

**ACCURATE
WATER
DETERMINATION
IN KETONES
WITH
HYDRANAL™
NEXTGEN
COULOMAT
A-FA AND C-FA**

The first commercially available Karl Fischer titration reagents free of alcohol and imidazole

INTRODUCTION

有機化学において、カルボニル化合物は炭素原子と酸素原子の二重結合した官能基を含む化合物です。自然界にはたくさんのさまざまなカルボニル化合物が存在しており、その一部を図 1 に示します。

アミド、エステルおよびほとんどのカルボン酸のカールフッシャー (KF) 滴定は問題なく実行できますが、アルデヒドとケトンの滴定は困難な場合があります。

例えば、アルコールの存在下でケトンは水の形成を伴ってアセタール (図 2-1) とケタール (図 2-2) を形成するため滴定が終点に到達しなかったり過剰な水分量が検出されることになります。

さらには、アルデヒドが水分を消費する副反応 [重亜硫酸付加反応 (図 2-3)] を起こすため、本来よりもかなり低い水分含有量の誤った結果につながります。

最後に、ヨウ素を消費するヨードホルム反応 (図 2-4) がケトンの KF 分析を妨害して滴定の終点が不安定になり、誤った高い水分量の結果となります。

Hydranal ラボ レポート L676 では脂肪酸ケトンの反応性は分子鎖長の増加に伴って低下することを示しています。芳香族ケトンは脂肪酸ケトンよりも反応性が低くなります。

アルデヒドは立体障害が小さく重亜硫酸付加を受ける傾向があるため、ケトンよりもはるかに反応性が高くなります。

アセタールとケタールの生成は、滴定試薬のメタノールをクロロホルムや立体障害アルコールなどの他の溶媒に置き換えることで抑制できます。重亜硫酸塩反応は SO_2 の量を減らすことによって減らすことができ、ヨードホルム反応は KF 試薬中の塩基の量を減らすことなどによって遅らせることができます。

示された副反応のほとんどは平衡として存在するため、望ましくない副反応のすべてを完全に停止することはできません。しかし、適切な試薬組成を選択することにより副反応を可能な限り抑えることで KF 滴定の終点に到達することが可能になります。

測定サンプルの量が増えると試薬はますます不正確になります。これは特に KF 電量滴定法に当てはまり、それ故に「誤差を許容する」か、KF 電量滴定ではケトン試料の滴定は全くできないとするか、常に妥協がありました。

