



Discover the perfect formula

$$Hy = KFt [Ori \times Acy]$$

HydralTM

Karl Fischer
titration

Original

Accuracy

カルフィッシャー滴定 リチウムイオン電池部材への応用

OSAKA, JAPAN

April 16, 2024

Honeywell

講演者プロフィール



齊藤 新之祐 (さいとう しんのすけ)

日本ハネウェル株式会社 エネルギー・サステナビリティ・ソリューションズ
エレクトロニクス & マテリアルズ事業部

リサーチケミカルズ(試薬事業)の日本営業担当として2019年8月にハネウェル入社。
試薬製品の他、無機化学品、フッ素化学品等を担当。

E-mail: shinnosuke.saito@honeywell.com

Mobile: 070-2267-7689

AGENDA

1. Honeywell概要

2. カールフィッシャー滴定概要

3. リチウムイオン電池部材用のカールフィッシャー滴定

4. まとめ

1

HONEYWELL概要

ハネウェル グローバル事業概要

NASDAQ: HON | 世界 約 715拠点 | 従業員数 97,000人 | 本社: 米ノースカロライナ州シャーロット | フォーチュン 500

エアロスペース テクノロジーズ



航空機エンジン、コクピットおよびキャビンエレクトロニクス、ワイヤレス接続システムや機械部品など、あらゆる民間航空機・防衛航空機プラットフォームに搭載されている航空宇宙用途向けの幅広い製品やサービスを提供しています。ハネウェルのハードウェア・ソフトウェアソリューションは、航空機の燃費向上、航路の最適化やさらなる空の安全を可能にします。

ビルディング オートメーション



商業ビルのオーナーや管理者向けに、施設のさらなる安全、効率化や生産性に寄与する運用技術機器・ハードウェア、ソフトウェアやアナリティクスを提供しています。ハネウェルのソリューションやサービスは、世界で1千万棟以上のビルに導入されています。

エネルギー・サステナビリティソリューションズ



CO2排出削減や持続可能性のイノベーションとなるソリューションをお届けし、同時にお客様やステークホルダーに大きな価値を提供する新しい機会を現実化していくことで、幅広い最終市場のお客さまが抱える持続可能性とエネルギー転換における困難な課題の解決を力強くサポートします。

インダストリアル オートメーション



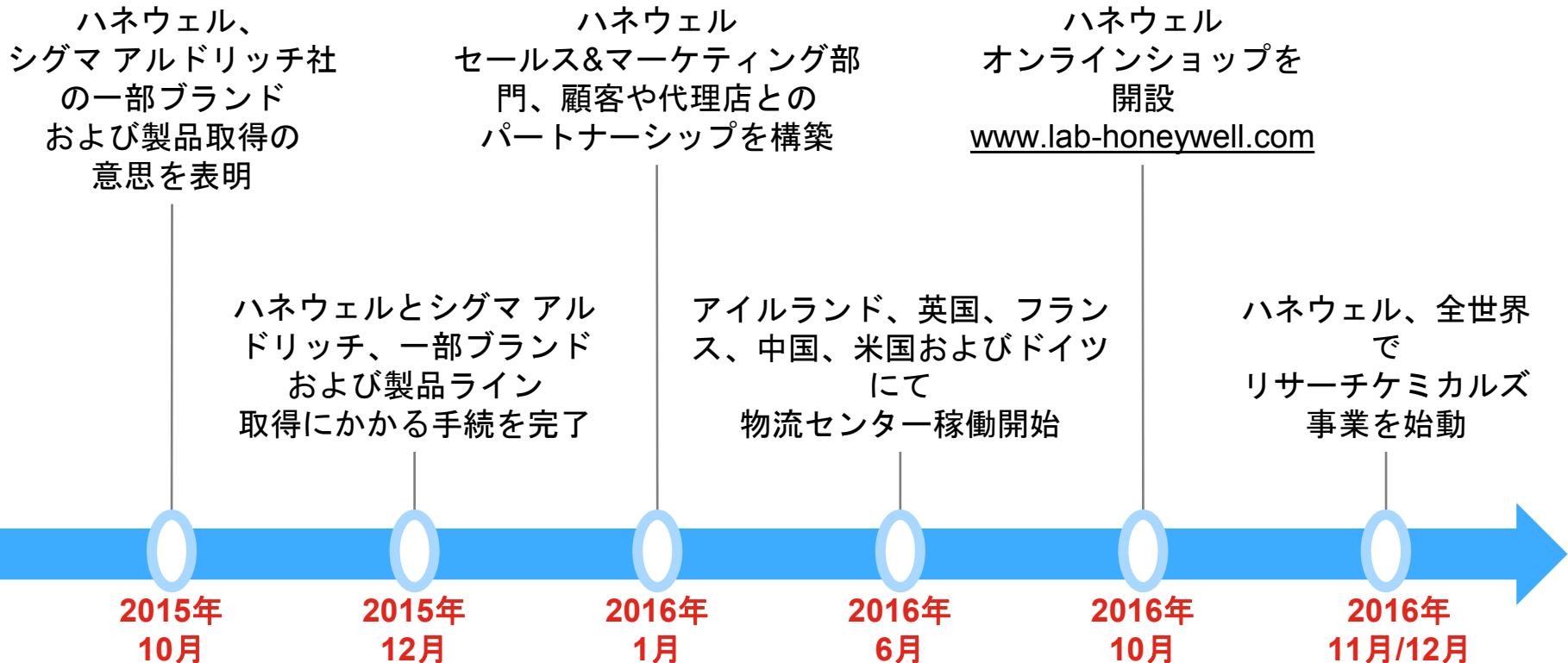
プロセスソリューション、アセットパフォーマンス管理、サイバーセキュリティ、倉庫および流通オートメーションなど、生産性や安全標準を強化し、より高い成果の実現に寄与するソリューションをお届けしています。

ハネウェル・コネクテッド・エンタープライズ

世界中の非常に重要な資源の製造、輸送やオペレーションの責任ある成長を力強くサポートします。当社の旗艦ソリューションであるHoneywell Forgeは、設備資産、人とプロセスをデータでつなぐことで、パフォーマンス、効率性、サイバーセキュリティと安全性をより良いビジネスの成果につなげます。最新技術と人にフォーカスした設計によって、ショップフロア（現場）からトップフロア（経営側）まで、あらゆるレベルで隠れたインサイト（知見・洞察）を見出し、生産性を高め、ユーザーエクスペリエンスを向上します。

さまざまな産業分野で未来を形創る

ハネウェル リサーチケミカルズ | 沿革



HONEYWELL RESEARCH CHEMICALS



200 年の歴史を持つ
化学品製造のパイオニア
世界2ヶ所の製造拠点
ゼールツェ (Germany)
マスキーゴン (MI, US)



世界的に知られた
トップブランド製品を
製造・供給



世界での論文引用数
6,000 件以上
分析・化学ラボの
あらゆるニーズに対応

ハネウェルの強み

- 高純度溶媒・Hydralal™ 試薬の
世界的リーダー
- 最高レベルの品質
- 自社製造による入手性の良い
価格設定
- 非常に高いロット間の品質安定性
- 製造能力と品質管理能力
- パッケージング、配合、
回収可能容器プログラム
などのカスタマイズ対応
- バulk 供給対応
- 幅広い製品ラインアップ



製造拠点（世界2ヶ所）



ゼールツェ
ドイツ

> 485,000 m²

TS 16949、ISO 9001、ISO 14001、
OSHA 18001 および ISO 50001 認定

Hydranal™ 溶媒 製造

Chromasolv™ および
TraceSelect™ 溶媒 製造

各種溶液 製造

容器回収・再利用プログラム



マスキーゴン
米ミシガン州

> 34,000 m²

ISO 9001, ISO 14001認証取得

Burdick & Jackson™ および
Chromasolv™ 溶媒 製造

容器回収・再利用プログラム

ハネウェル製品ブランド

ブランド

Honeywell

Burdick & Jackson™

バーディック&ジャクソン

概要

溶媒 & 試薬

高純度溶媒・試薬

製品
ライン

BioSyn™ (バイオシン)

- DNA/RNA および ペプチドの
核酸合成

B&J (バーディック&ジャクソン) ブランド

- クロマトグラフィー、分光分析、
合成、コンビナトリアルケミストリー

B&J GC²

- ガスクロマトグラフィー

Anhydrous (無水)

- 有機合成、有機金属、コンビナトリアルケミストリー

LabReady™ ブレンド

B&J Purified Plus

サービス &
テクノロジー

容器回収・再利用プログラム
B&J 溶媒、BioSyn™ 溶媒および
ブレンド品

LabReady™ ブレンド

独自開発したクローズドループ
ブレンド技術による個別のニーズに
合わせたカスタマイズ配合

Honeywell

Riedel-de Haen™

リーデルデハーン

Honeywell

Fluka™

フルーカ

Honeywell

溶媒 & 試薬

高純度溶媒・試薬

概要

溶媒

高純度溶媒

分析用 試薬

カールフィッシャー滴定、
標準品、酸、塩基、
塩、pH緩衝剤

パフォーマンスグレード

一般ラボ用途向け溶媒&無機物

製品
ライン

Chromasolv™ (クロマソルブ)

- クロマトグラフィー
(LC-MS、UHPLC、GC、GC
ヘッドスペース)

分光法

- IR および UV-Vis 用途

ACS および 薬局方グレード

- 工業および医薬品用途

TraceSELECT™ (トレースセレクト) 溶媒

- 微量金属分析用途

酸塩基、塩

分析用標準物質

緩衝剤 & 各種溶液

- 濃縮 および 希釈タイプ

Hydranal™ (ハイドラナール)

- カールフィッシャー滴定用試薬
および 標準品

TraceSELECT™ Inorganics

- 微量金属分析

精製用消耗品

(SPE、QuEChERS)

