)。同じ方法を卵黄にも適用しました(L103)。

## 11.4 農産物

農産物は、滴定が困難なことが多々あります。多くの場合、試料のマトリックスからの水分の放出速度が非常に緩慢であり、しかも放出が不完全です。例として挙げると、粗挽き大豆中の水分をメタノール中で室温にて24 時間抽出しても、水分を完全に抽出することは不可能でした。

このような試料は、50°C での滴定が適しており、デンプンや小麦粉に用いて成功しました(セクション11.1 参照)。

焙煎したコーヒーについては、**HYDRANAL**-メタノールドライを用いて沸騰メタノール中で滴定することにより抽出の改善がみられました。コーヒーは細かくすりつぶし、セクション8.9 の手順で滴定します。迅速な滴定が可能で、信頼できる結果を得られます。同じ方法でコーヒー豆を滴定しました。焙煎したコーヒーの水分を**HYDRANAL**-メタノールドライ中で50 ~ 60°C にて抽出し、この抽出液の一部を滴定しました。コーヒーの生豆も同じ方法で滴定が可能です(L335)。

コーヒー抽出液(インスタントコーヒー)は、脱水溶剤にホルムアミドを混合し、室温で滴定します。脱水溶剤にメタノールのみを用いると、水分が非常にゆっくりと放出されるため、噴霧乾燥品の水分値と凍結乾燥品の水分値との間に差が生じます(L092)。さらに、副生成物によって引き起こされる副反応を抑えるために、**HYDRANAL**-サリチル酸の添加をお勧めします。この滴定は、セクション8.3 の手順に従います。

粉末ココアの水分は、セクション8.8 の手順に従い、加温して滴定します(L094)。滴定には約10 分かかります。別の方法としては、沸騰メタノール中での滴定をお勧めします。カカオ豆は、冷却ジャケットを備えた実験室用粉砕器(ミル)で細かい粉にし、脱水溶剤に**HYDRANAL**®-ホルムアミドドライを入れ、50°C で滴定します(L093)。

ショウガの滴定には、**HYDRANAL**-ホルムアミドドライの添加と50°C の加温が必要です(L341)。

アーモンドは細かくすりつぶし、**HYDRANAL**-ホルムアミドドライを添加し、50°C で滴定します(L086、L295)。

**HYDRANAL** 試薬を用いて、トウモロコシ、小麦、その他の穀物類を50°C で滴定し、再現性と精度を確認しました。

小麦粉(L329)、セモリナ粉(L331)、ラスク(L332)の水分滴定には、水分計に接続した水分気化装置を用いました。

また、嗅ぎタバコ(Snuff)については50°C での滴定を検討し、セクション8.3 の手順により**HYDRANAL**-ホルムアミドドライを添加するとより良い結果を得られることを確認しました。タバコの茎は非常に粗い粒子を含んでいるため、その水分を求めるには、**HYDRANAL**-メタノールドライを用いて沸騰メタノール中で滴定します。

## 11.5 チョコレート、砂糖菓子、アメ菓子

チョコレートを滴定する際には、脂肪分を溶かすために**HYDRANAL**-クロロホルムを添加することが必要です。セクション8.2 で解説している手順をお勧めします。チョコレートを非常に細かい断片にすれば、数分以内に懸濁した状態にすることが可能です。懸濁液の水分量は、滴定で容易に行うことが可能です(L071、L079)。

脱水溶剤に**HYDRANAL**-ホルムアミドドライを添加する方法(セクション8.3 参照)は、アメ菓子の加温滴定やダイエットキャンディー(主成分:マルチトール)の室温滴定(L309)に有用です。試料を細かい薄片にして滴定セルに入れると、3 ~ 5 分で溶解します(L069、L224)。ソフトキャン

ディーもまた、セクション8.3 の手順により脱水溶剤に**HYDRANAL**-ホルムアミドドライを混合して50°C で滴定します(L091)。グミ(ワインガム)は薄くスライスして同様に滴定します(L066)。マジパン(洋菓子)は、フレーク状にしてセクション8.2 の手順により**HYDRANAL**-メタノールドライと**HYDRANAL**-クロロホルムを混合した溶剤に入れ、50°C で滴定します(L080、L232)。

リコリス(欧米で親しまれているグミの一種)の水分滴定にも**HYDRANAL**-ホルムアミドドライの添加が有用です。滴定は、セクション8.3 の手順に従います(L088)。

チューインガムの水分滴定には、水分の分離抽出が必要です(L308)。

通常、滴定セルの中でホモジナイザーを用いると、溶解時間を短縮でき、**HYDRANAL**-ホルムアミドドライを使用しないで済む場合もあります。

## 11.6 パン製品、パスタ

ビスケット(L087)やラスク(L064)のような焼き菓子は、実験室用粉砕器(ミル)で細かく粉砕します。試料は粉砕後、脱水溶剤に**HYDRANAL**®-ホルムアミドドライを添加し、50°C で滴定します。同じ方法で、麺やパスタにも適用可能です(L076)

## 12. 医薬品と化粧品の水分滴定

水分は、品質保証期限、錠剤の安定性そして薬剤の有効性に影響します。KF 滴定はこの40年間、主要な薬局方の標準方法となっています。医薬品の製造に使われる多くの化学品は、水分量を測定することが必須となっています。薬局方が異なれば、規定される分析方法も異なります。通常は直接滴定が好まれますが、場合により逆滴定も認められています。目視による終点検出も可能ですが、通常は電位（あるいは電流値）で終点を決めます。個々の方法には、溶剤と試料の量が規定されています。

薬局方には、KF 試薬の調製法が記載されています。ヨーロッパ薬局方 (Ph. Eur. 6.0) には、エチレングリコールモノメチルエーテル 700 mL、ピリジン 700 mL、ヨウ素 220 g と二酸化イオウ 190 g を含む試薬が記載されています。アメリカ薬局方 (USP) では、メタノール 670 mL、ピリジン 270 mL、ヨウ素 125 g、二酸化イオウ (量については規定なし) を含む KF 試薬を推奨しています。

これらの薬局方に記載されている試薬は、現在は市販されていません。**HYDRANAL**<sup>®</sup> 試薬を医薬品の水分測定に用いることは、両薬局方で認められています。**HYDRANAL** 試薬を用いる方が、自ら試薬を調製するより便利です。USP は “A commercially available, stabilized solution of Karl Fischer reagent may be used. Commercially available reagents containing solvents or bases other than pyridine or alcohols other than methanol may be used also.” (市販の安定した KF 試薬を用いても良い。ピリジン以外のアミンやメタノール以外のアルコールを含む市販の試薬も用いても良い。) と規定しています。Ph. Eur. は Suitability (適合性) の項で “The accuracy of the determination with the chosen titrant must be verified for each substance to be examined.” (各被検物質について、選択した滴定試薬で測定精度を確認しなければならない。) と規定しています。弊社では Ph. Eur. に基づき、Ph. Eur. に掲載されている化合物について **HYDRANAL**-コンポジット 5 を用いて適合性試験を行いました。この試験の結果は、ご要望に応じて提供いたします。

薬局方は、試薬類の規定に加え、リストにある化合物の分析法も規定しています。**HYDRANAL** 試薬は、これらに用いることが可能です。薬局方のリストに記載されている化合物と同様に、他の多くの薬剤、化粧品の水分も測定する必要があります。弊社では、以下の方法を用いて多くの製品と製剤の滴定方法を検討しました。

メタノールは、ハーブに適した溶剤ではありません。抽出物だけでなく懸濁物も、信頼性ある滴定を行うことができません。セクション 8.2 の手順に従い、**HYDRANAL**-クロロホルムを添加することにより、迅速に滴定することが可能になり、安定な終点が得られます (L138)。

ワックスを基材にした座薬の水分は、**HYDRANAL**-クロロホルムを添加した溶剤に溶かし、加温滴定を行います (セクション 8.3 参照)。試料の水分が低い場合、低力価の滴定液を用います。

アミラーゼを含有する試料は、**HYDRANAL**-メタノールドライに **HYDRANAL**-ホルムアミドドライを添加 (セクション 8.3 参照) ず

ると、アミラーゼの分散が改善され、迅速な滴定が可能になります (L149)。

粘性のあるレシチンは、**HYDRANAL**<sup>®</sup>-クロロホルム **HYDRANAL**-ホルムアミドドライの添加により、滴定が可能になります (L333)。

ペニシリンの滴定は容易ではありません。ペニシリンの滴定では、ヨウ素により酸化されたペニシリン酸やペニシリンの加水分解物を生じるため、水分は高い値を示します。この副反応は、弱酸性の条件下で滴定することにより抑えることが可能です。弊社では手順 8.5.C により **HYDRANAL**-クーロマト A 100 mL を酸性にするためにサリチル酸 20 g を用います。この方法でペニシリン G プロカイン、ペニシリン G ナトリウム、ペニシリン G カリウム、塩酸テトラサイクリンの滴定に成功しました。手順 8.5.O と 8.5.T は、容量滴定を用いて水分を滴定する場合に適用します (L166)。ベンジルペニシリンプロカインは、L307 に記載しています。

エリスロマイシンは **HYDRANAL** 試薬を用いて容易に滴定が可能です。一方、ピリジンを含有する試薬を用いると終点消失が見られます。ドブタミン塩酸塩一水和物の滴定には、副反応を抑制するためにサリチル酸の添加が必要です (L230)。アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム塩の滴定には、**HYDRANAL**-バッファーを用い pH を高くすることをお勧めします (L249)。一方、アデノシン-リン酸ナトリウムは、標準手順で滴定が可能です。

多くの有機塩は、**HYDRANAL**-ホルムアミドドライを加え、50°C で加温することで滴定が改善します。その例として、アスパラギン酸マグネシウム (L010、L268)、乳酸マグネシウム (L225)、グリセロリン酸カルシウム (L251)、グルコン酸カルシウム (L259) あるいはカフェイン (L024) の滴定が挙げられます。アスパラギン酸アルギニンには、さらにサリチル酸を添加することをお勧めします (L298)。