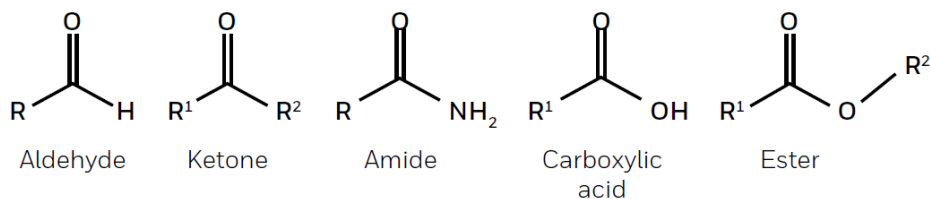


図 1. 一般的なカルボニル化合物

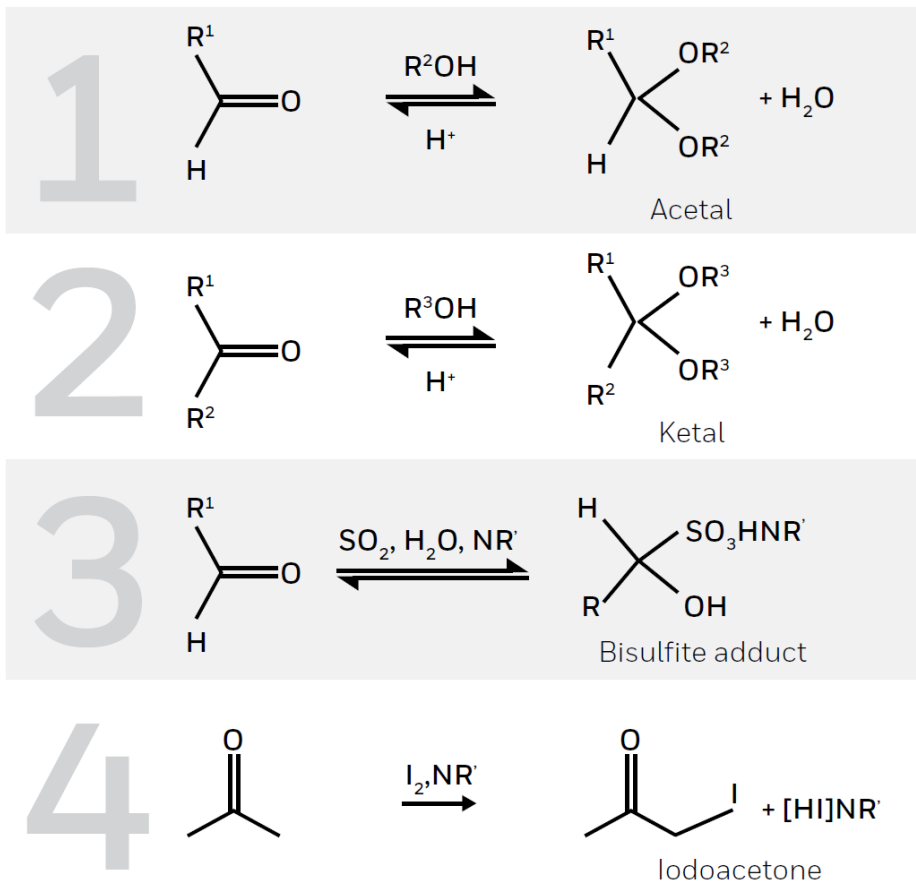


図 2. KF 滴定媒体中のさまざまな種類の副反応

COULOMETRIC WATER DETERMINATION IN KETONE SAMPLES USING THE NOVEL HYDRANAL FA REAGENTS

これまでハイドラナールは、ケトンの電量滴定には陽極液として Coulomat-AK 試薬を、陰極液として Coulomat CG-K 試薬を提供していました。AK/CG-K はメタノールを含まない試薬で、約 20 mL のケトン試料 (例: 40 回 x 0.5 mL) を分析できます。その精度は開始時のドリフト値が増加するにつれて低下します。一般に、開始時のドリフトは 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 未満の場合に最高の精度が得られます。一定量のケトン試料を滴定セルに導入した後は自動ドリフトの増加が始まり、残念ながら 1 ~ 2 日後にはセルの性能が損なわれます。これを克服するために、Honeywell は世界初のアルコールフリー KF 滴定試薬である Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA および Coulomat C-FA 製品を開発しました。これらの FA 試薬 (「Free of Alcohol/フリーアルコール」の略) には、ケタール形成などのアルコール関連する副反応が起こらないという利点があります。そのため、Coulomat A-FA/C-FA を使用することで、より低い開始時のドリフト値かつ高精度で、より多くのケトン試料の分析を可能にします。さらに、FA 試薬が充填された後もより長い期間にわたって使用することができます。

図 3 は、“高純度な”アセトンの滴定において新しい Hydranal NEXTGEN Coulomat FA 試薬の優れた性能を Hydranal Coulomat AK/CG-K 試薬と比較して示しています。Coulomat AK/CG-K を使用する場合は、“高純度な”アセトン を約 8 mL 滴定後、開始時のドリフトが 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 以上に増加しています。しかし、Hydranal NEXTGEN Coulomat FA 試薬を使用すると、40 mL の“高純度な”アセトンを滴定した後も、開始時のドリフトは 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 未満に保たれます。また、クーロマット AK/CG-K の水分回収率は 18 mL の“高純度な”アセトンの滴定ですでに 93% に低下する一方で、FA 試薬では 1000 ppm の水分回収でも 98% を維持しています。

