

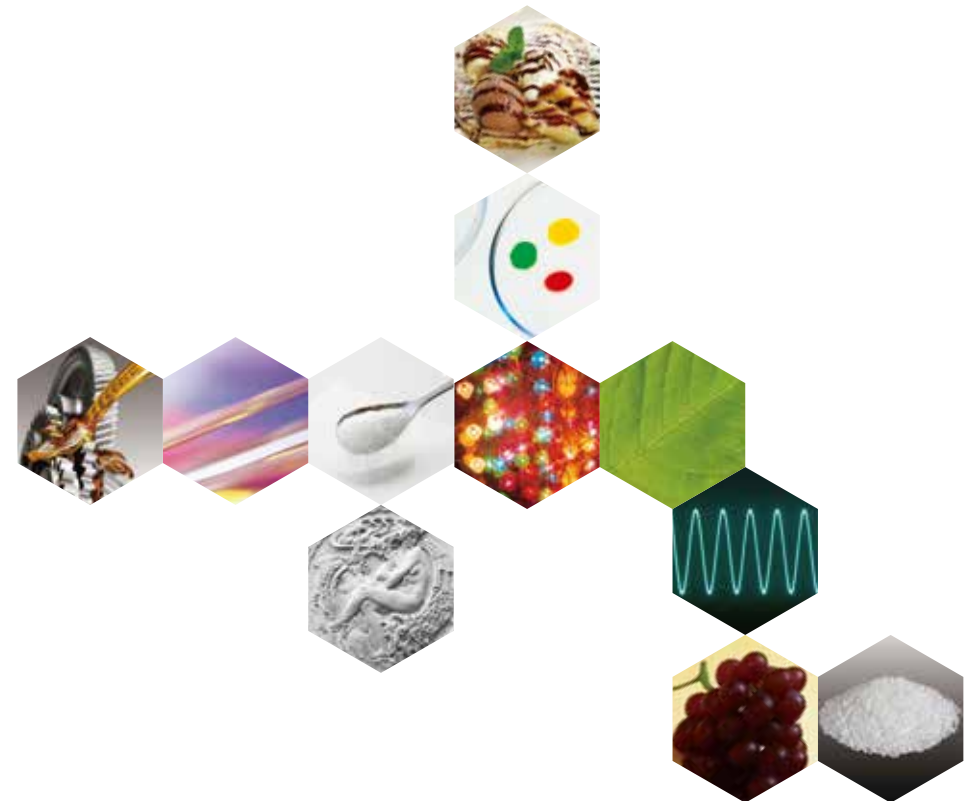
三菱ケミカルのカールフィッシャー試薬



テクニカルマニュアル

三菱ケミカルのカールフィッシャー試薬

KARL FISCHER REAGENTS



三菱ケミカルの
カールフィッシャー試薬
マニュアル

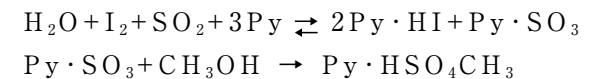
まえがき

物質に含まれる水分の分析法は、乾燥減量法から始まり物理的、電氣的、光学的など多種多様な方法が用いられていますが、カールフィッシャー試薬による水分測定法は、信頼できる化学的な唯一の方法として実用化され、広く用いられるようになってきました。

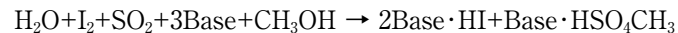
現在では、多様な化学製品のみならず、種々の工業製品の水分試験方法として定着し、国際規格ISOや各国の標準試験法ASTM（米国）、DIN（独）、BS（英国）などに採用されている他、国内では公定試験法として、JIS（日本工業規格）はもちろんJAS（日本農林規格）、日本薬局方、食品添加物公定書及び石油学会規格などにも採用され規格化されています。

カールフィッシャー試薬の成立

この試薬は、1935年にKarl Fischer（独1901～1958年）が論文⁽¹⁾として発表し、注目を浴びました。これはヨウ素、二酸化硫黄、ピリジン及びメタノールを混合して調製したものであり、発明者の名前を冠して『カールフィッシャー試薬』と称されるようになりました。このカールフィッシャー試薬は、次式のように水と選択的に、定量的に反応する性質があり、後年Mitchell & Smithにより、その反応が詳細に検討されて⁽²⁾、ヨウ素1モルと水1モルとが反応するものであると発表され、基本的には現在でもこの反応式が認められ使用されています。



しかし、近年このカールフィッシャー反応機構について、より理論的な研究が行われ、ピリジンは単なる緩衝剤としての役割を果たすのみであり、反応には必須ではないということが報告⁽³⁾されました。そして、今では反応式もピリジンを塩基として表した次のような式が提案されています。



注：Base はアミン。尚、Baseの代わりにRNと表すこともあります。

カールフィッシャー滴定法の特徴

このカールフィッシャー試薬による水分測定法は、他の方法である乾燥減量法、蒸留法、赤外吸収法、電解法その他の電気的な方法などに比べて、次のような非常に優れた特徴があります。

- (1) 検量線が不要で、水分の絶対値を知ることができる（電量滴定法の場合）。数ppmの微量水分を正確に定量することができる。
- (2) 短時間に測定を行うことができる。
- (3) 少量の試料（数mgから数g）で測定を行うことができる。
- (4) 液体、固体、気体いずれの試料にも適用できる。
- (5) 加熱により変化するような不安定な物質にも適用できる。

カールフィッシャー試薬と三菱ケミカルの歩み

三菱ケミカルでは、戦後我が国に紹介されたカールフィッシャー試薬のこのような特徴にいち早く注目して、昭和25年から研究を行い、研究室や工場の分析室で誰でも便利に利用できる力価の安定な1液型（Single Solution）『カールフィッシャー試薬SS』を開発し、さらに各種の試料に対応した脱水溶剤を開発して皆様に提供してまいりました。また、種々の物質や工業製品の水分測定についても簡易な方法を確認し、その都度、関係学会や機関誌に報告（現在まで約60件）してカールフィッシャー滴定法の普及に努めてまいりました。

その間、昭和60年にはピリジン臭のない新しいカールフィッシャー試薬を開発し、新製品ピリジンフリータイプ“Sシリーズ”として、また平成4年以降には四塩化炭素、クロロホルムを含まない“Xシリーズ”、“Zシリーズ”として容量試薬及び電量試薬ともに品揃えを行い、皆様のご要望に応えてまいりました。

この小冊子はカールフィッシャー試薬による基本的な知識と操作法を説明しています。すぐに皆様のお役に立つように、検索がし易いQ&A方式で編集しました。小書が皆様の格好な手引き書となり、カールフィッ

シャー試薬製品群に対する理解を深めて頂き、ご活用頂ければ幸いです。

- (1) : Fischer, K: Angew. Chem., 48,394 (1935) .
- (2) : Smith, D.M., Bryant, W.M.D., Mitschell, J.: J. Am. Chem. Soc., 61,2407 (1939) .
- (3) : Verhoef, J.C.: J. Electroanal. Chem., 71,305 (1976) , 75,705 (1977)

平成16年3月

目次

| | |
|----------------------------|----|
| I章 基礎編 | 9 |
| I-1. カールフィッシャー試薬 Q & A | 11 |
| 1. カールフィッシャー滴定法とは | 11 |
| Q1：カールフィッシャー滴定法と他の水分測定法の比較 | 11 |
| Q2：カールフィッシャー滴定法の概要 | 11 |
| Q3：容量滴定法の原理と手順 | 14 |
| Q4：電量滴定法の原理と手順 | 16 |
| Q5：水分気化法の概要と手順 | 19 |
| 2. カールフィッシャー試薬の製品群について | 22 |
| Q6：容量滴定法試薬の銘柄 | 22 |
| Q7：電量滴定法試薬の銘柄 | 33 |
| 3. カールフィッシャー滴定法の適用範囲について | 36 |
| Q8：適用可能物質 | 36 |
| Q9：妨害とその反応 | 39 |
| Q10：妨害を抑制する方法 | 44 |
| 4. カールフィッシャー滴定法の操作方法について | 46 |
| Q11：容量滴定法の操作 | 46 |
| Q12：電量滴定法の操作 | 52 |
| Q13：試料採取法とそのときに使用する器具類 | 55 |
| 5. 公定試験法や文献について | 61 |
| Q14：国内公定試験法 | 61 |
| Q15：海外公定試験法 | 72 |
| Q16：参考文献 | 75 |
| 6. 取り扱い、使用時の注意事項について | 77 |
| Q17：取り扱い、使用時の注意事項 | 77 |

| | | | |
|------------------------|-----|-------------------------|-----|
| II. 応用編 - その1 - | 79 | III. 応用編 - その2 - | 141 |
| II - 1. 有機化合物 | 81 | III - 1. 工業製品 | 143 |
| 1. 炭化水素類 | 82 | 1. 肥料 | 143 |
| 2. ハロゲン化炭化水素類 | 84 | 2. 農薬 | 144 |
| 3. アルコール類 | 86 | 3. ガラス・セラミックス | 146 |
| 4. エーテル類 | 88 | 4. 液化石油ガス | 147 |
| 5. フェノール類 | 90 | 5. 石炭・タール | 150 |
| 6. ケトン類 | 92 | 6. 石油製品 | 152 |
| 7. アルデヒド類 | 95 | 7. プラスチック | 156 |
| 8. 有機酸類 | 99 | 8. ゴム、ゴム製品、配合剤 | 159 |
| 9. エステル類 | 101 | 9. 繊維・紙 | 161 |
| 10. 有機酸塩類 | 103 | 10. 染顔料中間物 | 162 |
| 11. 有機水和物 | 104 | 11. 顔料 | 164 |
| 12. アミン類 | 106 | 12. 塗料 | 165 |
| 13. アミド類、アニリド類 | 110 | 13. 印刷インク・印写剤 | 166 |
| 14. ニトリル類、シアンヒドリン | 111 | 14. 接着剤 | 168 |
| 15. ヒドラジン類 | 112 | 15. 石鹼・合成洗剤 | 170 |
| 16. その他の窒素化合物 | 113 | 16. 化粧品 | 172 |
| 17. 酸無水類 | 115 | 17. 電子機器用薬品・材料、電気部品 | 174 |
| 18. 酸塩化物 | 116 | | |
| 19. キノン類 | 117 | III - 2. 食品関係 | 176 |
| 20. 過酸化物 | 118 | 1. 食品添加物・食品香料 | 176 |
| 21. 硫黄化合物 | 119 | 2. 穀類・乾燥野菜 | 180 |
| II - 2. 無機化合物 | 123 | 3. 糖類・調味料 | 182 |
| 1. 金属、単体 | 123 | 4. 菓子類 | 183 |
| 2. 無機酸 | 125 | 5. 酪農製品・油脂製品 | 185 |
| 3. 水酸化物 | 128 | 6. 嗜好品・その他 | 187 |
| 4. 酸化物 | 129 | | |
| 5. ハロゲン化物 | 131 | III - 3. 医薬品関係 | 189 |
| 6. 炭酸塩、重炭酸塩 | 133 | 1. 生化学製品 | 189 |
| 7. 硫酸塩、亜硫酸塩 | 135 | 2. 医薬品 | 191 |
| 8. その他塩類 | 137 | 3. 漢方薬・生体組織・その他 | 193 |
| 9. 無機ガス | 139 | | |

| | |
|-----------------------|-----|
| III -4. 鉍産物・天然品関係 | 195 |
| 1. 鉍産物 | 195 |
| 2. 天然品 | 197 |
| IV. カールフィッシャー試薬選択手順概要 | 200 |
| V. カールフィッシャー試薬一覧表 | 203 |
| VI. 索引 | 211 |

I章 基礎編

| | |
|--|----|
| お役に立てば | |
| -その1- 電気的終点検出法はどのように行われるか? | 13 |
| -その2- 容量滴定法と電量滴定法のどちらを選ぶ? | 18 |
| -その3- 水分気化装置の正確性を確認する方法は? | 21 |
| -その4- ビリジンをういたタイプ(従来品)とビリジンフリータイプはどこが違う? | 25 |
| -その5- 強塩基性アミンの妨害反応の抑制にサリチル酸を用いる理由は? | 32 |
| -その6- 滴定終点になった溶剤を放置しておくとも色が変化するのはなぜか? | 52 |
| [一口メモ] | |
| 力価 | 14 |
| ファラデーの法則 | 16 |
| 海外公定試験法概要 | 76 |

I-1. カールフィッシャー試薬Q&A

1. カールフィッシャー滴定法とは

Q1 | 現在、水分測定法としてどのような方法が実用化されていますか？
カールフィッシャー滴定法との違いを説明して下さい。

水分測定法として発表されている方法は数多くあり、現在でも新しい原理に基づく方法が報告されています。実用化されている方法は主として下表の通りです。その中でカールフィッシャー滴定法は定量範囲、適用範囲が広く、また絶対値を測定することができますので最も有用な方法として位置づけられており、一層の研究が続けられています。

| 測定法 | 定量の範囲 | 対象 | 妨害成分 |
|---------------|-----------|-------|------------------------------|
| カールフィッシャー滴定法 | 数ppm~100% | 気、液、固 | 酸化、還元性物質 |
| 乾燥法 | 0.01%~ | 固 | 揮発性物質、不安定物質 |
| 共沸蒸留法 | 0.05%~ | 液 | 揮発性で水と混溶性物質 |
| 比色法 | 0.1~数% | 固、液 | 着色物質 |
| 近赤外吸収法 | 0.01~数% | 気、液、固 | アルコール、アミンなど |
| ガスクロマトグラフ法 | ppm~数% | 気、液 | 同じ保持容量を持つ物質 |
| 露点法 | ppm~数% | 気 | 凝縮性物質 |
| 電解法 | 1~1000ppm | 気 | ROH,RCHO,NH ₃ ,HF |
| 電気抵抗法(電気伝導度法) | 0.3~数% | 気、液 | 電導性物質 |
| 誘電定数法 | 1~数% | 気、液 | 誘電率の大きい物質 |
| 中性子散乱法 | 数% | 固 | 含水素物質 |
| 水晶発振法 | 1~1000ppm | 気 | 感応膜との反応性物質 |

Q2 | カールフィッシャー試薬を用いて、水分を測定する方法の概略を説明してください。

1. 方法について

カールフィッシャー試薬を用いた水分測定法、即ち、カールフィッシ

ヤー滴定法には次の2つの方法があります。

- (1) 容量滴定法
- (2) 電量滴定法

それぞれの特徴をよく理解してから選択し、対応した試薬を用いて測定を行ってください。次の表に各々の方法の特徴を比較しましたので参考にしてください。

| 項目 | 容量滴定法 | 電量滴定法 |
|------|--|---|
| 原理 | カールフィッシャー試薬の滴定量から水分を求める容量分析法。 | 電解酸化して発生させたヨウ素を水とKF反応させ、ヨウ素が過剰となるまでに要した電氣量を測定して水を定量する電量分析法。 |
| 滴定試薬 | カールフィッシャー試薬と滴定溶剤(脱水溶剤)。 | 陽極液と陰極液。 |
| 特徴 | <ol style="list-style-type: none"> 1.カールフィッシャー試薬を滴定剤として用いるので、その濃度(力価)を予め求めておく必要がある。 2.低水分から高水分の広い範囲の測定が可能。しかし、微量域には適さない。 3.種々の脱水溶剤が選べるので試料の適用範囲が広い。 | <ol style="list-style-type: none"> 1.測定するのは電流と時間。滴定剤は電子となるので、標準溶液は不要である。ファラデー定数を基礎とする絶対定量法。 2.微量水分測定法として有利。電氣量はかなり小さい値まで測定できるので、μg単位の水の測定が可能となる。 3.同じ陽極液で繰り返し測定ができる。 |

2. 滴定装置について

カールフィッシャー滴定は終点の判定に電氣的検出方法を用いますので、必ず専用の次のような滴定装置を使用して行ってください。

容量滴定法 —— 容量法式自動水分滴定装置
 電量滴定法 —— 電量法式自動水分滴定装置

現在では、便利な自動水分滴定装置が市販されていますので簡単に操作できます。

カールフィッシャー滴定は大気中の水分の影響を受けますので、気密性の十分な滴定セルを使用することが肝要です。

念のために

《その1》 カールフィッシャー滴定は通常の容量分析のように、カールフィッシャー試薬をビュレットに入れ、試料を三角フラスコやビーカーに入れて、大気開放下で滴定することはできません。カールフィッシャー試薬が大気中の水分と直ちに反応し終点に到達することができないためです。

《その2》 カールフィッシャー滴定の終点の変色を視覚で判定する方法は現在用いられていません。微量の過剰ヨウ素の検出は電氣的な方法でないといけないためです。

❗お役に立てば -その1-

『電氣的終点検出方法はどのように行われているのでしょうか?』

現在、市販されている滴定装置は容量滴定法、電量滴定法共に電流制御電圧検出方法(定電流分極電圧検出方法)を採用しています。この方法では双白金電極に $1\sim 30\mu\text{A}$ の一定の電流を流しておき、両極間に生じる電圧(分極電圧)を測定して終点を検出します。滴定溶液が水分を比較的多く含む時は、 $300\sim 500\text{mV}$ の電圧(分極電圧)を示します。この電圧は使用している溶剤の種類や試料により変動します。一般に炭化水素のような電氣伝導度の低い物質の場合は高い電圧を示します。

カールフィッシャー滴定が進み終点に近づくと、電圧は急激に低下して $10\sim 50\text{mV}$ になります。容量滴定法ではこの電圧を一定時間持続したときを終点と判定します。その時間は市販の滴定装置では $30\sim 60$ 秒としています。電量滴定法では終点の電圧を設定し、それより下がった時を終点にしています。

Q3 容量滴定法について概要を知りたいので、簡単に原理と手順を説明して下さい。

〔原理〕

容量滴定法はカールフィッシャー試薬中のヨウ素が、次式のように水と定量的、且つ、選択的に反応することを利用した容量分析法です。



化学量論的には、ヨウ素1モル（254g）が水1モル（18g）と反応することが、定量の根拠になっています。実際には、カールフィッシャー試薬の濃度は水当量（力価）で表します。通常の容量分析法のようにヨウ素の濃度では表示しません。例えば、弊社のカールフィッシャー試薬SS-ZやSSは、その1mlが水約3mgと反応するように調製されていますから、ヨウ素を約42mg含む溶液となりますが、“力価3mg”と呼称しています。従ってカールフィッシャー試薬の水当量がわかれば、その消費量（滴定量）から水の含有を求めることができます。

一口メモ【力価】

“滴定量”から所要物質の量に換算するため用いる数値で、単位体積当たりの水の当量をいい、通常mg/mlで表しています。

〔手順〕

- ①容量法式自動水分滴定装置（図1）に付属している滴定フラスコに、試料に適した脱水溶剤を入れます。
- ②カールフィッシャー試薬で滴定し（このときの滴定量は読む必要はありません）、滴定フラスコ内を無水状態にします。そしてカールフィッシャー試薬の力価を水などで求めます。
- ③試料を加えます。
- ④力価（mg/ml）を標定したカールフィッシャー試薬で終点まで滴定を行います。終点の検出は滴定装置に組み込まれている検出回路より電気的に行います。

- ⑤水分はその滴定量から次のように算出します。

$$\text{水分(\%)} = \frac{\text{滴定量(ml)} \times \text{力価(mg/ml)}}{\text{試料量(g)} \times 1000} \times 100$$

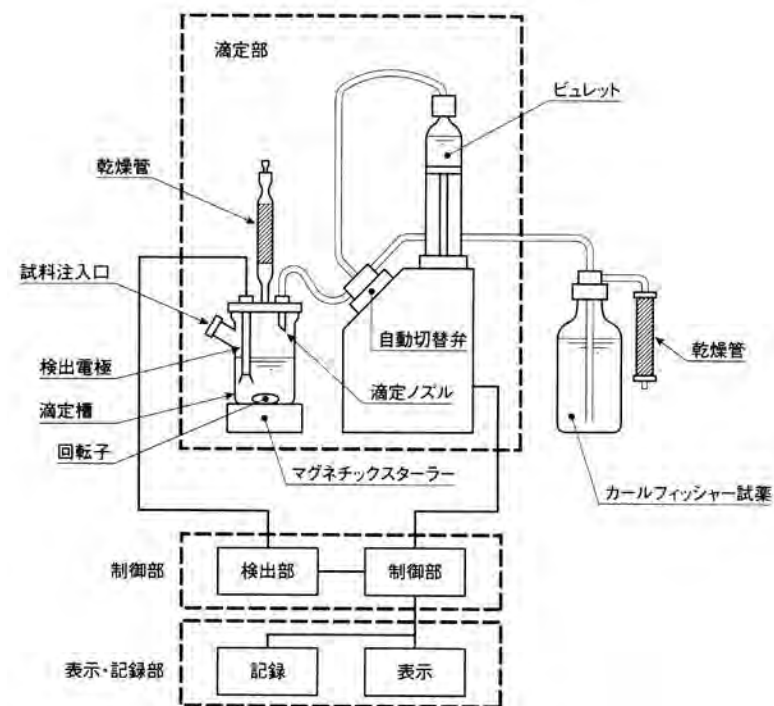
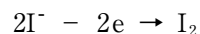