モノステアリン酸グリセリンは、溶解性を増すために、**HYDRANAL**-クロロホルムを加えるか 50°C での加温滴定が必要です (L297)。

静脈注射用の製剤は、その品質保証期間を長く持ち続けるために、乾燥した状態で供給されることがあります。残留水分は、品質保証期間に大きく影響し、アンプル 1 本当たり、<100 µg H<sub>2</sub>O 程度と規定されています。このような微量水分を測定するのは困難です。主な原因は、いったんアンプルを開封すると大気中の水分が浸入するためです。**HYDRANAL**-メタノールドライをアンプルの中に注入し、乾燥凍結品を溶解する場合には、メタノール中の水分を加味して補正してください。弊社では、下記の手順 12.1 で記載している改良した電量滴定法を用いました。それは、試料を溶解するためにアンプルの中に無水状態の陽極液を注入する方法です (L135)。最新式の水分気化装置は、試料をバイアルに入れ、バイアルを直接加熱できるものがあります。

### 手順 12.1 凍結乾燥品の試料

電量滴定セルを無水状態にします。長い針付きのプラスチック製シリンジで、陽極セルから 5 mL の陽極液を吸い取り、すぐに戻します。水分計はシリンジに付着している水分を表示します。無水状態

になるまで上記の操作を繰り返すことにより、シリンジに付着していた水分を取り除くことが可能です。

この水分が付着していないシリンジを用い、陽極液5 mLを陽極セルから吸い取り、アンプルへ注入します。アンプルを振とうすることにより、アンプル中の化合物が陽極液に溶解（あるいは懸濁）します。次に、同じシリンジを用い、溶解した試料を陽極セルに注入し、セクション5.3の標準手順により滴定します。

化粧水、日焼け止めオイル、シャワーゲル、シャンプーのように、水が主成分の化粧品は、蜜ろうと同じように、HYDRANAL<sup>®</sup>-メタノールドライとHYDRANAL-コンポジットを用いて滴定します (L172)。

日焼け止めクリームやナイトクリームのようなエマルジョンを形成する化合物は、HYDRANAL-メタノールドライにHYDRANAL-クロロホルムを添加し、加温滴定します。パンテノールや液体ラノリンにも同じ方法を用います。

クエン酸ジステアリルエステルやペンタエリスライト-ジ-ココナッツエステルを含むワックス (製品名: Dehymuls<sup>®</sup> E or F) は、室温ではゆっくりと溶解します。弊社では、トリクロロエチレンを添加し、50°C に加温して滴定する方法を検討しました (L132、L133)。

## 13. 工業製品の水分滴定

工業用ガス、油類、プラスチック、イオン交換樹脂、紙、塗料、肥料、その他多くの工業製品の滴定手順は、文献[1]に記載しています。弊社では、お客様からの要望に応える形で多数の工業製品を検討してきました。本セクションで報告する全ての工業製品は、弊社ラボで検討済みです。

### 13.1 鉱油類、原油製品

鉱油類とその派生物は、主として長鎖炭化水素類を含んでいるため、メタノールへの溶解性は低いですが、HYDRANAL®-メタノールドライにHYDRANAL-クロロホルムを添加することにより改善が可能です。ただし、この方法がいつも成功するとは限りません。原油はタールを含む炭化水素類の混合物です。原油中の水分は均一に分配しておらず、HYDRANAL-キシレンを添加するなどの特殊な試料調製が必要になります。この方法は、アプリケーションレポートL108と下記の手順13.1.1に記載しているIran Heavy and Bachaquero grades (原油製品)にて検証されています。

#### 手順13.1.1 原油

**HYDRANAL-ソルバー** (クルード) オイル30 mL あるいは **HYDRANAL-メタノールドライ**、**HYDRANAL-クロロホルム**、**HYDRANAL-キシレン**の混合溶剤 (容量比1:1:2) 25 mL を滴定セルに入れ、**HYDRANAL-コンポジット**で予備滴定し、無水状態にします。次に、シリンジを用いて、試料 (1 ~ 5 g) を入れ、**HYDRANAL-コンポジット**で滴定します。

最も信頼性が高いのは、**HYDRANAL-ソルバー** (クルード) オイルを用いる滴定法です。この方法は、ASTM D4377-00の要求事項を満たしています。溶解性と滴定速度は、混合溶剤と比較すると改善されています。

原油の蒸留物には、非常に多くの化合物が含まれています。低沸点留分 (フラクション) を滴定するには、**HYDRANAL-クロロホルム**を添加し、セクション8.2の手順で滴定することが必要です。蒸留物の水分は非常に低いため、電量滴定も適用可能です。**HYDRANAL-クローマットA/AG-H**は溶解剤を含んでいるため、セクション5.3の標準手順を用いることが可能です。

灯油もほぼ同様に滴定が可能です。ただし、手順8.2.Cの電量滴定により滴定する場合、**HYDRANAL-クロロホルム**の添加量を増やすことが可能です (L112)。

重油は、滴定中に電極や滴定セル内壁に沈着する傾向があります。そのため、重油は手順13.1.1に従い、トルエンを添加することをお勧めします (L111)。

潤滑油 (モーターオイル、油圧オイル) の主成分は炭化水素類ですが、添加物を多く含んでおり、この添加物が滴定に干渉することがあるため、注意が必要です。メルカプタン、チオリン酸エステルや高級フェノール類は滴定により酸化され、ヨウ素が消費されて水分に誤差が生じます。ケトン類やケト酸類は、メタノールと反応してケタールを生成し、水を生じます。ポリシロキサン中のシラノール基も、同様の反応を起こします。塩基性が強いスルホン酸アルカリ土類とアルカリ土類フェノレートには金属酸化物が含まれており、KF 試薬の中に存在する酸と反応して水を生成します。

弊社では、数種類の潤滑油とある種の添加物の滴定法について検討しました。添加物を含まない潤滑油は、セクション8.2の手順で滴定が可能です。凍結防止剤として用いられるポリオールは、セクション5.1の標準手順で滴定が可能です。オレフィンの共重合体を溶解するには、**HYDRANAL®-ワーキングミディアムK**あるいは**HYDRANAL-ミディアムK**と**HYDRANAL-ホルムアミドドライ**の混合溶剤 (容量比4:1) を用います。この条件下では、容易に滴定が可能です。ポリブテンには、**HYDRANAL-クロロホルム**と**HYDRANAL-メタノールドライ**の混合溶剤 (容量比3:1) を用います。

添加物を含む潤滑油に関して、二つの添加物が問題を引き起こすことが明らかとなりました。塩基性が強いスルホン酸カルシウムが含まれると、水分が8%と高い値となりました。この水分は、酸化カルシウムとKF 試薬が反応して生成した水に由来すると推察されます (セクション10.2参照)。塩基性が強いスルホン酸カルシウムと同様に、ジチオリン酸ジエチル亜鉛が含まれると、水分が2.8%と高い値となりました。この場合、スルフィド基がヨウ素で酸化されたことが原因です。

従って、添加物を含む潤滑油を直接滴定する場合、不正確な結果が得られても不思議ではありません。弊社では3種類の潤滑油製品を容量滴定で検討したところ、水分はARAL Super Elastic TurboSAE15W/40で1,700 ppm、Shell Rimula® Multigradeで1,400 ppm、Texaco Oilで2,000 ppmとなりました。これにより潤滑油の還元性成分がヨウ素により酸化され、水分に誤差が生じることが見いだされました。潤滑油中の水分を直接滴定すると、信頼性に欠ける結果となるためお勧めしません。

反応性の高い添加物による誤差をなくすために、水分を気化させて陽極セルに導入する水分気化装置を用います (セクション8.11参照)。水分気化装置を用いず滴定した場合、1,700 ppmの水分でしたが、水分気化装置 (加熱温度: 120 ~ 140°C) を用いると32 ppmの水分でした。この潤滑油に含まれる添加物はさらに高い加熱温度にすると解離して、誤差の原因を生じます。弊社では、水分気化装置を「油類の蒸発装置」として使い、検討しました (L106)。最新式の水分気化装置は、オイルサンプラーあるいはバイアルに潤滑油を入れて滴定できるようになりました。

シリコンオイルの滴定はほとんど問題ありません。ただし、溶解性を増すため**HYDRANAL-クロロホルム**を添加します。セクション8.2の手順により容量滴定で滴定する場合、水分が少ないため、低力価の**HYDRANAL-タイトラント2** (力価2) を用います。電量滴定で滴定する場合、**HYDRANAL-クローマットA** 60 mL にクロロホルム 40 mL を加えます。絶縁油 (トランス油) は、シリコンオイルと同じ手順で滴定が可能です。

### 13.2 塗料、ラッカー、接着剤

顔料は固体であり、通常KF 試薬に溶解しません。そのため、付着水は問題なく滴定が可能です。セクション5.1あるいは5.2の標準手順で滴定します。

ポリ酢酸ビニルと、塩化ビニルと酢酸ビニルの混合ポリマーを含む分散塗料の水分は、容易に滴定が可能です。多くは、

セクション5.1の標準手順で滴定が可能です。手順8.3.0により、HYDRANAL-ホルムアミドドライを添加すると、アクリル分散塗料の分散性が著しく改善されます。針なしのプラスチック製シリンジで試料を入れます。水分が比較的高いため、試料量は約0.05～0.1 gをお勧めします。

エポキシステレンのワニス、HYDRANAL®-メタノールドライとトルエンの混合溶剤で滴定します (L323)。

ラッカー中の有機溶剤は滴定に干渉することがあるため、その影響も考慮しなければなりません。特にケトン類 (セクション9.6 参照) や反応性の高いアミン (セクション9.8 参照) は問題が生じます。もしメタノールを含む脱水溶剤中で安定な終点が得られなければ、メタノールを含まない脱水溶剤を用います。多くの場合、HYDRANAL-ワーキングミディアムKあるいはHYDRANAL-ミディアムKを用い、セクション8.4の手順で、副反応を抑制することが可能です。