溶媒

- ACS特定用途 (HPLC) 、
ACS一般用途、組織学および、
他の工業用途向け試薬グレード

無機物

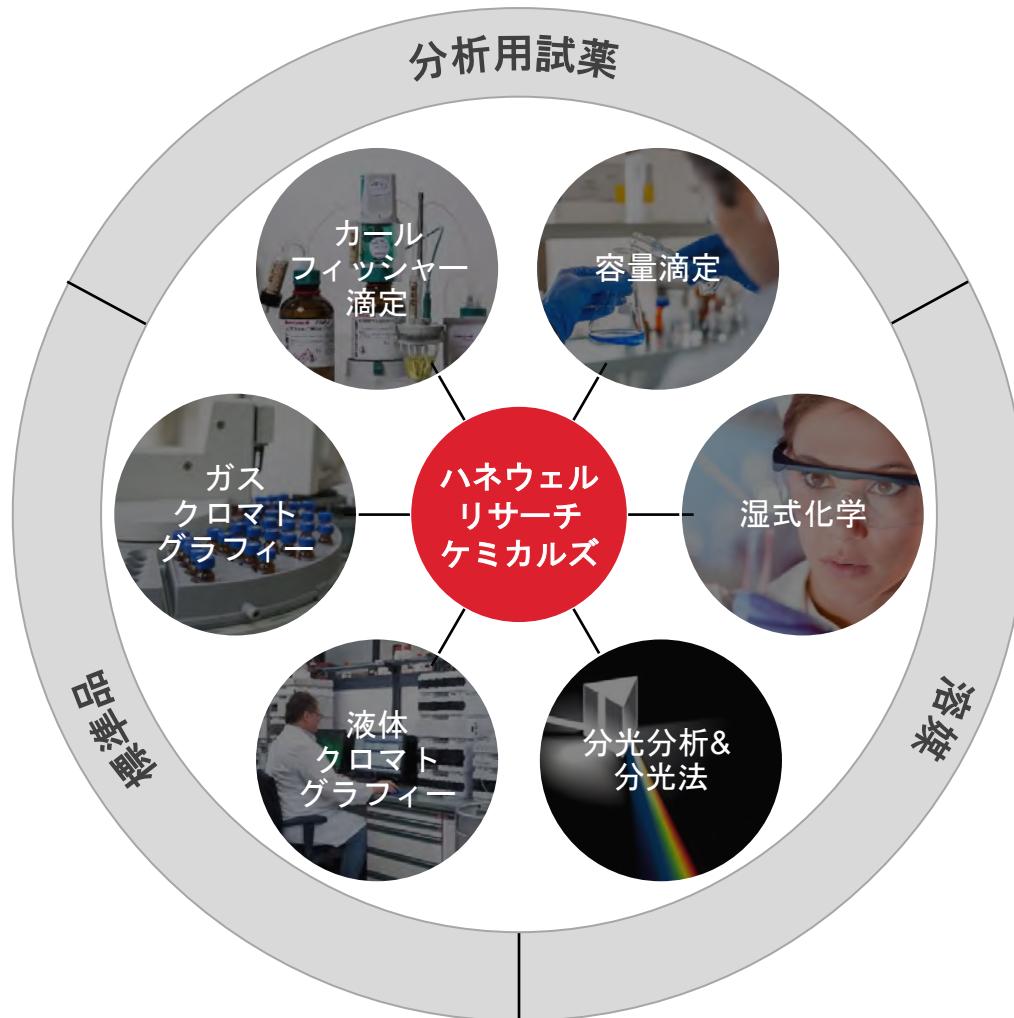
- 主要な酸、塩基、塩、金属、
元素などの無機化学品および、
化学反応用試薬

サービス &
テクノロジー

特殊パッケージング技術
アンプル、ボトル、VOLPAK容器

ニーズに応える製造能力
大量供給に対応

分析用途向け高純度試薬 & 化学品



2 カールフィッシャー滴定概要

カールフィッシャー滴定の利用

- 多種多様な分野
 - 製薬
 - 石油工業
 - プラスチック
 - 食品、飲料
 - 化学工業
 - 発電所
 - 塗料、接着剤
 - 化粧品
 - ... などなど
- 水分測定の目的
 - 製品性能
水分量は身の回りの多くの製品で規格化されている
 - 品質管理
水分測定は多くの品質管理プロトコルで必須
薬局方、JIS、Ph. Eur.、USP、ASTMなど
 - コスト
原油中の水分量は価格に影響
(高水分の原油は低品質として見なされて低価格に)
 - 安全性
爆発物において水分量管理が非常に重要となる
 - 品質保持期限
食品の品質や微生物学的安全性は水分量に強く依存

カールフィッシャー滴定の利点

- ・ カールフィッシャー滴定はもっとも多く使用されている水分測定法です
 - 水の選択性
乾燥法は水以外の揮発分が測定されてしまう
内包水分と付着水分の区別はできない
 - 測定精度
再現性が高く非常に小さな標準偏差を達成可能
 - トレーサビリティー
水標準品の使用によるバリデーションが可能
 - 幅広い測定範囲
ppm レベルから数%オーダーの測定が可能
 - 迅速な測定
平均1~3 分の測定時間
 - 簡素化
試薬取扱、データ管理



HYDRANALブランドについて

- HYDRANAL™(ハイドラナール)
業界をリードする
カールフィッシャー(KF)滴定試薬
 - 40年の経験と実績
 - 世界初のピリジンフリーKF試薬として開発
 - エタノールベース(メタノールフリー)の
KF滴定試薬の提供
 - 様々なタイプの試料に適用できる
KF滴定用試薬ラインアップ
 - 熟練の専門家による技術サポート
 - エンドユーザー様や装置メーカー様からの
高い信頼



HYDRANAL試薬: カールフィッシャー滴定



HYDRANAL 製造 および 品質管理

- **1979年**以来、ドイツ・ゼールツエ工場で製造および品質管理
- 製造や品質の**変更は全く無し**
- 製品名や製品番号の**変更も全く無し**
- 製品ラベルのみハネウェルに変更



ISO認証 : 9001 (品質マネジメント) 、 14001 (環境マネジメント)
17025 (試験所及び校正機関の認定)
45001 (労働安全衛生マネジメント) 、 50001 (エネルギー マネジメント)

カールフィッシャー滴定の歴史

- 1935: カール・フィッシャー、水分測定用にヨウ素、二酸化硫黄、**ピリジン**、**メタノール**から成る試薬を発表
- 1979: リーデルデハーン研究員オイゲン・ショルツとヘルガ・ホフマン、**ピリジン**の代わりに**イミダゾール**を用いたハイドラナール試薬を開発
- 1980: 世界初の**ピリジンフリー**試薬ハイドラナールを発表
- 1998: 世界初のエタノールベース試薬(**Hydranal E-types**)発表
- 2009: ゼールツェ工場 ISO 17025 認定
- 2014: ゼールツェ工場 ISO 17025 + ISO Guide 34 認定
- 2014: 2種のISO認定に基づき、CRM 水標準を上市
- 2015: ハネウェルがハイドラナール事業を取得
- 2019: ゼールツェ工場 ISO 17025 + **ISO 17034** 認定



カールフィッシャー水分滴定の種類

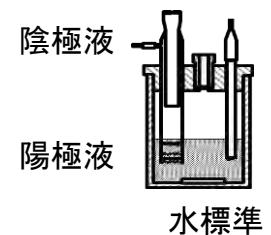
- 容量滴定:

- 一液タイプ、二液タイプ
- 水分測定単位: mg
- 水分量: 0.01% (100 ppm) ~ 100%



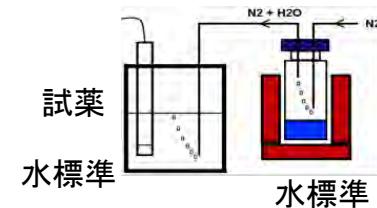
- 電量滴定:

- 隔膜有りタイプ、隔膜無しタイプ
- 水分測定単位: μg
- 水分量: 0.001% (10 ppm) ~ 5-10% 程度



- KF水分化法:

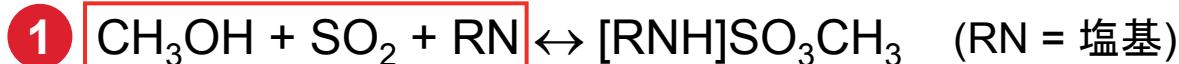
- 比較的一般的な方法
- 間接的な試料導入法
- 電量滴定または容量滴定と組み合せて使用



水分量だけでなく、試料の特性を考慮して分析方法を選択！

カールフィッシャー水分滴定

カールフィッシャー反応機構：



- カールフィッシャー滴定に必要な試薬：

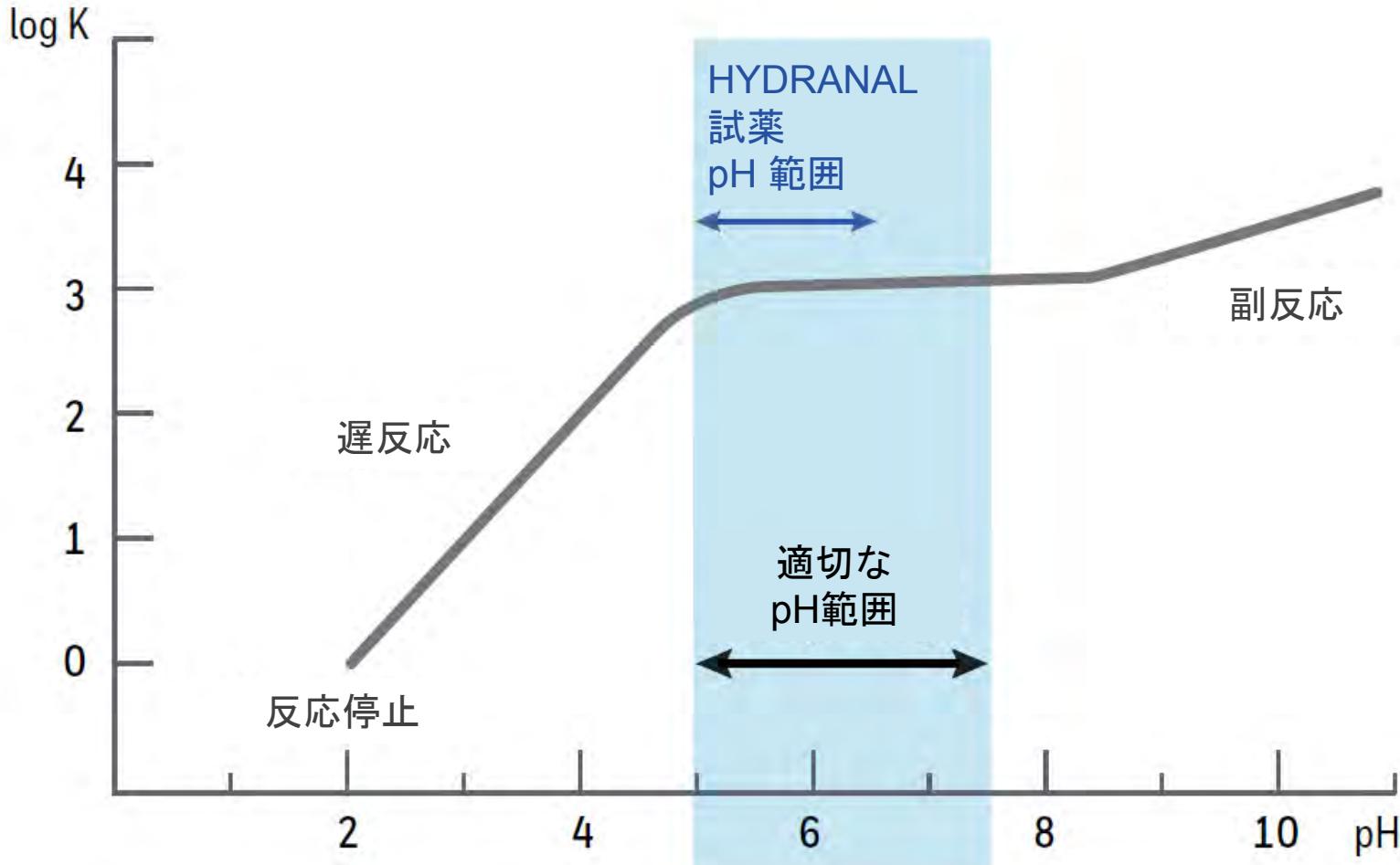
- 溶媒 (アルコール)
 - 二酸化硫黄
 - 塩基
 - ヨウ素
- 中間生成物を形成



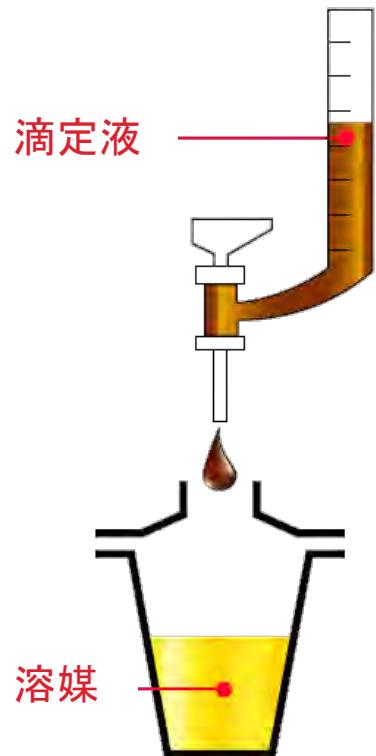
- 溶媒 → 反応性、終点指示、有効期間
- 塩基 → 速度、安定性、緩衝性

カールフィッシャー試薬は、水と定量的&選択的に反応

酸および塩基の中和



容量滴定用KF試薬ラインアップ



	二液タイプ試薬	一液タイプ試薬
滴定液	HYDRANAL-Titrant 2 (E) HYDRANAL-Titrant 5 (E) (ヨウ素, アルコール含有)	HYDRANAL-Composite 1 HYDRANAL-Composite 2 HYDRANAL-Composite 5 (ヨウ素、SO ₂ 、塩基、 DEGEE 含有)
溶媒	HYDRANAL-Solvent (E) (SO ₂ , 塩基、アルコール)	HYDRANAL-Methanol Dry HYDRANAL-Methanol Rapid HYDRANAL-CompoSolver E HYDRANAL K-type 溶媒または混合品 (アルコールは最小25%含有必要)
pH	pH ≈ 6	pH ≈ 5
利点	✓ 高滴定速度 ✓ 高精度 (低水分量時) ✓ 高pH緩衝性 ✓ 高力価安定性	✓ 測定量制限無し ✓ 高汎用性 ✓ 使用溶媒の多様性