図1: 容量法式自動水分滴定装置

Q4 | 電量滴定法について概要を知りたいので、簡単に原理と手順を説明して下さい。

〔原理〕

容量滴定法で滴定剤として使用しているカールフィッシャー試薬中のヨウ素の代わりに、ヨウ化物イオンとした溶液（電解液といいます）に試料を加えて電解酸化します。その時、陽極側で電解酸化により次式のようにヨウ素が発生し、直ちに電解液はカールフィッシャー試薬として働き試料中の水と反応します。終点は過剰になったヨウ素を電気的に検出して決めます。



ヨウ素はファラデーの法則に基づき電気量に比例して生成しますから、電解に要したクーロン量から直ちに水分量が求められます。即ち、ヨウ素1モルは96485×2クーロン {電流（アンペア）×時間（秒）} の電気量で発生し、同時にヨウ素1モルは水1モルと反応しますので、水1mgと反応するのに必要な電気量は次の通りになります。

$$96485 \times 2 / 18020 = 10.71 \text{クーロン}$$

従って、107mAの電流を1秒間流して電解すると10μgの水が定量されることになります。通常、市販の滴定装置は最大300から400mAで電解が行われますので、約30μg/秒の速度で水の滴定ができるような設計になっています。

ーロメモ【ファラデーの法則】

電解に関する法則

- (1) 電極上で電解された物質の質量は電気量に比例する。
- (2) 電気量が一定の時は質量はその当量に比例する。

ファラデー定数=96485 C/mol

〔手順〕

- ① 電量法式自動水分滴定装置（図2）に付属している電解セル（図3）の陽極室及び陰極室に電解液（アクアミクロンAX及びCXU）を入れます。
- ② 陽極室の陽極液をかき混ぜながら電解電流を流し、終点になるまでヨウ素を発生させ電解セル内を無水状態にします。（この時の滴定量は読む必要はありません。）
- ③ 試料を加えて再び電解を行い終点になるまで電量滴定します。終点の検出は滴定装置に組み込まれている検出回路により電気的に行います。
- ④ 市販の電量法式自動水分滴定装置では電解に要した電気量から自動的に水分値としてμg単位で表示され水分含量が計算されてきます。

$$\text{水分(ppm)} = \frac{\text{測定値}(\mu\text{g})}{\text{試料量}(\text{g})}$$

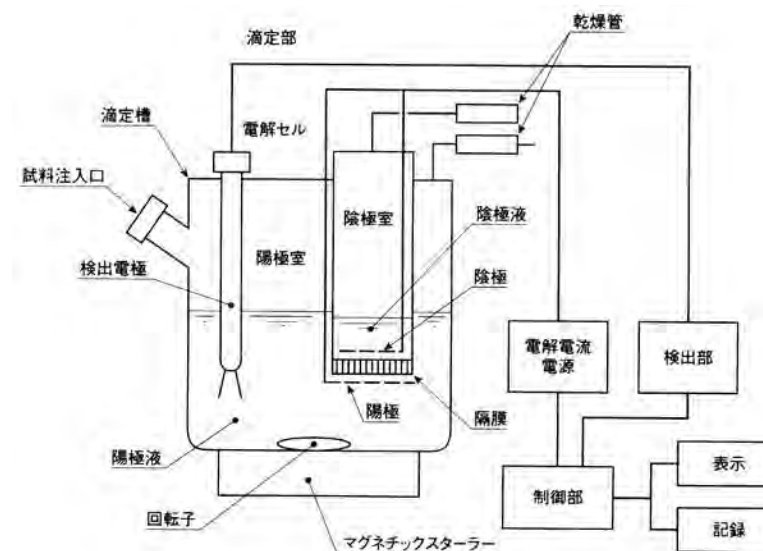


図2: 電量法式自動水分滴定装置

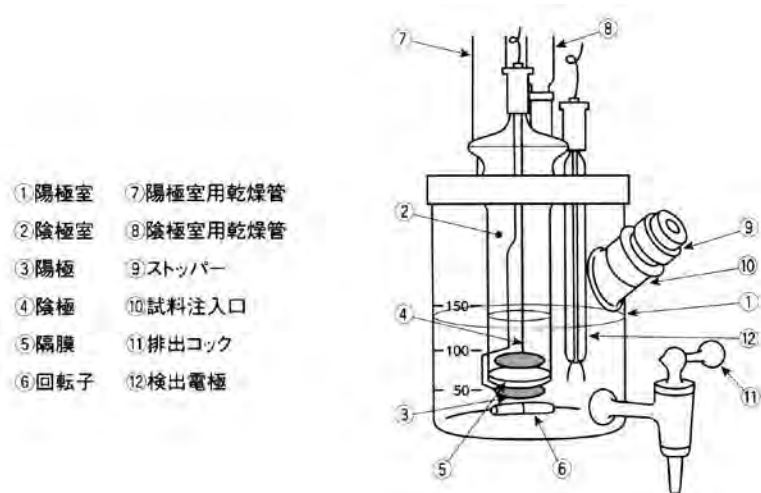


図3: 電解セル

お役に立てば - その2 -

『容量滴定法と電量滴定法のどちらを選ぶかその基準はありますか?』

選択の基準として、次の事項を参考にして判断してください。

(1) 電量滴定法の特徴を活用

カールフィッシャー試薬（滴定剤）の標定をする必要がないため力価の管理の必要がなく、日常分析において手間が省け大変便利です。

(2) 水分量で選定

水分がおおよそ1%以下の場合、電量滴定法を用います。

特に、ppmオーダーの水分量を数ppmの精度で定量する時は電量滴定法が有利です。

水分がおおよそ1%を越える場合、電量滴定法を用いることもできますが、試料量を少なく採取する必要があり、秤量誤差が分析値に影響を与えますので通常は容量滴定法を採用します。

(3) 電極反応の有無

アニリン、ジアミン類、一部のフェノール類など電極反応物質には、電量滴定法は適用しないようにします。適当な脱水溶剤を用い

て容量滴定法で行います。

(4) 電解液に不溶な固体物質

有機溶剤に不溶な固体物質は電極や隔膜を閉塞して、電流効率の低下を招きますので電量滴定法の採用は原則としてやめてください。そのような場合は適当な脱水溶剤を使用して容量滴定法で行うか、水分気化法を用いてください。

Q5 | 水分気化法とはどのような方法ですか。どのような場合に用いるのですか。

〔概要〕

水分気化法は脱水溶剤又は電解液に不溶な固体物質や、妨害物質を含むような試料に対する測定方法です。即ち、乾燥した窒素ガス気流中で試料を加熱して水分を気化させ、脱水溶剤又は電解液に捕集してカールフィッシャー滴定をします。

カールフィッシャー滴定の方法は容量滴定法か電量滴定法のどちらかを選びます。

実施例として鉱石、岩石など天然物、ポリマーやゴムなどの高分子製品にはよく用いられています。その他プリント基板やウエハー等の電子材料、トナーなどの印刷材料など新しい方面にも用いられています。また添加剤の入っている石油製品、例えば潤滑油にもこの方法が有用です。

水分気化装置も目的に応じて便利な市販品が販売されており、容量滴定法式及び電量滴定法式いずれの水分滴定装置にも接続して水分を測定することができます。

〔手順〕

(1) 固体試料の場合

- ① 予め乾燥筒（シリカゲル、五酸化燐など充填）を通して乾燥した窒素ガス（又は空気）を約200ml/minの流速で装置に流しながら、加熱炉を水分気化に適した温度に保ちます。
- ② 試料ポートを加熱管内に入れておき乾燥窒素ガスを流し、加熱系内が無水になっていることを確認します。
- ③ 試料を速やかに試料ポートに入れ所定の温度に保った加熱炉内に挿入します。
- ④ 気化した水分は滴定フラスコ中の脱水溶剤（又は電解セル中の電解液）に吸収されます。
- ⑤ 吸収された水分をカールフィッシャー滴定します。

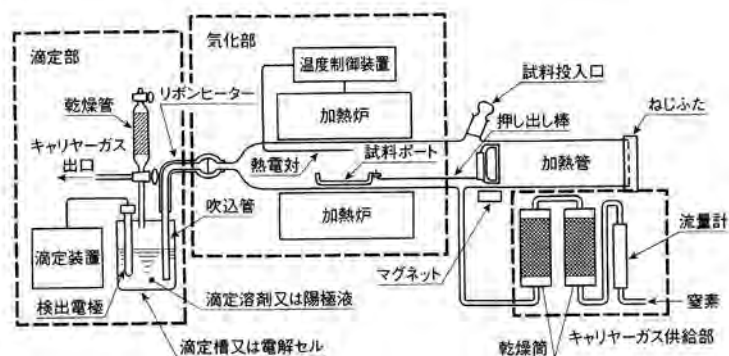


図4: 水分気化装置（固体試料用）の一例

(2) 潤滑油などの液体試料の場合

- ① 水分気化装置の加熱部にベースオイル（鉱油、真空ポンプ油等）約20mlを入れ、100～150℃に加熱します。
- ② 乾燥窒素ガスを約200ml/minの流速で水分気化装置に流してベースオイル中の水分を完全に除きます。
- ③ 無水になったベースオイルに1～10gの試料を加えます。
- ④ 気化した水分を乾燥窒素ガスにより滴定フラスコ中の脱水溶剤（又は

電解セル中の電解液）に吸収させます。

- ⑤ 吸収された水分をカールフィッシャー滴定します。

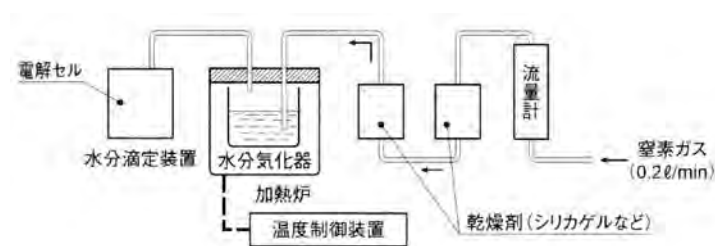


図5: 水分気化装置（潤滑油用）の一例

❗ お役に立てば -その3-

『水分気化装置を組み合わせた場合の正確性を確認するにはどうすればよいのでしょうか?』

水分気化装置を組み合わせた場合の試料中の気化した水分は、乾燥窒素ガスにより加熱配管、吹き込み管を通して脱水溶剤（又は電解セル中の電解液）に吸収されますので、正確に捕集されているかどうか気になるところです。その水の捕集率（回収率）の確認には次の3種類の方法があります。

- ① アクアミクロン固体水標準試料・酒石酸カリウム・1/2水和物（理論水分量3.83%）を使用する方法
加熱温度200℃、キャリアガス流量200ml/min 固体水標準試料70～110mg条件にて測定し、測定値が保証値に対し100±5%以内であることを確認する。
- ② ガラス毛细管ピペットを用いる方法
簡便で、且つ、1000μg前後の確認方法としてガラス毛细管ピペットを用いる方法があります。ガラス毛细管ピペットはバイオ分野では良く用いられており、容積も非常に正確です。毛管現象で容易に水を所定の容積採取することができますのでご利用下さい。
- ③ 水を用いる方法
通常、水を用いるのが最も簡単です。5又は10μl（5又は10mg）をマイクロシリンジ（容積10μl）を用いて試料ポートに直接入れます。

（参考資料：ぶんせき、587頁、1995）

2. カールフィッシャー試薬の製品群について

Q6 容量滴定法試薬には、どのような製品がありますか？ その種類、用途そして使用方法について説明して下さい。

弊社は容量滴定法試薬として各種製品を用意して皆様のご要望にお応えしています。その製品群を大別しますと次の4種類となります。

- ◎「カールフィッシャー試薬」：
滴定剤です。
予想水分量に応じて高力価から低力価のものを使い分けます。
- ◎「脱水溶剤」：
試料を溶解又は分散して、水の抽出に用いると共に、カールフィッシャー反応を行う場となる滴定溶剤の役割をします。
- ◎「標準水・メタノール」：
カールフィッシャー試薬の力価標定のために用います。
逆滴定の場合は、滴定剤として使用します。
- ◎「水標準液」：
カールフィッシャー試薬の力価標定のために用います。

カールフィッシャー試薬と脱水溶剤には、従来からのピリジンを用いたタイプとピリジン臭のないピリジンフリータイプがあります。どちらのタイプも特に性能上の差はなく、使用に当たって区別なく用いることができます。

1. カールフィッシャー試薬SS-Z, SS

カールフィッシャー試薬は当初力価が不安定なため、使用時に二液混合して用いていたので非常に不便でした。そこで弊社は世界に先駆けて一液型（Single Solution=SS）滴定剤としてカールフィッシャー試薬SSを完成させました。それ以来50年以上の実績と技術蓄積を持ち、その優れた品質は高く評価されています。

更にこれに加えてピリジンフリータイプで且つクロロホルムやメチルセロソルブを含まないカールフィッシャー試薬SS-Zを開発し、充実した製品群を完成させました。次の製品の中から選択しご使用ください。

| 商品名 | 使用目的 | 力価 | 用途 | 包装形態 |
|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------|
| SS 10mg | 高水分（40%以上）の試料用 | 8~12 mg / ml | 食品、化粧品 洗剤など | 500ml瓶 |
| SS-Z 5mg | 通常の一般試料用 | 4.5~5.5 mg / ml | 一般試料 有機溶剤 | 500ml瓶 1000ml瓶 |
| SS-Z 3mg | 通常の一般試料用 | 2.5~3.5 mg / ml | 一般試料 有機溶剤 | 500ml瓶 1000ml瓶 |
| SS 3mg | 通常の一般試料用 | 2.5~3.5 mg / ml | 一般試料 有機溶剤 | 500ml瓶 |
| SS-Z 1mg SS 1mg | 低水分（0.1%以下）の試料用 | 0.7~1.2 mg / ml | 有機溶剤 石油製品 ガス製品 | 500ml瓶 |

カールフィッシャー試薬SS-Z： ピリジンフリー、メチルセロソルブフリータイプ

カールフィッシャー試薬SS-Zはピリジンの代わりに固体アミンを用いたピリジン臭のないカールフィッシャー試薬です。カールフィッシャー反応を化学量論的に進めるため、必要な成分をすべて含んでいる一液型です。製品は力価5mg/ml、3mg/mlと1mg/mlの3種類あります。

〔特徴〕

- ①試薬の力価は安定です。
十分に気密性を保って貯蔵しても一般にカールフィッシャー試薬は自己反応により力価低下をきたす性質がありますが、SS-Zは室温での貯蔵で、力価変化率約0.05%/日以下と非常に安定です。
- ②妨害反応を起こすケトン類の水分も滴定できます。
SS-Zは、ケトン類と反応するメタノールを含みませんので、脱水溶剤KTXとの組み合わせで容易にケトン類の水分を測定することができます。
- ③3種類の力価のカールフィッシャー試薬SS-Zがあります。試料の水分に応じて使い分けます。その中でも力価3mg/mlのタイプが一般的で標準となっています。まず、この製品からご使用ください

カールフィッシャー試薬SS：ピリジンタイプ

カールフィッシャー試薬SSはピリジンを用いた従来の試薬です。性能はカールフィッシャー試薬SS-Zと同等です。力価10mg/mlの試薬もありますので高水分の試料には適しています。

念のために

カールフィッシャー試薬は褐色ガラス瓶入りで、パッキン付のキャップで密封されていますので、開封しなければ長期間保存しても吸湿による力価低下は殆どありません。しかし、一旦開封して保存状態が良くなると、吸湿による力価低下を招きますので十分に密栓してください。

❗お役に立てば -その4-

『ピリジンを用いたタイプ（従来品）とピリジンフリータイプはどこが違うのですか？』

カールフィッシャー試薬の一成分である塩基に、ピリジンに代わって別のアミンを用いたものをピリジンフリータイプといいます。ピリジンはその特異臭のために取り扱いに不便がありましたので、これに代わり高沸点液体又は固体のアミンを用いてピリジン臭をなくしたところにピリジンフリータイプの特徴があります。

このピリジンフリータイプは塩基以外の成分は従来品と基本的には殆ど同じですので、安全上の取り扱いは全く同様に行う必要があります。その性能は従来のピリジンタイプと殆ど相違ないことが確認されています。

カールフィッシャー反応速度は滴定液のpH、二酸化硫黄濃度、有機溶剤の種類、更に試料の添加量とマトリックスの変化に応じて変動します。従来品とピリジンフリータイプのどちらが速いか遅いか一義的に断定できません。ケースバイケースと考えるべきでしょう。

2. 脱水溶剤

カールフィッシャー試薬SS-Z又はSSによる水分測定法では、液体、固体、気体いずれの試料も無水にした滴定溶剤に採取して、水分をその溶剤に抽出させて滴定を行います。この滴定溶剤は水分量が低く不純物のないものが望まれますが、使用の度ごとに蒸留精製や乾燥するのは非常に煩わしく時間も浪費します。弊社ではその無駄を省き、いつでも試料に適した溶剤が用いられるようにいくつかの脱水溶剤を取り揃えました。

この脱水溶剤はその役割から試料の溶解用と妨害反応防止用に大別できます。これらを次表に示していますがこの中から試料に適した溶剤をお選びください。

(1) 試料の溶解を目的とした脱水溶剤

滴定溶剤には一般に極性が大きく、水の抽出能力の大きいメタノールが用いられます。しかし、メタノールに難溶な物質には他の溶剤を混合した滴定溶剤が好ましいときがあります。弊社では目的に応じて各種の溶剤を混合した製品を取り揃えています。試料の特性に応じて選択しご使用ください。尚、水分量は一部の製品以外は0.2mg/ml以下に調製されています。

| 溶剤主成分 | 銘柄 | 用途 | 包装形態 |
|--------------------|---------------------------|-------------------|--------|
| メタノール | GEX (ピリジンフリー) MS ML | 一般試料 | 500ml瓶 |
| メタノール クロロホルム | OL II (ピリジンフリー) CM | 石油製品 油脂類 | 500ml瓶 |
| メタノール ホルムアミド | SU (ピリジンフリー) FM | 糖類、タンパク質 食品添加物 | 500ml瓶 |
| メタノール エチレングリコール | ME | ガス用 無機塩類用 | 500ml瓶 |

脱水溶剤GEX及び脱水溶剤MS：

試料中の水分の抽出溶媒として最も一般的に用いられるのがメタノールです。脱水溶剤GEX及び脱水溶剤MSは十分に脱水されたメタノールを主体にした製品ですので、一般の水分測定に直ちに使用でき、更にカールフィッシャー試薬と水との反応が普通のメタノールより速くなるように反応促進剤を加えてあります。そのため滴定終点も明確で短時間に測定できます。

[用途]

有機溶媒 (n-ヘプタン、シクロヘキサン、キシレン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、その他の溶媒)、農薬、医薬、肥料、合成洗剤、冷媒、食品、その他一般。

[特徴]

- ①微量の水分を正確に定量できます。
- ②水とカールフィッシャー試薬との反応が非常に迅速です。
- ③滴定終点が判定し易く短時間に測定できます。
- ④予めサリチル酸を添加しておくことにより、アミン類 (強塩基性) 中の水分を測定することができます。

参考文献 室井要、小野光正：分析化学 20, 975 (1971)

脱水溶剤OL II及び脱水溶剤CM：

脱水溶剤OL II 及び脱水溶剤CMは脱水クロロホルムと脱水メタノールを混合し、反応促進剤を添加した混合溶剤で、石油関係のJIS、ASTMなどに採用されています。即ち、これら脱水溶剤は石油製品類用溶媒として好適です。

また、樹脂類、医薬品、ゴムなども溶かす性質もありますからこれらの滴定溶剤としても使用できる場合があります。

[特徴]

- ①石油製品類、樹脂類、接着剤類をよく溶かします。
- ②水とカールフィッシャー試薬との反応が一般の混合溶媒より迅速です。
- ③滴定終点が判定し易く短時間に測定できます。

[用途]

重油、電気絶縁油、冷凍機油、軽油、ナフサ、ガソリン、樹脂類、接着剤、医薬品 (カフェイン、レシチン、軟膏製剤)、印刷インクなど。

脱水溶剤SU 及び脱水溶剤FM：

従来、糖類及び食品は常圧又は減圧乾燥法で水分が定量されていましたが、これらの方法は測定に長時間を要し、試料が熱分解しやすく測定値は必ずしも真の水分を表さないという欠点があります。

カールフィッシャー法においても適当な抽出溶媒がないため簡便に測定できませんでした。弊社が開発した脱水溶剤SU及びFMは脱水ホルム

アミドと脱水メタノールを混合し、これに反応促進剤を添加した混合溶剤で、主成分であるホルムアミドがカゼイン、グルコース、でんぷん、リグニンなどをよく溶解する性質がありますので、糖類及び食品用水分抽出溶剤として好適です。

〔特徴〕

- ①糖類、タンパク質をよく溶解し、水分の抽出が容易です。
- ②水とカールフィッシャー試薬との反応が迅速です。
- ③滴定終点が判定し易く短時間に測定できます。

〔用途〕

糖類（砂糖、ドロップ、キャラメル、バター飴、黒飴、水飴、糖蜜）、ゼラチン（医薬用カプセルなど）、核酸系食品添加物、医薬品、乾燥野菜、穀類、飼料、羊毛、その他。

参考文献 室井要、堤忠一、小泉英夫：日本食品工業学会誌 16, 39 (1969) .