弊社では殺菌剤 (製品名: MERGAL®) の水分滴定を日常的に行っています。セクション8.8の手順に従い、50°C に加温して滴定することにより、殺菌剤が分散しやすくなります。接着剤は様々な方法で滴定します。ポリウレタン接着剤は、セクション5.1の標準手順を用いて、メタノール中で容易に滴定が可能です。塩素化ポリウレタン弾性ゴムの滴定 (L124) を行う際、試料を溶解するためにセクション8.2の手順によりHYDRANAL-クロロホルムを添加する必要があります。同じ手順でシアノアクリレート接着剤 (製品名: UHU®) の水分も滴定しました (L118)。

### 13.3 プラスチック類

水分は通常、プラスチックの中にしっかりと封じこめられているため滴定が困難です。プラスチックの水分は、適切な溶剤に溶解した場合に容量滴定でのみ可能となります。

#### 手順13.3.1 フェノール-尿素-ホルムアルデヒド樹脂

フェノール-尿素-ホルムアルデヒド樹脂は、室温で非常にゆっくりと溶解するため、水分の滴定に30分を要します。また、得られた水分は誤差により低くなることがあります。HYDRANAL-ホルムアミドドライを添加し、50°C に加温すると、わずか4～6分で滴定が可能となり (L130)、より信頼性のある水分値が得られます。

**HYDRANAL-ソルベント20 mL とHYDRANAL-ホルムアミドドライ10 mL**を滴定セルに入れ、50°C に加温し、**HYDRANAL-タイトラント**で予備滴定し、無水状態にします。次に、試料 (0.1～0.2 g) を入れ、50°C で滴定します。

#### 手順13.3.2 ポリアミド

ポリアミドは、脱水溶剤に不溶なため、まず初めに2,2,2-トリフルオロエタノールに溶解します (L126)。試料の溶解時間は、主に試料の大きさによって決まります。また、50～70°C に加温すると同様に、攪拌することによって試料の溶解時間を短縮することが可能です。

2,2,2-トリフルオロエタノール20 mL を50 mL メスフラスコに入れ、試料 (<1 g) を加えます。連続して攪拌することにより、試料を2時間以内に溶解することが可能です。**HYDRANAL-ソルベント**

プラスチック類	試料の気化温度
ABS 共重合体 (ABS 樹脂)	180°C
メラミン樹脂	160°C
ポリアクリルアミド共重合体 (L246)	200°C
ポリアミド (L167)	160 - 200°C
ポリカルボジイミド	150°C
ポリカーボネート (L127)	160 - 200°C
ポリエチレン (L128)	140°C
ポリメチルメタクリレート (L215)	180°C
ポリプロピレン	160 - 180°C
ポリエチレンテレフタレート	180 - 200°C
テレフタル酸	200°C
Soft PVC (L204)	140 - 160°C

Table 13.3 プラスチック類の気化温度

25 mL を滴定セルに入れ、**HYDRANAL**-タイトラントで予備滴定し、無水状態にします。メスフラスコ中の溶剤をすべて滴定セルに入れ、セクション5.2 の標準手順ですぐに滴定します。2,2,2-トリフルオロエタノール中の残存水分は、この溶剤20 mL でブランク滴定を行い、測定しておきます。

ポリアミドは滴定の間に沈澱するため、必要に応じて滴定セルを洗浄し、電極と滴定セル内壁に付着した沈澱物を取り除きます。

### 手順13.3.3 ポリカーボネート

ポリカーボネートは、ある種の有機塩素系化合物に溶解します。弊社では、手順13.3.3 を用いました (L129)。一般に、水分気化装置を用いる方法が適しています。

**HYDRANAL**<sup>®</sup>-ワーキングミディアムK あるいは**HYDRANAL**-ミディアムK とトリクロロエチレン20 mL を滴定セルに入れ、**HYDRANAL**-コンポジットで予備滴定し、無水状態にします。ポリカーボネートの試料 (約2 g) を滴定セルに入れ、溶解した後に滴定します。

試料を溶解するのに必要な時間は、試料の大きさによって決まるため、なるべく細かくします。溶解に長い時間を要する場合、水分計のドリフト値を確認し、その値を水分計算の際に用います。ドリフト値は、滴定セルを無水状態にするための滴定液の残余消費であり、mL 試薬/min で表わされます。ドリフト値は、予備滴定し、無水状態にした後、水分計を5 分間連続滴定させて求めます。

DIN (Deutsches Institut für Normung e.V.; ドイツ工業規格) 53715「Determination of water content of plastics by the Karl Fischer method」では、粉末化したプラスチックを懸濁させて滴定する方法を推奨しています。弊社では、セクション5.1 および5.2 の標準手順で、粉末ポリエチレン中の水分を滴定しました。その結果、水分気化装置 (セクション8.11 参照) を用いた場合の水分と良い相関関係を得ました (L193)。粒状のプラスチックは水分を完全に放出しないため、容量滴定では水分がかなり低くなることがあります。

粉末ポリプロピレン中の水分は、容量滴定では一部しか放出されません。このため、水分気化装置を用いることをお勧めします。電量滴定用水分計と水分気化装置を組み合わせた方法は、困難な滴定の問題を解消する上で有効であることが明らかになったため、頻繁に用いられています。この方法では、水分を120 ~ 200°C で気化させ、乾燥したキャリアーガスによって滴定セルに導入します。この水分滴定は、セクション8.11 の手順で行います。プラスチックの種類に応じて適した加熱温度で気化させて滴定することをお勧めします。

弊社では、多数の異なるプラスチック中の水分を滴定しました。その概要はL328 に記載しています。

## 13.4 液化ガス

液化ガスの水分滴定は、液化ガスの特異性を考慮した上で、容量滴定と電量滴定で行うことが可能です。弊社では、液化ブタン (L338) と二酸化イオウ (L340) の滴定を行いました。

# 14. 付録

## 14.1 文献

- [1] Eugen Scholz “Karl-Fischer Titration” Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, Tokyo (1984), 140 pages ISBN 3-540-12846-8 German Edition ISBN 3-540-13734-3 English Edition
- [2] Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 303,203-207 (1980)
- [3] Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (2). Wasserbestimmung in Cysteinhydrochlorid-Monohydrat. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 305,416 (1981)
- [4] Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (3). Die Genauigkeit der Wasserbestimmung. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 306,394-396 (1981)
- [5] Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (4). Einkomponenten-Reagenzien. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 309,30-32 (1981)
- [6] Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (5). Neue Eichsubstanzen. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 309,123-125 (1981)
- [7] Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (6). Wasserbestimmung in Carbonsäuren. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 310,423-426 (1982)
- [8] Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (7). Zweikomponenten-Reagenzien mit Imidazol. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 312,460-464 (1982)
- [9] Karl Fischer Reagents without Pyridine (8). Coulometric Determination of Water. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 314,567-571 (1983)
- [10] Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (9). Die Wasserbestimmung in Lebensmitteln. E. Scholz, Dtsch. Lebensm. Rundsch., 79,302-306 (1983)
- [11] Karl Fischer Titration of Aldehydes and Ketones. E. Scholz, Anal. Chem., 57, 2965-2971 (1985)
- [12] Wasserbestimmung in Phenolen durch Karl-Fischer-Titration. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem. (1988), 330, 694-697
- [13] Karl-Fischer-Titration in siedendem Methanol. Wasserbestimmung in Röstkaffee. E. Scholz, Dtsch. Lebensm. Rundsch. 84, 80-82 (1988)
- [14] Karl-Fischer-Coulometrie ohne Diaphragma. E. Scholz, Labor Praxis 13, 526-531 (1989)
- [15] Water determination of peroxide derivatives by Karl Fischer titration at low temperatures. E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem. (1991), 340, 71-72

## 14.2 アプリケーションレポートの索引(英語)

弊社は、HYDRANAL® の長年に渡る研究やお客様をサポートする過程において、最適な水分滴定法を検討して参りました。測定条件の詳細やテクニックをアプリケーションレポートにまとめ、ご提供しております。ご希望の際は、p.65 ~ 72 をご参照のうえ、“L”で始まるレポート番号を添えてご連絡下さい。