DEGEE = ジエチレングリコールモノエチルエーテル

最高レベルの柔軟性：HYDRANAL - コンポジット一液型試薬

HYDRANAL-コンポジットのパフォーマンス

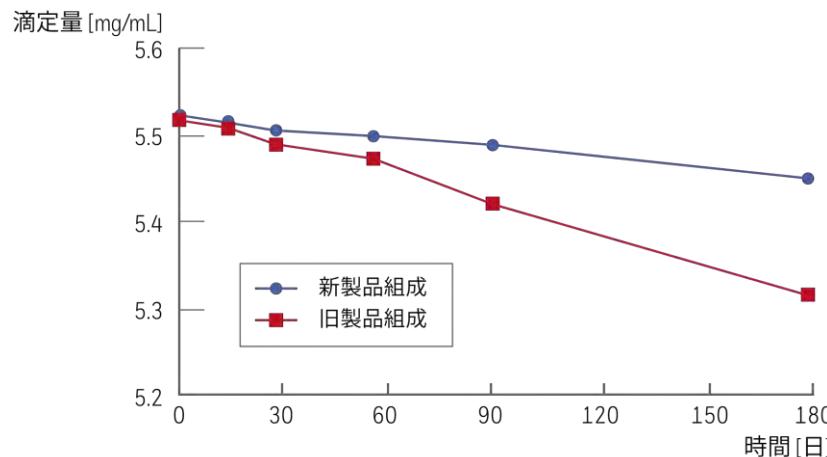
HYDRANAL-コンポジット 5 :
ハネウェルのラインアップで最もポピュラーなKF滴定試薬

2001年に組成を変更、品質をさらに向上

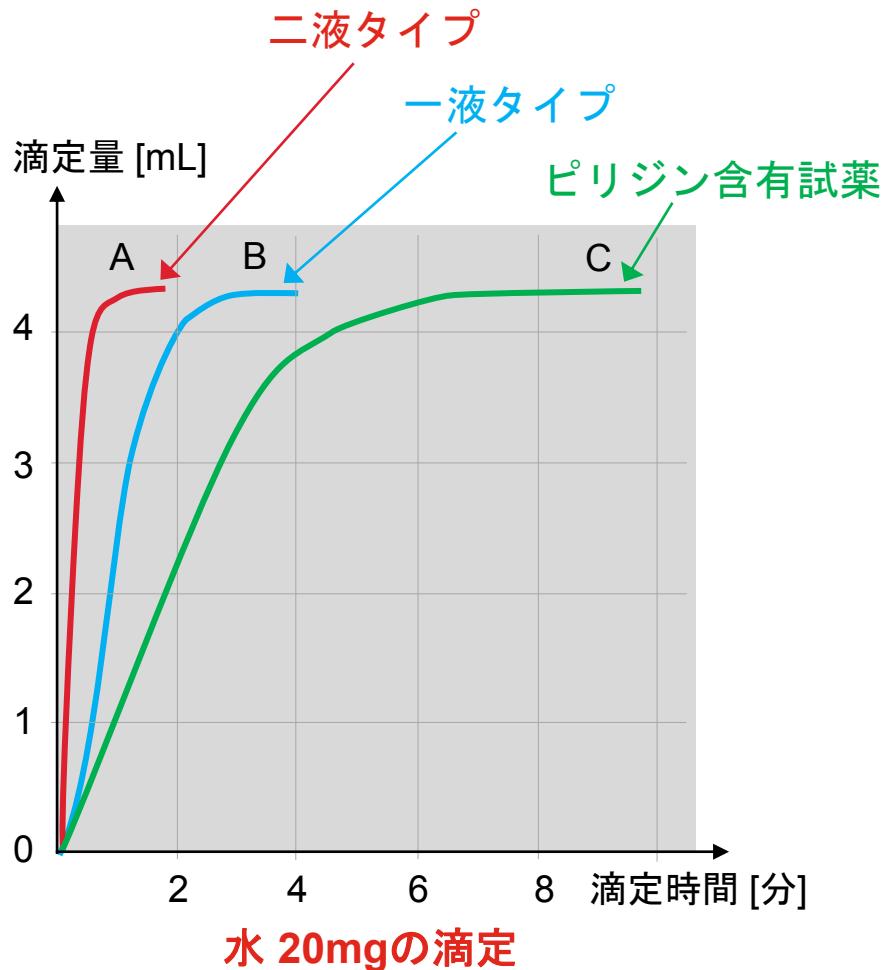
- より良い安定性
- 結晶化しない
- 変わらぬ性能
- メタノールフリー



DEGEE = ジエチレングリ
コールモノエチルエーテル



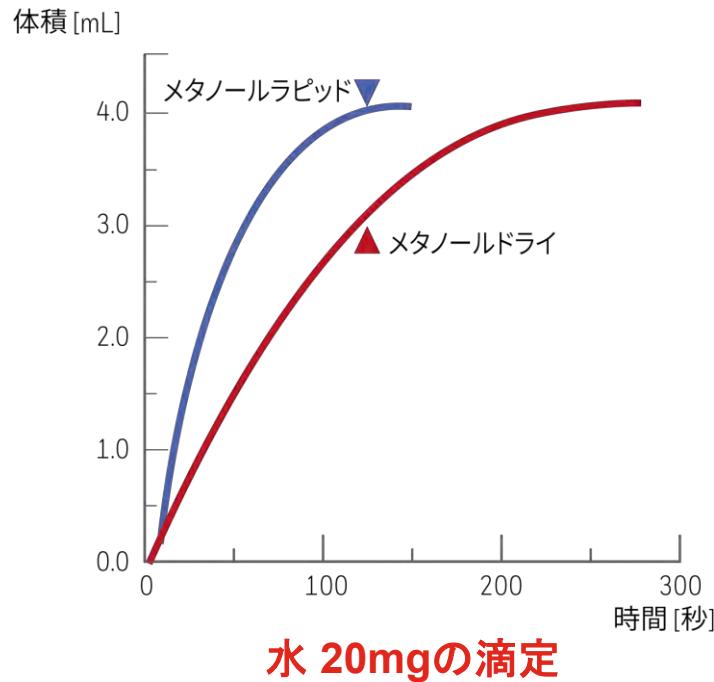
滴定速度 および 滴定精度



試薬

- A** HYDRANAL-タイトラント 5 + HYDRANAL-ソルベント
- B** HYDRANAL-コンポジット 5 + HYDRANAL-メタノールドライ
- C** ピリジン含有試薬

HYDRANAL-METHANOL RAPID



利点：

- 滴定時間を短縮
- より高い精度
- 迅速に終点に到達



- HYDRANAL-メタノールドライ：緩衝能なし（メタノールのみ）
- HYDRANAL-メタノールラピッド：アクセラレータ・促進剤を含有（SO₂、イミダゾール）

電量滴定

カールフィッシャー反応機構：

- ① $\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{RN} \leftrightarrow [\text{RNH}]\text{SO}_3\text{CH}_3$ (RN = base)
- ② $\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + [\text{RNH}]\text{SO}_3\text{CH}_3 + 2 \text{RN} \rightarrow [\text{RNH}]\text{SO}_4\text{CH}_3 + 2 [\text{RNH}]\text{I}$

- カールフィッシャー電量滴定試薬に含まれるヨウ化物イオンの酸化によって電気化学的にヨウ素を発生
- 滴定時間と発生（消費）電量から算出（ファラデーの法則）
- カールフィッシャー電量滴定の利点：
 - 使いやすい
 - 微量の水分測定が可能
 - 高精度
 - 総ガラスセル（高い気密性）

陽極のヨウ素発生：



陰極の水素発生：



電解セルの種類：用途に合わせて選択

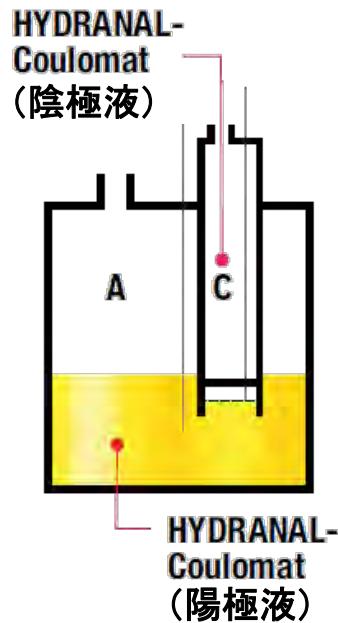
1室：
隔膜 なし

- より 利便性 が高い
- 試薬 1種 のみ使用
- 洗浄 の手間が少なく、メンテナンスが容易

2室：
隔膜 あり

- 試薬がクロロホルム、キシレン、トルエン、長鎖アルコールなどの 溶解剤 を含む場合
- ケトン類 用試薬を使用の場合（メタノールフリー）
- 一般的に、微量水分（数ppm）の測定でより正確な結果

電量滴定用KF試薬ラインアップ



2室 - 隔膜ありタイプ用		1室 - 隔膜なしタイプ用
陽極液	HYDRANAL-Coulomat E HYDRANAL-Coulomat AG HYDRANAL-Coulomat AG-Oven HYDRANAL-Coulomat A*	HYDRANAL-Coulomat E HYDRANAL-Coulomat AG HYDRANAL-Coulomat AG-Oven HYDRANAL-Coulomat AD
陰極液	HYDRANAL-Coulomat Oil* HYDRANAL-Coulomat AG-H* HYDRANAL-Coulomat AK*	使用しない
	HYDRANAL-Coulomat CG HYDRANAL-Coulomat CG-K	

* 1室（隔膜なし）にも使用可能
→ 水分回収率が3~5%向上
(本来の含有量より測定値が3~5%高く出てしまう)



非極性試料用 HYDRANAL 試薬

容量滴定 一液タイプ向け溶媒

- HYDRANAL-Solver (Crude) Oil (クロロホルム、キシレン、メタノール含有、オイルおよび溶媒中の水分測定規格 ASTM D 4377-00に適合)
- HYDRANAL-LipoSolver CM (クロロホルム、メタノール含有)
- HYDRANAL-LipoSolver MH (メタノール、ヘキサノール含有)

容量滴定 二液タイプ向け溶媒

- HYDRANAL-Solver (Crude) Oil
- HYDRANAL-Solvent CM (クロロホルム、メタノール含有)
- HYDRANAL-Solvent Oil (メタノール、ヘキサノール含有)

2室（隔膜あり）電量滴定用陽極液

- HYDRANAL-Coulomat Oil (クロロホルム、キシレン、メタノール含有)

水標準

- HYDRANAL-Water Standard Oil (鉱物油ベース)

HYDRANAL-WATER STANDARDS /水標準

- あらゆるタイプのカールフィッシャー滴定に対応
- NIST SRM 2890 試験済
- 長寿命（有効期間 最長5年）
- **液体の水標準**：アルゴンガス雰囲気でガラスアンプルに封入
一箱当たり 使い捨てアンプル 10本入、
アンプルは開封用のノッチ付き
- **固体の水標準**：褐色ガラスボトル容器
規定量の化学的結合水を含有