この実験を通じて、“高純度な”アセトンが“不純物を含む”アセトンとは異なる滴定挙動を示すことができました。“不純物を含む”アセトン試料の場合、ドリフトは“高純度な”アセトン試料よりもはるかに増加します。また、回収率は“高純度な”アセトンの場合よりも著しく減少が速くなります。

図 4 はその事実を示しており、Hydranal NEXTGEN Coulomat FA 試薬を使用すると 20 mL の“不純物を含む”アセトンの滴定後でも開始時のドリフトは 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 未満である一方で、Hydranal Coulomat AK/CG-K の場合には約 3 mL の“不純物を含む”アセトン滴定後に開始ドリフトが 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 以上に増加しています。

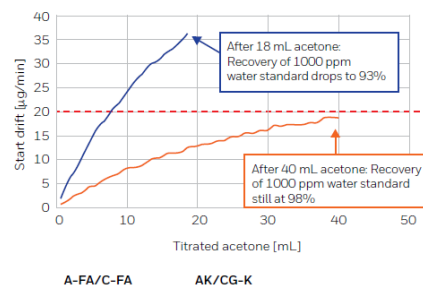


図 3. Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA/C-FA および Coulomat AK/CG-K 中の“高純度な”アセトン (1 mL 部分) の滴定

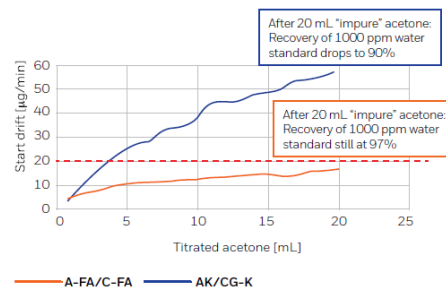


図 4. Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA/C-FA および Coulomat AK/CG-K 中の“不純物を含む”アセトン (1 mL 部分) の滴定

※ 1. “高純度な”アセトンには分解生成物はありませんが、“不純物を含む”アセトンは大抵の場合メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、および高級アセトン縮合生成物 (アセトンの自己分解) などの不純物に汚染されています。

EXAMPLE TITRATION RESULTS

新しい Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA および C-FA 試薬の主な利点の 1 つは、1 度の充填で多くの異なるケトン試料を測定できる可能性があることです。

測定結果の精度を確認するため、連続した同一試料の滴定前に水標準試料を用いて水分回収率の試験を行いました。さらにはそれぞれの滴定前にドリフト値を確認しました。

その測定の結果を表 1 および 表 2 に示します。

すべての事例において得られた水分の結果は高い精度が得られ、1002 ppm の水を含む水標準試料の添加回収率は 97 ~ 99% の範囲でした。^{※2}

NO	SAMPLE TYPE	SAMPLE SIZE [mL]	WATER RESULT [ppm]	WATER RESULT [µg]	TITRATION TIME [s]	START DRIFT [µg/min]	WATER RECOVERY [%]
1	Water Standard 1002 ppm	1	993.2	978.3	103	2.2	99
2	Methyl levulinate	1	72	70.9	60	1.4	
3	Methyl levulinate	1	72.5	76.1	58	1.7	
4	Methyl levulinate	1	72.3	75.1	60	2.1	
5	Methyl levulinate	1	72.4	75.7	62	2.1	
6	Methyl levulinate	1	71.6	75.3	60	2.6	
7	Methyl levulinate	1	72.2	75.9	61	2.1	
8	Methyl levulinate	1	71.5	73.4	62	2.7	
9	Methyl levulinate	1	70.9	76.6	60	3.3	
10	Methyl levulinate	1	71.4	70.6	61	3	
11	Methyl levulinate	1	70.9	68.7	62	3.4	
12	Water Standard 1002 ppm	1	989.8	1003.8	120	2.9	99
13	Methyl acetoacetate	1	27.2	30	48	2.7	
14	Methyl acetoacetate	1	27.6	29.9	54	3.4	
15	Methyl acetoacetate	1	26.8	29.7	49	4.5	
16	Methyl acetoacetate	1	27.7	29.7	45	3.9	
17	Methyl acetoacetate	1	27.2	29.6	45	4.5	
18	Methyl acetoacetate	1	27	28.6	47	5.1	
19	Methyl acetoacetate	1	27.6	29.6	46	4.5	
20	Methyl acetoacetate	1	27.4	29.7	47	4.7	
21	Methyl acetoacetate	1	28.6	29.4	44	4.8	
22	Methyl acetoacetate	1	28	28.1	45	5.3	
23	Water Standard 1002 ppm	1	979.7	992.1	110	5.8	98
24	2-Butanone	1	4.4	3.7	40	5.2	
25	2-Butanone	1	3.6	2.9	34	5.8	
26	2-Butanone	1	5.5	4.4	37	5.8	
27	2-Butanone	1	3.6	3.5	39	6.1	
28	2-Butanone	1	3.3	2.1	32	7.2	
29	2-Butanone	1	3.6	2.7	33	7.4	
30	2-Butanone	1	2.5	2.1	34	8.1	
31	2-Butanone	1	3.2	2.6	33	8.2	
32	2-Butanone	1	3	2.3	33	8.8	
33	2-Butanone	1	3.3	2.5	28	8.6	
34	Water Standard 1002 ppm	1	975.7	965.1	128	8.9	97