(-)-(1R,2S)-(1,2-Epoxypropyl)phosphonic acid disodium salt	L 571	4-Methylmorpholin oxide	L 336
(1,2-Phenylenebis(iminocarbonothioyl)) bis-carbamic acid dimethylester	L 650	4-Methylmorpholin oxide x H <sub>2</sub> O	L 471
(RS)-N-(2-Methylphenyl)-2-(propylamino) propanamide	L 561	4-Morpholine carboxaldehyde	L 392
[5-Methyl-3-(o-chlorophenyl)-4-isoxazolyl] penicillin	L 637	4-Pregnene-11 $\beta$ ,21-diol-3,20-dione 21-acetate	L 591
1,1,1,2-Tetrafluoroethane	L 346	5'-O-dimethoxytrityl-2'-deoxyadenosine-(N6-benzoyl)-3'-N,N-diisopropylamino-O-(2-cyanoethyl)phosphoramidite	L 474
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane (HMDS)	L 255	5-Amino-[2,6-dichloro-4(trifluoromethyl)phenyl]-4-[(1R,S)-4-(trifluoromethyl) sulphinyl]-1H-pyrazole-3-carbonitrile	L 612
1,1,2-Trichlorotrifluoro ethane (Frigen 113; Kaltron R 113)	L 260	5-Amino-1-cyclohexyl-7-(cis-3,5-dimethyl piperazino)-6,8-difluoro-1,4-dihydro-4-oxo-3-quinolinecarboxylic acid	L 598
1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichloride (Paraquat dichloride x hydrate)	L 504	5-Hydroxy-1-methylpyrazole	L 540
1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4,4a,5,8,8a-hexa hydro-1,4-endo-5,8-exodimethanonaphthalin	L 652	6-Decyloxy-7-ethoxy-4-hydroxy-3-quinoline carboxylic acid ethyl ester	L 627
1,2-Cyclohexane dione	L 306	6-Fluoro-1-(4-fluorophenyl)-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-quinoline carboxylic acid hydrochloride	L 593
1,2-Diaminoethane	L 027	7-(D- $\alpha$ -amino-phenylacetamido)-3-methyl-3-cepheme-4-carboxylic acid	L 609
1,2-Dichloroethane	L 003	8-Hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthalene sulfonic acid	L 576
1,3,5-Hexahydro-2-4-6-(trimethoxypropyl) triazine (TMPT)	L 455	ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene-copolymer)	L 313
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)propane tetrahydrochloride	L 508	Acesulfame K	L 343
1,4-Benzenedicarboxylic acid (Terephthalic acid)	L 007	Aciclovir	L 657
10-[2-(Dimethylamino)propyl]phenothiazine hydrochloride	L 582	Acid-etching mixture(Nitric acid, Hydrofluoric acid, Nitrus acid and Hexafluorosilicic acid)	L 620
11 $\beta$ ,21-dihydroxy-4-pregnene-3,20-dione 21-acetate	L 591	Acrylamide copolymer	L 389
1-Octanethiol (Octyl mercaptane)	L 032	Acrylate mixture	L 195
1-Phenyl-3-pyrazolidone	L 150	Acrylic acid ethyl ester	L 147
2,2'-[Butanedioxybis(oxy)bis(N,N,N-trimethyl ethanaminium) dichloride]	L 511	Acrylic dispersion lacquer, water-soluble	L 622
2,2-Bis(r-aminophenoxy)phenyl propane PAPP	L 451	Acrylonitrile-Butadiene-Styrene-Copolymere (ABS)	L 313
2,3-Butanedione	L 496	Additive for oils	L 187
2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine	L 243	Adenosine-5-monophosphate disodiumsalt x 6H <sub>2</sub> O	L 031
2,4-Diamino-5-(3,4,5-trimethoxybenzyl) pyrimidine	L 587	Adenosine-5-triphosphoric acid disodiumsalt	L 249
2,5-Di hydroxyl benzosulphonic acid-calcium salt (Calcium Dobelisate)	L 330	Adhesive component (containing diethylenetriamine DETA)	L 569
2,6-Diaminotoluene (2-Methyl-1,3-phenylene diamine)	L 254	Adhesive, cyanoacrylate	L 118
2-[(2,3,4-Trihydroxy)-phenyl]hydrazide-HCl	L 416	Aeroshell Fluid 41 (Mineral hydraulic oil with additives)	L 619
2-[[[4-(2-Thiazolylamino)sulfonyl] phenylamino]carbonyl]benzoic acid	L 574	Aerosol spray cans	L 165
20-Deoxo-20-(3,5-dimethyl-1-piperidinyl) desmocosin	L 601	Aldrin (Insecticide)	L 652
2-Amino benzoic acid, 4-Aminobenzoic acid	L 356	Allyl alcohol	L 454
2-Amino-9-(2-hydroxyethoxymethyl)-3H-purin-6-on	L 657	Almonds, chopped	L 086
2-Benzylidene isobutyryl acetaniilide	L 557	Almonds, flaked using a homogenizer	L 295
2-Dimethylaminomethyl cyclohexanone (DMC base)	L 518	Alphametrine	L 583
2-Ethylhexylnitrate	L 397	Aluminum chloride hexahydrate	L 634
2-Hydroxy-5-aminophenyl benzthiazole	L 636	Aluminum triflate	L 635
2-Mercapto-nicotine acid	L 459	Aluminum trifluorosulfonate	L 635
2-Methoxy-2,3-dihydro-4H-pyran (MOP)	L 396	Aminolevulinic acid-HCl (Lyophylisate)	L 506
2-Methyl-1,3-phenylene diamine	L 254	Aminophylline	L 009
2-Methyl-5-mercapto-1,3,5-thiadiazol	L 301	Aminophylline	L 468
3-(3,5-Dichlorophenyl)-1,5-dimethyl-3-azabi cyclo[3.1.0]hexane-2,4-dione	L 613	Ammonia	L 431
3,5-Dimethyl-1,3,5-thiadiazine-2-thione	L 575	Ammonium citrate dibasic	L 018
3-[4-Amino-2-methylpyrimidine-5-yl] methyl]-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl thiazolium chloride-hydrochloride	L 513	Ammonium glycyrrhizate	L 501
3-Chloro-4-fluoraniline	L 464	Ammonium hydrogen fluoride	L 047
3-Ethoxycarbonyl-4-hydroxy-6-decyloxy-7-ethoxyquinoline	L 627	Ammonium nitrate	L 516
-Ethyl-3-methyl-2,5-pyrrolidindion (Ethosuximide)	L 510	Ammonium sulphate	L 048
3-Methoxy-17-methylmorphinan hydrobromide (Dextromethorphan hydrobromide x H <sub>2</sub> O)	L 512	Ammonium sulphate	L 157
4,4'-Methylene bis(2-chloroaniline)	L 144	Ammonium thiocyanate	L 482
4,4'-MDI	L 603	Amoxycillin x 3 H <sub>2</sub> O	L 352
4,4'-Methylenbis(Phenylisocyanat)	L 603	Ampicillin	L 422
4-Aminobiphenyl	L 649		

Amylase	L 149	Calcium nitrate tetrahydrate	L 610
Anhydrotetracycline hydrochloride	L 595	Calcium oxide and Calcium peroxide	L 312
Aniline	L 030	Calcium phosphate, dehydrated dibasic	L 488
Animal feed	L 438	Calcium sorbate	L 286
Animal feed dried	L 445	Calcium sulphate 0.5 hydrate	L 042
Animal vaccine CHPPI	L 421	Calcium sulphate-2-hydrate	L 043
Antifreeze 4%	L 186	Calcium-bis-(2-aminoethyl)hydrogenphosphate	L 530
Antimony triacetate	L 289	Calcium-L-aspartate-HCl × 2H <sub>2</sub> O	L 290
Antimony trioxide	L 056	Calciumsulphonate overbasic	L 183
Antimony(III) chloride	L 056	Candy, soft candy	L 091
Arginin aspartate	L 298	Caprolactam	L 238
Ascorbic acid	L 568	Caprolactone	L 410
Aspartame	L 348	Caramel mass	L 413
Aspartic acid, magnesium salt	L 010	Carbamic acid, ethylenebis{dithio-},manganese zinc complex	L 614
Atropine sulphate x H <sub>2</sub> O	L 500	Carbazinic acid methyl ester	L 281
Baby food "ISOMIL"	L 223	Carbon tetrachloride	L 001
Barium perchlorate	L 426	Carbonates using a KF oven	L 536
Benserazidhydrochloride 2-[(2,3,4-Trihydroxy)-phenyl]hydrazide-HCl	L 416	Carnallite, potassium magnesium chloride x 6H <sub>2</sub> O	L 059
Bentonite / Sand-bentonite	L 146	Cationic bitumen emulsion	L 263
Benzyl penicillin procaine x H <sub>2</sub> O	L 307	CDP-choline-Na	L 642
Benzylamine	L 350	Cefalexin	L 609
Berberine chloride	L 465	Cefalonium	L 586
Biodiesel	L 546	Cement	L 044
Bis(4-isocyanatophenyl)methan	L 603	Cephalexin monohydrate	L 473
Bis(dimethylthiocarbamoyl) disulphide	L 615	Cerium oxide CeO <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O	L 484
Biscuits, whole meal	L 294	Cheese	L 095
Bitumen emulsion	L 263	Chewing gum	L 308
Blood meal	L 212	Chili extract	L 480
Blueberry extract	L 444	Chloranil (Fungicide)	L 617
Borago oil, refined	L 544	Chloroformic acid methyl esters	L 017
Boric acid	L 494	Chlor-toluol-sulphoryl chloride	L 394
Borresperse CA (Calcium lignin sulphonate)	L 515	Chocolate	L 071
Brake fluid	L 417	Chocolate, milk chocolate	L 079
Brake fluid	L 537	Chocolate, soft	L 028
Butane liquid gas	L 338	Chromium dioxide (CrO <sub>2</sub> )	L 054
Butter	L 104	Cigarette tobacco	L 296
Butter Fat	L 458	Cipofloxacin-hydrochloride	L 365
Butyl putty (Window sealant)	L 399	Cis-butenedioic acid	L 624
Butyrolactone	L 353	Cis-ethylene carboxylic acid	L 624
Cabbage flakes, white	L 375	Citicolin sodium	L 642
Cacodylic acid sodium salt x-hydrate	L 572	Citric acid anhydrous	L 016
Caesium fluoride	L 046	Citric acid anhydrous	L 169
Caffeine (Coffeine)	L 024	Citric acid diammonium salt	L 018
Calcium acetate	L 481	Citric acid monohydrate	L 015
Calcium ammonium nitrate	L 058	Citric acid monohydrate	L 169
Calcium bis-(dihydrogenphosphate)-monohydrate monobasic	L 487	Cloxacillin sodium salt monohydrate	L 637
Calcium carbonate	L 045	Coal dust	L 114
Calcium dobelisate (2,5-di hydroxylbenzo sulphonic acid-calcium salt)	L 330	Coal dust (Power station coal)	L 467
Calcium folinate	L 366	Coal dust, brown coal	L 115
Calcium glycerophosphate	L 251	Cobalt oxalate-2-hydrate	L 357
Calcium glyconate-1-hydrate	L 259	Cocoa beans	L 093
Calcium hydrogen phosphate	L 041	Cocoa powder	L 094
Calcium lignin sulphonate (Borresperse CA)	L 515	Cocofatamine	L 131