脱水溶剤ME：

ガス中の水分測定法には水の物理的又は物理化学的な特性を利用して、間接的に水分を測定する方法（Q1参照）と、水と直接反応させるカールフィッシャー法がありますが、カールフィッシャー法は水を直接捕捉するので最も信頼性が高く、標準法として広く用いられJISなどに採用されています。

脱水溶剤MEは弊社がガス中の水分捕集滴定用溶剤として確立した溶剤で、脱水メタノールと脱水エチレングリコールを混合し、これに反応促進剤を添加した混合溶剤です。使用に当たっては脱水溶剤ME約100mlに一定のガスを通し、直ちにカールフィッシャー試薬で滴定することにより、正確且つ簡便に水分を測定できます。

簡便には脱水溶剤GEX又は脱水溶剤MSにプロピレングリコールを3：1（容積比）に混合した混合溶剤でも同様の測定が可能です。

〔特徴〕

- ①ガス中の水分を完全に捕捉し多量のガスを通しても、溶媒の揮発は僅かです。
- ②水とカールフィッシャー試薬の反応が迅速です。
- ③滴定終点が判定し易く短時間に測定できます。

〔用途〕

無機ガス（水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウムなど）、炭化水素（エチレン、アセチレン、プロピレン、プロパン、ブタンなど）。プラスチック、鉱石、グリース、潤滑油などの水分気化法用溶剤。その他、無機塩類をよく溶解する性質がありますので、無機塩類用にも好適です。

参考文献 室井要、小野光正：石油学会誌 11 (No6) , 440 (1968)
室井要：分析化学 11, 351 (1962) .

(2) 妨害反応を抑制するための脱水溶剤

活性カルボニル基を含むケトン、アルデヒド類はメタノールと反応し水を生じる妨害反応を起こします。（Q8参照）。この妨害を抑制し水分だけを正確に測定するためには、ケトン用脱水溶剤をご使用ください。同様に妨害する低級カルボン酸にも使用できます。個々の物質により反応

| 溶剤主成分 | 銘柄 | 用途 | 包装形態 |
|--|---------------|--------------------------|--------|
| プロピレンカーボネート ジエチレングリコールモノ エチルエーテル | KTX (ピリジンフリー) | ケトン類 低級カルボン酸 | 500ml瓶 |
| クロロホルム プロピレンカーボネート | CP | ケトン類 低級カルボン酸 シリコン油 | 500ml瓶 |
| ピリジン エチレングリコール | PE | 特殊用途用 ペイント ワニス | 500ml瓶 |
| ピリジン プロピレングリコール | PP | アルデヒド類 | 500ml瓶 |

脱水溶剤KTX及び脱水溶剤CP：

ケトンやシリコン油のようにアルコールと反応する物質中の水分を測定する場合には、溶剤として比較的活性の低いグリコール類を低温で用いる方法が一般的でした。

脱水溶剤KTXはプロピレンカーボネートとジエチレングリコールモノエチルエーテルを混合したピリジンフリータイプの滴定溶剤です。必ずカールフィッシャー試薬SS-Zと組み合わせて使用してください。活性の弱いアルデヒド類にも適用できます。脱水溶剤CPはクロロホルムとプロピレンカーボネートを主体とする溶剤で、ケトン類、アルデヒド類（アセトアルデヒドは除く）、シリコン油等に含まれる水分を室温で容易に測定することができる混合溶剤です。

〔特徴〕

- ①メタノールとの妨害反応を抑制しケトン類、アルデヒド類（アセトアルデヒドは除く）、カルボン酸など室温で測定できます。
- ②アミノベンゼン類に適用でき、特にアニリンを直接滴定できます。
- ③シリコン油中の微量水分の測定に用いることができます。

〔用途〕

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど。プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒドなど。アニリン、クレシジン、トルイジン、アニシジンなど。シリコン油。

脱水溶剤PE：

脱水溶剤PEは脱水ピリジンと脱水エチレングリコールを混合し、これに反応促進剤を添加した混合溶剤です。使用に当たっては脱水溶剤PE30mlに試料15ml以下に限定してカールフィッシャー試薬SSで直接滴定します。ケトン類の妨害反応を抑えて正確に水分を測定することができます。主剤であるピリジンの溶解性を利用して特殊な用途（塗料など）に用いることもできます。

〔特徴〕

- ①各種ケトン、低級カルボン酸を直接滴定できます。
- ②ペイント、ワニスなどの滴定溶剤として使用できます。
- ③水とカールフィッシャー試薬との反応が迅速です。
- ④滴定終点が判定しやすく短時間に測定できます。

〔用途〕

アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸、ペイント、ワニスなど。

参考文献 室井要、小川邦彦：分析化学 12, 963 (1963)

脱水溶剤PP：

脱水溶剤PPは脱水ピリジンと脱水プロピレングリコールの混合溶剤です。最も水分の測定の難しい活性アルデヒドについて弊社においてその測定法を検討した結果、脱水溶剤PP 25mlに試料量約1ml以下に限定して採取し、カールフィッシャー試薬SSで直接滴定することで、2種類の妨害反応（Q9参照）を抑え正確に水分を測定することができるようになりました。活性の最も強いアセトアルデヒドは脱水溶剤PP 25mlに試薬約5mlを加え、乾燥窒素で試料を追い出しながら（試料中の水分は逃げません）滴定します。

〔特徴〕

活性アルデヒド類の水分を直接滴定できます。

〔用途〕

アセトアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド、その他の高級アルデヒド。

参考文献 室井要：分析機器 3 (No.11), 40 (1965)

(3) 力価評定標準試験

カールフィッシャー試薬SS-ZやSSの力価標定には水、標準水・メタノール、水標準液及び酒石酸ナトリウム・2水和物を用いる4つの方法がありますが、水標準液、標準水・メタノールや水を用いる方法が良く用いられています。また、標準水・メタノールは逆滴定用の滴定剤としても用いられています。標準水・メタノール及び水標準液には、次の2種類の製品があります。

| 製品名 | 用途 | 包装形態 |
|-----------------------|----------------------------------|------------------|
| 標準水・メタノール 2.0mg/ml | 力価3~10mg/mlのカールフィッシャー試薬標定用及び逆滴定用 | 250ml瓶 |
| アクアミクロン水標準液 10mg | 力価1~10mg/mlのカールフィッシャー試薬標定用 | アンプル瓶 10本/ケース |

- ①標準水・メタノールは大気中の水分を吸収しないように保存してください。
 ②一度開封すると外気の湿気により水の含有量が変わるおそれがあります。
 逆滴定用の滴定剤として用いる場合は使用時に標定し直して下さい。

🔍 お役に立てば -その5-

『強塩基アミンの妨害反応を抑制するためにサリチル酸を用いるのはどのような理由ですか?』

強塩基アミン (pKa9以上) はそのまま直接カールフィッシャー滴定すると、終点の安定性が悪く分析値が高めとなるなどの妨害反応が見られます。これを抑制するために酸による中和という前処理を行います。その酸として従来は酢酸が用いられていましたが、エステル化反応を起こし易く、また通常それ自身が水分を多く含むなどの欠点がありました。そのためサリチル酸を用いる方法を検討し、良い結果を得ることができました。その利点として次のようなことが挙げられます。

- ①エステル化反応は通常の滴定操作で認められない。
- ②滴定溶剤にメタノールが使用できるのでカールフィッシャー反応に良い結果をもたらす。
- ③サリチル酸は水分が少ない。

サリチル酸は固体で不便さはありますが、予め滴定フラスコに約10gをはかり込んでおき、そこへ脱水溶剤GEX (又はMS) 50mlを加えてかき混ぜ溶解することにより、容易に準備できます。サリチル酸10gでアミン70mmolまでの測定が可能です。

Q7 | 電量法試薬にはどのような製品がありますか。その種類、用途、使用方法について説明して下さい。

弊社は電量滴定法試薬として充実した製品群を用意して皆様のご要望にお応えしております。その製品群を大別しますと次の4種類があります。

- ◎一般用電解液 :3銘柄
通常の試料に用いる汎用試薬です。
- ◎ケトン用電解液 :1銘柄
ケトン類、低級カルボン酸類などに用います。
- ◎チェック液 :1銘柄
終点調製に用いる試薬です。
- ◎水標準液 :3銘柄
電量滴定法水分計の検定に用いる試薬です。

ご使用にあたって

電解液には電解セルの陽極槽 (室) に入れる陽極液と陰極槽 (室) に入れる陰極液とがあり、両者は一対になっています。

アクアミクロンシリーズの特徴：

アクアミクロンシリーズの電解液は次のような特徴がありますので、よくご理解の上ご活用下さい。

- 極く微量の水分（約10 μ g）まで正確に測定できます。
- 滴定操作が極めて簡単です。
- 短時間（1～10分）に測定できます。
- 試薬の力価標定が不要です。
- 同じ電解液で繰り返し測定ができます。
- 溶剤の組成に工夫をしていますのでいろいろな試料に対してそのまま用いることができ、別に他の溶剤を加えて混合するような面倒な操作をする必要がありません。

1. 一般用電解液

一般用アクアミクロンシリーズはメタノール、プロピレンカーボネート等の溶剤を、カールフィッシャー反応を円滑に進めるために最も好都合に配合されていますので、各種試料に対する溶解性が優れ微量水分を容易に抽出して電量滴定できます。また、微量水分の測定に最も必要な“試薬の安定性”に優れていますので、再現性良く正確に測定できます。

アルコール、エーテル、芳香族などの有機溶剤、石油製品、無機製品や各種ガス製品など広範囲にご活用下さい。

また、水分気化法にも最適な試薬です。他の溶剤を特に添加する必要がなく、そのまま使用することができますので非常に便利です。プラスチックの微量水分の日常管理に、その他固体試料の水分測定用に好評を得ています。

| 製品 | 分類 | 包装形態 |
|---|------------|-------------------------------|
| ビリジンをフリー、クロロホルムフリー アクアミクロンAX アクアミクロンCXU | 陽極液 陰極液 | 500mlガラス瓶入り 5mlアンプル10本/ケース |
| ビリジンをフリー アクアミクロンAS アクアミクロンCXU | 陽極液 陰極液 | 500mlガラス瓶入り 5mlアンプル10本/ケース |

2. ケトン用電解液

工業的に溶剤などとして多方面に使用されているケトン類は、一般用アクアミクロンではメタノールと妨害反応を起こしますので、メタノールを含まないケトン用アクアミクロンを使用して下さい。その他、メタノールとエステル化反応を起こしやすい低級カルボン酸にも好適です。

ケトン用アクアミクロンはアルコールなどの一般試料にも用いることはできますが、誘電率の低い非極性の炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類には使用しないで下さい。

| 製品 | 分類 | 包装形態 |
|--|------------|-------------------------------|
| ビリジンをフリー、クロロホルムフリー アクアミクロンAKX アクアミクロンCXU | 陽極液 陰極液 | 500mlガラス瓶入り 5mlアンプル10本/ケース |

〔用途〕

アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シリコーン油、酢酸、ジクロロ酢酸など。

参考文献 室井要、藤野博子：石油学会誌 26, 97 (1983)

3. チェック液P

チェック液Pは有機溶剤に微量の水分（約4mg/ml）を含有させた溶液です。これは電量滴定法の終点調整（電解液が遊離ヨウ素を発生したときに水過剰にするため）に用います。また、電量法水分滴定装置の日常点検用としても使用できます。有機溶剤にはメタノールを使用していませんので一般用、ケトン用いずれのアクアミクロンにも用いることができます。

| 含水量 | 包装形態 |
|--------------|-----------------------|
| 3.8～4.2mg/ml | 100mlセプタムキャップ付きガラス瓶入り |

〔使用方法〕

陽極液が赤褐色味を帯びている場合は遊離ヨウ素が存在しているので、通常は水分計はスタートできません。そのためこの陽極液にチェック液Pを適量加えて（赤褐色味をなくする）水分過剰にし、全てヨウ化物イオンにします。陽極液の終点の微調整をするには100 μ lづつのチェック液Pを陽極液に添加していき、赤褐色味を消してから滴定をスタートさせます。

また、予めチェック液Pの水分含有量を正確に測定しておくことにより日常の水分計の検定を行うこともできます。

4. 水標準液

アクアミクロン水標準液は一定の水分を含有させた水標準液です。電量滴定法水分計の検定や、容量滴定法水分計においてKF試薬の力価を求めるために使用します。以下の製品があります。

| 製品 | 分類 | 包装形態 |
|------------------|-----------------|----------------|
| アクアミクロン水標準液0.1mg | 電量滴定法水分計検定用 | 5mlアンプル10本/ケース |
| アクアミクロン水標準液0.2mg | 電量滴定法水分計検定用 | 5mlアンプル10本/ケース |
| アクアミクロン水標準液1mg | 電量滴定法水分計検定用 | 5mlアンプル10本/ケース |
| アクアミクロン水標準液10mg | 容量滴定法KF試薬の力価検定用 | 8mlアンプル10本/ケース |

3. カールフィッシャー滴定法の適用範囲について

Q8 カールフィッシャー滴定法が適用できる物質にはどのようなものがありますか。

カールフィッシャー滴定法は極めて適用範囲が広いという優れた特徴があります。

- ◎有機化合物：ごく一部の化合物を除いて殆どのものに適用できます。
- ◎無機化合物：一般に有機溶剤に溶けにくいことと有機化合物よりはカールフィッシャー試薬と反応するものが多いことなどから、適用範囲に制限があります。従って、無機化合物の水分測定は乾燥法やその他の方法が用いられる場合が多くなりますが、揮発成分を含む場合や、熱分解しやすいような化合物にはカールフィッシャー滴定法を用いる方が有利です。

次に直接測定できる代表的な物質を示します。

1. 有機化合物

- (1) 炭化水素類
飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素。
- (2) アルコール類
1価アルコール、多価アルコール、フェノール類。
- (3) エーテル類
- (4) 酸類
一塩基酸、多塩基酸、スルホン酸、ヒドロキシ酸、アミノ酸。
- (5) エステル類
有機酸エステル、無機酸エステル、カルバミン酸エステル。
- (6) アルデヒド類（安定なもの）
ホルムアルデヒド、クロラール。
- (7) ケトン類（安定なもの）
通常のケトン類、ジイソプロピルケトン、ベンゾフェノン、ベンゾイン、アリザリン、キナリザリン、ジベンザルアセトン、樟脳など。
- (8) アセタール類 $RCH(OR)_2$
- (9) 酸無水物 $(RC=O)_2O$
- (10) 過酸化物
ジアルキル過酸化物。
- (11) 窒素化合物
アミン(pKa9以下)
アミノアルコール
アミド $RCONH_2$
ニトリル RCN
アゾ化合物 $RN=NR'$
イミン $RCH=NR'$
シアンヒドリン $RCH(OH)CN$
オキシム $R_2C=NOH$

ラクタム $\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}$

イソシアン酸化物 RNCO

ニトロソ化合物 $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}$ 、ニトロ化合物 RNO_2

シアン酸誘導体 $\text{HOC}=\text{N}$

ヒドロキサム酸 $\text{R}-\text{C}-\text{NH}$
 $\begin{array}{c} \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$

アニリド $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOR}$

プリン、タンパク質

(12) ハロゲン化炭化水素

(13) ハロゲン化アシル

(14) 硫黄化合物

チオエーテル RSR 、二硫化物 RSSR 、チオシアン酸化物

RSCN 、イソチオシアン酸化物 RNCS 、チオエステル RCOSR 。

2. 無機化合物

(1) 有機酸塩とその水和物

酢酸ナトリウム、蓚酸カリウム、酒石酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、酢酸バリウム、酢酸亜鉛、蓚酸アンモニウムなど。

(2) 無機酸塩とその水和物

強酸のアルカリ塩、硫酸塩、酸性硫酸塩、ピロ硫酸塩、ジチオン酸塩、第一燐酸塩、第二燐酸塩。

(3) 酸

二酸化硫黄、ヨウ化水素酸、塩酸、フッ酸、硝酸、硫酸 (92%以下)、燐酸。

(4) キレート化合物

コバルト錯体。

(5) ポリタンゲステン酸塩

Q9 | カールフィッシャー滴定法における妨害とはどういうことですか。その妨害反応について説明して下さい。

カールフィッシャー試薬は水と選択的に反応する試薬ですが、その構成成分は水以外の物質とも反応する場合があります。その場合は滴定の終点に到達しなかったり、カールフィッシャー試薬の消費量に異常を生じて分析値に正負の誤差を与えたりします。このような現象を妨害反応といい、カールフィッシャー滴定法を用いるときは注意すべきことです。

この妨害反応は次の2種類に大別することができます。

- ①ヨウ素（又はヨウ化物イオン）と反応するもの
- ②その他のカールフィッシャー試薬成分と反応するもの
（主としてメタノール、二酸化硫黄）

このような妨害を生ずる物質の例とその反応について次に述べます。

1. ヨウ素（又はヨウ化物イオン）と反応するもの

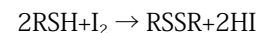
カールフィッシャー滴定は一種の非水酸化還元滴定です。カールフィッシャー試薬と水との反応は一種のヨードメトリーであるため、ヨウ素-ヨウ化物イオン系と酸化還元反応を生ずる物質は妨害します。即ち、ヨウ素と反応する物質を含む試料は測定値にプラスの誤差を与え、一方反応生成物であるヨウ化水素酸を酸化してヨウ素を生成する物質を含む試料の場合はマイナスの誤差を与えます。

(1) ヨウ素を消費し（還元反応）プラスの誤差を与える物質

カールフィッシャー試薬中の遊離ヨウ素と直接反応しヨウ素を消費するので水と同様な挙動をします。そのため常に分析値は高めを示します。

(1.1) 有機化合物

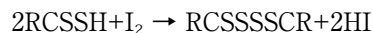
(a) メルカプタン、チオウレア及びその窒素置換体



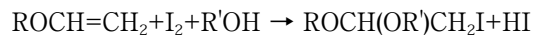
(b) ヒドラジン塩酸塩

塩酸塩はヨウ素と反応します。

(c) チオ酸



(d) ビニールエーテル及び2,3-ジヒドロフラン、ジヒドロピラン



(e) アスコルビン酸 (ビタミンC)

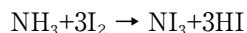
(f) アミン及びアミノアルコール (pKa9以上)

ヨウ素を徐々に消費します。

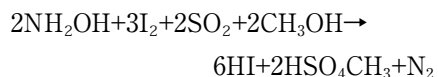
(1.2) 無機化合物

(a) アンモニア

ヨウ素と反応してヨウ化窒素を生成します。

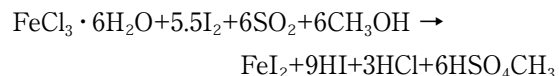


(b) ヒドロキシルアミン



(c) 塩化第二鉄

鉄(III)塩は次のように反応して5.5分子の水しか滴定されません。

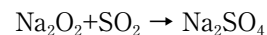
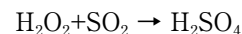


(d) 金属酸化物

二酸化マンガン、酸化第二鉄、二酸化鉛、鉛丹はカールフィッシャー試薬と反応します。ただ試薬に溶けにくいため反応が定量的ではありません。

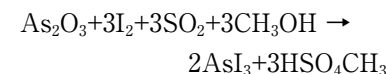
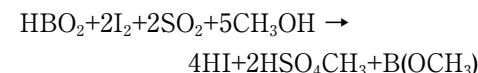
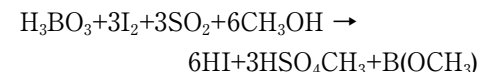


但し、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムは、二酸化硫黄と選択的に反応するため妨害しません。



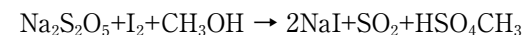
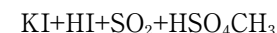
(e) 弱酸及び酸化物

硼酸、メタ硼酸、酸化硼素、三酸化砒素はカールフィッシャー試薬と反応します。



(f) 塩類

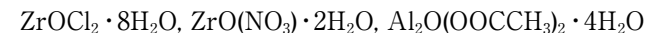
一般にアルカリ金属の弱酸塩類は酸化物と同様にカールフィッシャー試薬と反応します。炭酸塩、重炭酸塩、亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩はほぼ定量的に反応します。



テトラ硼酸钠 (Na₂B₄O₇)、メタ亜硫酸ナトリウム

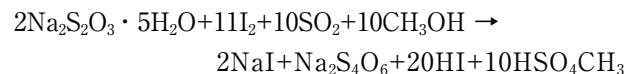
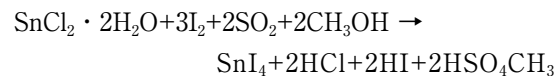
(NaAsO₂) は前項 (d) と同様にほぼ定量的に反応します。