HYDRANAL™ 技術情報シート T009

アルコール溶媒における HYDRANAL-Composite 一液型試薬の力価測定
HYDRANAL-水標準 10.0 と 純水 の比較

- 純水に対する水標準の優位性を検証に、弊社Hydranal Center of Excellenceにて一般的に良く使われる試薬2種の力価測定結果を比較
試薬: HYDRANAL-Composite 5 及び HYDRANAL-Composite 2

Hydranal-Composite 5	ビュレット容量 : 10 mL		ビュレット容量 : 5 mL	
	Hydranal-水標準 10.0	純水	Hydranal-水標準 10.0	純水
採取量*	2 mL	20 µL	1 mL	10 µL
RSD 相対標準偏差	0.19%	0.88%	0.13%	4.38%

Hydranal-Composite 2	ビュレット容量 : 10 mL		ビュレット容量 : 5 mL	
	Hydranal-水標準 10.0	純水	Hydranal-水標準 10.0	純水
採取量*	1 mL	10 µL	0.5 mL	5 µL
RSD 相対標準偏差	0.09%	2.32%	0.10%	5.32%

* 試料採取は重量差法を使用

- 純水を用いた力価測定は水標準に比べ標準偏差が非常に高い
→ 不確かさが大きい
- HYDRANAL-水標準液は非常に精密かつ正確な力価測定に強く推奨される

HYDRANAL-WATER STANDARDS /水標準

タイプ	製品名	性状	水分量*
水標準 (NIST SRM 2890にて 試験済)	HYDRANAL-Water Standard 10.0	液体	10.0 mg/g = 1.0%
	HYDRANAL-Water Standard 1.0	液体	1.0 mg/g = 0.1%
	HYDRANAL-Water Standard 0.1	液体	0.1 mg/g = 0.01%
	HYDRANAL-Water Standard 0.1 PC	液体	0.1 mg/g = 0.01%
	HYDRANAL-Water Standard Oil	液体	約10 ppm = 0.0001%
	HYDRANAL-Standard Sodium Tartrate Dihydrate (34696)	固体	約15.66%
	HYDRANAL-Water Standard KF Oven 140-160°C	固体	約5.0%
	HYDRANAL-Water Standard KF Oven 220-230°C	固体	約5.55%

Report of Analysis		Honeywell Fluka	
Analysed for Honeywell Laborchemikalien GmbH, Supply chain, Wunstorfer Str.40, D-30926 Seelze			
Product: HYDRANAL®-Water Standard KF-Oven 140°C-160°C		Cat. No.: 34693	Lot: SZBG076AV
The water content of this lot is:		5.08 % ± 0.02 %	(k=2; 95% confidence interval)
The water content is analysed under ISO/IEC 17025 accreditation by direct volumetric KF-titration on 8 samples. The standard is traceable to high-purity water and tested against NIST SRM 2890.			
Honeywell Laborchemikalien GmbH Thomas Wendt, Supervisor Technical Service HYDRANAL® Wunstorfer Str.40, D-30926 Seelze	 		QC release date Seelze 25. May 2016 Page 1 of 1
Additional information (not under ISO/IEC 17025 accreditation): Expiration date: 18. Feb. 2021 Intended use: The water standard is intended to check KF oven equipment according to ISO 9001, chapter "Control of monitoring and measuring devices" in conjunction with a volumetric or coulometric KF titrator.			

* 実際の水分量は
RoAに記載

HYDRANAL-WATER STANDARD 0.1 PC

- プロピレンカーボネートベース
- HYDRANAL-水標準 0.1 に比べ安定性が向上
 - 長寿命化：有効期間 2 年 → 5 年
 - 保管温度：2~8°C → 室温で保管可能

34446

HYDRANAL- 水標準 0.1 PC

34847

HYDRANAL- 水標準 0.1

保管

室温

2~8°C

有効期間

5 年

2 年

HYDRANAL-CRM WATER STANDARD

- 研究製造拠点である Hydranal Center of Excellence (独・ゼールツエ) は 2014年以來 ISO/IEC17025 および ISO17034 認定を保持
- 認証標準物質 (CRM: Certified Reference Material) メーカーが取得できる最高レベルの品質認証

タイプ	製品名	性状	水分量 *
認証	HYDRANAL-CRM 水標準 10.0	液体	10.0 mg/g = 1.0%
標準物質 (CRM)	HYDRANAL-CRM 水標準 1.0	液体	1.0 mg/g = 0.1%
	HYDRANAL-CRM 酒石酸ナトリウム水和物	固体	約15.66%

* 実際の水分量は
CoA (分析証明書) に記載



リチウムイオン電池部材用の カールフィッシュヤー滴定

リチウムイオン電池市場の拡大

EVなどの車載用途、ポータブル電機製品の拡大

アメリカをはじめ各国で製造能力増強中

リチウムイオン電池の課題

高容量化、長寿命化、より高い安全性の実現

=> 水分は長期使用サイクルや安全性に対し懸念となりうる
(H_2 や O_2 ガス発生、電池の膨張で火災引き起こす可能性)



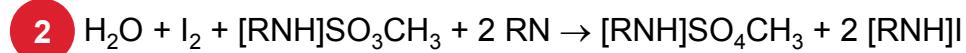
部材から製品まで水分の低減・モニタリングは欠かせない

=> カールフィッシャー滴定の利用

KF電量滴定における問題点

①副反応により正確な測定ができない

- ・ドリフトが高い、安定しない
- ・滴定の終点がない
- ・過剰な水分量の結果が得られる
- ・測定精度の信頼性が疑われる
- ・測定の再現性が悪い
- ・サプライヤー・ユーザー間で測定データの相関性が取れない



②測定可能でも、汚染により都度試薬の交換・洗浄などの手間がかかる

- ・本来はヨウ素がある程度消費されるまで試薬の交換なしに使用可能

③Hydranal Coulomat AKとCG-Kの処方に毒性の高い物質が含まれる

- ・クロロホルムなど、事業所として作業者への健康安全性リスク管理が必要

リチウムイオン電池部材での代表的な副反応

試料	試料そのものを測定した場合	試料を添加した電解液を測定した場合	備考
不飽和化合物 ビニレンカーボネートや酢酸ビニルなど	終点が取れない または終点が消失するため正確な測定は不可能	ドリフトの増加 滴定の精度低下	ヨウ素が副反応により消費されることが原因
フルオロエチレンカーボネート/FEC	試料量が少ない場合はビニレンカーボネートより問題は少ないが、そうでない場合は終点が取れない、または消失	サンプル中の水分量が少ない場合には比較的問題が少ない	ごくわずかな試料量に対してはKF滴定が可能であるといえるが、試料採取量の計量誤差が測定の信頼性に影響しうる
ホウ素化合物 リチウムビス(オキサラート)ボラート/LiBOB リチウムジフルオロ(オキサラート)ボラート/LiDFOBなど	正確な測定は不可能	不正確な(過剰な)水分測定結果となる	アルコールから水分を放出させる副反応が起こる
ケトン類	終点が取れない または消失するため正確な測定は不可能	不正確な(過剰な)水分測定結果となる ドリフトの増加 終点が取れない、または消失する	アルコールから水分を放出させる副反応が起こる (アセトンやジケトンなどがPCを含む電解液中で分解して生成される)

HYDRANAL NEXTGEN COULOMAT FA

アルコールフリー処方 (FA = Free of Alcohol)

従来のKF試薬ではメタノールが主なメディアとして使用されており
多くの副反応の一因となりうる

=> NEXTGENはアルコールを不使用で、メディアにはアセトニトリルを使用

イミダゾールフリー処方

従来のKF試薬に含まれKF反応における塩基であるイミダゾール類は
CMR（発がん性が疑われる物質）なので、作業者への暴露リスクがある

=> NEXTGENは全く違った塩基を用いており、CMRの暴露リスクはない

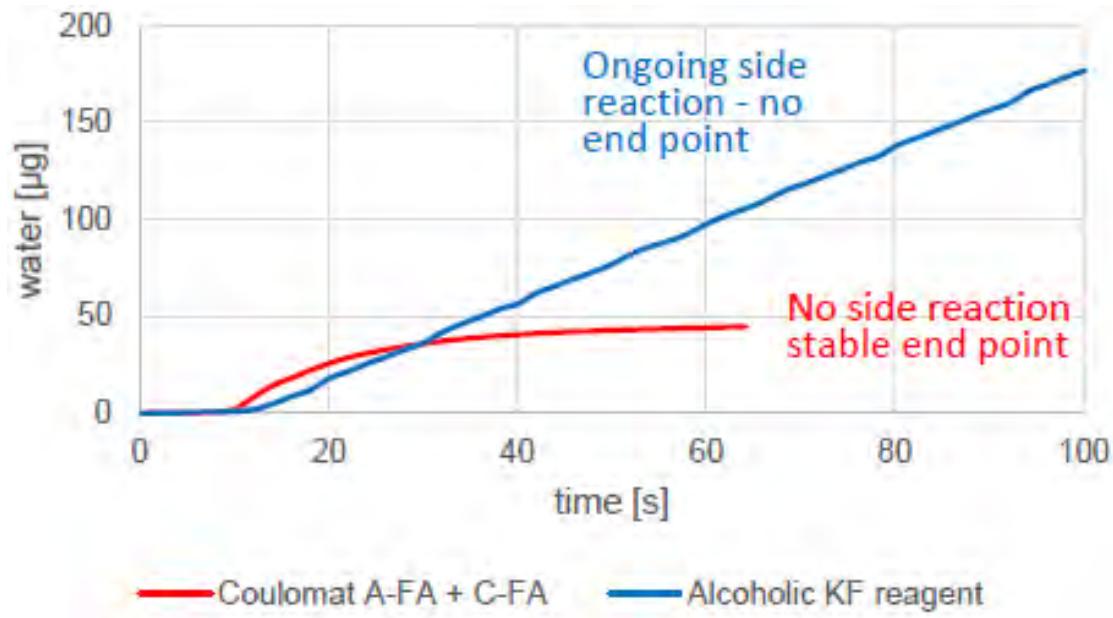
従来の電量滴定試薬を滴定方法の変更なしにNEXTGENへ置き換えることが可能 しかしながら、KF装置メーカーによる校正・パラメーター調整で最適化する ことがより推奨されます

NEXTGENによる高精度なKF滴定の実現

試料	Coulomat NextGen	Coulomat AK + CG-K	他社品
<u>LiB電解液</u> フルオロエチレンカーボネート(FEC) + ビニレンカーボネート(VC)	高精度で可能	少量の試料に 限れば可能	少量の試料に 限れば可能
<u>LiB電解液</u> リチウムビス（オキサラート）ボ ラート(LiBOB)	高精度で可能	正確な滴定は 不可能	正確な滴定は 不可能
<u>LiB電解液</u> リチウムジフルオロ（オキサラト） ボラート(LiDFOB)	高精度で可能	正確な滴定は 不可能	正確な滴定は 不可能
ビニレンカーボネート(VC) 単体	高精度で可能	正確な滴定は 不可能	正確な滴定は 不可能
フルオロエチレンカーボネート(FEC) 単体	高精度で可能	少量の試料に 限れば可能	少量の試料に 限れば可能
リチウムビス（オキサラート）ボ ラート(LiBOB) 単体	高精度で可能	正確な滴定は 不可能	正確な滴定は 不可能
リチウムジフルオロ（オキサラト） ボラート(LiDFOB)単体	高精度で可能	正確な滴定は 不可能	正確な滴定は 不可能
ケトン類	高精度で可能	少量の試料に 限れば可能	正確な滴定は 不可能