Coffee cream	L 222	Dimethylformocarbthaldine	L 575
Coffee extract	L 092	Diphenyl mercury	L 638
Coffee roasted, ground	L 178	Diphenylphosphinic acid	L 626
Coffee, green	L 179	Dipyron hydrate (Metamizol)	L 588
Coffee, ground	L 061	Disinfectant	L 198
Coffee, ground	L 062	Disodium ethylene-bis-dithiocarbamate	L 630
Cold seal cover	L 423	Disodium hydrogen phosphate-12-hydrate	L 489
Collodium wool	L 234	Disodium hydrogen phosphate-12-hydrate	L 325
Colour dye	L 117	DMT-dGuanosine(isobutyryl) $\beta$ cyanoethyl phosphor amidite	L 547
Copper salts	L 276	DNA-phosphoramidite	L 474
Copper(II)-nitrate-3-hydrate	L 418	Dobutamine hydrochloride	L 230
Corn starch	L 532	Dodecylbenzene sulphonic acid	L 337
Corticosterone 21-acetate	L 591	Doxorubicinhydrochloride	L 562
Cosmetics	L 172	Dyes, extenders for dyes	L 221
Cream wafers	L 284	Egg white, dried	L 163
Crospovidone	L 472	Egg yolk, liquid	L 103
Cross-linked homopolymer of 1-vinylpyrrolidone-2-on	L 472	Electropolishing solution (Hydrochloric acid-phosphoric acid-sulphuric acid 1:1:6)	L 600
Crude oil	L 108	Engine oil	L 201
Crude oil, coulometric	L 148	Engine oil, used	L 109
Curd cheese	L 074	Engine oil, used	L 110
Cyanoacrylate adhesives	L 118	EPN, O-Ethyl-O-(4-nitrophenyl)phosphonothioate	L 592
Cyanur chloride	L 139	Epoxy powder	L 174
Cyclophosphamide	L 463	Epoxy resin	L 466
Cypermethrine (Alphamethrine)	L 583	Epoxy Styrol-Varnish	L 323
Cysteine, S-carboxymethyl-L-cysteine	L 318	Erythromycin	L 242
Cytidine 5'-diphosphocholine sodium salt dihydrate	L 642	Ethoprophos	L 579
D-(-)- $\alpha$ -Phenylglycine dane salt(potassium,ethyl) and D-(-)-p-Hydroxyphenylglycine dane salt (potassium, methyl)	L 364	Ethosuximide (3-Ethyl-3-methyl-2,5pyrrolidindion)	L 510
D(-)Pantolactone and DL Pantolactone	L 553	Ethyl acetate	L 013
D-(-)-p-Hydroxy phenyl glycin	L 430	Ethyl thioglycolate	L 280
D-(+)Glucose (dextrose), anhydrous	L 597	Ethylene carbonate	L 361
D-(+)Glucose monohydrate (Dextrose)	L 102	Ethylene diamine (1,2-Diaminoethane)	L 027
Dazomet	L 575	Ethylene diamine and derivatives	L 026
Decoquate	L 627	Ethylene dichloride	L 347
Dehydrated Iron(II)-Sulphate	L 214	Ethylene oxide	L 203
Demeclocycline hydrochloride hemihydrate	L 655	Ethylenediamine-tetraacetic acid	L 012
Dexpanthenol	L 507	Ethyleneimine homopolymer (Polyamine)	L 279
Dextromethorphan hydrobromide	L 505	Fat, emulsifier, beta-carotene, aroma, vitamins	L 457
Dextromethorphan hydrobromide x H <sub>2</sub> O (+)-3-Methoxy-17-methylmorphinan hydrobromide	L 512	Fat, emulsifier, lecithin	L 457
Dextrose (D-(+)Glucose monohydrate)	L 102	Fat, solid vegetable fat	L 098
Dextrose anhydride	L 237	Fatamine, cocofatamine	L 131
Diacetyl (2,3-Butanedione)	L 496	Fatamine, tallowfatamine	L 020
Diammonium citrate	L 018	Fat-emulsion	L 218
Diatrizoic acid dehydrate	L 529	Fat-emulsion, whey fat	L 077
Dichlorodifluoromethane	L 345	Fatty alcohol sulphate sodium salt	L 434
Dicyclopentadiene	L 158	Feed, dried animal feed	L 445
Diesel	L 427	Fennel powder	L 429
Diet candy on maltitol basis	L 309	Fertiliser	L 152
Diethylene oxide	L 034	Fertiliser granulate	L 395
Dimethyl sulfoxide	L 141	Fibre glass fleece	L 140
Dimethyl terephthalate (DMT)	L 121	Fibre glass insulating board	L 208
Dimethyl-1-octadecylphosphonate	L 618	Fibre glass wool	L 206
		Films, photographic films	L 196

Fipronil (Insecticide)	L 612	Hexa cyanoferrate(II)-3-hydrate	L 334
Fish extract	L 479	Hexafluoroacetone sesquihydrate	L 154
Fish food	L 235	Hexahydrotriazine	L 005
Flour and raising agent for rye wholemeal bred	L 374	Hexamethylene tetramine	L 342
Fluorescein di-sodium salt	L 535	Hexamethylenediamine	L 025
Fluoroaniline	L 019	Hexetidine	L 217
Fluorochloridone	L 581	High-additive power transmission oil	L 161
Fluticasone propionate	L 524	Homoveratryl amine	L 300
Lithium hexafluorophosphate	L 520	Honey	L 233
Fluvastatin sodium	L 596	Hydraulic fluid, used	L 585
Folic acid	L 383	Hydraulic oil	L 107
Formaldehyde	L 006	Hydrazine hydrate solution 80%	L 435
Formic acid	L 171	Hydrazine monohydrate	L 436
Fosfomycin sodium	L 571	Hydrofluoric acid	L 051
Fruit gum with sugar crust	L 228	Hydrosilicon insulating board	L 209
Fruit gums based on a concentrate with non-standardized sugar compos.	L 099	Hydrosilicon wool	L 207
Fruit gums based on saccharose	L 100	Hydroxyl ammonium sulphate	L 403
Fuel oil, heavy	L 111	Hydroxypropyl methylcellulose	L 382
Gallic acid	L 275	Hydrozine pamoate	L 514
Gelatine	L 162	Ice cream	L 523
Gel-emulsions of the cosmetic industry	L 411	I-Leucovorin	L 355
Gelly sweets	L 402	Imidacloprid (Insecticide)	L 611
Gentamicin sulfate	L 448	Sulating oil	L 155
Ginger, ground	L 341	Sulating oil	L 462
Glass powder	L 415	Iodine	L 441
Gluconic acid (PLGA) mixture of Poly-lactate, Gluconic acid and Starch	L 475	Iodomethane	L 552
Glucose + saccharose syrup (Fondant)	L 322	Ipratropium bromide	L 559
Glucose molasses, syrup	L 105	Iron sulphate adherent water	L 216
Glucose polymer	L 483	Iron(II)-chloride-4-hydrate	L 040
Glutamic acid, sodium salt	L 008	Iron(II)-lactate hydrate	L 469
Glutardialdehyde 50 %	L 273	Iron(III) salts	L 023
Glycerine monostearate	L 297	Iron(III)-pyrophosphate	L 252
Glycerine monothioglycolate	L 173	Iron(III)-sulphate, dehydrated	L 368
Glycerol dibehenate	L 558	Isomalt (mixture of Glucosylsorbitol and Glucosylmannitol)	L 372
Glycerol monooleate	L 497	Jam, whole fruit containing sucrose	L 089
Glyoxal solution 40%	L 267	Jellied fruits containing sucrose	L 100
Glyoxylic acid methylester methyl hemiacetal	L 261	Kerosene	L 112
Glyphosate (Herbicide) N-(phosphonomethyl) glycine	L 327	Kieserite, magnesiumsulphate x H <sub>2</sub> O	L 059
Grain	L 438	L-2',3'-Dideoxy-3'-thiacytidine	L 628
Grain, maize and winter wheat	L 101	Lacquer	L 192
Grease, polyglycol-based	L 477	Lacquer	L 452
Greases	L 412	Lacquer PL, aluminised	L 556
Guanidine hydrochloride	L 035	Lactic acid 90-92 %	L 272
Gum arabic	L 021	Lamivudine	L 628
Gypsum, plaster of Paris	L 042	Lanolin	L 211
Hand balm	L 492	Lauryl mercaptane	L 299
Hand cream	L 492	L-Cysteine-hydrochloride, dehydrated	L 317
Hard coal distillate	L 277	L-Cysteine-hydrochloride-monohydrate	L 145
Hard fat (Solid vegetable fat)	L 098	L-Cysteine-hydrochloride-monohydrate	L 316
Hardness oil, used	L 381	Lead acetate trihydrate	L 653
Hazelnuts, ground	L 349	Leather	L 409
Herbicide (Glyphosate) N-(phosphonomethyl) glycine	L 327	Lecithin	L 393
Herbs, liquid extract	L 138	Lecithin, viscous	L 333

Letostein	L 262	Magnesiumcarbonate 90	L 573
L-Hydroxytryptophan	L 502	Magrocol 8000	L 633
Linseed oil	L 486	Maleic acid	L 624
Liquorice, hard	L 232	Maleic acid/Acrylic acid copolymer	L 391
Liquorice, liquid	L 088	Malic acid	L 120
Lithium fluoride	L 641	Malonic acid	L 011
Lithium hexafluorophosphate	L 520	Maltitol, aqueous solution	L 560
Lithium oxide using KF oven	L 656	Maltodextrin	L 388
L-Lysine monohydrate	L 528	Maltodextrin with flavours	L 555
Lubricating oil	L 545	Mancozeb (Fungicide)	L 614
Lyo-Corks	L 378	Manganese dioxide	L 159
Lyophilized material	L 135	Mannitol	L 210
Magnesium aspartate-4-hydrate	L 498	Margarine	L 083
Magnesium di-aspartate	L 270	Marzipan	L 080
Magnesium oxide	L 590	Marzipan using a homogenizer	L 293
Magnesium stearate	L 326	Mayonnaise	L 084
Magnesium sulphate monohydrate	L 059	MCPA sodium monohydrate	L 589
Magnesiumacetate-2-hydrate	L 225	Mercaptopurine	L 282
Magnesiumcarbonate 90	L 573	Mercury(II)diphenyl	L 638
Magrocol 8000	L 633	Meropenem trihydrate	L 654
Maleic acid	L 624	meta-Aminoparacresol	L 321
Maleic acid/Acrylic acid copolymer	L 391	Metamizol	L 588
Malic acid	L 120	Metformin hydrochloride	L 631
Malonic acid	L 011	Methampyrone	L 588
Maltitol, aqueous solution	L 560	Methanesulfonyl chloride	L 373
Maltodextrin	L 388	Methotrexate N-[4-[[[(2,4-Diamino-6-pteridiny)methyl]methylamino]benzoyl]-L-gluta mic acid	L 460
Maltodextrin with flavours	L 555	Methyl 2-[[[N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)methylamino]carbonyl] amino]sulfonyl] benzoate	L 570
Mancozeb (Fungicide)	L 614	Methylcyano acrylate	L 420
Manganese dioxide	L 159	Metiram (Pesticide)	L 648
Mannitol	L 210	Milk	L 085
Margarine	L 083	Milk, chocolate	L 079
Marzipan	L 080	Milk powder, dry whole milk	L 081
Marzipan using a homogenizer	L 293	Milk powder, skimmed	L 082
Mayonnaise	L 084	Mineral oil with additives	L 190
MCPA sodium monohydrate	L 589	Mineral oil without additives	L 184
Mercaptopurine	L 282	Mixture of Magnesium di-aspartate and Potassium aspartate	L 268
Mercury(II)diphenyl	L 638	Molasses	L 227
Meropenem trihydrate	L 654	Monosultap (Pesticide)	L 643
meta-Aminoparacresol	L 321	Multivitamin capsules (contents of Multivitamin capsules)	L 439
Metamizol	L 588	Multivitamin tablets and powder	L 404
Metformin hydrochloride	L 631	N-(phosphonomethyl) glycine Glyphosate (Herbicide)	L 327
Methampyrone	L 588	N,N-Dimethyl acetamide	L 014
Methanesulfonyl chloride	L 373	N,N-Dimethyl formamide	L 424
Methotrexate N-[4-[[[(2,4-Diamino-6-pteridiny)methyl]methylamino]benzoyl]-L-gluta mic acid	L 460	N4-phthalylsulfthiazole	L 574
Methyl 2-[[[N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)methylamino]carbonyl] amino]sulfonyl] benzoate	L 570	Nabam (algacide, fungicide)	L 630
Magnesium aspartate-4-hydrate	L 498	N-Acetyl-L-cysteine	L 315
Magnesium di-aspartate	L 270	Naphthol yellow S	L 576
Magnesium oxide	L 590	n-Butylnitrite	L 407
Magnesium stearate	L 326	N-Butyraldehyde and iso-butyraldehyde	L 248
Magnesium sulphate monohydrate	L 059	N-dodecylmercaptane	L 299
Magnesiumacetate-2-hydrate	L 225	Neomycin B trisulfate hydrate	L 644