その他カールフィッシャー試薬との反応が定量的でない塩類、反応機構のはっきりしない塩類の例は次の通りです。

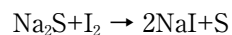


(g) 還元剤

強還元剤を測定すると水分含量が高くでます。塩化第一すず、チオ硫酸ナトリウムはカールフィッシャー試薬とほぼ定量的に反応します。



硫化ナトリウムもヨウ素と反応します。



(2) ヨウ素を生成し（酸化反応）マイナスの誤差を与える物質

(2.1) 有機化合物

(a) ジクロロイソシアヌール酸

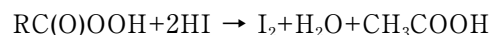
ヨウ化水素酸を酸化してヨウ素を遊離します。

(b) キノン

ヨウ化水素酸を酸化してヨウ素を遊離します。

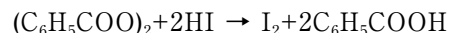
(c) 過酸

ヨウ化水素酸を酸化してヨウ素を遊離します。



(d) 過酸化物（ジアシル）

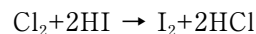
ヨウ化水素酸を酸化してヨウ素を遊離します。



(2.2) 無機化合物

(a) 塩素

ヨウ化水素酸を酸化してヨウ素を遊離します。



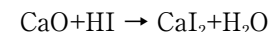
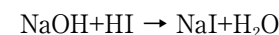
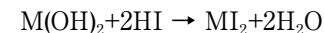
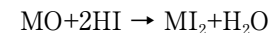
(b) 酸化剤

強酸化剤を測定すると水分含量が低くでます。

(3) ヨウ化水素酸と反応して水を生成する物質

金属酸化物及び水酸化物

アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物はカールフィッシャー試薬中のヨウ化水素酸とほぼ定量的に反応します。



例：MgO, ZnO, Ag₂O, HgO, Cu₂O, LiOH, KOH,

Ba(OH)₂, など。

但し、弱塩基性の酸化物はあまり反応しません。

Al₂O₃, CuO, NiO, PbOなどは全く反応しません。

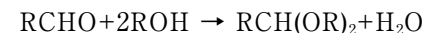
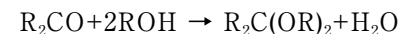
定量的に反応する酸化物などは滴定の終点でカールフィッシャー試薬に完全に溶解しますが、Ni, Alの酸化物は溶解しません。

2. その他のカールフィッシャー試薬成分と反応するもの

カールフィッシャー試薬や滴定溶剤の溶剤としてメタノールが用いられていると、次のように妨害反応が生じます。またアルデヒド類の場合は二酸化硫黄と水の両者と反応して妨害します。

(1) カルボニル化合物

アルコールと次式のように反応して水を生成する妨害を起こし高めの分析値を示すか、往々にして終点に到達しないという現象があります。

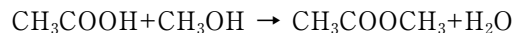


アルデヒド類はこの反応の他、カールフィッシャー試薬成分と次式のように水を奪うという妨害反応を起こし、低めの分析値を与える傾向があります。



(2) 低級脂肪酸とその誘導体

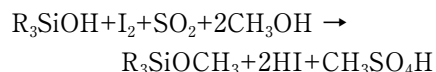
ギ酸、酢酸、モノクロロ酢酸及びジクロロ酢酸は室温（20℃）以上ではメタノールとエステル化反応して徐々に水を生成するという妨害を起こします。



特にギ酸はカールフィッシャー滴定できません。

(3) シラノールとその誘導体

シリコン油などに含まれているシラノールはカールフィッシャー滴定時にメタノールが存在すると次のような妨害反応を起こします。



Q10 妨害を抑制しカールフィッシャー滴定をする方法がありますか。あればその概要を示して下さい。

カールフィッシャー滴定の妨害を抑制するにはその妨害反応に応じた対策を行います。

- ◎酸化還元反応をするものは基本的にカールフィッシャー滴定法を適用することが不可能ですので、特別な前処理により他の物質へ変換してから滴定する方法が行われます。
- ◎メタノールと反応する物質の場合はメタノールを使用しない条件下でカールフィッシャー滴定を行います。カールフィッシャー試薬SS-ZやSSは溶剤にメタノールを使用していないのでケトン用脱水溶剤との組み合わせにより容易にカルボニル化合物などの水分が測定できますから、適用範囲が広く利用価値の高い試薬です。
- ◎妨害物質が加熱により変化しない場合には水分気化装置を応用することにより、カールフィッシャー滴定ができます。
- ◎強塩基性物質（アミンなど）の場合は酸を予め添加しておき、中和してからカールフィッシャー滴定をします。

以上の具体例につき下表にまとめましたのでご参照下さい。最適化はこれを基本に各自ご検討下さい。

1. 特別な処理を行う例

| 化合物 | 処理方法 |
|------------|------------------------------------|
| アンモニア | 酢酸を加える。 |
| 第二鉄塩 | 8-オキシキノリンを加える。 |
| ヒドラジン誘導体 | 酢酸を加える。 |
| ヒドロキシルアミン塩 | 二酸化硫黄：ピリジン（1：1）溶液を加える。 |
| メルカプタン | オクテンなどのオレフィンを付加して妨害を除く。 |
| メチラート | 酢酸を加える。 |
| 硫酸 | 純度92%以上の硫酸は大過剰のピリジンを加え、その塩にして滴定する。 |
| チオ酸 | オクテンなどのオレフィンを付加して妨害を除く。 |
| チオ尿素 | オクテンなどのオレフィンを付加して妨害を除く。 |

2. 妨害物質に対するカールフィッシャー試薬の使い方

ケトン類、アルデヒド類、低級カルボン酸及び強塩基性アミン類は、下表に示すような試薬の組み合わせによりカールフィッシャー滴定を行います。

| 対象物質 | 適用する試薬 | | |
|-------------------|---|---|--|
| | 容量滴定法 | | 電量滴定法 |
| ケトン類 | カールフィッシャー試薬SS-Z カールフィッシャー試薬SS | 脱水溶剤KTX 脱水溶剤CP | アクアミクロンAKX アクアミクロンCXU |
| アルデヒド類 | カールフィッシャー試薬SS-Z カールフィッシャー試薬SS カールフィッシャー試薬SS | 脱水溶剤KTX 脱水溶剤CP 脱水溶剤PP | アクアミクロンAKX アクアミクロンCXU (一部の芳香族アルデヒドしか測定できません) |
| 低級脂肪酸 | カールフィッシャー試薬SS-Z カールフィッシャー試薬SS | 脱水溶剤KTX 脱水溶剤CP | アクアミクロンAKX アクアミクロンCXU |
| 強塩基性アミン pKa9以上 | カールフィッシャー試薬SS-Z カールフィッシャー試薬SS | 脱水溶剤GEX + サリチル酸 脱水溶剤MS + サリチル酸 | アクアミクロンAX + サリチル酸 アクアミクロンCXU |

〔注意〕 カールフィッシャー試薬SSと脱水溶剤KTXとの組み合わせは使用しないで下さい。

〔強塩基性アミン類の水分測定法〕

滴定フラスコ（電解セル）にサリチル酸10gを入れます。これに脱水溶剤GEX又はMSを50ml（アクアミクロンAXは100ml）を加えてかき混ぜ溶解します。カールフィッシャー試薬で無水化してから試料であるアミンを加えてカールフィッシャー滴定します。アミンの種類により試料測定可能量が異なります。

4. カールフィッシャー滴定法の操作方法について

Q11 | 容量滴定法により水分の測定を実際に行いたいのですが、その準備や操作について説明して下さい。

容量滴定法により水分測定を行うには次のものをまず準備して下さい。

- ◎ 滴定剤：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
（使用する前に力価標定をしておく必要があります。）
- ◎ 滴定溶剤：試料に応じて選択した脱水溶剤
- ◎ カールフィッシャー容量法水分滴定装置：
（弊社のカールフィッシャー試薬はいずれの市販装置でも適用可能です。）

続いて予想水分量に応じて試料採取量を決めます。

滴定は一般に次の3種類の方法が用いられていますのでそれらの操作につき説明します。

- (1) 直接滴定法
- (2) 逆滴定法
- (3) 水分気化法

1. 試料採取量

水分量に応じて試料量を決めることが大切です。水分が多すぎてカールフィッシャー試薬を無駄に消費したり、逆に水分が少なすぎて滴定誤差の影響が大きくなり正確さを欠いたりします。予想水分量に対応して採取する試料量の目安を下表に示しましたので参考にして下さい。尚、これはカールフィッシャー試薬の力価3mg/mlのものについて示しましたので、力価が異なる場合はその力価に応じて変更して下さい。

| 予想水分 (%) | 試料量 (g) |
|----------|---------|
| 0.1 以下 | 10~20 |
| 0.1~0.5 | 5 |
| 0.5~1 | 2 |
| 1~5 | 0.5 |
| 5~10 | 0.3 |
| 10~50 | 0.1 |
| 50 以上 | 0.03 |

2. 直接滴定法（標準操作法）

容量滴定法の場合の標準的な方法で最もよく用いられています。試料を脱水溶剤に溶解しカールフィッシャー試薬で滴定します。滴定はその系を密閉し大気と遮断した状態で行います。

〔操作〕

- ①よく乾燥した滴定フラスコに脱水溶剤25～50mlを入れます。
- ②カールフィッシャー試薬SS-Zを終点まで滴下し無水状態にします。
(この操作は前滴定ともいい、このときの滴定量は読む必要はありません。)
- ③予め予想される水分量に応じて試料をはかりとり (Ag)、素早く滴定フラスコに入れます。
- ④かき混ぜながら力価 (Fmg/ml) のわかっているカールフィッシャー試薬SS-Zを用いて、終点まで滴定 (Bml) します。
- ⑤次式により水分(W%) を計算します。

$$W = \frac{B \times F}{A \times 1000} \times 100$$

3. 逆滴定法

脱水溶剤に溶けにくい固体試料は一定時間かき混ぜて水分を抽出し、過剰のカールフィッシャー試薬を加え一定時間をかけて確実に水分をカールフィッシャー反応させ、標準水・メタノールで過剰のカールフィッシャー試薬を逆滴定します。

〔操作〕

- ①前項と同様な操作で脱水溶剤を無水状態にします。
- ②試料 (A'g) を速やかに滴定フラスコに入れます。
- ③過剰カールフィッシャー試薬SS-Z (力価F' mg/ml) の一定量 (Cml) を加え、規定の時間かき混ぜます。
- ④標準水・メタノール溶液 (力価f mg/ml) を用いて終点まで滴定 (Dml) します。
- ⑤次式により水分 (W%) を計算します。

$$W' = \frac{(C \times F') - (D \times f)}{A' \times 1000} \times 100$$

4. 水分気化法

脱水溶剤に不溶か溶けにくい固体試料、又は妨害反応を起こす試料などに用いる方法です。この方法は市販の水分気化装置と容量法水分滴定装置とを組み合わせで行います。

〔操作〕

- ①予め乾燥筒を通した窒素ガスを約200ml/minの流量で水分気化装置に流しながら、加熱炉を試料の水分気化に適した温度に保ちます。
- ②窒素ガスを流しながら滴定系内を前滴定で無水にします。
- ③試料を速やかに試料ポートに入れて所定温度に保った加熱炉内に挿入します。
- ④気化した水分を脱水溶剤 (GEX、MS又はME) に吸収させます。
- ⑤直接滴定法に準じてカールフィッシャー滴定します。

注：脱水溶剤GEX又はMSを使用するときは、脱水溶剤3容に対しプロピレングリコール1容を混合して下さい。

5. 力価標定方法

滴定装置にセットしたカールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) は使用前に必ずその力価を標定します。カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) は良い貯蔵安定性を持っていますので試薬瓶の気密が保たれていれば、週1回の検定で十分です。特に高い正確性を要求されるときには毎日標定する必要があります。標定方法には次の4つの方法があります。

- ◎純水を用いる方法
- ◎水標準液を用いる方法
- ◎標準水メタノールを用いる方法
- ◎酒石酸ナトリウム・2水和物を用いる方法

次にこれらの方法の特徴と操作方法を述べます。

(1) 純水を用いる方法

水そのものを標準として力価を標定しますから一番正しいわけですが、少量の水を正確にはかりとるところに難点があります。水の採取器具としてマイクロシリンジも用いられていますが、市販の小型スポイト付き滴瓶の使用が便利です。スポイトからの1滴が水20~30mgになっています。

〔操作〕

水の採取料は10~30mgとします。操作は直接滴定法と同様です。次式により計算します。

$$F = S / T$$

ここに、F：力価 (mg/ml)

S：水の採取量 (mg)

T：滴定に要したカールフィッシャー試薬の滴定量 (ml)

(2) 水標準液を用いる方法

保証値がついた水標準液を水の代わりに用います。約10mg/gの水標準液の場合は約1g採取します。次式により計算します。

$$F = S \times K / T$$

ここに、F：力価 (mg/ml)

S：水標準液の採取量 (g)

K：水標準液の保証値 (mgH₂O/g)

T：滴定に要したカールフィッシャー試薬の滴定量 (ml)

(3) 標準水・メタノール溶液を用いる方法

標準水・メタノールは特にカールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) の力価標定用として、水分含量が正確に検定されている標準溶液です。水分含量がラベルに表示 (例えば、2.02 mg/ml) されています。

〔操作〕

- ① 予め脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50mlを滴定フラスコに入れます。
- ② カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) を終点まで滴下して無水状態にします。(このときの滴定値は読む必要はありません。)
- ③ 標準水・メタノールを5~10mlとり、滴定フラスコ内の脱水溶剤に加えます。
- ④ 標定しようとするカールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) で滴定します。
- ⑤ その滴定量から次式により計算します。

$$F = A \times f / B$$

ここに、F：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) の力価 (mg/ml)

A：標準水・メタノールの採取量 (ml)

f：標準水・メタノールの力価 (mg/ml)

B：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) の滴定量 (ml)

注：標準水・メタノールは純粋なメタノールと同じ膨張係数を持つのでラベルに表示してある検定温度 (20℃) と著しく離れた温度で用いる場合は、用いた標準水・メタノールの容積 (ml) を補正して下さい。

(4) 酒石酸ナトリウム・2水和物を用いる方法

酒石酸ナトリウム・2水和物は大気中の湿度の変化に対して、水和物の中では安定な最も適した標準物質です。その水分含量は理論量15.66%です。市販の酒石酸ナトリウム・2水和物は溶解度が小さく多量には採取できません。メタノール50mlに約200mg以下とします。また、市販品は結晶の大きさに相違がありますので注意して下さい。結晶が小さすぎると投入時に飛散して誤差を招くおそれがあります。

〔操作〕

酒石酸ナトリウム・2水和物の採取量を約150mgとします。操作は直接滴定法と同様です。次式により計算します。

$$F = m \times 0.1566 / V$$

ここに、F：力価 (mg/ml)

m：採取した酒石酸ナトリウム・2水和物の量 (mg)

V：滴定に要したカールフィッシャー試薬の滴定量 (ml)

🔍 お役に立てば -その6-

『滴定終点になった溶液を放置しておくとも色が変化するのはなぜですか?』

滴定終点になった溶液をしばらくの間、そのままに放置しておくとも黄色となり再びカールフィッシャー試薬を消費するようになったり、逆に滴定過剰のような赤褐色になったりする場合があります。これは外部から湿分が混入したり、溶液中に含まれるヨウ化物イオンが紫外線や酸素によって遊離ヨウ素となるためです。

Q12 | 電量滴定法により水分の測定を実際に行いたいのですが、その準備や操作について説明して下さい。

電量滴定法により水分測定を行うには、次のものを準備して下さい。

◎電解液：アクアミクロンシリーズ

性能を十分に発揮させるためには定められた陽極液と陰極液の組み合わせを用いて下さい。

◎カールフィッシャー電量法式水分滴定装置：

(弊社のアクアミクロンシリーズは大抵の市販装置に適用可能です。)

次に、予想水分量に応じて試料採取量を決めます。

電量滴定法の実際の操作は次の2種類の方法が用いられています。

(1) 直接滴定法 (2) 水分気化法

1. 試料採取量

電量滴定法は微量水分に適した方法であり試料量を多く取りすぎると分析時間も長くなりますので、試料量には配慮することが大切です。

通常、0.1～5mgの水を含むように試料を採取します。下表には適用範囲を水分1%以下として試料量の目安を示しましたので参考にして下さい。

水分1%以上の試料にも適用できないことはありませんが、試料量を極く少量採取しなければならないので秤量誤差が大きくなり正確性に問題を生じます。その場合はできれば容量滴定法を採用して下さい。

| 予想水分 (%) | 試料量 (g) |
|----------|---------|
| 0～0.05 | 5～10 |
| 0.05～0.1 | 2 |
| 0.1～0.2 | 1 |
| 0.2～0.5 | 0.5 |
| 0.5～2.0 | 0.1 |

2. 試料採取方法

よく乾燥した注射器 (1～10ml) を用い、2～3回少量の試料で共洗いしてから所定量の試料を取り、針先にシリコンゴム片をつけて正確に重量を量ります。シリコンゴム片を取って試料を注入後、再びシリコンゴム片をつけて重量を量りその重量差を試料採取量とします。

3. アクアミクロンの組み合わせ

| | 一般用 | ケトン用 |
|-----|---------------------------|------------|
| 陽極液 | アクアミクロンAX 又は、アクアミクロンAS | アクアミクロンAKX |
| 陰極液 | アクアミクロンCXU | アクアミクロンCXU |

4. 直接滴定法

アクアミクロンに溶ける液体、固体試料及び気体試料に適用します。不溶な固体試料の場合は試料によっては隔膜を閉塞したり、電流効率に影響を与えたりするので適用しないで下さい。

〔操作〕

- ① 予めよく乾燥した、図3の電解セルの陽極室に陽極液（アクアミクロンAX、ASまたAKX）を約100ml入れます。
- ② 陰極室にはアンプル入りの陰極液（アクアミクロンCXU）を1本全部（5ml）入れます。
- ③ 陽極液をかき混ぜながら電解電流を流しヨウ素を発生させてカールフィッシャー反応により電解セル内を無水状態にします。（このときの水分量は読む必要はありません。）
- ④ 採取した試料を電解セルに入れて終点まで電量滴定します。
- ⑤ 次式により水分を算出します。

$$W1 = M / S$$

$$\text{又は、} W2 = M \times 100 / (S \times 10^6)$$

ここに、W1：水分（ppm）

W2：水分（%）

M：測定値（ $\mu\text{gH}_2\text{O}$ ）

S：試料採取量（g）

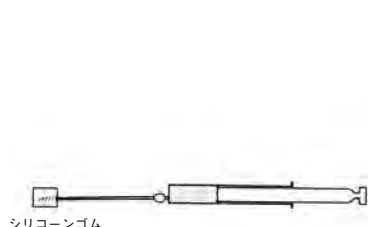


図6 試料採取用注射器

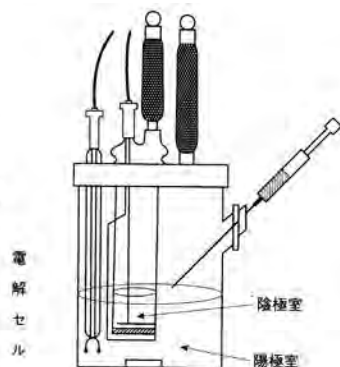


図7 試料注入操作

5. 水分気化法

電量法水分滴定装置と水分気化装置を組み合わせて行います。電解セルには陽極液（アクアミクロンAX又はAS）を約150ml、陰極液（アクアミクロンCXU）をアンプル2本（10ml）用います。

水分気化条件は試料毎に検討を行い最適条件を設定して下さい。各試料についての詳細は後述します。

Q13 水分測定では試料の採取操作が重要な一つのポイントになっていますが、その具体的な方法や器具を教えてください。

室温25℃、湿度50%の大気1ml中には0.01mgの水が含まれています。その水分（湿気）は操作により電解セル（又は滴定フラスコ）の中に侵入したり、試料採取器に付着したり、試料に吸着や溶解したりして思わぬ誤差を招くことがありますので注意して下さい。

また、試料の形態が様々であることや、水分に応じて試料量を変える必要もありますので、これらの状況に対応できるように設計された図9～17に示すような市販の試料採取器具を使用すると便利です。次にこれらの器具を用いた操作方法について説明します。

1. 液体試料

液体試料にはマイクロシリンジ、注射器、全量ピペット及び滴瓶などが使用されています。

(1) マイクロシリンジ

マイクロシリンジは水そのもの、水分の多いもの又は電量滴定法用チェック液を一定量採取する場合に使用します。

市販品には容量として10、25、50そして100 μl があります。できる限り針の長いものを選ぶと使用する際に便利ですが、市販品の殆どは50mmです。

使用上の注意は次の通りです。

- 試料の計量はシリンジの全ストロークを使うことはなるべく避けて、2/3以下にすることをオススメします（プランジャー部分が大気の湿気に汚染される可能性があるためです）。
- よく乾燥します。低沸点の有機溶剤（メタノールなど）で洗った後、乾燥窒素などを流し十分に乾燥します。乾燥器には入れないで下さい。
- 試料で2～3回共洗いします。
- 試料を添加するときはプランジャーを素早く押して針先の先端に試料が残らないようにします。

試料は注射器と同様な操作で重量を量るときもありますが、通常は計量した容量と比重（又は密度）から試料の重量を求めます。

(2) 注射器

大部分の液体試料に用いられます。ガラス製が最もよく使用されていますが、プラスチック製のもの（使い捨て）も便利です。市販品のうち、1、2、5及び10mlがよく使用されています。次に一般的な操作を述べます。