表 1. 100 mL の Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA と 5 mL の Hydranal NEXTGEN Coulomat C-FA を 1 度で充填しての反応性ケトン試料の連続的な滴定

※ 2. 最良の結果を得るには 1000 ppm の水標準の添加回収率が 97 ~ 103% の範囲内にある必要があります。

NO	SAMPLE TYPE	SAMPLE SIZE [mL]	WATER RESULT [ppm]	WATER RESULT [μg]	TITRATION TIME [s]	START DRIFT [$\mu\text{g}/\text{min}$]	WATER RECOVERY [%]
1	Water Standard 1002 ppm	1	995.3	938.4	97	1.9	99
2	4-Methyl-2-pentanone	1	197.3	157	93	2.8	
3	4-Methyl-2-pentanone	1	200.5	160	92	1.4	
4	4-Methyl-2-pentanone	1	188.8	150.6	92	2	
5	4-Methyl-2-pentanone	1	189.1	150.6	93	1.9	
6	4-Methyl-2-pentanone	1	189.2	144.2	92	2.1	
7	4-Methyl-2-pentanone	1	188.8	153	95	1.8	
8	4-Methyl-2-pentanone	1	188.7	151.1	97	2	
9	Water Standard 1002 ppm	1	992.6	1054.6	103	3.9	99
10	Acetylacetone	1	563.8	568.1	85	4.2	
11	Acetylacetone	1	562	541.9	82	6.5	
12	Acetylacetone	1	561.7	552.7	79	8.6	
13	Acetylacetone	1	561	552.2	75	10.2	
14	Acetylacetone	1	561.2	521.3	75	11.8	
15	Water Standard 1002 ppm	1	991.5	996.3	89	13.3	99
16	Cyclohexanone	0.5	93.9	46.7	61	12.6	
17	Cyclohexanone	0.5	93.3	44.8	59	15.4	
18	Cyclohexanone	1	92.3	88.1	73	17.2	
19	Cyclohexanone	0.5	95	44.5	58	22.4	
20	Cyclohexanone	0.5	94.6	44.7	61	24.6	
21	Water Standard 1002 ppm	1	980.5	1000.5	94	26.9	98

表 2. 100 mL の Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA と 5 mL の Hydranal NEXTGEN Coulomat C-FA を 1 度で充填しての**高反応性ケトン**試料の連続的な滴定

TEST METHODOLOGY

試薬

試験は、100 mL の 34471 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA を陽極液として、5 mL の 34470 Hydranal NEXTGEN Coulomat C-FA を陰極液として使用しました。

一連の滴定の前と中間、および連続した同一試料の滴定の後には 1 mL の 34828 Hydranal-Water Standard 1.0 を滴定して、その添加回収と測定結果の信頼性を確認しました。