N-Formylmorpholine (4-Morpholine carboxaldehyde)	L 392	Pepper, powdered	L 432
Nickel sulphamate 4-hydrate	L 651	Pepper, white	L 433
Niclosamide	L 369	Peppermint oil and spearmint oil	L 456
Nitarson	L 602	Peppermint oil and spearmint oil	L 406
Nitrogen bases	L 288	Perchloric acid in glacial acetic acid	L 517
Nitromethane	L 599	Peroxide derivates	L 279
N-Methylmorpholine/N-Oxide cellulose mixture	L 390	Petrol, unleaded	L 428
N-Methylpyrrolidone	L 549	Phenol-urea-formaldehyde-condensate	L 130
Noodles	L 076	Phenyl glyoxal hydrate 97 %	L 478
N-Vinyl-2-pyrrolidone (stabilised)	L 371	Phenyl hydrazine	L 151
O-(2,6-dichloro-4-methylphenyl) O,O-diethyl phosphorothioate	L 616	Phosphine carboxylacid, homopolymer	L 541
O-2,6-dichloro-p-tolyl O,O-dimethyl phosphorothioate	L 616	Phosphoserinic acid, anhydrous	L 269
Octamethylcyclotetrasiloxane	L 519	Plastic film	L 526
O-Ethyl O-(4-nitrophenyl) phenylphosphonothioate	L 592	Plastics with the Karl Fischer oven	L 328
O-Ethyl S,S-dipropyl phosphorodithioate	L 579	PLEX 5372 E (Polyelectrolyte, high molecular I)	L 257
Oil of oenothera tetragonal	L 447	PLEX 5477 E (Polyelectrolyte, high molecular II)	L 356
Oil, cold compressor oil with freon	L 534	PLGA, mixture of Poly-lactate,Gluconic acid and Starch	L 475
Oil, crude oil	L 108	Poloxamers	L 521
Oil, engine oil used	L 109	Polyacrylamide-copolymerisates	L 246
Oil, engine oil used	L 110	Polyacrylate (liquid) with sodium silicate	L 253
Oil, fish oil silage	L 470	Polyacrylic acid	L 266
Oil, hardening oil for steel	L 160	Polyacrylic acid	L 314
Oil, hardness oil used	L 381	Polyamide	L 126
Oil, heavy fuel oil	L 111	Polyamide 6	L 174
Oil, hydraulic oil	L 107	Polyamide 66	L 167
Oil, insulating oil	L 462	Polyamide 66	L 174
Oil, linseed oil	L 486	Polyamide dissolved in NMP, xylene and cyclohexanol	L 226
Oil, mineral oil with additives	L 190	Polyamine	L 379
Oil, mineral oil without additives	L 184	Polybutadiene terephthalate	L 174
Oil, peanut oil	L 164	Polybutene	L 188
Oil, rape seed oil	L 319	Polycarbonate	L 127
Oil, silicone oil	L 113	Polycarbonate	L 129
Oil, silicone oil	L 156	Polycarbonate diol	L 533
Oil, transformer	L 462	Polyelectrolyte, high molecular I (PLEX 5372 E)	L 257
Oil, vegetable	L 063	Polyelectrolyte, high molecular II (PLEX 5372 E)	L 256
Oil, vegetable	L 075	Polyester foil	L 125
Oils using a KF oven	L 106	Polyester Resin LP 24/23 for the lime industry	L 239
Oils with additives	L 531	Polyetherpolyol	L 377
Ointment, oral	L 476	Polyethylene	L 193
Ointments (Suppository compounds)	L 136	Polyethylene cross-linked	L 128
Olefin copolymer in mineral oil	L 185	Polyethylene cross-linked	L 640
Organic plastic	L 401	Polyethylene glycol 8000	L 633
O-Tolidine	L 236	Polyethylene imine	L 522
Oxalic acid	L 385	Polyglycol-based grease with additives	L 477
Oxytetracyclinhydrochloride	L 563	Polyisobutylene 900	L 002
Paints, dispersion paints and binding agents	L 191	Poly-lacate (PLGA) mixture of Poly-lactate, Gluconic acid and Starch	L 475
PAPP 2,2-bis[(r-aminophenoxy)phenyl]propane	L 451	Poly-L-lactate PLLA (PLA)	L 577
Parafin liquid	L 419	Polymer comprising maleic and acrylic acid	L 199
Paraformaldehyde	L 386	Polymers, various	L 174
Paraquat dichloride x hydrate (1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichloride)	L 504	Polymethyl methacrylate	L 215
Peanut oil	L 164	Polyol	L 122
Penicillin	L 137	Polyol	L 182
Penicillin-G sodium and Penicillin-G-potassium	L 166	Polyol with 20% polyurea	L 551

Polyphenol	L 123	Sarafloxacin hydrochloride	L 593
Polypropylene	L 194	Sausage, veal	L 065
Polypropylene filled	L 181	S-Carboxymethyl-L-cysteine	L 318
Polysorbate 80	L 608	Seal cover, cold seal	L 432
Polyurethane - chlorinated	L 124	Sealants	L 646
Polyurethane component A for adhesives	L 119	Semolina, soft wheat	L 331
Polyurethane granules, thermoplastic (TPU)	L 303	Shampoo	L 175
Polyvinyl alcohol	L 490	Shower gel	L 175
Polyvinylacetate-based dispersion	L 278	SI enamel	L 116
Popcorn	L 292	Silage - fish oil	L 470
Potassium aspartate and Magnesium di-aspartate mixture	L 268	Silanols and siloxanes	L 057
Potassium chloride	L 625	Silica sand	L 142
Potassium clavulanate	L 437	Silicone oil	L 113
Potassium cyanide	L 258	Silicone oil	L 156
Potassium hexacyanoferrate(II)-3-hydrate	L 334	Silicone oil, hydride functional	L 623
Potassium hexafluorophosphate	L 247	Silicone sealing agent (single-component) interim product	L 621
Potassium hydrogen aspartate	L 499	Siloxanes	L 180
Potassium hydrogen carbonate	L 052	Silver nitrate	L 645
Potassium hydrogen fluoride	L 038	Sodium (4-chloro-2-methylphenoxy) acetate	L 589
Potassium hydrogen fluoride	L 060	Sodium acetate	L 550
Potassium magnesium chloride x 6H <sub>2</sub> O	L 059	Sodium azide	L 037
Potassium tetraoxalate-2-hydrate	L 543	Sodium benzoate	L 339
Potato chips	L 368	Sodium chloride	L 304
Potato fibre	L 440	Sodium dichromate-2-hydrate	L 425
Potato starch	L 170	Sodium dodecyl sulphate	L 485
Potato-raw material for instant	L 090	Sodium formate	L 538
Povidon	L 604	Sodium glutamate-1-hydrate	L 274
Prilocaine	L 561	Sodium glycerophosphate hydrated	L 632
Printing ink	L 202	Sodium hydrogencarbonate	L 053
Procymidone (Fungicide)	L 613	Sodium hypophosphite monohydrate	L 036
Proflavine hemisulphate	L 354	Sodium methylate	L 287
Promethazine hydrochloride	L 582	Sodium molybdate	L 231
Propylene carbonate	L 362	Sodium perchlorate	L 376
Propylene oxide	L 203	Sodium polyphosphate 85 %	L 370
Pteric acid	L 594	Sodium selenite pentahydrate	L 605
PVC	L 204	Sodium tartrate-2-hydrate	L 200
PYCA (4-Pyridiniummethyl-7-amino cephalosporin-acid)	L 414	Sodiumcacodylate x-hydrate	L 572
Pyridoxal-5-phosphate	L 143	Sodium-L-glutamate monohydrate	L 070
Pyrogallol	L 004	Sorbitan monostearate	L 495
Pyromellitic dianhydride PMDA	L 449	Sorbitol	L 320
Rape seed oil	L 319	Sorbitol solution, 70 %	L 607
Raw coffee	L 335	Sour dough extract	L 358
Riboflavin phosphate sodium	L 509	Soya grist	L 153
Roll-on deodorant	L 453	Sparfloxacin	L 598
Rubber, vulcanized	L 176	Spearmint oil and peppermint oil	L 456
Rusk with the Karl Fischer oven	L 332	Sponge fingers	L 087
Rusks	L 064	β-Amidinocrotonic acid amide	L 283
Rusks using a KF oven	L 332	Starch	L 072
Saccharose	L 073	Starch syrup	L 213
Saccharose + glucose syrup (Fondant)	L 332	Strawberries (powdered and pieces)	L 658
S-Adenosyl-L-methioninsulfate sylate	L 527	Strontium hydroxide octahydrate	L 647
Salbutamol hemisulphate	L 565	Succinic acid	L 580
Salicyl-anthranilic acid	L 629	Sugars, various	L 168