- よく乾燥した注射器（図6）を少量の試料で2、3回共洗いした後一定量の試料を取ります。
- 針先にシリコンゴム片をつけて重量を量ります。
- シリコンゴム片を取り外し滴定セルの側栓に取り付けてあるストッパー（図8）に注射針を差し込んで試料を注入します。
- 注射針を抜き取り、再び針先にシリコンゴム片をつけて正確に重量を量ります。
- その前後の重量差を試料量とします。

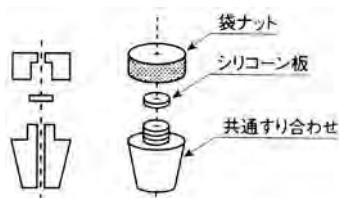


図8 ストッパー

(3) 全量ピペット

全量ピペットによる試料注入はストッパーが使用できませんので、側栓（又は試料投入栓）を外して行う必要があります。そのため開栓した時間だけの空試験を行い、侵入してきた大気中の湿気の補正をする必要があります。従って、微量水分を測定する電量滴定法には不適です。

試料量は別に比重（又は密度）を測定し重量を求めます。できれば注射器の使用をお勧めします。

(4) スポイト付き滴瓶

スポイト付き滴瓶（図9）は水又は水分の多い試料に用います。特にカールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）の水による力価標定するとき、水の秤量に使用すると便利です。市販品はスポイトの1滴が約30mgになっています。

次の通り操作します。

- よく乾燥した滴瓶に試料を入れスポイトを取り付けて試料を吸い込みます。
- 正確に全体の重量を量ります。
- スポイトを滴瓶から抜き取って滴定溶剤に滴下します。
- 再びスポイトを滴瓶に取り付けて正確に重量を量ります。
- その前後の重量差を試料量とします。

(5) 高粘度用スポイト付き滴瓶

これは高粘度用スポイト付き滴瓶（図10）で水飴状の粘性試料に用います。操作は（4）項と同じです。

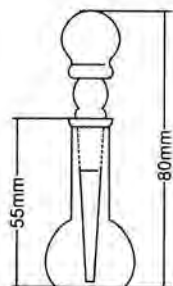


図9 スポイト付き滴瓶



図10 高粘度用スポイト付き滴瓶

2. 固体試料

固体試料は種々の性質、形態をもっていますのでそれぞれに応じて使い分けします。目的に適した市販品がありますので便利に使用できます。

試料の添加は滴定フラスコの試料投入口を開けてから行いますのでその時間だけの空試験をして補正する必要があります。

一般的な操作は次の通りです。

- よく乾燥した試料採取器に一定量の試料を入れます。
- 正確に重量を量ります。
- 滴定フラスコの試料投入口の栓を取り素早く試料を入れます。
- 再び栓をします。栓を開けた時間を測定しておきます。(空試験の時にこの時間だけ開栓しておきます。)
- 試料採取器の重量を量ります。

(1) 直管型固体採取器

直管型固体採取器(図11)は普通の粉状、粒状、塊状の固体試料に用います。使用頻度の高い採取器です。

(2) く字型固体採取器

直管型採取器は若干振動させながら試料を落下させねばならないという欠点があります。これをなくすため半回転することによって試料を落下させることのできるく字型採取器(図12、13)が考案されました。特に球型(図13)はプラスチックのペレットなどに最適です。

(3) 微量採取用固体採取器

微量採取用固体採取器(図14)は水分が多く、極く少量の試料を採取する場合に用います。試料の形態は粉末のものが適しています。

(4) 注射筒型固体採取器

注射筒型固体採取器(図15)は固結性粉末や粘性の固体試料に用います。その使用方法是内筒を引き出し外筒を試料に差し込み、試料を採取してから内筒を押し戻して試料を添加します。

(5) 半固体用固体採取器

半固体用固体採取器(図16)はグリースなどの高粘ちょうな試料に用います。その使用方法是Aの採取用匙に試料を取ってBとともに重量を量り、次に試料を採取用匙と共に滴定フラスコの溶剤に差し込み、しばらくかき混ぜて溶解させます。測定が終わったあと採取用匙を元に戻し、採取器の重量を量り、前後の重量差を試料量とします。

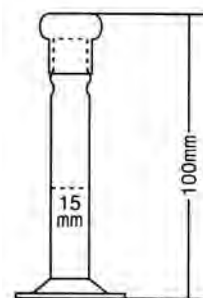


図11 直管型

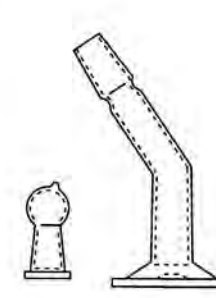


図12 直管型くの子



図13 球型くの子

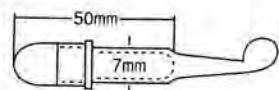


図14 微量採取用

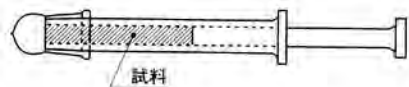


図15 注射筒型

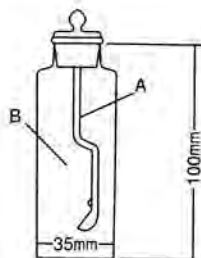


図16 半固体型

3. 液化ガス試料

試料採取には両口式耐圧試料採取器と導管（ステンレス鋼製）を用います。目的に適した市販品がありますので利用して下さい。

試料採取のポイントは液相を脱水溶剤（又は電解液）に導入することにあります。気相のみを導入すると誤差の原因になります。さらに、採取した試料量を全量添加することも必要です。

一般的な操作の概略は次の通りです。

- a) ボンベを倒立又は傾斜させます。
- b) ボンベと試料採取器を導管で接続します。
- c) 液相部分を試料採取器に入れます。
- d) 試料採取量が容器の80%以下になるようにして、重量を量ります。

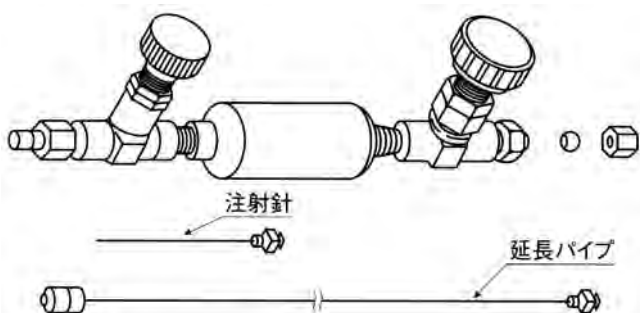
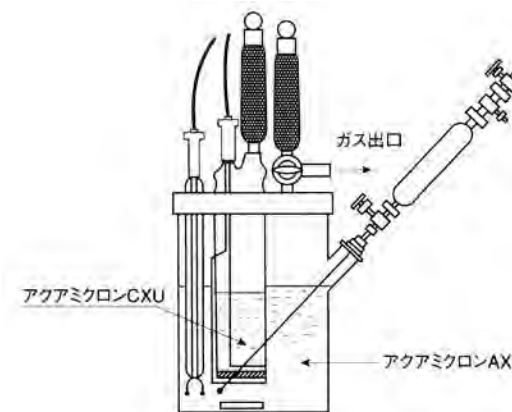


図17 試料採取器の一例



電解セル
図18 試料注入状況の一例

5. 公定試験法や文献について

Q14 | カールフィッシャー滴定法は公定法になっているとのことですが採用している国内の規格について教えてください。

カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）、脱水溶剤及びアクアミクロンシリーズは国内の各種規格に適合していますので安心してご使用いただけます。

1. 日本工業規格（JIS）

| JIS | 規格名称 | 引用規格 |
|-------|-------------------------------|------|
| C2101 | 電気絶縁油 | |
| K0068 | 化学製品の水分測定方法 | |
| K0113 | 電位差・電流・電量・カールフィッシャー 滴定方法通則 | |

| | | | | | |
|---------|--|-------------|-------|-----------------|-------|
| K1422 | 四塩化炭素 | K0068、K0113 | K6724 | 酢酸ビニル | |
| K1424 | 硝酸アンモニウム | K0068 | K6759 | アクリロニトリル試験方法 | |
| K1508 | トリクロロエチレン | K0068、K0113 | K6910 | フェノール樹脂試験方法 | K0113 |
| K1521 | パークロロエチレン | K0068、K0113 | K8001 | 試薬試験方法 | |
| K1522 | イソプロピルアルコール | K4101 | M8211 | 鉄鉱石中の化合水定量方法 | K0113 |
| K1557-2 | プラスチック-ポリウレタン原料 ポリオール試験方法-第2部:水分量の求め方 | K0068 | M8231 | マンガン鉱石中の化合水定量方法 | |
| K2211 | 冷凍機油 | K2275 | | | |
| K2220 | グリース | K2275 | | | |
| K2234 | 不凍液 | K0068 | | | |
| K2242 | 熱処理液 | K3362 | | | |
| K2275 | 原油及び石油製品水分試験方法 | K0113 | | | |
| K2436 | ナフタリン、アントラセン、カルバゾール | K0068、K0113 | | | |
| K2437 | フェノール類試験方法 | K0068、K0113 | | | |
| K2438 | ピリジン類試験方法 | K0068、K0113 | | | |
| K3351 | 工業用グリセリン | K0068 | | | |
| K3362 | 合成洗剤試験方法 | K0068 | | | |
| K4101 | 有機中間物一般試験方法 | K0113 | | | |
| K4108 | ニトロベンゼン類 | K0113 | | | |
| K4109 | アミノベンゼン類 | K0113 | | | |
| K4112 | N置換アニリン類 | K0113 | | | |
| K4127 | 安息香酸 | K0113 | | | |
| K4129 | ナフトール酸 | K0113 | | | |
| K4132 | 1-ナフチルアミン | K0113 | | | |
| K4137 | アニシジン | K0113 | | | |
| K4148 | ジニトロベンゼン類 | K0113 | | | |
| K4153 | ジフェニルアミン | K0113 | | | |
| K4156 | ニトロフェノール類 | K0113 | | | |
| K4809 | 火薬類分析試験方法 | | | | |

2. 第十八改正日本薬局方

一般試験法2.48水分試験法（カールフィッシャー法）

局方収載品目でカールフィッシャー試液による水分試験法を用いて水分含量を規定してある品目は次の通りです。

| 品目 | 限度値（試料採取量） | |
|----------------------------|------------------------------------|---|
| アクリルピシリン塩酸塩 | 3.5%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | エピルピシリン塩酸塩 |
| アクリノール水和物 | 4.5 ~ 5.5% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | エリブリンメシル酸塩 |
| 注射用アシクロビル | 7.5%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | |
| アジスロマイシン水和物 | 4.0 ~ 5.0% (0.4 g, 容量滴定法, 直接滴定). | エリスロマイシン |
| 注射用アズトレオナム | 2.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | エリスロマイシンエチルコハク酸エステル |
| アスピリンアルミニウム | 4.0%以下 (0.15 g, 容量滴定法, 直接滴定). | エリスロマイシンステアリン酸塩 |
| アスポキシシリン水和物 | 9.5 ~ 13.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | エリスロマイシンラクトビオン酸塩 |
| アミノフィリン水和物 | 7.9%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | エンフルラン |
| アムロジピンベシル酸塩 | 0.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | オキシコドン塩酸塩水和物 |
| アモキシシリン水和物 | 11.0 ~ 15.0% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | カベルゴリン |
| アモキシシリンカプセル | 15.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | カルババグクロムスルホン酸ナトリウム水和物 |
| アモスラロール塩酸塩 | 4.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | カルモナムナトリウム |
| アルガトロバン水和物 | 2.5 ~ 4.5% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | キササマイシン |
| アルプロスタジール アルファデクス | 6.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | キササマイシン酢酸エステル |
| 無水アンピシリン | 2.0%以下 (2.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | キササマイシン酒石酸塩 |
| アンピシリン水和物 | 12.0 ~ 15.0% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | キニーネエチル炭酸エステル |
| アンピシリンナトリウム | 2.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | グアヤコールスルホン酸カリウム |
| 注射用アンピシリンナトリウム | 3.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | 無水クエン酸 |
| 注射用アンピシリンナトリウム・スルバクタムナトリウム | 2.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | クエン酸水和物 |
| イオトロクス酸 | 4.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | クラブラン酸カリウム |
| イセパマイシン硫酸塩 | 12.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | クラリスロマイシン |
| イソソルビド | 1.5%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | グリセリン |
| イソプロパノール | 0.75 w/v%以下 (2 mL, 容量滴定法, 直接滴定). | 濃グリセリン |
| イソマル水和物 | 7.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | クリンダマイシン塩酸塩 |
| 注射用イダルピシリン塩酸塩 | 4.0%以下 容量滴定法, 直接滴定). | クリンダマイシンリン酸エステル |
| イブプロフェンピコノール | 0.1%以下 (5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | グルカゴン(遺伝子組換え) |
| イリノテカン塩酸塩水和物 | 7.5 ~ 9.5% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | クロキサシリンナトリウム水和物 |
| イルベサルタン | 0.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 逆滴定). | クロフィブラート |
| エカベトナトリウム水和物 | 17.3 ~ 19.2% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | クロラムフェニコールコハク酸エステルナトリウム |
| エチルモルヒネ塩酸塩水和物 | 8.0 ~ 10.0% (0.25 g, 容量滴定法, 直接滴定). | クロロブタノール |
| エデト酸カルシウムナトリウム水和物 | 5.0 ~ 13.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ゲフィチニブ |
| エトスクシミド | 0.5%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ゴナドレリン酢酸塩 |
| エトボシド | 4.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | コルヒチン |
| | | シアナミド |
| | | シクラシリン |
| | | ジクロキサシリンナトリウム水和物 |
| | | シクロホスファミド水和物 |
| | | ジスチグミン臭化物 |
| | | ジノプロスト |
| | | ジヒドロエルゴトキシニンメシル酸塩 |
| | | 8.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 3.0%以下 (本品 30 ~ 50 mg を精密に量り, 水分測定用メタノール 5 mL に溶かす, この液 1 mL を正確に量り, 試験を行う. 電量滴定法). |
| | | 10.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 5.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 5.0 mL 以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 5.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 0.10%以下 (10 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 12 ~ 15% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 0.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 13.0 ~ 16.0% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 2.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 3.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 5.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 3.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 3.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 3.0 ~ 4.5% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 1.0%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 7.5 ~ 9.0% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 1.5%以下 (5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 2.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 13 ~ 17% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 2.0%以下 (6 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 6.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 6.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 10%以下 (50 mg, 電量滴定法). |
| | | 3.0 ~ 4.5% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 0.2%以下 (5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 2.0%以下 (1.0 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 1.5 ~ 3.0% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 0.4%以下 (0.1 g, 電量滴定法). |
| | | 8.0%以下 (0.15 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 2.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| | | 1.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 2.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 3.0 ~ 4.5% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 5.5 ~ 7.0% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 1.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 0.5%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | 5.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |

| | | | |
|-----------------------------|---|----------------------|--|
| シプロフロキサシン塩酸塩水和物 | 4.7 ~ 6.7% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフジトレン ピボキシル | 1.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| シベスタットナトリウム水和物 | 12.0 ~ 14.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフジニル | 2.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 硝酸イソソルビド | 1.5%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフスロジンナトリウム | 5.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| シラザプリル水和物 | 3.5 ~ 5.0% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフタジジム水和物 | 13.0 ~ 15.0% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| シラスタチンナトリウム | 2.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフチゾキシムナトリウム | 8.5%以下 (0.4 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| シロドシン | 0.1%以下 (1.5 g, 電量滴定法). ただし, 水分気化装置を用いる (加熱温度: 150°C, 加熱時間: 2分). | セフチブテン水和物 | 8.0 ~ 13.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| スキサメトニウム塩化物水和物 | 8.0 ~ 10.0% (0.4 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフテラム ピボキシル錠 | 4.0%以下 (本品を粉末としたものの0.2 g(力価)対応量, 容量滴定法, 直接滴定). |
| スペクチノマイシン塩酸塩水和物 | 16.0 ~ 20.0% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフトリアキソンナトリウム水和物 | 8.0 ~ 11.0% (0.15 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 注射用スペクチノマイシン塩酸塩 | 16.0 ~ 20.0% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフピラミドナトリウム | 7.0%以下 (0.35 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| スルタミシリントシル酸塩水和物 | 4.0 ~ 6.0% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフピロム硫酸塩 | 2.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| スルバクタムナトリウム | 1.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフペラゾンナトリウム | 1.0%以下 (3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| スルベニシリンナトリウム | 6.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフポドキシム プロキセチル | 2.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ヒト下垂体性腺刺激ホルモン | 5.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフミノクスナトリウム水和物 | 18.0 ~ 20.0% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファクロル | 6.5%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 逆滴定). | セフメタゾールナトリウム | 1.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファクロルカプセル | 8.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 逆滴定). | セフメノキシム塩酸塩 | 1.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファクロル複合顆粒 | 5.5%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 逆滴定). | セフロキサジン水和物 | 8.5 ~ 12.0% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファクロル細粒 | 1.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 逆滴定). | セレコキシブ | 0.5%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファゾリンナトリウム | 2.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | シロップ用セフロキサジン | 4.5%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 注射用セファゾリンナトリウム | 3.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セフロキシム アキセチル | 2.0%以下 (0.4 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファトリジンプロピレングリコール | 2.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | セボフルラン | 0.2 w/v%以下 (5 mL, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファドロキシル | 4.2 ~ 6.0% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ソルピタンセスキオレイン酸エステル | 3.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファドロキシルカプセル | 7.0%以下 (0.15 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ゾルピデム酒石酸塩 | 3.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| シロップ用セファドロキシル | 3.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | タカルシトール水和物 | 3.7 ~ 4.6% (10 mg, 電量滴定法). |
| セファレキシン | 8.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 逆滴定). | タクロリムス水和物 | 1.9 ~ 2.5% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファレキシンカプセル | 10.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 逆滴定). | タゾバクタム | 0.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファレキシン複合顆粒 | 5.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | 注射用タゾバクタム・ピペラシリン | 0.6%以下 (容量滴定法, 直接滴定) |
| シロップ用セファレキシン | 5.0%以下 (0.4 g, 容量滴定法, 逆滴定). | タランピシリン塩酸塩 | 3.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セファロチンナトリウム | 1.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). | タルチレリン水和物 | 14.0 ~ 15.5% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セフィキシム水和物 | 9.0 ~ 12.0% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ダントロレンナトリウム水和物 | 14.5 ~ 17.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セフィキシムカプセル | 12.0%以下 (内容物 0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | タンニン酸ベルベリン | 6.0%以下 (0.7 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セフオジジムナトリウム | 4.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | チアミン塩化物塩酸塩 | 5.0%以下 (30 mg, 電量滴定法). |
| セフオゾبران塩酸塩 | 2.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | チクロピジン塩酸塩 | 1.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 注射用セフオゾبران塩酸塩 | 2.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | チメピジウム臭化物水和物 | 3.5 ~ 5.0% (0.4 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セフオチアム塩酸塩 | 7.0%以下 (0.25 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ツロブテロール | 0.2%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セフオチアム ヘキセチル塩酸塩 | 3.5%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | テイコプラニン | 15.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セフォテタン | 2.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | デキストロメトルファン臭化水素酸塩水和物 | 4.0 ~ 5.5% (0.2 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| セフォペラゾンナトリウム | 1.0%以下 (3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | デフェロキサミンメシル酸塩 | 2.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 注射用セフォペラゾンナトリウム・スルバクタムナトリウム | 1.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | テモカプリル塩酸塩 | 1.0%以下 (0.3 g, 電量滴定法). |
| セフカペン ピボキシル塩酸塩水和物 | 2.8 ~ 3.7% (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). | テルブタリン硫酸塩 | 0.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セフカペン ピボキシル塩酸塩錠 | 3.9%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). | ドキサプラム塩酸塩水和物 | 3.5 ~ 4.5% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| セフカペン ピボキシル塩酸塩細粒 | 1.4%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). | ドキシサイクリン塩酸塩水和物 | 1.4 ~ 2.8% (0.6 g, 容量滴定法, 直接滴定). |