滴定例: ビニレンカーボネート(VC) 単体

2mlのVCを滴定

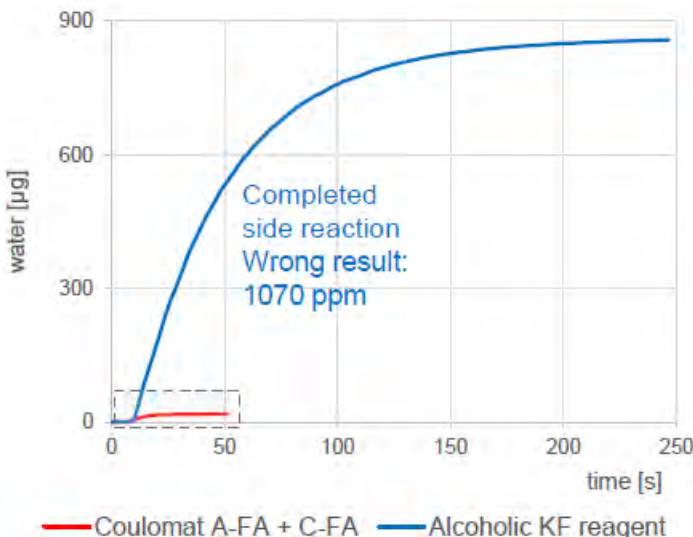


青いライン：従来品

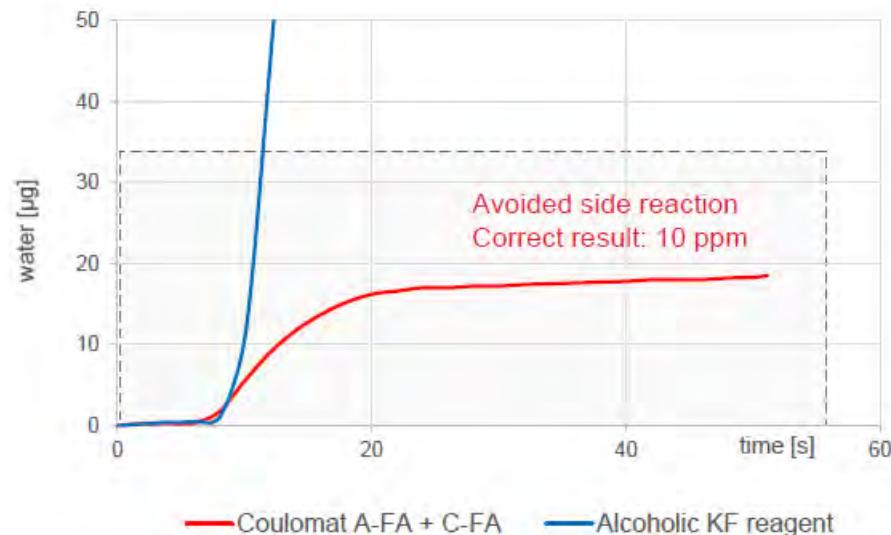
赤いライン：Hydralan NEXTGEN Coulomat A-FA + C-FA

滴定例: LIBOB リチウムビス(オキサラート)ボラート

1mlの5wt%LiBOBアセトニトリル溶液を滴定



zoom

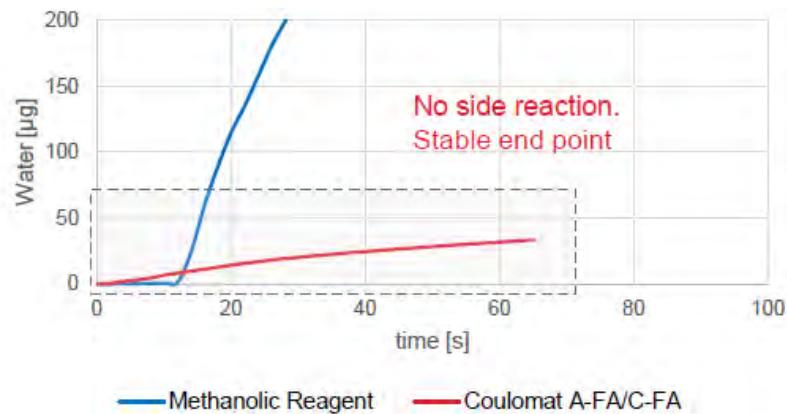
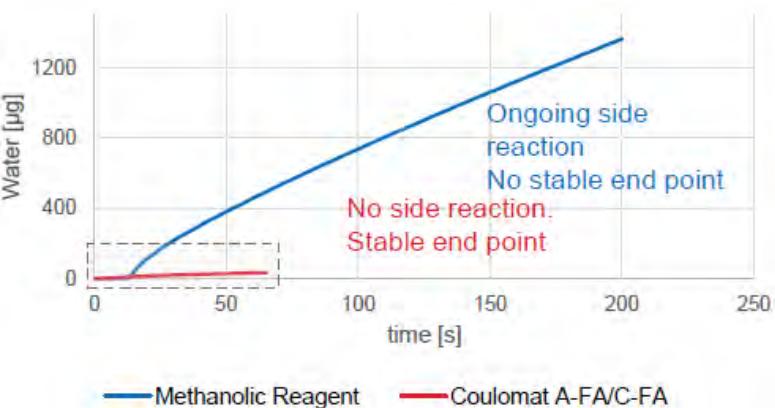


青いライン：従来品

赤いライン：Hydralan NEXTGEN Coulomat A-FA + C-FA

滴定例: アセトン（ケトン類）

1mlのアセトンを滴定



青いライン：従来品

赤いライン：Hydralan NEXTGEN Coulomat A-FA + C-FA

滴定例: NEXTGENによる連続滴定①

100mLのNEXTGEN A-FA、5mLのNEXTGEN C-FAをセット

- 途中で試薬の交換は行わない
- 投入サンプルの変更前には、水標準を用いて回収率試験を行い精度を確認

No.	Sample	Water measured [ppm]	Water measured [µg]	Titration time [s]	Start drift [µg/min]	Water recovery [%]
1	1 mL water standard 102 ppm	105.3	127.8	55	4.3	103
2	1 mL VC	88.1	115.9	59	4.2	
3	1 mL VC	88.4	120.3	55	4.9	
4	1 mL VC	88.2	119.9	55	5.2	
5	1 mL VC	88.3	118.6	59	5.1	
6	1 mL VC	88.2	114.2	55	5.7	
7	1 mL water standard 102 ppm	105.0	126.4	58	5.9	103
8	1 mL FEC	32.9	46.6	56	3.1	
9	1 mL FEC	33.2	49.6	53	3.1	
10	1 mL FEC	33.4	50.3	56	3.1	
11	1 mL FEC	33.0	48.7	56	3.3	
12	1 mL FEC	33.1	47.3	57	3.3	
13	1 mL water standard 102 ppm	104.4	126.9	59	3.2	102
14	1 mL 2-Propynyl methanesulfonate	566.4	698.4	81	3.0	
15	1 mL 2-Propynyl methanesulfonate	570.5	720.7	80	3.8	
16	0.5 mL 2-Propynyl methanesulfonate	576.8	374.3	72	4.7	
17	0.5 mL 2-Propynyl methanesulfonate	577.1	371.2	69	4.7	
18	0.5 mL 2-Propynyl methanesulfonate	578.3	366.4	66	4.7	
19	0.5 mL 2-Propynyl methanesulfonate	582.0	350.1	66	4.4	
20	1 mL water standard 102 ppm	98.9	120.4	63	4.7	97

注：回収率試験 = 既知の水分量を投入して滴定を行い正しく結果が得られるか判定する

滴定例: NEXTGENによる連続滴定②

100mLのNEXTGEN A-FA、5mLのNEXTGEN C-FAをセット

- 途中で試薬の交換は行わない
- 投入サンプルの変更前には、水標準を用いて回収率試験を行い精度を確認

No.	Sample	Water measured [ppm]	Water measured [µg]	Titration time [s]	Start drift [µg/min]	Water recovery [%]
1-19						
20	1 mL water standard 102 ppm	98.9	120.4	63	4.7	97
21	1 mL Allyl methyl sulfone	1535.5	1848.2	113	4.5	
22	0.5 mL Allyl methyl sulfone	1575.0	939.9	86	6.2	
23	0.5 mL Allyl methyl sulfone	1579.6	925.0	87	6.3	
24	0.5 mL Allyl methyl sulfone	1585.3	916.0	86	5.8	
25	0.5 mL Allyl methyl sulfone	1581.6	960.7	89	6.5	
26	1 mL water standard 102 ppm	101.8	123.3	67	6.7	100
27	1 mL 1 wt% Lithium acetate in AN	103.6	68.8	66	5.8	
28	1 mL 1 wt% Lithium acetate in AN	101.3	80.4	67	5.6	
29	1 mL 1 wt% Lithium acetate in AN	104.8	80.9	72	4.0	
30	1 mL 1 wt% Lithium acetate in AN	100.4	78.1	68	5.4	
31	1 mL 1 wt% Lithium acetate in AN	101.2	75.9	72	5.1	
32	1 mL water standard 102 ppm	103.3	127.3	78	4.8	101

注：回収率試験 = 既知の水分量を投入して滴定を行い正しく結果が得られるか判定する

滴定例: その他

試料 CAS#	平均 [ppm] (n= 4~6)	標準偏差 [ppm]	試料 CAS#	平均 [ppm] (n= 4~6)	標準偏差 [ppm]
リチウム塩			ケトン類		
酢酸リチウム	102.3	1.9	アセトン (モレキュラーシーブ使用) 67-64-1	7.2	0.5
LiBOB* (モレキュラーシーブ使用)	10.0	0.2	アセチルアセトン 123-54-6	561.9	1.1
リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド* (LiTSFI) 90076-65-6	13.7	4.2	2-ブタノン 78-93-3	6.3	0.5
リチウムジフルオロ (オキサラト) ボラート* (LiDFOB) 409071-16-5	77.4	0.7	アセト酢酸メチル 105-45-3	27.6	0.6
ノナフルオロ-1-ブタンスルホン酸リチウム*	4.3	2.4	レブリン酸メチル 624-45-3	71.4	0.5
131651-65-5			4-メチル-2-ペンタノン 108-10-1	188.9	0.2
カーボネート類			その他		
フルオロエチレンカーボネート 114435-02-8	33.1	0.2	アセトニトリル 75-05-8	8.2	0.2
プロピレンカーボネート 108-32-7	98.8	0.5	アジポニトリル 111-69-3	13638.8	73.9
ビニレンカーボネート 872-36-6	88.2	0.1	酢酸アリル 591-87-7	368.1	3.7
硫黄化合物			Tert-アミルベンゼン 2049-95-8	124.3	0.2
メチルアリルスルホン 16215-14-8	1571.4	20.4	フェニルシクロヘキサン 827-52-1	95.8	0.2
亜硫化エチレン 3741-38-6	466.5	0.9	ホウ酸トリス (トリメチルシリル) 4325-85-3	測定できず	
亜硫化エチレン 3741-38-6 (モレキュラーシーブ使用)	27.3	0.1	亜リン酸トリス (トリメチルシリル) 1795-31-9	測定できず	
1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホン酸 145022-44-2	694.4	2.9	酢酸ビニル 108-05-4	56.8	0.4
1,3-プロパンスルトン* 1120-71-4	31.7	0.2			
2-プロピニルメタンスルホン酸 16156-58-4	575.2	5.7			

*5wt%のアセトニトリル溶液で測定

NEXTGENまとめ

NEXTGENは様々なリチウムイオン電池部材の水分測定が可能

- ・電解液そのもの
- ・電解液の原料（電解質、溶媒）
- ・添加剤、特に副反応を引き起こすVC、FEC、LiBOB
- ・ケトン類、特にアセトン

従来品と比べてのメリット

- ・試薬の交換頻度を低減し、高い測定精度を実現
- ・測定時間の短縮
- ・健康安全性に懸念の物質（クロロホルム、イミダゾール）の暴露リスクを低減
- ・NEXTGENだけで複数種のサンプルを同じ条件で測定可能