Sulfacetamide sodium	L 461	Transmission oil, synthetic	L 564
Sulfonyl urea	L 408	Tri-basic calcium phosphate	L 442
Sulfuric acid mixtures with hydrofluoric acid	L 050	Tribenuron-methyl	L 570
Sulfuric acid, concentrated	L 049	Triethyl citrate	L 525
Sulphur dioxide, liquid	L 340	Trifluoroacetic acid and Trichloroacetic acid	L 380
Sulphurous oxychloride (Thionyl chloride)	L 503	Trifluoromethanesulfonic acid Aluminum salt	L 635
Sultanas	L 291	Tri-magnesium phosphate	L 250
Suppository compounds (Ointments)	L 136	Trimethoprim	L 587
Surface preservative, decking protector	L 539	Trioxane	L 033
Suxamethonium chloride	L 511	Triphenyl phosphine	L 491
Sweet mixture, candies	L 220	Tri-Potassium citrate-1-hydrate	L 241
Sweets, gelly sweets	L 402	Tris(aminzinc-ethylene-bis-(dithiocarbamate)-tetrahydro-1,2,4,7-dithiadiazocine-3,8-dithione-polymer	L 648
Talcum powder	L 229	Tris-(hydroxymethyl) aminomethane	L 022
Tallowfat amine	L 020	Tri-Sodium citrate and Mono sodium citrate	L 240
Tannic acid	L 446	Tri-Sodium citrate-2-hydrate	L 169
Terephthalic acid	L 007	Triton X105	L 566
Tergitol NPEO	L 567	Truffles and Chocolates, soft	L 028
Tert.-Butyl-2-bromo-iso-butylate	L 302	Tungsten metal powder	L 554
Tetrachloroisophthalonitrile	L 351	Turbine oil, used	L 584
Tetrachloromethane containing chlorine	L 001	Uranine	L 535
Tetrachloro-p-benzoquinone	L 617	Urea	L 157
Tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thiadiazine-2-thione	L 575	Urea-formaldehyde-condensates	L 219
Tetrahydrofurane (Diethylene oxide)	L 034	Vaccine, animal CHPP1	L 421
Tetramethylthioperoxydicarbonic diamide	L 615	Vinyl acetate	L 264
Thiacyclopentylidene-3-cyanomethylacetate	L 285	Vinyl acetate	L 271
Thiamine hydrochloride (Thiamine chloride hydrochloride)	L 513	Vinyl chloride	L 344
Thiocol	L 245	Vinyl methyl acetamide	L 367
Thioglycollic acid	L 265	Warfarin sodium clathrate	L 400
Thionyl chloride (Sulphurous oxychloride)	L 503	Wax for cosmetic use (1)	L 132
Thiophanate-methyl (Fungicide)	L 650	Wax for cosmetic use (2)	L 133
Thiosulfuric acid S,S'-[2-(dimethylamino) trimethylene] ester monosodium salt	L 643	Wheat flour	L 068
Thiosultap monosodium	L 643	Wheat flour with the Karl Fischer oven	L 329
Thiourea	L 639	Wheat grits	L 067
Thiram (Fungicide)	L 615	Wheat semolina, soft	L 331
Tilmicosin	L 601	Whey fat emulsion	L 077
Tin(II)chloride-2-hydrate and Tin(IV) chloride-5-hydrate	L 387	Whey, powdered	L 493
Tin(II)-methanesulfonate	L 578	Whole fruit jam containing saccharose	L 079
Tobacco	L 134	Window sealant	L 399
Tobacco extract	L 443	Wine gums	L 066
Tobacco ribs	L 177	Xylite	L 324
Tobramycine sulphate	L 398	Yeast	L 384
Toffee	L 069	Yoghurt	L 097
Toffee creme	L 224	Yttrium trifluoroacetate	L 542
Toffee methyl (Fungicide)	L 616	Zinc diamyl dithiocarbamate	L 405
Toluylen-2,4-diisocyanate	L 305	Zinc diethyl dithiophosphate	L 189
Toothpaste	L 029	Zinc oxide	L 310
TPU (Polyurethane granules, thermoplastic)	L 303	Zinc peroxide	L 311
Transformer oil	L 462	Zinc powder	L 078



## 14.4 カールフィッシャー試薬一覧

### 容量滴定用試薬

#### 滴定液(一液型用)

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34827-500ML-R 34827-1L-R	コンポジット1(力価1)	一般用	ジエチレングリコール モノエチルエーテル イミダゾール 2-メチルイミダゾール 二酸化硫黄 ヨウ素	サンプル中の水分量に応じて力価1、2、5の3種類から選択します。脱水溶剤(一液型)と組合わせて使用します。	500 mL	
34806-500ML 34806-1L 34806-2.5L	コンポジット2(力価2)				1 L	
34805-500ML-R 34805-1L-R 34805-2.5L-R	コンポジット5(力価5)				2.5 L	
34816-500ML-R 34816-1L-R 34816-2.5L-R	コンポジット5K(力価5)	ケトン用		ケトン類、アルデヒド類は副反応(妨害反応)が起こるため組成比を改良した滴定液です。一般用にも使用する事が可能です。	500 mL 1 L 2.5 L	

#### 脱水溶剤(一液型用)・溶解剤

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34741-1L-R 34741-2.5L-R	メタノールドライ	一般用	メタノール	KF測定用の低水分メタノールです。水分値はmax.0.01%です。	1 L 2.5 L	劇
37817-1L-R 37817-2.5L-R	メタノールラピッド		メタノール 二酸化硫黄	KF反応促進剤を添加した低水分メタノールです。水分値はmax.0.02%です。	1 L 2.5 L	
34734-1L-R 34734-2.5L-R	コンソルバーE		エタノール	エタノールベースで、環境、健康影響に配慮した脱水溶剤です。	1 L 2.5 L	
37855-1L	リポソルバーCM	油類用	クロロホルム メタノール	油類サンプルの脱水溶剤です。	1 L	
37856-1L	リポソルバーMH		1-ヘキサノール メタノール	有機塩素系溶剤を含まない油類サンプルの脱水溶剤です。低水分でmax.0.02%です。	1 L	
34697-1L-R 34697-2.5L-R	ソルバー(クルード)オイル		キシレン クロロホルム メタノール イミダゾール 二酸化硫黄	溶解剤としてキシレン、クロロホルムを含有しているため、油類全般(原油・鉱油含む)に使用することが可能です。滴定液にタイトラントを使用することも可能です。	1 L 2.5 L	
34698-1L-R	メディアムK	ケトン用	クロロホルム 2,2,2-トリフルオロエタノール	ケトン類・アルデヒド類のサンプル測定用の脱水溶剤です。EUでは有害化学物質と規定されているエチレンクロロヒドリンを含んでいません。	1 L	
34738-500ML-R 34738-1L-R	ケトソルバー		1-メトキシ-2-プロパノール エタノール イミダゾール	有機塩素系溶剤を含まないケトン類・アルデヒド類サンプルの脱水溶剤です。	500 mL 1 L	
34724-1L-R	ホルムアミドドライ	溶解剤	ホルムアミド	糖類や蛋白質の溶解剤として使用します。低水分でmax.0.02%です。	1 L	
37866-1L	キシレン		キシレン	有機溶媒に溶けにくい原油や鉱油等の溶解剤として使用します。低水分でmax.0.01%です。	1 L	劇
37863-1L	クロロホルム		クロロホルム	油類サンプルの溶解剤として使用します。低水分でmax.0.01%です。	1 L	

#### 滴定液(二液型用)

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34801-500ML 34801-1L 34801-2.5L	タイトラント5(力価5)	一般用	メタノール ヨウ素	メタノールベースとエタノールベース(Eシリーズ)があり、それぞれソルベントシリーズ、ソルベントEと組合わせて使用します。一液型試薬と比較して反応が迅速で、力価も安定しているのが特徴です。	500 mL	
34811-500ML 34811-1L	タイトラント2(力価2)				1 L	
34732-500ML-R 34732-1L-R 34732-2.5L-R	タイトラント5E(力価5)		エタノール ヨウ素		500 mL	
34723-1L-R	タイトラント2E(力価2)				1 L	

## 脱水溶剤(二液型用)

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34800-1L-R 34800-2.5L-R	ソルベント	一般用	メタノール イミダゾール 二酸化硫黄	タイトラントシリーズと組合わせて使用します。一液型試薬より更に早く終点に到達します。	1 L 2.5 L	
34730-500ML-R 34730-1L-R 34730-2.5L-R	ソルベントE		エタノール イミダゾール 二酸化硫黄		500 mL 1 L 2.5 L	
34812-1L 34812-2.5L	ソルベントCM		クロロホルム メタノール イミダゾール 二酸化硫黄		油類サンプルの溶解性を高めるためクロロホルムを含んでいます。	1 L 2.5 L
34749-1L	ソルベントオイル	油類用	メタノール 1-ヘキサノール イミダゾール 二酸化硫黄	油類サンプルの溶解性を高めるため、1-ヘキサノールを含む二液型の溶剤です。タイトラントシリーズと組合わせて使用します。	1 L	
34697-1L-R 34697-2.5L-R	ソルバー(クルード)オイル		キシレン クロロホルム メタノール イミダゾール 二酸化硫黄	溶剤としてキシレン、クロロホルムを含有しているため、油類全般(原油・鉱油含む)に使用する事が可能です。滴定液にタイトラントを使用することも可能です。	1 L 2.5 L	