| | | | |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| ドキシソルピシン塩酸塩 | 3.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ピルシカイニド塩酸塩水和物 | 2.5 ~ 3.3% (50 mg, 電量滴定法). |
| 注射用ドキシソルピシン塩酸塩 | 4.0%以下 (0.25 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ピレンゼピン塩酸塩水和物 | 3.5 ~ 5.0% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| トスフロキサシントシル酸塩水和物 | 2.5 ~ 3.5% (30 mg, 電量滴定法). | 注射用ファモチジン | 1.5%以下 (0.1 g, 電量滴定法). |
| ドセタキセル水和物 | 5.0 ~ 7.0% (50 mg, 電量滴定法). | ファロベネムナトリウム水和物 | 12.6 ~ 13.1% (20 mg, 電量滴定法). |
| トドララジン塩酸塩水和物 | 6.0 ~ 7.5% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | シロップ用ファロベネムナトリウム | 1.5 ~ 2.1% (80 mg, 電量滴定法). |
| ドネベジル塩酸塩 | 0.2%以下 (0.2 g, 電量滴定法). | フェキソフェナジン塩酸塩 | 0.5%以下 (0.25 g, 電量滴定法). |
| トブラマイシン | 11.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | フシジン酸ナトリウム | 2.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| トリメタジジン塩酸塩 | 1.5%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | プビバカイン塩酸塩水和物 | 4.0 ~ 6.0% (0.25 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| トリメキノール塩酸塩水和物 | 3.5 ~ 5.5% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ブラバスタチンナトリウム | 4.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ドルゾラミド塩酸塩 | 0.5%以下 (0.5 g, 電量滴定法). | برانلカスト水和物 | 1.5 ~ 2.2% (50 mg, 電量滴定法). |
| トレハロース水和物 | 9.0 ~ 11.0% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | フルスルチアミン塩酸塩 | 5.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ナブメトン | 0.2%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ブレドニゾロンリン酸エステルナトリウム | 8.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 注射用ナルトグラスチム(遺伝子組換え) | 3.0%以下 (50 mg, 電量滴定法) | プロカテロール塩酸塩水和物 | 2.5 ~ 3.3% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ニコランジル | 0.1%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | プロチレリン | 5.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| バカンピシリン塩酸塩 | 1.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | プロチレリン酒石酸塩水和物 | 4.5%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| バクロフェン | 1.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | プロピレングリコール | 0.5%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| バラアミノサリチル酸カルシウム水和物 | 23.3 ~ 26.3% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | フロプロピオン | 4.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| バラシクロビル塩酸塩 | 1.7%以下 (0.2 g, 電量滴定法). | フロモキセフナトリウム | 1.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| バルサルタン | 2.0%以下 (0.1 g, 電量滴定法). | 注射用フロモキセフナトリウム | 1.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| バロキセチン塩酸塩水和物 | 2.0 ~ 3.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ベタミブロン | 0.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| バンクロニウム臭化物 | 8.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ベタメタゾプリリン酸エステルナトリウム | 10.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| バンコマイシン塩酸塩 | 5.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ベボタスチンベシル酸塩 | 0.1%以下 (0.3 g, 電量滴定法). |
| 注射用バンコマイシン塩酸塩 | 5.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ペミロラスタカリウム | 0.5%以下 (0.1 g, 電量滴定法). |
| バンテチン | 18 ~ 22% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ベルベリン塩化物水和物 | 8 ~ 12% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピオグリタゾン塩酸塩 | 0.2%以下 (0.5 g, 電量滴定法). | ベンザルコニウム塩化物 | 15.0%以下 (容量滴定法, 直接滴定). |
| ピコスルファートナトリウム水和物 | 3.0 ~ 4.5% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ベンジルベニシリンベンザチン水和物 | 5.0 ~ 8.0% (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| L-ヒスチジン塩酸塩水和物 | 7.2 ~ 10.0% (0.12 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ベンセラジド塩酸塩 | 2.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピタバスタチンカルシウム水和物 | 9.0 ~ 13.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ボグリボース | 0.2%以下 (0.5 g, 電量滴定法). |
| ヒドロキシジンパモ酸塩 | 3.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ホスホマイシンカルシウム水和物 | 12.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ヒドロコルチゾンリン酸エステルナトリウム | 5.0%以下 (30 mg, 電量滴定法). | ホスホマイシンナトリウム | 3.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピブメシリナム塩酸塩 | 1.0%以下 (0.25 g, 電量滴定法). | 注射用ホスホマイシンナトリウム | 4.0%以下 (0.1 g, 電量滴定法). |
| ピブメシリナム塩酸塩錠 | 3.0%以下 (本品を粉末としたもの 1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ポピドン | 5.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ヒプロメロースフタル酸エステル | 5.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ポリコナゾール | 0.2%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピベミド酸水和物 | 14.5 ~ 16.0% (20 mg, 電量滴定法). | ポリスチレンスルホン酸ナトリウム | 10.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピペラシリン水和物 | 3.2 ~ 3.8% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ポリソルベート80 | 3.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピペラシリンナトリウム | 1.0%以下 (3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ホリナートカルシウム | 7.0 ~ 17.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 注射用ピペラシリンナトリウム | 1.0%以下 (3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | ホルモテロールフマル酸塩水和物 | 4.0 ~ 5.0% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピペラジンリン酸塩水和物 | 8.0 ~ 9.5% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). | マクロゴール400 | 1.0%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピマリシン | 6.0 ~ 9.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). | マクロゴール1500 | 1.0%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ピラルピシン | 2.0%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). | マクロゴール4000 | 1.0%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| | | マクロゴール6000 | 1.0%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |

| | |
|--------------------|-------------------------------------|
| マクロゴール20000 | 1.0%以下 (2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| マイクロマイシン硫酸塩 | 10.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| ミゾリピン | 0.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ミチグリニドカルシウム水和物 | 4.5 ~ 6.0% (50 mg, 電量滴定法). |
| ミノサイクリン塩酸塩 | 4.3 ~ 8.0% (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 注射用ミノサイクリン塩酸塩 | 3.0%以下 (容量滴定法, 逆滴定). |
| ムピロシンカルシウム水和物 | 3.0 ~ 4.5% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| メクロフェノキサート塩酸塩 | 0.50%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| メコバラミン | 12%以下 (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| メチルジゴキシシ | 3.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| メチルドパ水和物 | 10.0 ~ 13.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| メトキサレン | 0.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| メナテトレン | 0.5%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| メピチオスタン | 0.7%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| メフロキン塩酸塩 | 3.0%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| メルカプトプリン水和物 | 10.0 ~ 12.0% (0.2 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| メロベネム水和物 | 11.4 ~ 13.4% (0.35 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| モサブリドクエン酸塩水和物 | 5.0 ~ 6.5% (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| モルヒネ塩酸塩水和物 | 13 ~ 15% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| モルヒネ硫酸塩水和物 | 11.0 ~ 13.0% (0.1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| モンテルカストナトリウム | 4.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ユビデカレノン | 0.20%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| 葉酸 | 8.5%以下 (10 mg, 電量滴定法). |
| ラウリル硫酸ナトリウム | 5.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ラタモキセフナトリウム | 5.0%以下 (0.5 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| ランソプラゾール | 0.10%以下 (0.5 g, 電量滴定法). |
| リシノプリル水和物 | 8.0 ~ 9.5% (0.3 g, 容量滴定法, 逆滴定). |
| リセドロン酸ナトリウム水和物 | 11.9 ~ 13.9% (40 mg, 容量滴定法, 直接滴定). |
| リポフラビンリン酸エステルナトリウム | 10%以下 (0.1g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| リマブロスト アルファデクス | 6.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| リユーブプロレリン酢酸塩 | 5.0%以下 (0.1 g, 電量滴定法). |
| リルマザホン塩酸塩水和物 | 5.5 ~ 7.5% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| リンコマイシン塩酸塩水和物 | 3.0 ~ 6.0% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| レナンピシリン塩酸塩 | 1.5%以下 (1 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| レボフロキサシン水和物 | 2.1 ~ 2.7% (0.5 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ロキシシロマイシン | 3.0%以下 (0.3 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ロキソプロフェンナトリウム水和物 | 11.0 ~ 13.0% (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ロキタマイシン | 3.0%以下 (0.2 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ロサルタンカリウム | 0.5%以下 (0.25 g, 容量滴定法, 直接滴定). |
| ロスバスタチンカルシウム | 6.1%以下 (20 mg, 電量滴定法). |

3. 第9版食品添加物公定書

一般試験法19.水分測定法 (カールフィッシャー法)
カールフィッシャー法が規定されている食品添加物

| 品目 | 限度 |
|------------------------|-------------------------|
| アジピン酸 | 0.20%以下(1g, 直接滴定) |
| L-アルギニンL-グルタミン酸塩 | 15.4%以下(0.3g, 逆滴定) |
| イソプロパノール | 0.20%以下(10g, 直接滴定) |
| 5'-イノシン酸二ナトリウム | 29.0%以下(0.15g, 逆滴定) |
| 5'-ウリジル酸二ナトリウム | 26.0%以下(0.15g, 逆滴定) |
| エチレンジアミン四酢酸カルシウム二ナトリウム | 13.0%以下(0.3g, 直接滴定) |
| オルトフェニルフェノールナトリウム | 25.0~28.0%(0.1g, 直接滴定) |
| キシリトール | 0.50%以下(1.0g, 直接滴定) |
| キラヤ抽出物 | 6.0%以下(1.0g, 直接滴定) |
| クエン酸 | 結晶物 8.8%以下(0.2g, 直接滴定) |
| クエン酸 | 無水物 0.5%以下(2g, 直接滴定) |
| グリチルリチン酸二ナトリウム | 13.0%以下(0.2g, 逆滴定) |
| グルコン酸亜鉛 | 11.6%以下(0.2g, 直接滴定) |
| L-グルタミン酸マグネシウム | 24%以下(0.2g, 直接滴定) |
| 5'-シチジル酸二ナトリウム | 26.0%以下(0.15g, 逆滴定) |
| ショ糖脂肪酸エステル | 4.0%以下(逆滴定) |
| スクラロース | 2.0%以下(1g, 直接滴定) |
| ソルビン酸 | 0.50%以下(2.0g, 直接滴定) |
| チアミン塩酸塩 | 5.0%以下(0.50g, 直接滴定) |
| デヒドロ酢酸ナトリウム | 8.3~10.0%(0.3g, 逆滴定) |
| ナタマイシン | 6.0~9.0%(0.03g, 電量滴定) |
| プロピレングリコール | 0.20%以下(10g, 直接滴定) |
| ポリビニルポリピロリドン | 6.0%以下(1g, 直接滴定) |
| メナキノン(抽出物) | 0.50%以下(0.50g, 直接滴定) |
| ヤマモモ抽出物 | 8.0%以下(0.2g, 直接滴定) |
| ユッカフォーム抽出物 | 液体試料 60%以下(0.1g, 直接滴定) |
| ユッカフォーム抽出物 | 粉末試料 8.0%以下(0.1g, 直接滴定) |
| 葉酸 | 8.5%以下(0.2g, 逆滴定) |
| L-リシン | 8.0%以下(0.20g, 逆滴定) |

| | |
|------------------------|----------------------|
| D-リボース | 5.0%以下(1g, 直接滴定) |
| 5'-リボスクレオチドカルシウム | 23.0%以下(0.15g, 逆滴定) |
| 5'-リボスクレオチド二ナトリウム | 27.0%以下(0.15g, 逆滴定) |
| リボフラビン 5'-リン酸エステルナトリウム | 10.0%以下(0.100g, 逆滴定) |
| 硫酸亜鉛 | 43.5%以下(0.1g, 直接滴定) |

ASTM E203-01

Water using Volumetric Karl Fischer Titration

(2) 電量滴定法

ASTM E1064-92

Water in organic liquids by coulometric Karl Fischer titration

4. 石油学会規格

石油製品微量水分試験方法(カールフィッシャー法) JPI-5S-14-76

5. 日本LPガス協会規格

LPガスの水分試験方法1.カールフィッシャー法JLPGA-S-02-99

6. 日本農林規格 (JIS)

植物油(カールフィッシャー法、水分0.2%以下)(1969)

Q15 | カールフィッシャー滴定法は国際規格 (ISO) や各国の規格に採用されているとのことですが、例示して下さい。

国際規格 (ISO) 及び海外規格として ASTM (米国) について次に例示しましたので参考にして下さい。BS (英国)、DIN (独) などもこれらに準じています。

1. 一般試験方法

(1) 容量滴定法

ISO 760-1978

Determination of water - Karl Fischer method (General method)

2. 個別規格

ASTM D1364-95

Water in volatile solvents (Fischer reagent titration method)

ASTM D1533-96

Water in insulating liquids (Karl Fischer reaction method)

ASTM D1631-94

Water in phenol and related materials by the iodine reagent method

ASTM D1744-92

Water in liquid petroleum products by Karl Fischer reagent

ASTM D3277-95

Moisture content of oil-impregnated cellulosic insulation

ASTM D3466-85

Water content of trichlorotrifluoroethane

ASTM D3621-84

Water in acetate esters

ASTM D4017-96

Water in paint and paint materials by Karl Fischer method

ASTM D4377-93

Water in crude oils (Karl Fischer) titration

ASTM D7995-19

Standard Test Method for Total Water in Liquid Butane by Liquefied Gas Sampler and Coulometric Karl Fischer Titration

ASTM E700-79

Water in gases using Karl Fischer reagent

ISO 2097: 1972
Glycerols for industrial use - Determination of water content - Karl Fischer method

ISO 2514: 1974
Acetaldehyde for industrial use - Determination of water content - Karl Fischer method

ISO 2596: 1994
Iron ores - Determination of hygroscopic moisture in analytical samples - Gravimetric and Karl Fischer methods

ISO 2753: 1973
Urea for industrial use - Determination of water content - Karl Fischer method

ISO 3699: 1976
Anhydrous hydrogen fluoride for industrial use - Determination of water content - Karl Fischer method

ISO 4317: 1991
Surface-active agents and detergents - Determination of water content - Karl Fischer method

ISO 5381: 1983
Starch hydrolysis products - Determination of water content - Karl Fischer method

ISO 5791: 1978
Ammonium nitrate for industrial use - Determination of water content - Karl Fischer method

ISO 6191: 1981
Light olefins for industrial use - Determination of traces of water - Karl Fischer method

ISO 7105: 1985
Liquefied anhydrous ammonia for industrial use - Determination of water content - Karl Fischer method

ISO 7335: 1987
Iron ores - Determination of combined water content - Karl Fischer method

ISO 10101-1~3: 1993
Natural gas - Determination of water by the Karl Fischer method -
Part 1: Introduction
Part 2: Titration Procedure
Part 3: Coulometric procedure

ISO 10362-2: 1994
Cigarettes - Determination of water in smoke condensates -
part 2: Karl Fischer method

ISO 11817: 1994
Roasted ground coffee - Determination of moisture content - Karl Fischer method

.....

Q16 | カールフィッシャー測定法の参考文献について教えてください。

カールフィッシャー滴定法に関する基本的な成書と弊社研究陣による研究発表を中心にまとめてみました。

1. Mitchell & Smith: 「Aquametry」2nd Edition, Part 3 (1980) .
2. 船阪渡、室井要:
「水分の定量」II. カールフィッシャー法 (絶版)
(分析ライブラリー14) (東京化学同人出版) (1969)
3. 総説
室井要: カールフィッシャー法による水分の測定法
(計測技術 3,49,1977)
室井要: 分析化学における水 (ぶんせき 2,74,1979)

4.ピリジンフリータイプに関する論文

加藤弘真、小野光正、桑田眞一：

- (1) 新しい塩基によるカールフィッシャー法容量試薬
(分析化学 35,91,1986)
- (2) 新しい塩基を用いたカールフィッシャー電量試薬による水分定量
(分析化学 33,638,1984)
- (3) 新しいカールフィッシャー電量試薬によるケトン類及び低級カルボン酸中の水分の定量
(分析化学 34,147,1985)
- (4) カールフィッシャー電量滴定法によるアミン化合物中の水分の定量
(分析化学 34,805,1985)

一口メモ【海外公定試験法概要】

ISO: 国際標準化機構 (International Organization for Standardization) の略称です。物質、サービスの国際交流を容易にし、知的、科学的、技術的及び経済的活動分野における国際間の協力を助長するため、世界的に規格の審議制定の促進を図ることを目的として設立されたものです。1947年に正式に発足し、本部はスイス (ジュネーブ) にあります。JISではこの国際規格との整合性を図るべく各規格の見直しがされつつあります。

ASTM: American Society For Testing Materialsの略称で、工業用材料に関する仕様及び及び試験方法などの標準化を目的として1898年に設立された米国における科学技術協会です。この協会からASTM標準として試験方法を含めて多くの規格が刊行されています。

BS: British Standardの略称で1901年に設立されたBritish Standards Institutionで制定されています。

DIN: Industrie Normenの略称で1975年に規格の名称に合わせて改称されたDeutsches Institut für Normungで制定されています。

6. 取り扱い、使用時の注意事項について

Q17 | カールフィッシャー試薬類の安全上で順守すべきことや、使用するときの注意など説明して下さい。

カールフィッシャー試薬類の取り扱い上の注意につきましては、安全衛生上の事項と試薬の特質に基づく使用上の事項とがあります。この両者を十分理解して取り扱うことが肝要です。

1. 安全衛生上の注意事項

- (1) 試薬を飲み込んだり、その蒸気を吸入しないようにして下さい。
- (2) 皮膚に触れないようにして下さい。もし皮膚に触れたときには石鹸などを使用して多量の水で十分に洗って下さい。
- (3) もし眼に入ったときは直ちに流水で15分以上洗い、眼科医の診療を受けて下さい。
- (4) 試薬を取り扱うときは部屋の換気に十分注意して下さい。
- (5) 火気を近づけないようにして下さい。
- (6) その他試薬の一般的な取扱いは次の法に従って下さい。

有機溶剤中毒予防規則

特定化学物質等傷害予防規則

毒物及び劇物取締法

消防法危険物

など

尚、試薬により法規制が異なりますので詳細は弊社にご照会下さい。

2. 使用上の注意事項

- (1) 一般的事項
 - a) 試料採取器具などはよく乾燥したものを使い、操作中に大気の湿気を取り込まないように注意して下さい。尚、湿気の入らない操作については次の文献に詳しい解説がありますので参考にして下さい。

室井要: カールフィッシャー法による微量水分定量法

-特に大気湿分の影響とこれを防ぐ方法-

分析化学 12,858,1963

- b) 試料の妨害反応の有無について確認して下さい。
妨害の防止ができる試料であればその対策を行って下さい。
- c) カールフィッシャー試薬類の保存は遮光された室温以下の場所で行って下さい。吸湿しないように密栓して下さい。

II章 応用編 - その1-

(2) 容量試験

- a) カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) の力価経時変化、標準水・メタノールの力価、標定操作など特に留意すべき容量滴定時の注意事項は、各項を参照して下さい。
- b) 容量試薬の使用のとき、次の組み合わせでは滴定を行わないで下さい。
カールフィッシャー試薬SSと脱水溶剤KTX
カールフィッシャー試薬SS-Zと脱水溶剤CP

(3) 電量試験

- a) 陽極液であるアクアミクロンAX及びASの測定能力はその100mlで通常約800~1000mgH₂Oですが、試料を重ねて加え滴定を続け全量が150ml以上になりますと、試料の影響により電流効率が次第に低下して不正確な値を示す場合がありますから、その時は全量廃棄して新しい試薬に入れ替えて下さい。
- b) 陰極液であるアクアミクロンCXUの測定能力は、その5mlで通常130~150mgH₂Oですが、長時間使用しますと試薬の色が次第に褐色になりさらには黒褐色に変化します。従って試薬の色が褐色に変わりましたらピペットなどを用いてその全量を取り出し、新しい試薬に入れ替えて下さい。変色した試薬への追加はしないで下さい。

II. 応用編 - その1 -

基礎編に続き応用編-その1-では個々の化合物の水分測定について、カールフィッシャー滴定法を実際に応用する場合の指針となるように、弊社が保有している永年の技術蓄積を整理しまとめました。この応用編-その1-は、有機化合物及び無機化合物の具体例についてまとめたものです。

II-1. 有機化合物

カールフィッシャー滴定法は有機化合物の水分測定に最適な方法であり、ごく一部の化合物を除いて殆どのものに適用できます。有機化合物は一般的にカールフィッシャー試薬の溶剤に可溶ですから、容易に測定を行うことができます。

基礎編ではその適用範囲について、直接測定できるもの、妨害するが修正して測定できるもの及び妨害するものに分類して概要を示しました。従って、妨害する官能基やその基本的な反応についてはそれらを参照して下さい。

この応用編は各々の化合物毎に具体的なカールフィッシャー滴定法を述べ、実際に応用する場合のキーポイントとその測定例を示しました。もちろん、すべての物質をカバーすることは不可能ですから、類似の化合物例を参考にして水分測定条件を設定して下さい。

お願い!!