Hydral NEXGENをぜひお試しください！

Discover the Perfect Formula



Thank You

APPENDIX

試料の取扱法



推奨の試料投入量 - 容量滴定

推定水分量	力値 5 mg/mL			力値 2 mg/mL			力値 1 mg/mL		
	ピュレット容量			ピュレット容量			ピュレット容量		
	5ml	10ml	20 ml	5ml	10ml	20 ml	5ml	10ml	20 ml
	推奨サンプル量 (g)			推奨サンプル量 (g)			推奨サンプル量 (g)		
90%	x	0.04	0.08	0.007	0.015	x	x	x	x
75%	x	0.05	0.1	0.01	0.02	x	x	x	0.02
50%	x	0.08	0.16	0.015	0.03	0.05	x	0.015	0.025
20%	0.08	0.125	0.25	0.025	0.05	0.1	x	0.025	0.05
10%	0.125	0.25	0.5	0.05	0.1	0.2	0.025	0.05	0.1
5%	0.25	0.5	1	0.1	0.2	0.4	0.05	0.1	0.2
2.50%	0.5	1	2	0.2	0.4	0.8	0.1	0.2	0.4
0.25%	5	10	20	2	4	8	1	2	4
0.1% (1000ppm)	12.5	25	25	5	10	20	3	6	12
0.01% (100ppm)	25	25	x	25	25	x	25	25	x
0.001% (10ppm)	x	x	x	25	x	x	25	x	x

滴定液使用量: ピュレット容量の50%以上

滴定液使用量: ピュレット容量の約50% (推奨)

滴定液使用量: ピュレット容量の50%以下

x = 推奨しない

滴定量がピュレット容量を超えないように!
ピュレット容量の半分程度が理想的

推奨 試料投入量 - 電量滴定

- 電量滴定で高い正確度を得るために、含まれる水分がおおよそ **100 ~ 5000 µg (0.1~5 mg)** となる試料投入量が適切
- 微量分析では 100 µg (0.1 mg) 以下の水分量も測定可能
- 最適化した測定条件下では 10 µg (0.01mg) レベルの水分量も測定可能

試料の水分量	試料投入量
10.0%	0.05 g
1.0%	0.2 g
0.1%	2.0 g
0.01%	5.0 g
0.001%	10.0 g
0.0001%	10.0 g

試料の取扱

すべての試料（固体および液体）は、質量差測定（差分計量）を！

- 高精度の分析天びんを滴定装置の近くに配置
(小数点第5位まで対応のものが好ましい)
- 正しい器具・用具を使用
 - 液体試料： シリンジ
 - 水標準液： ガストイト（気密）シリンジ
容量 5 mL または 10 mL
 - 挥発性試料： ガストイト（気密）シリンジ
針先端ゴムキャップ栓付き
 - 固体試料： 秤量皿



水標準液の取扱い

- 8 mLアンプル → 10 mL ガラスシリンジを使用

- HYDRANAL-CRM Water Standard 10.0
- HYDRANAL-Water Standard 10.0
- HYDRANAL-Water Standard Oil

- 4 mLアンプル → 5 mL ガラスシリンジを使用

- HYDRANAL-CRM Water Standard 1.0
- HYDRANAL-Water Standard 1.0
- HYDRANAL-Water Standard 0.1
- HYDRANAL-Water Standard 0.1 PC

- 0.5 -1 mL の水標準でシリンジを洗浄後、空気中水分の影響を避けるため、残りの水標準全量をシリンジで吸い取る

- アンプル中には、シリンジの洗浄および3回測定分の水標準が入っています

製品に同梱の取扱説明書を必ずお読みください



HYDRANAL水標準液向け推奨シリソル

ハミルトン 5 mL モデル 1005 TLL シリソル

テフロンルアーロック (TLL)

品番/REF: 81520



ハミルトン 10 mL モデル 1010 TLL シリソル

テフロンルアーロック (TLL)

品番/REF: 81620



メタルハブニードル (針長カスタマイズ対応) :

品番 / REF: 7748-07 120 mm / ポイント (針先) 4 / ゲージ 21 (内径約0.51 mm)

品番 / REF: 7748-06 120 mm / ポイント (針先) 4 / ゲージ 20 (内径約0.60 mm)

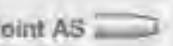
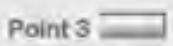
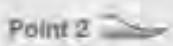
粘性を有す試料 (例 : HYDRANAL-Water Standard Oil) :

品番 / REF: 7748-02 120 mm / ポイント (針先) 4 / ゲージ 16 (内径約1.19 mm)

高い粘性の試料 :

品番 / REF: 7749-03 120 mm / ポイント (針先) 4 / ゲージ 12 (内径約2.16 mm)

ポイント (針先) タイプ



カールフィッシャー滴定の完成度を上げる コツ

代表的な問題とトラブルシューティング
より良い滴定を行うためのコツとアドバイス

溶解性の改善

試料

測定方法

脂質、油類、
長鎖炭化水素

- 長鎖アルコール、クロロホルム、キシレンの添加

たんぱく質、
炭水化物

- ホルムアミドの添加

その他 不溶性物質

- 50°Cまたは沸騰メタノール中での測定(容量滴定のみ)
- 粉碎機の使用(容量滴定のみ)
- 適切な溶媒での水抽出(水分の外部抽出)
- 水分気化法

容量滴定用 溶解剤の添加

溶解剤	試料	添加量	メタノールとの比率
1-ヘキサンオール (長鎖アルコール)	長鎖炭化水素、分散油	最大 50%	(1:1)
クロロホルム	油、有機物試料	最大 70%	(2:1)
キシレン、トルエン	原油、有機物試料	最大 70%	(2:1)
ホルムアミド (用時調製、 左方期間是亘つロ)	自然由来試料、固体、 砂糖、タンパク質	最大 50%	(1:1)
DMSO (ジメチルスルホキシド) :			
• 使用を推奨しない			
• カールフィッシャー反応を改変する			
• 非常に低い結果			

HYDRANAL 補助試薬

溶解剤

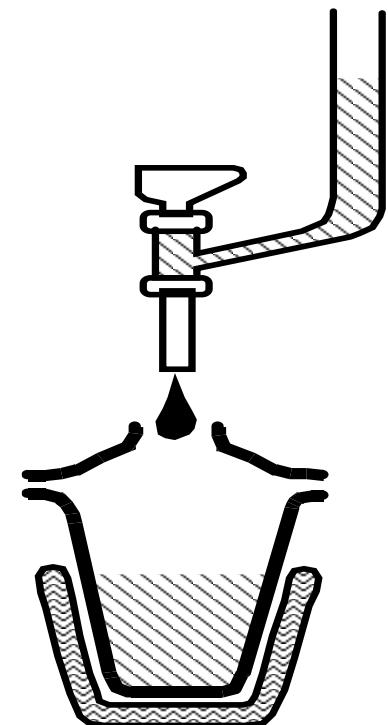
- HYDRANAL-ホルムアミド ドライ (max. 0.02% H₂O)
- HYDRANAL-クロロホルム (max. 0.01% H₂O)
- HYDRANAL-キシレン (max. 0.02% H₂O)

電量滴定用 溶解剤含有試薬

- 2室（隔膜あり）電量滴定用 溶解剤含有試薬
 - HYDRANAL-Coulomat A (クロロホルム含有)
 - HYDRANAL-Coulomat Oil (キシレン、クロロホルム含有)
 - HYDRANAL-Coulomat AG-H (長鎖アルコール含有)
- ホルムアミドの使用は限定される
 - 1室（隔膜なし）の場合であること
 - 装置外部で事前に試料を処理すること
 - 陽極液とホルムアミドが混ざっていないこと

高温での水分滴定

- **40 - 50°Cでの水分滴定 :**
2重壁の滴定セル
(温浴に結合)
- **沸騰メタノール中での水分滴定 :**
一液タイプ容量滴定用セルに
還流管、マントルヒーターを装備し
た
特別セルを準備する必要あり。



均一化装置（容量滴定セル内）

- 高速攪拌器
- 試料の均一化
- 溶解、抽出の改善
- 短時間での測定
- 溶解剤、過熱装置との併用



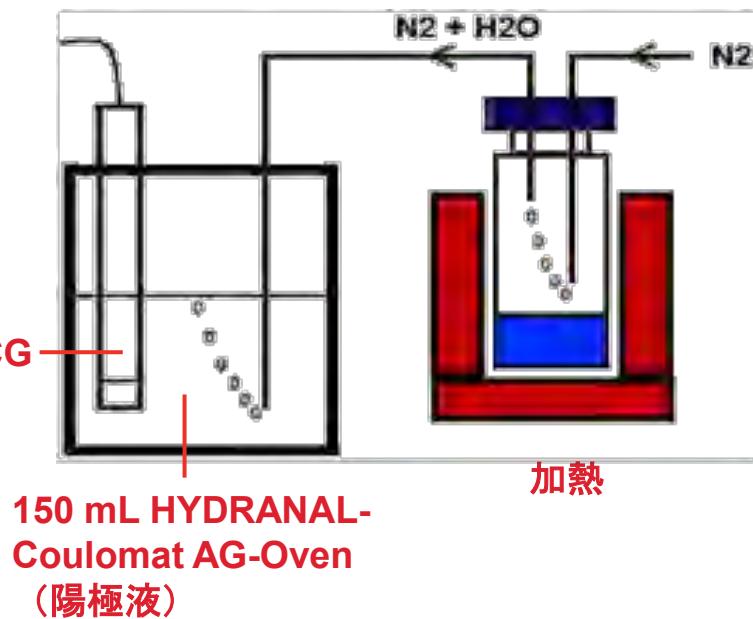
セル外部での水抽出

- 非常に遅い速度で水を放出する試料
- 水の含有が不均一な試料 - 多量の試料が必要
- 手順：
 - 一般規則：1 mL の乾燥メタノールは 約1mg の水を吸収する
 - 必要な乾燥メタノール量を計算
 - 試料を秤量
 - 添加した溶剤を秤量
 - ブランクも同様に準備
 - 数時間攪拌
 - 一定量を取り、測定