## 電量滴定用試薬

### 陽極液

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34836-500ML-R 34836-1L-R	クーロマツAG	一般用	メタノール ジエタノールアミン イミダゾール 二酸化硫黄	有機塩素系溶剤を含まない陽極液です。	500 mL 1 L	
34807-500ML	クーロマツA	一般用 油類用	メタノール クロロホルム イミダゾール 二酸化硫黄	クロロホルムを含むため、一般用途のほか油類サンプルの測定にも使用できます。	500 mL	
34843-500ML	クーロマツAG-H	油類用	メタノール 1-ペンタノール ジメチルドデシルアミン イミダゾール 二酸化硫黄	長鎖アルコールを含むため、油類サンプルの溶解性に優れます。	500 mL	
34868-100ML-R 34868-500ML-R	クーロマツオイル		メタノール キシレン クロロホルム イミダゾール 二酸化硫黄	油類サンプルの溶解性が最も優れた陽極液です。原油にも使用可能です。	100 mL 500 mL	
34739-500ML-R	クーロマツAG-Oven	気化装置用	メタノール ジエタノールアミン プロピレンジリコール イミダゾール 二酸化硫黄	水分気化装置を使用する際、陽極液の蒸散を低減します。	500 mL	
34820-500ML-R	クーロマツAK	ケトン用	2-メトキシエタノール クロロホルム 2,2,2-トリフルオロエタノール イミダゾール 二酸化硫黄	ケトン類・アルデヒド類はメタノールと副反応(妨害反応)を起こすため、メタノールを含まない陽極液です。クーロマツCG-Kと組合わせて使用します。	500 mL	
34810-500ML-R	クーロマツAD	一般用	メタノール ジエタノールアミン イミダゾール 二酸化硫黄	無隔膜型滴定セルの水分計で使用します。	500 mL	
34829-1L-R	クーロマツAF 7		メタノール イミダゾール 二酸化硫黄	Thermo Scientific Orion AF7水分計専用の陽極液です。	1 L	

## 陰極液

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34840-50ML-R	クーロマットCG	一般用 油類用 気化装置用	メタノール ジエタノールアミン塩 酸塩	有機塩素系溶剤を含まない陰極液で、陽極液（一般用、気化装置用、油類用）と合わせて使用します。	5 mL ×10本	
34821-50ML-R	クーロマットCG-K	ケトン用	N-メチルホルムアミド ジエタノールアミン塩 酸塩 テトラヒドロフルフリルアル コール 二酸化硫黄	有機塩素系溶剤を含まない陰極液で、クーロマットAKと合わせて使用します。	5 mL ×10本	

## 両極液

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34726-500ML-R	クーロマットE	一般用 (両極兼 用)	エタノール メタノール ジエタノールアミン イミダゾール	メタノールの大部分をエタノールで置き換えた陽極液です。また、陰極液にも使用します。	500 mL	

## 水標準試薬

### 力価標定用試薬

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34849-80ML	水・標準品10.0 (力価10) (10 mg / g = 1% H <sub>2</sub> O)	力価標定 添加回収 試験	キシレン 1-ブタノール プロピレンカーボネート	力価標定や水添加回収試験に使用します。ガラスアンプル入りです。製品には水分実測値を記載した試験成績書が添付されています。	8 mL ×10本	
34802-500ML 34802-1L	標準水-メタノール5.00 (力価5)	力価標定	メタノール	逆滴定用の標準液で、力価標定にも使用することが可能です。メタノールは非常に吸湿しやすいため、取扱にご注意ください。	500 mL 1 L	
34813-100ML 34813-500ML	スタンダード5.00 (力価5)	力価標定	キシレン 1-ブタノール	キシレンと1-ブタノールの混合溶液で、標準水-メタノールより吸湿性が低いのが特徴です。	100 mL 500 mL	
34803-100G	標準酒石酸ナトリウム 二水和物	力価標定 添加回収 試験	酒石酸ナトリウム二水 和物	力価標定や水添加回収に使用することが可能です。通常の条件下で安定で、水分の遊離・吸湿は起こりません。	100 g	
34696-25G-R	標準酒石酸ナトリウム 二水和物	力価標定 添加回収 試験	酒石酸ナトリウム二水 和物	上述に加えて、NISTの標準品SRM2890で試験した標準物質です。	25 g	

### 水分計・気化装置チェック(確認試験)用試薬

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34847-40ML	水・標準品0.10 (力価0.1) (0.1 mg / 1 g = 0.01% H <sub>2</sub> O)	水分計チェ ック (添加回収 試験)	キシレン	電量滴定用水分計のチェックに使用します。ガラスアンプル入りです。製品には水分実測値を記載した試験成績書が添付されています。	4 mL ×10本	
34828-40ML-R	水・標準品1.00 (力価1.0) (1 mg / 1 g = 0.1% H <sub>2</sub> O)	水分計チェ ック (添加回収 試験)	プロピレンカーボネート アニソール		4 mL ×10本	
34748-10G-R	水・標準品 KF-Oven (220-230°C : 5.5%)	気化装置チェ ック (添加回収 試験)	クエン酸三カリウム一 水和物	水分気化装置のチェックに使用します。測定対象の水分気化温度に近い製品を用います。製品には水分実測値を記載した試験成績書が添付されています。	10 g	
34693-10G-R	水・標準品 KF-Oven (150-160°C : ~5%)	気化装置チェ ック (添加回収 試験)	ラクトース一水和物		10 g	
34694-80ML	水・標準品-オイル	水分計チェ ック (添加回収 試験)	ミネラルオイル	極微量 (~50 ppm程度) の水分を含み、電量滴定用水分計のチェックに使用します。製品には水分実測値を記載した試験成績書が添付されています。	8 mL ×10本	

## 吸収剤

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34788-500G-R 34788-1KG-R	吸湿剤 (インジケーター付)	水分除去剤	ケイ酸アルミニウム	ケイ酸アルミニウムを主成分とした水分吸収剤です。キャリアガス中の微量水分の除去や水分計の乾燥筒に充填します。	500 g 1 kg	
34241-250G-R	モレキュラーシーブ 0.3 nm	水分除去剤	モレキュラーシーブ	キャリアガス中の微量水分の除去や水分計の乾燥筒に充填します。	250 g	

## 滴定補助試薬

### pH調整試薬

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34804-500ML	バッファー アシッド	pH調整	イミダゾール メタノール 二酸化硫黄	酸性サンプルを測定する際にpHを調整します。1 mLあたり約 5 mmolの緩衝能力があります。	500 mL	
37859-1L	バッファー ベース	pH調整	エタノール メタノール サリチル酸	弱塩基性サンプルを測定する際にpHを調整します。1 mLあたり約 1 mmolの緩衝能力があります。	1 L	
37864-500G	イミダゾール	pH調整	イミダゾール	弱酸性サンプルの中和剤として使用します。	500 g	
32035-500G	安息香酸	pH調整	安息香酸	弱塩基性サンプルの中和剤として使用します。	500 g	
37865-500G	サリチル酸	pH調整	サリチル酸	弱塩基性サンプルの中和剤として使用します。中和能としては安息香酸より優れています。	500 g	

## 陰極液

CAT. NO.	品名	用途	主な成分	特徴	容量	備考
34840-50ML-R	クーロマットCG	一般用 油類用 気化装置用	メタノール ジエタノールアミン塩 酸塩	有機塩素系溶剤を含まない陰極液で、陽極液（一般用、気化装置用、油類用）と合わせて使用します。	5 mL ×10本	
34821-50ML-R	クーロマットCG-K	ケトン用	N-メチルホルムアミド ジエタノールアミン塩 酸塩 テトラヒドロフルフリルアルコール 二酸化硫黄	有機塩素系溶剤を含まない陰極液で、クーロマットAKと合わせて使用します。	5 mL ×10本	







日本ハネウェル株式会社  
〒105-0022  
東京都港区海岸1-16-1  
ニューピア竹芝サウスタワー20階

Tel : 03-6730-7084 Fax : 03-6730-7221

お問い合わせは下記代理店へ

林 純薬工業株式会社

本社〒540-0037  
大阪市中央区内平野町3 丁目2 番12 号

東京営業所 Tel:03-3241-6293 Fax:03-3241-6235  
大阪営業所 Tel:06-6910-7338 Fax:06-6910-7340  
九州営業所 Tel:0952-51-5777 Fax:0952-51-5778  
製品企画G Tel:06-6910-7290 Fax:06-6910-7340

ハネウェル・リサーチケミカルのポートフォリオに関する詳しい情報は、[lab-honeywell.com](http://lab-honeywell.com)  
をご覧ください。SeelzeRC.support@honeywell.com へEメールでご連絡ください。

## AMERICAS

Honeywell Corporate Headquarters  
115 Tabor Road  
Morris Plains, NJ 07950

Manufacturing Facility  
1953 South Harvey Street  
Muskegon, MI 49442

## EUROPE

Honeywell Specialty Chemicals  
Seelze GmbH  
Manufacturing Facility  
Wunstorferstrasse 40  
30926 Seelze, Germany

## ASIA/PACIFIC

Asia Pacific Headquarters  
Honeywell (China) Co. Ltd.  
430 Li Bing Road  
Zhang Jiang Hi-Tech Park  
Pudong New Area  
Shanghai 201203

本項目で提供される全ての記載および情報は正確で信頼できるものだと考えられますが、表現ならびに含意に対するいかなる保証はされず、もしくは責任は取られません。製品の可能性のある使用に関する記載および提言は、特許権利の侵害がないことの説明もしくは保証はしてはおりません。ユーザーは、全ての安全評価がここで言及されていると想定すべきではなく、また、その他の評価の必要性がないと想定すべきではありません。ユーザーは情報の使用および得られた結果に対して全責任を負うものとします。



Fluka und Hydranal sind  
Marken der Honeywell Specialty  
Chemicals Seelze GmbH.

HYD-001-0005-DE | 01/17 v.13  
© 2017 Honeywell International Inc. Alle Rechte vorbehalten.

**Honeywell Specialty Chemicals**  
New Pier Takeshiba, South Tower Building  
20th Floor, 1-16-1 Kaigan  
Minato-ku, Tokyo, Japan 1050022

**Honeywell**