測定例には以前の試薬による測定例も記載していますが、“使用する試薬”には最新の製品名を記載しました。例外的には表の通りの測定ができないことがあるかも知れませんが、測定例により、どの種類の試薬を用い、どの測定法が適切かの判断に御活用頂ければ幸いです。

1. 炭化水素類

キーポイント

炭化水素類は標準操作方法に従って容易に問題なく測定できます。

容量滴定法、電量滴定法の両方可能ですが、炭化水素類は水の溶解度が小さくまた吸湿性も低いいため、含まれている水分は微量です。

電量滴定法が適しています。

容量滴定法では一般用脱水溶剤を使用します。長鎖の炭化水素になると溶解性が不十分となりますが、十分に攪拌して分散抽出することにより水分測定ができます。溶解性を高めるためには、油類用脱水溶剤の使用は効果があります。

また、低水分の測定には低力価のカールフッシャー試薬SS-Z (又はSS) の使用により精度良く測定することができます。

電量滴定法では試料を直接電解液(陽極液)に加え、溶解又は分散させてから測定します。

オレフィン類は二重結合による妨害の可能性があります。ケトン用電解液で測定すれば妨害反応を抑制することができます。

直接測定ができる物質例：

エチレン、プロピレン、ブタジエン、プロパン、ブタン (これらについてはIII. 応用編-その2- のIII-1. 工業製品の液化石油ガスの項を参照して下さい)。

ペンタン、2,4-ジメチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、オクタン、イソオクタン、3-メチルヘキサン、デカン、オクタデカン、2-ペンテン、ジペンテン、1,3-ペンタジエン、イソオクテン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、スチレン、ナフタリン、ジフェニル、デカリン、ヘキサメチルベンゼン、アントラセン、フェナンスレン。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフッシャー試薬SS-Z (又はSS)

一般用脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|--------|------|---------|----------|----------|
| n-ヘキサン | 一般用 | 6.5870 | 0.25 | 38 |
| ベンゼン | 〃 | 8.7206 | 0.78 | 89 |
| トルエン | 〃 | 8.5511 | 0.45 | 53 |
| キシレン | 〃 | 4.3511 | 0.72 | 165 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS)

100ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|----------|---------|----------|----------|
| n-ペンタン | 2.5775 | 48 | 19 |
| n-ヘキサン | 1.8828 | 37 | 20 |
| イソオクタン | 3.4600 | 89 | 26 |
| n-デカン | 2.0480 | 54 | 26 |
| n-ドデカン | 2.1048 | 63 | 30 |
| リグロイン | 2.1315 | 124 | 58 |
| シクロヘキサン | 2.2335 | 69 | 31 |
| 1-ヘキセン | 0.7600 | 54 | 71 |
| 1-デセン | 0.7475 | 30 | 40 |
| 1-テトラデセン | 1.5460 | 21 | 14 |
| ベンゼン | 2.5297 | 334 | 132 |
| トルエン | 2.5151 | 380 | 151 |
| キシレン | 2.4930 | 174 | 70 |
| ナフタリン | 1.7755 | 129 | 73 |

液体試料はいずれも表中とほぼ同じ採取量で、20~50mlとなるまで連続的に測定できます。

〔注〕 ナフタリンは注射筒型固体試料採取器を用いると便利です。
試験方法の詳細については、JIS K2436を参照下さい。

2. ハロゲン化炭化水素類

キーポイント

ハロゲン化炭化水素類は炭化水素類と似た挙動を示します。標準操作方法で問題なく測定できます。

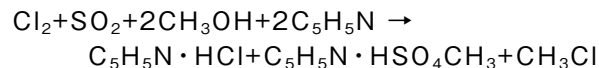
容量滴定法、電量滴定法の両方法の適用が可能ですが、含まれる水分が微量であることから電量滴定法をお勧めします。

容量滴定法では一般用脱水溶剤を使用します。ハロゲン化炭化水素はメタノールに対する溶解性は良好ですが、連続して添加していきまると溶解不十分になります。しかし、十分に攪拌することにより水分は抽出され測定することができます。溶解性を高めるために、油類脱水溶剤の使用は効果があります。

また、低水分の測定には低力価のカールフッシャー試薬SS-Z (又はSS) の使用により、精度良く測定することができます。電量滴定法では試料を直接電解液 (陽極液) に添加し、溶解又は分散させて測定します。

塩化ビニルのように二重結合を持つ化合物も特に妨害はなく、同様に直接測定することができます。

ハロゲン化炭化水素はその製造プロセス上から微量の遊離塩素を含む場合があります。この遊離塩素はヨウ化物イオンを酸化して遊離ヨウ素を生成し妨害します。即ち、水分は遊離ヨウ素に相当する量だけ低めに測定されることとなります。これを防ぐために滴定溶剤として脱水溶剤MSを用い、カールフッシャー滴定の前によくかき混ぜることにより遊離塩素を不活性化することができます。これは脱水溶剤に含まれているアミン、二酸化硫黄が次のように反応するためです。



参考文献：室井要他：分析化学 16, 1061 (1967)。

〔カールフッシャー法による活性塩素を含む物質の水分定量〕

直接測定ができる物質例：

塩化メチル、塩化ビニル、塩化メチレン、ヨウ化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ヨードホルム、ヨウ化エチル、臭化エチレン、臭化エチリデン、6-クロロプリン、1,4-ジクロロ-2-ブテン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、クロロナフタレン、プロモナフタレン。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフッシャーSS-Z (又はSS)
一般用脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|----------------|------|---------|----------|----------|
| クロロホルム | 一般用 | 14.4999 | 1.60 | 110 |
| 四塩化炭素 | ◇ | 15.7825 | 0.49 | 31 |
| 1,2-ジクロロエタン | ◇ | 6.1605 | 1.48 | 240 |
| 1,1,2-トリクロロエタン | ◇ | 14.0776 | 0.74 | 53 |
| クロロベンゼン | ◇ | 10.9400 | 0.71 | 65 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml
アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|-------------------|---------|----------|----------|
| 塩化メチレン | 3.7445 | 62 | 17 |
| 塩化エチレン | 3.5193 | 244 | 70 |
| クロロホルム | 4.1721 | 332 | 80 |
| 1,1,1-トリクロロエタン | 3.7146 | 380 | 102 |
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン | 7.9300 | 3553 | 430 |
| 四塩化炭素 | 4.4559 | 101 | 22 |
| クロロベンゼン | 3.1038 | 207 | 67 |
| 臭化メチレン | 2.4660 | 715 | 290 |
| 臭化エチレン | 2.2125 | 202 | 91 |
| プロモホルム | 2.6518 | 1747 | 659 |
| 1-プロモテトラデカン | 2.0400 | 168 | 75 |
| 1-プロモヘキサデカン | 1.0255 | 52 | 51 |
| テトラプロモエタン | 2.9079 | 478 | 164 |
| ヨウ化メチル | 2.3104 | 476 | 206 |
| ヨウ化エチル | 1.9392 | 337 | 174 |
| 臭化ヘキサデシル | 1.0067 | 50 | 50 |

3. アルコール類

キーポイント

アルコール類は直接滴定法で容易に水分測定ができ、安定な終点と共に精度の良い分析値が得られます。容量滴定法、電量滴定法のどちらも適用可能です。

容量滴定法では一般用脱水溶剤に試料を溶かして滴定します。この溶剤に対する溶解性は非常によいので全く問題ありません。炭素数の多いアルコール（例えばステアリルアルコールなど）には溶解性が不十分になりますので油類用脱水溶剤の使用が適切です。

但し、プロパルギルアルコールはカールフィッシャー試薬と反応して滴定を妨害します。

電量滴定法では電解液（陽極液）に試料を溶かして滴定します。水分が多い（約2%以上）試料の場合は滴定に時間がかかりますから、試料量を少なくすると容量滴定法を用いることをお勧めします。

直接滴定できる物質例：

[1価アルコール]

メタノール、エタノール、イソプロパノール、アリルアルコール、n-、iso-、tert-ブタノール、イソアミルアルコール、2-メチル-4-ブタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、デカノール、ドデカノール、オクタデカノール、ゲラニオール、シトロネラール、シクロヘキサノール、ボルネオール、テルピネオール、ベンジルアルコール、コレステロール。

[多価アルコール]

エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ペンタエリスリトール、D-マンニトール、D-ソルビトール。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

一般用脱水溶剤GEX（又はMS） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|-------------|------|---------|----------|----------|
| メタノール | 一般用 | 3.8240 | 0.43 | 112 |
| エタノール | 〃 | 2.2102 | 3.33 | 1507 |
| n-ブタノール | 〃 | 3.9210 | 0.49 | 125 |
| エチレングリコール | 〃 | 5.5002 | 0.46 | 84 |
| プロピレングリコール | 〃 | 5.1726 | 0.78 | 151 |
| ジフェニルカルビノール | 〃 | 0.5953 | 0.33 | 554 |

試料は上表と同じ採取量で20～50mlとなるまで連続的に測定できます。

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

100ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|--------------------|---------|----------|----------|
| エタノール | 2.1936 | 3026 | 1379 |
| n-プロパノール | 2.2488 | 1291 | 574 |
| i-プロパノール | 2.2244 | 590 | 265 |
| i-ブタノール | 2.2361 | 1043 | 467 |
| tert-ブタノール | 2.1829 | 1315 | 602 |
| n-アミルアルコール | 4.1200 | 3024 | 722 |
| ベンジルアルコール | 2.9511 | 280 | 95 |
| エチレングリコール | 3.1536 | 539 | 171 |
| プロピレングリコール | 2.9381 | 1212 | 412 |
| エチレングリコールモノエチルエーテル | 2.6777 | 639 | 239 |
| 2-エチルヘキサノール | 0.8310 | 282 | 339 |
| ウンデカノール | 0.8240 | 63 | 76 |
| グリセリン | 0.7572 | 930 | 1228 |

試料は上表と同じ採取量で20～50mlとなるまで連続的に測定できます。

4. エーテル類

キーポイント

エーテル類は直接滴定法で容易に水分測定ができ、安定な終点と共に精度の良い分析値が得られます。その挙動は炭化水素類と似ています。

容量滴定法、電量滴定法のどちらも適用可能です。

容量滴定法では一般用脱水溶剤に溶かして測定します。炭素数の多いエーテル類は溶解性が不十分となりますので、油類用脱水溶剤のご使用をお薦めします。

エーテル類の中で特に注意を要する化合物は次のものです。

二重結合を有し、妨害するものービニルエーテル（注：1）

電量滴定法では電解液（陽極液）に試料を入れて測定します。

殆どのエーテル類は問題なく測定できますが、プロピレンオキシドは試料の添加量に制限があります（注：2）ので注意が必要です。

直接測定可能な物質：

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、メチルカルビトール、ジエチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン。

エーテル中では反応生成物が析出し、水分が存在するにもかかわらず、赤褐色を呈することがありますから、エーテルを直接測定するのではなく、必ず採取試料に対して約3倍量以上のメタノールが存在する状態で滴定します。従って、脱水溶剤GEX（又はMS）を用いますとそのような問題はなしに測定できます。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

一般用脱水溶剤GEX（又はMS） 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|--------------|------|---------|----------|----------|
| γ-ブチロラクトン | 一般用 | 5.6364 | 1.18 | 209 |
| ジオキサン | 〃 | 4.9618 | 1.13 | 228 |
| テトラヒドロフラン | 〃 | 2.4548 | 2.96 | 1206 |
| プロピレンオキシド | 〃 | 4.3472 | 3.09 | 711 |
| エチルビニルエーテル | 〃 | 0.1833 | 0.59 | 3200 |
| n-ブチルビニルエーテル | 〃 | 0.1657 | 0.10 | 600 |
| 2,3-ジヒドロフラン | 〃 | 0.2647 | 0.65 | 2400 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はMS）

100ml

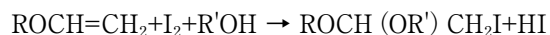
アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|---------------------|---------|----------|----------|
| イソプロピルエーテル | 2.0613 | 430 | 208 |
| エチレングリコールモノメチルエーテル | 2.7175 | 653 | 240 |
| ジエチレングリコールモノメチルエーテル | 2.8298 | 1094 | 387 |
| ジエチレングリコールエチルエーテル | 4.5130 | 3961 | 878 |
| ジオキサン | 2.9090 | 120 | 41 |
| テトラヒドロフラン | 0.8278 | 923 | 1115 |
| γ-ブチロラクトン | 3.1256 | 507 | 162 |
| 2-メチルテトラヒドロフラン | 4.3290 | 944 | 218 |
| プロピレンオキシド | 1.7117 | 1217 | 711 |

〔注-1〕

ビニルエーテルは次式のようにカールフィッシャー試薬と反応してヨードアセタールを生成し妨害します。



2,3-ジヒドロフラン、ジヒドロピランも同様に妨害します。

修正滴定法：脱水溶剤CP 50mlに少量の試料（約0.5g以下）を加えて、カールフィッシャー試薬で滴定します。（0.5g以上を加えますと徐々に妨害反応が起こります。）

[注-2]

プロピレンオキシドは1.7 gづつ3回連続添加し、合計5.1 gまで可能でした。それ以後は分析値が高くなり、ついには終点を示さなくなりました。

容量滴定法では約50 g添加しても問題なく直接測定できました。

5. フェノール類

キーポイント

殆どのフェノール類は直接水分測定ができます。しかし、容量滴定法には通常制限はありませんが、電量滴定法の適用には制限があることがありますので注意が必要です。

容量滴定法ではアルコール類と同じく一般用脱水溶剤に試料を溶かしてカールフィッシャー滴定します。溶解性も問題ありません。

アミノフェノール類はメタノール中では妨害により測定できませんが、脱水溶剤MSにサリチル酸を添加した滴定溶剤を使用することにより、測定することができます。(12項・アミン類参照)。このときの試料量は2 g以内とします。

電量滴定法ではフェノールは陽極酸化を受け、析出物が陽極に付着して電極が被毒し、正常な電極反応を妨害して電流効率の低下を招きます。また、ヒドロキノンやアミノフェノールは終点到達しません。このような妨害は電量滴定法の場合はしばしば見られますので、適用にあたっては注意して下さい。弊社の試験ではフェノールは次の通り条件を制限することにより測定できました。

アクアミクロンAX 100mlに対して、

- ① 1回のフェノール添加量を約1gとします。
- ② 添加量の累積量は約5gです。フェノールが多くなると電流効率が低下して徐々に高めの分析値を示すようになります。

直接測定ができる物質例：

フェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ヒドロキノン、グアヤコール、ピクリン酸、o-クレゾール、p-クレゾール、5-メチルレゾルシノール、オイゲノール、p-tert-ブチルカテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)

一般用脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|------|---------|----------|--------|
| フェノール | 一般用 | 1.9139 | 1.94 | 0.101 |
| m-クレゾール | 〃 | 2.6048 | 1.92 | 0.074 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS)

100ml

アクアミクロンCXU

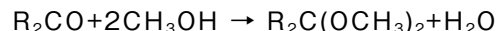
5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μ g) | 水分 |
|------------|---------|----------------|---------|
| フェノール | 1.8906 | 1241 | 656 ppm |
| m-クレゾール | 2.0319 | 242 | 119 ppm |
| o-クレゾール | 0.6042 | 3048 | 0.504% |
| 2,6-キシレノール | 1.4616 | 1737 | 0.119% |

6. ケトン類

キーポイント

ケトン類はカールフィッシャー試薬及び滴定溶剤中にメタノールが含まれていると、次式のようにメタノールと反応(ケタール結合)して水を生成する妨害反応を起こします。



そのため終点がだらだらする、終点に到達しない、また水分が高めになるなどの現象が見られ、正確性や精度に悪影響を及ぼします。

しかし、次のような対策をとることによってカールフィッシャー滴定を行うことができます。

- ①メタノールを含まないカールフィッシャー試薬と滴定溶剤を用います。
- ②ケトン化合物の種類により妨害の程度が異なります。そのため試料添加量につき化合物毎に検討しておきます。

一般的には脂肪族ケトンの反応性はアセトン及びシクロヘキサノンが最も強く、炭素数が多くなるに従い減少します。芳香族ケトンは脂肪族ケトンより反応性が低いとされています。これらケトン類に対し、容量滴定法、電量滴定法のどちらも適用可能ですが、試薬は「ケトン用」を選択して使用して下さい。

容量滴定法では滴定剤に使用するカールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS) はメタノールを全く含んでいませんのでケトン類の滴定に安心して使用できます。滴定溶剤はケトン用脱水溶剤KTX (又はCP) を用います。

電量滴定法ではアクアミクロンAKX/CXUの組み合わせを用います。

- 参考文献： (1) 室井要他：石油学会誌 26, 97 (1983).
 「カールフィッシャー法によるケトン及びシリコーン油中の水分定量」
 (2) 加藤弘真他：分析化学 34, 147 (1984).
 「新しいカールフィッシャー電量試薬によるケトン類及びカルボン酸類中の水分定量」

直接測定ができる物質例：

次の不活性カルボニル化合物はメタノール(脱水溶剤GEX、MS)に添加して直接測定できます。

ジイソプロピルケトン、樟腦、ベンゾフェノン、デオキシベンズイン、ベンジル、ベンズイン、アリザリン、キナリザリン、ニンヒドリン。

これら以外のケトン類はケトン用試薬を用いて下さい。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)

ケトン用脱水溶剤KTX (又はCP、PP) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|-------------|------|---------|----------|----------|
| アセトン | ケトン用 | 1.4616 | 3.31 | 0.23 |
| アセチルアセトン | 〃 | 1.8327 | 1.46 | 0.080 |
| メチルエチルケトン | 〃 | 2.2490 | 1.13 | 0.050 |
| メチルイソブチルケトン | 〃 | 2.2779 | 0.44 | 0.019 |
| シクロヘキサノン | 〃 | 0.8839 | 0.80 | 0.090 |
| アセトフェノン | 〃 | 2.0562 | 3.58 | 0.17 |
| フルフラール | 〃 | 0.5799 | 5.94 | 1.02 |
| ジアセトンアルコール | 〃 | 1.8455 | 3.33 | 0.18 |

〔注〕脱水溶剤KTXはカールフィッシャー試薬SS-Zとの、脱水溶剤CP、PPはカールフィッシャー試薬SSとの組み合わせでご使用下さい。

脱水溶剤KTX、CPは常温で測定可能という特徴がありますので、特に反応温度を制御する必要がなく、妨害を抑制して測定ができますので非常に便利です。

脱水溶剤KTXは必ずピリジンフリータイプのカールフィッシャー試薬SS-Zを用いて下さい。カールフィッシャー試薬SSとの組み合わせでは正常な終点検出ができません。

一般にケトン類の妨害状態を判断するには試料を連続して添加していったとき、分析値が高めになってきた時点で妨害が開始されたと考え、その後の分析結果は廃棄することになります。

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAKX
アクアミクロンCXU

100ml
5ml

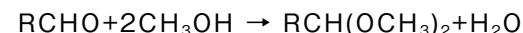
| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) | 測定可能量 (ml) |
|----------------------|------------|--------------------------|-----------|---------------|
| アセトン | 0.3954 | 907 | 0.229 | 10 |
| メチルエチルケトン | 0.4141 | 464 | 0.112 | 15 |
| メチルイソブチルケトン | 0.8010 | 102 | 127ppm | 15 |
| アセチルアセトン | 0.9760 | 683 | 0.700 | 15 |
| アセトフェノン | 0.5451 | 215 | 394ppm | 15 |
| シクロペンタノン | 0.4955 | 1090 | 0.220 | |
| シクロヘキサノン | 0.3117 | 635 | 0.204 | 5 |
| ジアセトンアルコール | 0.9602 | 217 | 226ppm | |
| 2-メトキシ-2-メチル-4-ペンタノン | 1.8963 | 81 | 43ppm | 2 |

注意すべきことは水分計のブランク電流（バックグラウンド又はドリフトともいう）の動向です。このブランク電流が漸増してきて終点が不安定となってくると、正しい分析値が得られませんので新しい電解液と入れ替えます。

7. アルデヒド類

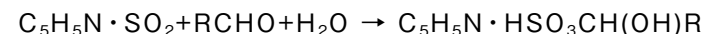
キーポイント

アルデヒド類はカールフィッシャー試薬及び滴定溶剤中にメタノールが含まれていると、次式のようにメタノールと反応（アセタール結合）して水を生成する妨害を起こします。



そのため終点が不安定になる、終点到達しない、また水分が高めになるなどの現象が見られます。

その他にカールフィッシャー試薬成分（二酸化硫黄）と次式のように水を奪う妨害反応（重亜硫酸付加）も起こし、低めの水分値を与えます。



更にアルデヒド類はケトン類よりも反応性が強く、個々のアルデヒドにより反応速度が非常に異なります。従ってアルデヒド類の水分測定はこのような難しい問題を抱えていますので正確な分析値を得るのは困難です。

一般には次のような対策をとることにより、カールフィッシャー滴定を行うことができます。

- ①メタノールを含まないカールフィッシャー試薬と脱水溶剤を用います。
- ②水を奪う反応を抑えるため、できる限り少量の試料を加えて滴定します。
- ③アセトアルデヒドは活性が強いため特別な条件下で滴定します。（後述）。

電量滴定法は電解液中の二酸化硫黄が妨害して低めの水分値を与えますので、一応終点到達しても正確な分析値が得られているとはいえません。その適用は難しいといえます。また、アセトアルデヒドには全く適用できません。

参考文献：室井要他：Bull. Chem. Soc. Japan, 38,1176 (1965) .