カールフィッシャー (KF) 水分気化法

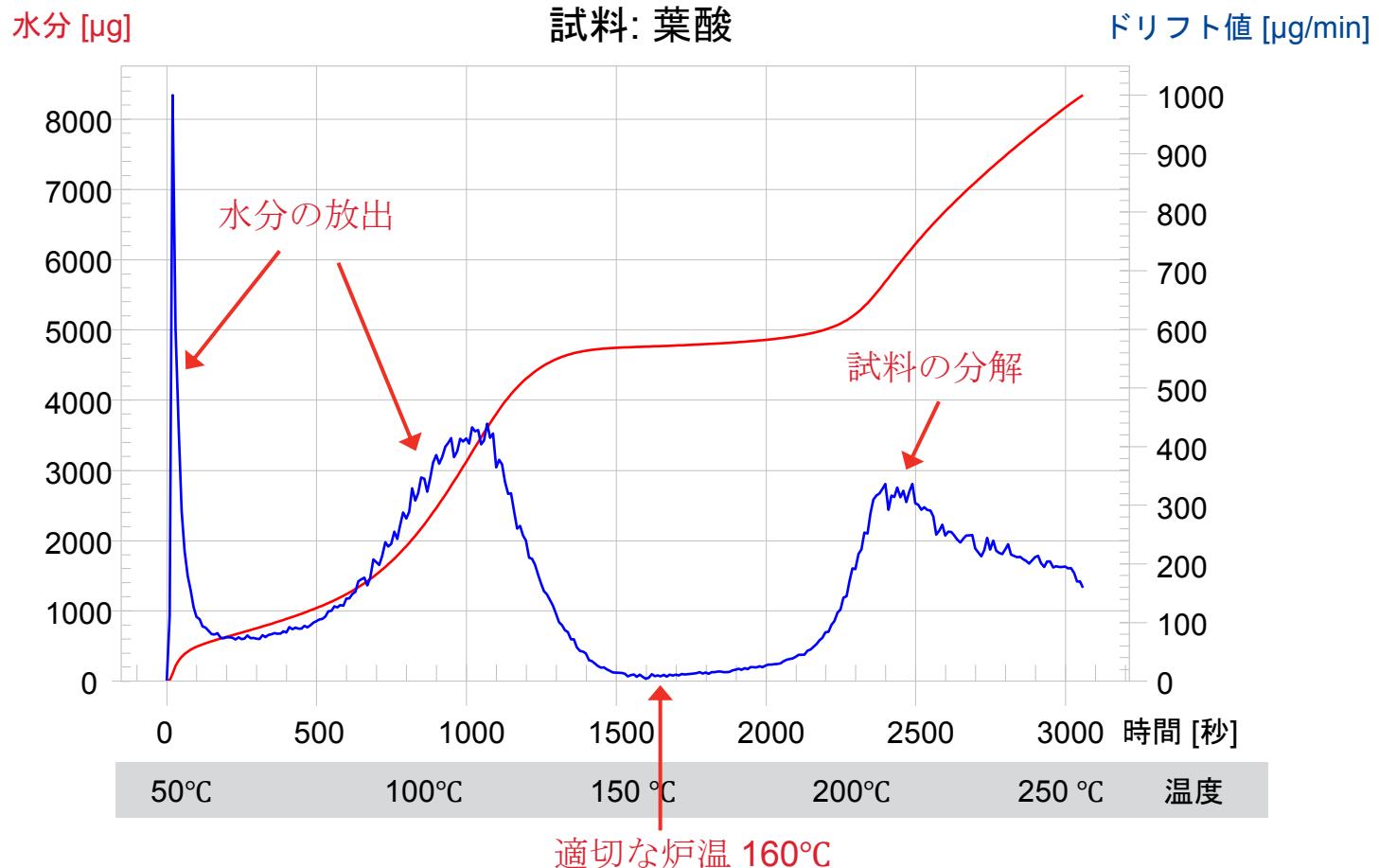
HYDRANAL-Coulomat CG
(陰極液)



カールフィッシャー (KF) 水分気化法

- 低ドリフト値を得られる理想的な試薬 34739 HYDRANAL-Coulomat AG-Oven :
 - メタノールはキャリアガスにより滴定セルから蒸発してしまう
 - Coulomat AG-Ovenは、メタノールを部分的にプロピレンジリコールに置き換える事によって、ドリフト値の安定と性能向上を達成
 - 作業終了時にはドライメタノールを補充して容量調整可能
- キャリアガス (モレキュラーシーブを通して乾燥) :
 - 空気
 - 窒素、アルゴン - 酸素に敏感な試料用
- 一定流量の乾燥 キャリアガス (空気、窒素、アルゴン)
 - チューブ炉用 : 120-150 mL/min
 - バイアルオーブン用 : 70-80 mL/min
- 試料に理想的な 加熱温度 :
 - 試料中の水分を可能な限り速く抽出し、かつ試料の分解を防ぐ必要あり

KF水分気化法の温度勾配



カールフィッシャー滴定用 乾燥剤

- 各試薬瓶、各滴定セルには乾燥管が必要
(力値安定性の改善にも有効)
- HYDRANAL-モレキュラーシーブ 0.3 nm**
 - ビーズ状、指示薬（インジケーター）なし
 - 水分吸収量 約15%
 - 再生：300°C以下、4時間以上
- HYDRANAL-吸湿剤**
 - ビーズ状、指示薬（インジケーター）付き
 - 水分吸収量 約25%
 - 非晶質アルミナシリカゲル
 - 色：オレンジからほぼ無色に変化
 - 再生：140 °C(色が戻るまで)



容量滴定セルにおけるドリフト

- ドリフトの定義： 繼続的な試薬（ヨウ素）の消費量
 - 周囲の空気中の水分がセル中に入り込む⇒ 試薬（ヨウ素）の消費によって安定化される
 - 試薬の消費量 / 時間 [$\mu\text{L}/\text{min}$] もしくは 入り込んでくる水分量 / 時間 [$\mu\text{g}/\text{min}$]
- 最大許容ドリフト推奨値（滴定開始時）： **10 $\mu\text{L}/\text{min}$**
- 終点でのドリフト：
 $< 20 \mu\text{L}/\text{min}$
- ドリフトの計算：
 - **10 $\mu\text{L}/\text{min}$** = 0.01 mL 試薬力価 5 → 水 50 $\mu\text{g}/\text{min}$ に相当
 - **10 $\mu\text{L}/\text{min}$** = 0.01 mL 試薬力価 2 → 水 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ に相当
 - **10 $\mu\text{L}/\text{min}$** = 0.01 mL 試薬力価 1 → 水 10 $\mu\text{g}/\text{min}$ に相当
- 許容ドリフトとは、許容される測定セル内に入り込む水分量
 - 滴定セルは試薬の消費によって安定化されている状態
- 力価 1 の試薬を使用する場合は、測定セルに水分が入らないように細心の注意が必要
- 試料量を増やして力価 5 の試薬を使用した方が、空気からの水分混入に対して許容が増す（取扱に慣れるまでは力価 5 から始めることを推奨）

電量滴定セルにおけるドリフト

- 新液のHYDRANAL-Coulomat に交換後：
 - 直後（15 分）： $< 10 \mu\text{g}/\text{min}$
 - 理想的な値： $< 5 \mu\text{g}/\text{min}$
 - 頻発する値： $< 2 \mu\text{g}/\text{min}$
 - 長時間使用後：
 - 最大 $20 \mu\text{g}/\text{min}$ （ケトン類測定時などには特に注意）
 - ドリフトが不安定、高い値の場合 → 試薬の交換
-

電解セル - 陽極液

- 陽極室に陽極液を約100 mL投入
- 陽極液交換のタイミング：
 - 試料投入量が最大値に達した場合（セルが満杯）
= 試薬 100 mL + 試料 最大 50 mL
 - ドリフトが不安定 または ドリフトが増加する場合
 - 許容水分測定量に達した場合：
陽極液100 mL の許容量は 1,000 mg (= 1,000 000 µg) の水分
 - Coulomat Oilの場合: 300 mg の水分/100 mLの陽極液
 - Coulomat AKの場合: 100 mg の水分/100 mLの陽極液
- 1室（隔膜なし）タイプの場合も同じ

電解セル - 陰極液

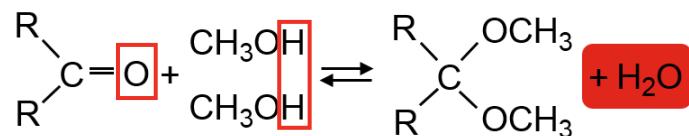
- ・ 陰極室の水分は除去不可
(陰極室ではカールフィッシャー反応が起こらない!)
- ・ 陰極液を1週間以上使用すると：
 - 硫黄化合物が生成
 - 硫黄化合物がヨウ素と反応、隔膜を通じて拡散し、陽極で酸化
 - 高ドリフト、隔膜の汚染に至る
- ・ 数週間後：
 - 陰極が黒変し、陰極室が臭気を持ち始める
 - 沈殿 / 結晶化する場合もある

メタノールとの副反応

- ・ ケトン類はメタノールと反応しケタールを形成 → K-type 試薬
- ・ アルデヒド類はメタノールと反応しアセタールを形成、亜硫酸水素塩付加物も生じる → K-type 試薬の使用
- ・ アミン類：
 - 弱塩基性 → 通常の手順でよい
 - 強塩基性 → 中和してから測定
 - その他（主に芳香族）のN-メチル化反応 → HYDRANAL-サリチル酸を添加し、強酸性下で測定
- ・ シロキサン類： メタノールとエーテル化 → メタノールフリー試薬

ケトン類及びアルデヒド類との副反応

- アルデヒド類及びケトン類はメタノールと反応し、それぞれアセタールとケタールを形成する。 – この反応はKF反応を起こす水も生成するため、終点の消失や不正確な高い水分値を得る。



- さらに、アルデヒドは二酸化硫黄と反応し（亜硫酸水素塩付加物）水を消費する別の副反応も起こし、不正確な低い水分値を得る。



容量滴定用 HYDRANAL-K タイプ試薬

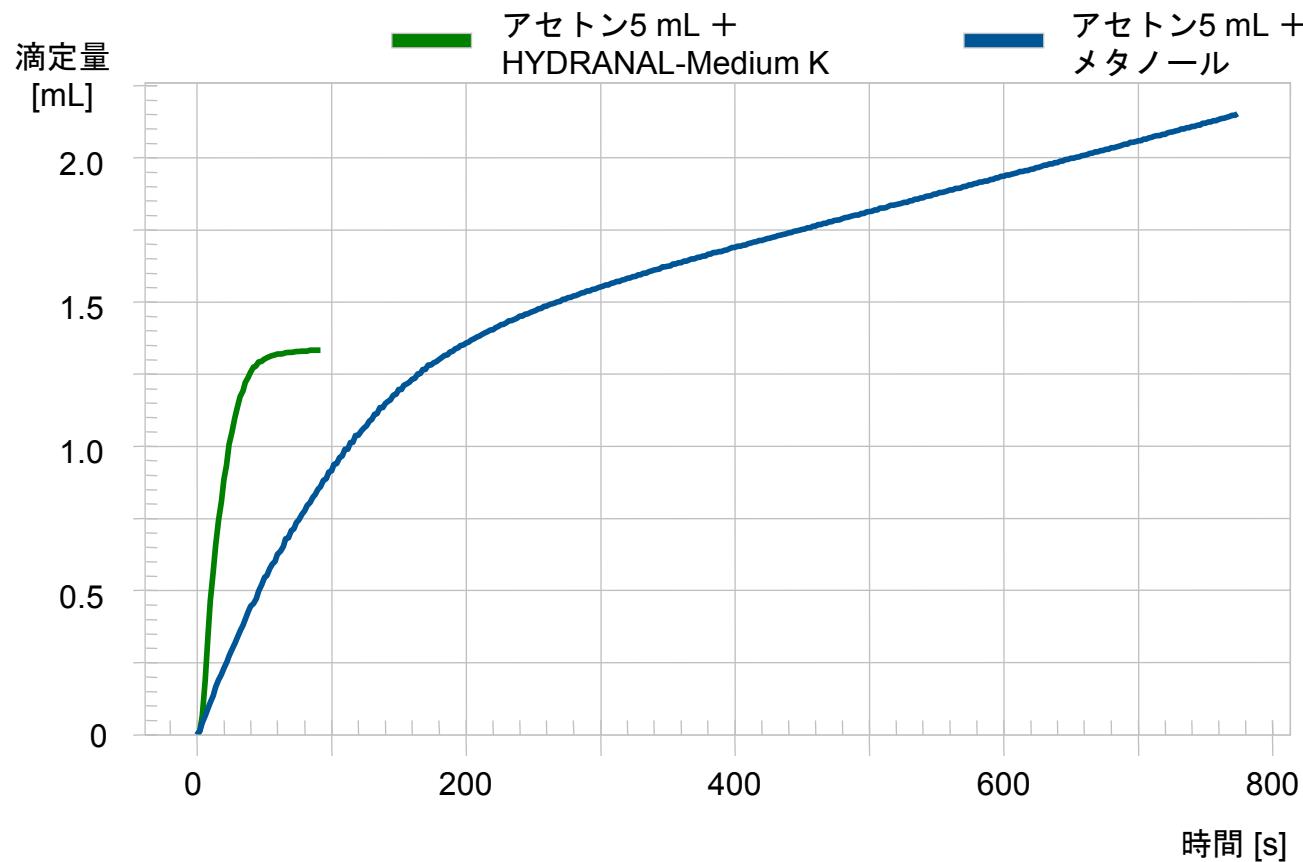
- 副反応を起こさずにアルデヒド類およびケトン類を測定するために開発されたメタノール非含有（メタノールフリー）の試薬