滴定試験は 0.5 ~ 1 mL の範囲のサンプル量で行いました。
全て分析天びんでの質量差測定によって計算しています。

滴定装置

滴定装置は、隔膜付きの発生電極を備えた Metrohm 852 Titrando で測定しました。試験前には発生電極、攪拌棒、ガラス栓を含むすべての滴定セル部品を 50°C のオープンで 2 時間乾燥しました。

一連の測定前のフレッシュな滴定容器は、10 $\mu\text{g}/\text{分}$ 未満の安定した低ドリフトになるように 1 時間の事前調整を行いました。その後、70 ~ 100 秒間の各試料の滴定の合間も安定していました。装置のドリフト補正はオンにしました。最小の試料滴定時間は 25 秒でした。

これらの試験に使用した滴定パラメーターを表 3 に示します。

TITRATION PARAMETERS	
Polarization current	10 μA
Gen. current	auto
End point	50 mV
Dynamics	70 mV
Max. rate	max. $\mu\text{g}/\text{min}$
Min. rate	15 $\mu\text{g}/\text{min}$
Extraction time (min. titration time)	25 s
Rel. stop drift	5 $\mu\text{g}/\text{min}$
Stirring speed	8
Start drift	30 $\mu\text{g}/\text{min}$
Drift correction	auto
Stop time	off
Stability time	70 s
Pause	0 s

表 3. 滴定パラメーター

CONCLUSION

新しい Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA および C-FA 試薬は、高い精度と低い初期ドリフトの実現と共に、さまざまな種類のケトン試料の水分量を正確に測定することを可能にします。

これまで標準的なアルコール含有 KF 試薬では、ケトン試料はドリフトの増加と測定精度の低下につながる重大な副反応を引き起こしていました。

Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA および C-FA 試薬の新しいアルコールフリーの製剤は、アルコールに関連する副反応を抑制し、測定困難であった試料でも正確な水分測定を可能にします。

さらには、その新しい製剤には CMR（発がん性、変異原性、生殖毒性）物質やハロゲン化炭化水素が含まれていないため、ユーザーにとってより安全です。



THE HYDRANAL ADVANTAGE: DEDICATED TECHNICAL SUPPORT

40年の経験を持つ Hydranal は、カールフィッシャー滴定の分野で比類のないグローバルな技術サポートを提供しています。当社の専門家チームが喜んでお客様のご質問にお答えします。hydranal@honeywell.com またはライブ セミナーやウェビナーで直接ご連絡いただけます。



Global Market
Thomas Wendt
HYDRANAL
Center of Excellence
Seelze, Germany
Tel: +49 5137 999 353



Global Market
Dr. Roman Neufeld
HYDRANAL
Center of Excellence
Seelze, Germany
Tel: +49 5137 999 451



APAC
Charlie Zhang
HYDRANAL Application Lab
Shanghai, China
Tel: +86 21 2894 4715

Honeywell International Inc.は、本文に記載されている情報は正確かつ確実なものであると考えていますが、明示または黙示を問わず、Honeywell International Inc.のいかなる担保または保証は提供されません。
顧客の材料と組み合わせて使用される製品の性能は、他の原材料、アプリケーション、配合、環境的な要因、製造条件などの多くの要因が影響する可能性があり、これらを全て考慮する必要があります。
顧客は、全ての必要なこれらの製品の適切な評価データがここで言及されていると想定すべきではありません。
本文に記載されている情報は、顧客がテストや実験を行う自己責任を免れるものではなく、顧客は本製品またはここで得られた情報に対して全てのリスクと責任（結果、特許権の侵害、法規制の順守、環境、安全、衛生などに関連するリスクを含み、またリスクはこれらに限定されません）を想定します。

For more information

To learn more about Honeywell's Research Chemicals Portfolio, visit lab.honeywell.com or email us at RCC@honeywell.com.



Hydranal Center of Excellence

Tel: +49 5137 999 353
Fax: +49 5137 999 698
<https://lab.honeywell.com/en/hydranal>

318059_AM | 11/21

© 2021 Honeywell International Inc.

Honeywell