滴定液	溶媒
HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-Medium K
HYDRANAL-Composite 5 K	HYDRANAL-KetoSolver
	HYDRANAL-Working Medium K

- HYDRANAL-Composite 5: ケトン類にも使用可能（メタノールフリー）
- HYDRANAL-Composite 5 K : Composite 5 よりも反応性が低く、亜硫酸水素塩付加を防ぐため、アルデヒド類に（ケトン類にも）使用可能
- HYDRANAL-Medium K : 低毒性、まずはMedium K からお試しください

ケトン類の測定 溶媒の影響

異なる溶媒を使用して、アセトン5 mL を HYDRANAL-Composite 5 で滴定



電量滴定用 HYDRANAL-K タイプ試薬

- 電量滴定はケトン類の測定に使用できますが、反応性の高いアルデヒド類への使用は推奨しません
- 2室（隔膜あり）タイプのみ使用可能

陽極液

陰極液

HYDRANAL-Coulomat AK

HYDRANAL-Coulomat CG-K

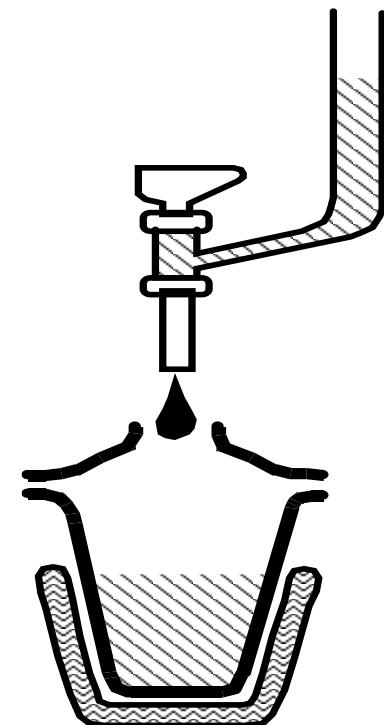
一般的なKF滴定におけるヨウ素との副反応



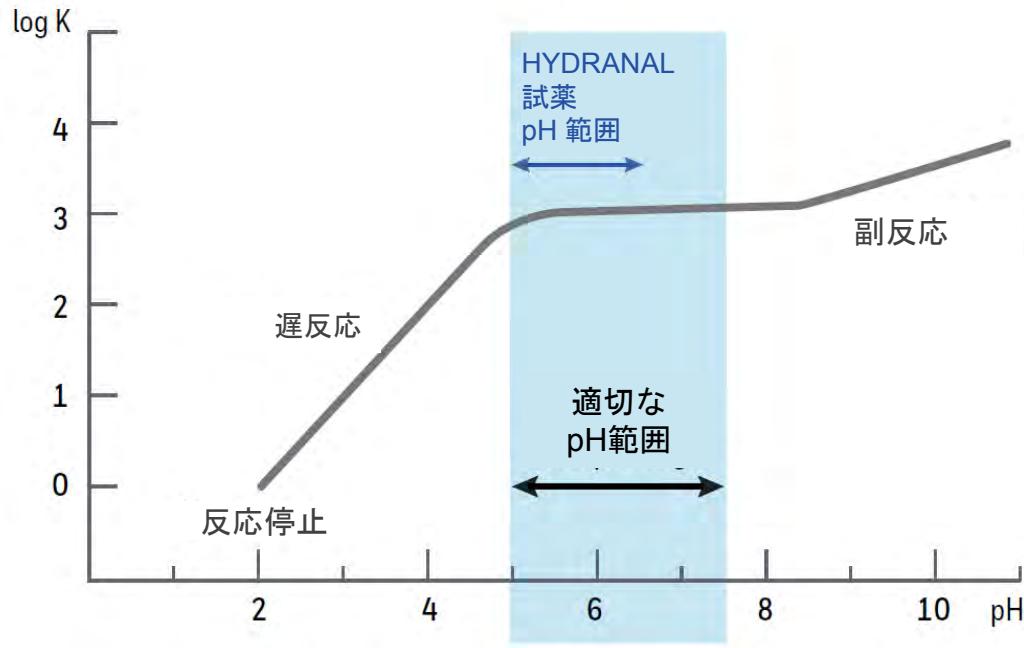
- 遊離ハロゲンを含有するハロゲン化炭化水素
ヨウ素を生成する（酸化）ため、実際より低い水分値を得る
→ 遊離塩素を1-テトラデセンに付加させて除去した後に測定
- チオール（メルカプタン類）
ヨウ素により酸化されるため、実際より高い水分値を得る
→ チオール基をN-エチルマレイミドに付加させて不活性化した後に測定
- フェノール類（やや分子量の大きいフェノール類、アミノフェノール類）
ヨウ素を消費するため終点が見られない
→ Hydralal-サリチル酸を添加した酸性雰囲気下で測定
- 過酸化物
ヨウ素を生成するため実際より低い水分値を得る
→ 低温で副反応が抑制されるため、低温下で測定

低温での滴定

- 副反応を抑制する方法
- 滴定容器を氷浴 もしくは、氷浴に結合した2重壁の滴定セルを使用
- 容量滴定のみ推奨：
 - HYDRANAL-Solvent/Titrant : -60 °C 以上
 - HYDRANAL-Composite : -20 °C 以上
(粘性が増すため)



酸および塩基の中和



- pH 値の確認
 - アルコール溶媒 → おおよその pH 値の測定
 - pH 電極 または pH 試験紙（脱イオン水を加える）を使用する

HYDRANAL 補助試薬

緩衝（中和）剤

HYDRANAL-Buffer for Acids (酸の緩衝能 5 mmol/mL)

HYDRANAL-Buffer for Bases (塩基の緩衝能 1 mmol/mL)

HYDRANAL-イミダゾール (max. 0.1% H₂O)

HYDRANAL-安息香酸 (max. 0.2% H₂O)

HYDRANAL-サリチル酸 (max. 0.2% H₂O)

酸または塩基の中和：溶媒の調整

一液タイプ
容量滴定

二液タイプ
容量滴定

電量滴定
2室（隔膜あり）

酸の中和

溶剤とHYDRANAL-Buffer for Acid を (1:2) で混合、または HYDRANAL-Buffer for Acid を単独で使用

HYDRANAL-イミダゾールを 7 g/30 mL 添加、または HYDRANAL-Buffer for Acid を単独で使用

HYDRANAL-イミダゾールを 20 g/100 mL 添加

塩基の中和

HYDRANAL-安息香酸 または HYDRANAL-サリチル酸 を 5-7 g/30 mL 添加 または HYDRANAL-Buffer for Base を単独で使用

HYDRANAL-安息香酸 または HYDRANAL-サリチル酸 を 5-7 g/30 mL 添加

HYDRANAL-安息香酸を 20 g/100 mL 添加

注：純メタノール溶媒を使用した一液タイプ容量滴定でのイミダゾールの使用は推奨しません
(pHの変動が大きすぎるため)

HYDRANAL- E タイプ試薬

- メタノールでなく、エタノールベース
 - ユーザーと環境に対してより安全性に優れる
 - 特に HYDRANAL-CompoSolver E との使用で長鎖炭化水素の溶解性を向上
 - HYDRANAL-CompoSolver E : アセトンなどのケトン類の測定も可能（メタノールベースの溶媒では測定不可）
 - ISO 14001（環境マネジメントシステム）に準拠
-

エタノール / DEGEE ベースの 「グリーン」な HYDRANAL 試薬

一液タイプ
容量滴定

二液タイプ
容量滴定

電量滴定

HYDRANAL-Composite 1

HYDRANAL-Titrant 2 E

HYDRANAL-Coulomat E

HYDRANAL-Composite 2

HYDRANAL-Titrant 5 E

HYDRANAL-Composite 5

HYDRANAL-Solvent E

HYDRANAL-Composite 5 K

HYDRANAL-CompoSolver E

未知の試料を扱うときは...

1. 標準の手順で分析
2. 試料が溶解しない場合：
 - 溶解剤を添加（ホルムアミド、キシレン、1-ヘキサンノール または クロロホルム）
 - 40-50°Cの高温 または 沸騰メタノールで測定
 - 均一化装置を使う
 - 試料調製（粉碎装置などを使用）
 - KF水分気化法
3. 試料が副反応を引き起こす場合：
 - pH 値を確認
 - メタノールフリーの溶媒を試す
 - ヨウ素が副反応を引き起こしているか確認
 - KF水分気化法

信頼性や正確度に影響する主な要因

- 試薬の反応性（滴定時間、終点の安定性）
- 滴定容器（ドリフト、密封度）
- 電量滴定容器（ドリフト、隔膜）
- マトリックス（副反応、溶解性）
- 電極
- 力価測定 / 力価低下
- 乾燥剤
- 試料の取扱

トラブルシューティング 1

結果が不正確 / 精度が悪い

- 副反応の発生
- 試薬力価の変化
- 溶媒の量に対して試料投入量が多い
- 試薬の水分許容量を超過している
- ドリフトが高すぎる
- 酸性の試料による pH 値への影響

終点が得られない

- 滴定容器に漏れがある（特に力価 1 または 2 の場合は影響大）
- ケトン または アルデヒド 試料による副反応の発生
- アルカリ性の試料による pH 値への影響
- 試料 もしくは 試料化合物（例：添加剤）がヨウ素と反応
- 参照電極が汚れている（要洗浄）

トラブルシューティング 2

過滴定（褐色を呈する）

- 終点のパラメータが試薬タイプに合わせて調整されていない
- 試料が参照電極を汚染している
- 溶媒中のメタノールの量が低すぎる（カールフィッシャー反応が変化）
- 溶解剤を含有する特殊試薬にさらに溶解剤を添加した
- タイプの異なる試薬に変えた後、電極を洗浄していない

電解セルのドリフトが非常に高い

- 密封シール（隔壁）が磨耗
- 隔膜が汚れている
- 試料のエステル化（水を生成）
- 試料が二重結合を含む
- 陰極液の劣化
- 乾燥剤の劣化
- セル内に多量の不拡散試料（油）がある

免責事項

すべての用途にかかる情報もしくは支援は無償で供されるものであり、当該製品の販売の一部とみなさ
れるべきではなく、また当該製品の使用による結果を保証するものではありません。

製品ラベル、ハネウェルのカタログもしくはお客様に提供する他の文書に特に記載がない限り、(a) 製品
は医薬品及び医薬部外品の製造管理及び品質管理の基準(GMP)または食品原料の危害分析・重要管
理点(HACCP)に適合しておらず、また(b) ハネウェルは食品添加物、食品に接触する素材、口腔ケア製
品、医療機器および医薬品などの規制市場もしくは規制用途での使用にかかる安全性や効果について
の製品検査は行いません。お客様が製品を取り扱う際には全ての用途(製品を用いて製造した材料を含
む)について各自適切な試験、使用や販売を行ってください。お客様は、お客様の責任にて既存のリスク
や危険に対する検査や(必要に応じた)検証を実施し、製品の使用により想定されるリスクや危険を把握
されるものとします。お客様はまた輸送従事者などの二次的な関係者に対しても製品の保管、使用、取
扱により想定されるリスクや危険について注意喚起を行うものとします。製品の安全な使用、保管、輸送
にかかる情報が必要な場合はすみやかに販売者までお問い合わせください。