[The Determination of the Water Content in Acetaldehyde by means of Karl Fische Reagent]

直接測定ができる物質例：

次の不活性カルボニル化合物は一般用脱水溶剤に試料を溶かして直接測定できます。

ホルムアルデヒド
クロラール

しかし、これらは常温（25℃以上）でメタノールと徐々に反応する傾向がありますから、ケトン用脱水溶剤に試料を採取して滴定する方法をお薦めいたします。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
脱水溶剤KTX（又はCP） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------------|------|---------|----------|--------|
| n-ブチルアルデヒド | ケトン用 | 0.4020 | 3.56 | 0.886 |
| イソブチルアルデヒド | 〃 | 0.3952 | 0.96 | 0.243 |
| クロトンアルデヒド | 〃 | 0.4239 | 0.67 | 0.158 |
| プロピオンアルデヒド | 〃 | 0.2014 | 7.36 | 3.65 |
| ホルマリン | 一般用 | 0.0328 | 17.42 | 53.1 |
| 抱水クロラール | 〃 | 0.1752 | 19.27 | 11.0 |

〔注〕脱水溶剤KTXはカールフィッシャー試薬SS-Zとの、脱水溶剤CPはカールフィッシャー試薬SSとの組み合わせでご使用下さい。

アセトアルデヒド中の水分定量法

アセトアルデヒドは妨害反応が激しいので、ピリジン・二酸化硫黄を含まない脱水溶剤PPを用い次の操作方法により行います。

水分の多いアセトアルデヒドは試料採取量約0.2mlでも測定できますが、約0.2%以下の微量水分の測定には、この方法は試料採取量が少なすぎて適しません。従って微量水分を測定する場合は、図の装置を用い脱水溶剤PP 5mlに試料5～10mlを加え、試料を乾燥窒素で揮散させながら滴定します。

1) 試料採取方法

予めよく乾燥した注射器（容積5～10ml、針の長さ約10cm）の針の先にシリコンゴムの小片をつけ、乾燥ポリエチレンの袋に入れて冷蔵庫に保存します。次によく冷えた注射器と、予め冷蔵庫に保存した試料容器（容器には試料採取用の金属ストッパーをつけておく）を取り出し、容器の金属ストッパーに注射器を差し込んで試料を取り、注射器内を2回試料で洗い、3回目に試料を5～10ml取ります。

2) 滴定法

図の滴定フラスコ（容積約50ml）に脱水溶剤PP 5mlを入れて、20～25℃の水浴につけます。Eの3方コックから約0.9l/minの流速で乾燥窒素を滴定フラスコに通しながら、カールフィッシャー試薬SSを終点まで滴下します。脱水溶剤PPのかき混ぜと窒素の送入を止め、三方コックEの一方の口から注射器を差し込み、針の先を脱水溶剤PPの液面につけて、素早く試料を注入します。脱水溶剤PPのかき混ぜと窒素の送入を開始すると同時にカールフィッシャー試薬SSで、蒸発するアセトアルデヒドを追い出しながら、終点まで滴定します。

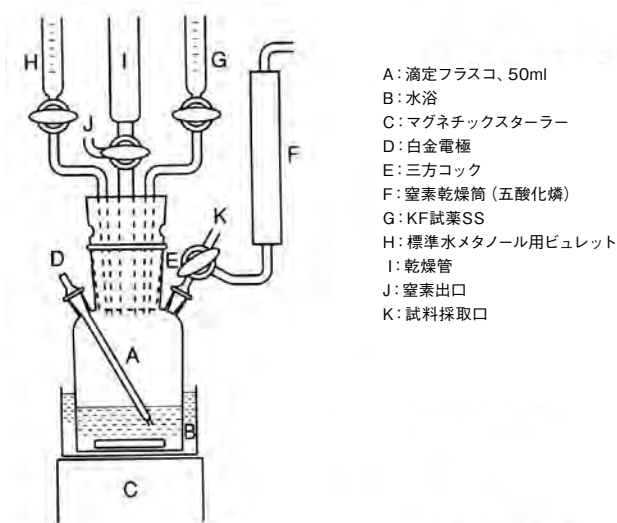


図19：アセトアルデヒド水分滴定装置

実施例：

| No | 採取量 (ml) | 測定値 (ml) | 測定値 (mg) | |
|----|-------------|-------------|----------|-------|
| | | | (mg) | (%) |
| 1 | 1 | 0.14 | 0.42 | 0.053 |
| 2 | 3 | 0.41 | 1.23 | 0.052 |
| 3 | 5 | 0.65 | 1.95 | 0.050 |
| 4 | 7 | 1.06 | 3.17 | 0.057 |
| 5 | 10 | 1.32 | 3.95 | 0.050 |

[注]カールフィッシャー試薬の力価：3.00mg/ml

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAKX
アクアミクロンCXU

100ml
5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μ g) | 水分 (%) |
|------------------|------------|-------------------|-----------|
| ベンズアルデヒド | 0.5205 | 343 | 660ppm |
| サリチルアルデヒド | 0.6257 | 751 | 0.120 |
| 3-フェニルプロピオンアルデヒド | 0.5435 | 1467 | 0.270 |
| 抱水クロラール | 0.0441 | 4916 | 11.1 |

8. 有機酸類

キーポイント

殆どの有機酸は妨害なしに直接容易に水分測定ができます。しかし、メタノールを主成分とする滴定溶剤を用いますと、ギ酸、酢酸及びアジピン酸などの低級脂肪酸は、メタノールとエステル化反応を起こし水を生成して妨害を生じます。これは終点が遅れるとか、分析値が高めになるなどの現象により知ることができます。

このエステル化の反応性は個々の酸によって異なります。ギ酸はこのエステル化反応が強く、メタノールと非常に速く反応します。炭素数が多くなるに従いその反応性は弱まり、プロピオン酸では通常の容量滴定では、エステル化反応による妨害は見られません。芳香族カルボン酸もエステル化による妨害はありません。

もう一つの妨害反応はヨウ素との反応です。ギ酸はヨウ素酸化を受けるようです。L-アスコルビン酸はカールフィッシャー試薬と定量的に反応しますので、直接測定することはできません。

容量滴定法では低級脂肪酸にはケトン用脱水溶剤を用います。その他の高級脂肪酸や芳香族カルボン酸には一般用脱水溶剤を用いることができます。炭素数が多くなりメタノールに対する溶解性に問題が生じたときは、油類用脱水溶剤を用いて下さい。(ステアリン酸など)。

電量滴定法では低級脂肪酸はケトン用電解液を用いて測定します。しかし、ギ酸は終点到達せず全く適用することができません。その他の高級脂肪酸や芳香族カルボン酸には一般用電解液を用いて測定します。

直接測定ができる物質例：

[一塩基酸類]

酢酸、モノ、ジ、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸、シクロヘキサカルボン酸、シクロヘキシル酢酸、ショウノウ酸、アビエチン酸、3,5-ジニトロ安息香酸、桂皮酸、アニス酸、ベンジル酸、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、安息香酸。

[多塩基酸類]

蔞酸、マロン酸、マレイン酸、琥珀酸、ジグリコール酸、アジピン酸、セバシン酸、ニトリロトリ酢酸、フタル酸、テレフタル酸。

[スルホン酸類]

ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、スルファニル酸。

[ヒドロキシ酸類]

グリコール酸、 α -ヒドロキシ酪酸、クエン酸、酒石酸、 δ -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシアジピン酸、 α, α -ジヒドロキシアジピン酸、リシノール酸、サリチル酸。

[アミノ酸類]

グリシン、ロイシン、サルコシン、バリン、アスパラギン酸、イミノジ酢酸、クレアチン、アスパラギン、メチオニン、フェニルアラニン、グルタミン酸。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)

脱水溶剤KTX (又はCP) 25~50ml

脱水溶剤OL II (又はCM)

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|------|---------|----------|--------|
| 酢酸 | ケトン用 | 4.8365 | 7.86 | 0.16 |
| モノクロロ酢酸 | 〃 | 1.0110 | 2.70 | 0.27 |
| ジクロロ酢酸 | 〃 | 0.7817 | 0.86 | 0.11 |
| プロピオン酸 | 一般用 | 4.9670 | 10.92 | 0.22 |
| サリチル酸 | 〃 | 3.5186 | 0.85 | 0.024 |
| 蔞酸 | 〃 | 0.1211 | 35.19 | 29.1 |
| ステアリン酸 | 油類用 | 2.4937 | 0.42 | 0.017 |

注：脱水溶剤KTXはカールフィッシャー試薬SS-Zとの、脱水溶剤CPはカールフィッシャー試薬SSとの組み合わせでご使用下さい。

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAKX

100ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 電解液 | 試料量 (g) | 測定値 (μ g) | 水分 (ppm) |
|--------|------|---------|----------------|----------|
| ギ酸 | ケトン用 | 1.220 | 終点に到達 | しない |
| 酢酸 | 〃 | 1.050 | 687 | 655 |
| プロピオン酸 | 〃 | 0.993 | 1321 | 1330 |
| ジクロロ酢酸 | 〃 | 1.563 | 1313 | 840 |
| サリチル酸 | 一般用 | 1.6222 | 341 | 210 |
| ステアリン酸 | 〃 | 2.1418 | 130 | 61 |
| 蔞酸 | 〃 | 0.0222 | 6645 | 29.9% |

9. エステル類

キーポイント

エステル類はカールフィッシャー滴定が適用できる物質の中でも標準操作法により最も容易に水分測定ができます。特に妨害もなく炭化水素に似た挙動を示します。容量滴定法、電量滴定法のどちらも問題なく適用できます。

容量滴定法では一般用脱水溶剤を用います。長鎖の脂肪族エステルは溶解性に問題が生じますので、油類用脱水溶剤の使用をお薦めします。

電量滴定法では直接電解液（陽極液）に試料を添加して測定します。

直接測定ができる物質例：

[エステル類]

ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸アリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マロン酸エチル、吉草酸メチル、アジピン酸メチル、セバシン酸メチル、グリコール酸メチル、2,3-ブチレンジアセテート、クエン酸エチル、酢酸シクロヘキシル、安息香酸メチル、サリチル酸メチル、酢酸フェニル。

[無機酸のエステル]

炭酸エチル、クロロ炭酸エチル、亜硝酸ブチル。

[ラクトン類]

γ -ブチロラクトン

[カルバミン酸エステル]

カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)
脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (μ g) | 水分 (ppm) |
|-------------------|------|---------|----------------|----------|
| 酢酸メチル | 一般用 | 0.9647 | 2.15 | 2224 |
| 酢酸エチル | 〃 | 4.3557 | 0.86 | 197 |
| アクリル酸メチル | 〃 | 2.8098 | 5.31 | 1890 |
| γ -ブチロラクトン | 〃 | 5.6364 | 1.18 | 210 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml
アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μ g) | 水分 (ppm) |
|-------------------|---------|----------------|----------|
| 酢酸エチル | 2.5250 | 105 | 42 |
| 酢酸イソアミル | 0.8548 | 1280 | 1494 |
| 酢酸n-ブチル | 2.4589 | 195 | 79 |
| イソ吉草酸イソアミル | 0.9186 | 1256 | 1367 |
| マロン酸ジイソプロピル | 1.0740 | 449 | 418 |
| 安息香酸ベンジル | 1.5825 | 319 | 202 |
| γ -ブチロラクトン | 3.1695 | 512 | 162 |

10. 有機酸塩類

キーポイント

結晶水を含む有機酸塩類はメタノールに溶け易いので一般用脱水溶剤を用いて容易に水分の測定ができます。結晶水を含まない有機酸塩でも一般用脱水溶剤に溶かすか、又は分散させてから水分を測定します。これらは水分が多いことと固体物質であることから、容量滴定法を用いて測定することをお薦めいたします。

有機酸塩の中で酒石酸ナトリウム・2水和物は以前は容量滴定法における滴定剤であるカールフィッシャー試薬の力価標定の標準試薬として用いられていました。

直接測定ができる物質例：

[結晶水を含む有機酸塩]

酢酸バリウム、酢酸カドミウム、酢酸コバルト、酢酸鉛、酢酸マグネシウム、酢酸ニッケル、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛、酢酸ウラニル、クエン酸ナトリウム、クエン酸リチウム、乳酸カルシウム、マロン酸カルシウム、ナフチオン酸ナトリウム、蓚酸アンモニウム、蓚酸カリウム、プロピオン酸カルシウム、琥珀酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム。

[結晶水を含まない有機酸塩]

酢酸アンモニウム、アジピン酸ナトリウム、酒石酸水素カリウム、クエン酸アンモニウム、ギ酸ナトリウム、フタル酸カリウム、ステアリン酸亜鉛。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)
脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------------|------|------------|-------------|-----------|
| Ｌ-アスパラギン酸カリウム | 一般用 | 0.0841 | 4.32 | 5.14 |
| クエン酸リチウム | 〃 | 0.0354 | 8.73 | 24.7 |
| クエン酸ナトリウム | 〃 | 0.0812 | 10.08 | 12.4 |
| 酢酸アンモニウム | 〃 | 1.2884 | 6.44 | 0.500 |
| 酢酸カドミウム | 〃 | 0.2750 | 37.07 | 13.5 |
| 酢酸マグネシウム | 〃 | 0.1918 | 64.27 | 33.5 |
| 酢酸リチウム | 〃 | 0.1003 | 4.13 | 11.5 |
| 酒石酸ナトリウム | 〃 | 0.0678 | 10.75 | 15.8 |
| ナフチオン酸ナトリウム | 〃 | 0.0731 | 5.85 | 22.8 |
| 乳酸カルシウム | 〃 | 0.2003 | 58.39 | 29.2 |
| 蔞酸 | 〃 | 0.0825 | 23.58 | 28.6 |
| 安息香酸マンガン | 〃 | 0.0862 | 9.45 | 11.0 |
| ステアリン酸カルシウム | 油類用 | 0.2046 | 5.98 | 2.92 |

11. 有機水和物

キーポイント

有機水和物は固体ですので通常は容量滴定法で直接測定します。容量滴定法では一般用脱水溶剤に溶かすか、分散させて測定することができます。有機酸塩と同じく、一般に容量滴定法をお勧めいたします。

有機水和物の結晶水は必ずしも安定ではなく、温度や湿度によって含水量が変化するものがあります。特にシアヌル酸は殆どの結晶水を失う傾向があります。

直接測定ができる物質例：

ピロメリット酸、Ｌ-アスパラギン、クレアチン、Ｌ-ヒスチジン、デキストロース、Ｌ-ラムノース、ラフィノース、抱水クロラル、ニンヒドリン、アロキサン、ピペラジン、o-フェナントロリン、ブルシン、ブルシン硫酸塩。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|------|------------|-------------|-----------|
| 抱水クロラル | 一般用 | 0.1752 | 19.27 | 11.0 |
| 水和ヒドラジン | 〃 | 0.0732 | 25.68 | 35.1 |

12. アミン類

キーポイント

アミン類はカールフィッシャー滴定における挙動に特異なものがあります。その挙動は塩基性によるものと、その他の化学的な妨害反応によるものとに分けられ、それぞれに応じて滴定条件を変更します。

まず塩基性についてはpKa値9.4のベンジルアミン ($K_a=2.4 \times 10^{-5}$) を目安として二組に分類します。

1) pKa9.4未満のアミン類：

標準操作法で問題なく滴定でき、その挙動は炭化水素に似ています。容量滴定法では一般用脱水溶剤に試料を溶かし直接滴定します。

電量滴定法では一般用電解液（陽極液）に試料を注入して直接滴定します。

2) pKa9.4以上の強塩基性アミン類：

その強塩基性に基づく妨害反応は水との反応以外にカールフィッシャー試薬を徐々に消費し、次のような現象を生じることによって知ることができます。

- ① 終点の安定性が悪くなる。
- ② 終点に到達しない。
- ③ 分析値が高めとなる。

この妨害を抑制するために、事前に酸を用いて中和を行い、カールフィッシャー滴定系を中性付近に保持しておく必要があります。通常、酸としてサリチル酸を用います。これはメタノールを主成分とする滴定溶剤とエステル化反応を殆ど起こさないことによります。酢酸を用いるときは15°C以下に冷却してエステル化反応を抑制しながらカールフィッシャー滴定をします。容量滴定法では脱水溶剤GEX（又はMS）50mlにサリチル酸10gを溶かして、滴定溶剤とします。

電量滴定法では一般用電解液（陽極液）100mlにサリチル酸10gを溶かしたものを電解液とします。

注：サリチル酸10gはアミンの70mmolまでの中和ができていますので、通常は試料70mmolに相当するだけ連続して測定できます。

電極反応物質、その他の妨害物質：

アニリン、トルイジン、ジアミン類、アミノフェノールなどの電極反応物質は電量滴定法を適用することができません。

容量滴定法では滴定溶剤にメタノールを使用すると終点が不明瞭なもの、例えば、アニリンやトルイジンなどは、脱水溶剤CPを使用することによりカールフィッシャー滴定が可能となります。また、ジアミン類はヨウ素と反応する妨害を示し終点に到達しません。

参考文献：(1) 室井要他：分析機器 8, 374 (1969) .

「カールフィッシャー法によるアミン類の微量水分の定量」

(2) 加藤弘真他：分析化学 34, 805 (1985) .

「カールフィッシャー電量滴定法によるアミン化合物中の水分定量」

標準操作法により滴定できる物質例：

ピリジン、2-アミノピリジン、2-ピコリン、キノリン、ピロール、イミダゾール、トリアジン、トリアゾール、インドール、カルバゾール、ベンゾチアゾール、N, N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、2-ピリジルエタノール、4-ピリジルエタノール。

酸による中和が必要な物質例：

トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ヘキシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、エタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリス-（ヒドロキシメチル）-アミノメタン。

メタノールを含まない滴定溶剤であることが必要な物質例：

アニリン、トルイジン、アニシジン、ナフチルアミン。

[測定例]

(1) 容量滴定法—サリチル酸による中和

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS） 約50ml

サリチル酸 約10g

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-----------------|-----------|---------|----------|--------|
| n-ブチルアミン | 一般用+サリチル酸 | 0.7335 | 1.45 | 0.20 |
| ジエチルアミン | 〃 | 0.7234 | 1.02 | 0.14 |
| ジエタノールアミン | 〃 | 1.0240 | 2.62 | 0.26 |
| ピペリジン | 〃 | 0.9034 | 1.00 | 0.11 |
| トリ-n-ブチルアミン | 〃 | 1.6367 | 1.27 | 0.077 |
| ジイソプロピルアミン | 〃 | 1.5010 | 1.21 | 0.081 |
| 2-メチルアミノピリジン | 〃 | 1.052 | 0.47 | 0.12 |
| トリエタノールアミン | 〃 | 1.124 | 0.70 | 0.17 |
| N-エチルモルホリン | 〃 | 0.905 | 0.88 | 0.26 |
| N,N-ジメチルベンジルアミン | 〃 | 0.900 | 1.55 | 0.17 |
| N-エチルアニリン | 〃 | 0.958 | 0.55 | 0.057 |
| アニリン | ケトン用 | 1.0185 | 1.49 | 0.15 |

[注] サリチル酸の結晶はかさばり取り扱いにくいので予め10gを空の滴定フラスコに入れておき、それへ脱水溶剤GEXを加えます。サリチル酸は容易に溶けますからその後、カールフィッシャー試薬を滴下して無水状態にし本滴定を行います。

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 100ml

又はサリチル酸10gを添加

アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | pKa | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------------------|------|---------|----------|--------|
| i-プロピルアミン | 10.6 | 0.694 | 321 | 463ppm |
| n-ブチルアミン | 10.6 | 0.732 | 2440 | 0.333 |
| n-ヘキシルアミン | 10.6 | 0.766 | 496 | 648ppm |
| ジエチルアミン | 11.0 | 0.707 | 989 | 0.140 |
| ジ-i-プロピルアミン | 11.1 | 0.722 | 931 | 0.129 |
| ジ-n-ブチルアミン | 11.3 | 0.760 | 3231 | 0.425 |
| トリエチルアミン | 10.7 | 0.726 | 5582 | 0.769 |
| トリ-n-プロピルアミン | 10.7 | 0.753 | 1159 | 0.154 |
| トリ-n-ブチルアミン | 10.9 | 0.778 | 626 | 805ppm |
| 3-ジメチルアミノプロピオニトリル | 6.9 | 0.870 | 2635 | 0.303 |
| シクロヘキシルアミン | 10.6 | 0.867 | 1741 | 0.201 |
| モノエタノールアミン | 9.5 | 0.269 | 614 | 0.228 |
| ジエタノールアミン | 9.0 | 1.097 | 1199 | 0.109 |
| トリエタノールアミン | 7.8 | 1.124 | 1870 | 0.166 |
| 2-ジエチルアミノエタノール | 9.4 | 0.884 | 2757 | 0.321 |
| 1,3-ジアミノプロパン | | 0.218 | 1471 | 0.675 |
| 1,2-プロパンジアミン | | | 測定不可 | |
| ピロリジン | 11.3 | | 測定不可 | |
| ピペリジン | 11.2 | 0.861 | 3971 | 0.461 |
| 4-ベンジルピペリジン | 10.3 | 0.997 | 6314 | 0.633 |
| ピペラジン | | 0.200 | 210 | 0.105 |
| ピロール | | 0.967 | 3104 | 0.321 |
| N-メチルモルホリン | 7.7 | 0.905 | 1907 | 0.211 |
| ベンジルアミン | 9.4 | 0.268 | 452 | 0.169 |
| N,N-ジメチルベンジルアミン | 8.9 | 0.900 | 1042 | 0.116 |
| 2-アミノ-3-ピコリン | 6.7 | 1.031 | 2621 | 0.254 |
| 2-メチルアミノピリジン | 6.7 | 1.052 | 1280 | 0.122 |
| o-トルイジン | 4.4 | | 測定不可 | |
| m-トルイジン | 4.7 | | 測定不可 | |
| p-アニシジン | 5.3 | | 測定不可 | |
| m-アミノフェノール | 4.2 | | 測定不可 | |
| ジメチルアミノメチルフェノール | 7.9 | 0.986 | 1606 | 0.163 |
| N,N-ジメチル-p-トルイジン | 5.6 | 0.937 | 494 | 527ppm |
| アニリン | 4.6 | | 測定不可 | |
| N,N-ジエチルアニリン | 6.6 | 0.938 | 102 | 109ppm |
| o-クロロアニリン | 2.6 | 1.213 | 361 | 298ppm |
| 2-アニリノエタノール | 4.0 | 1.085 | 2614 | 0.241 |

13. アミド類、アニリド類

キーポイント

アミド類、アニリド類の水分は標準操作法で容易に測定できます。酸アミドは弱塩基のアミンのように挙動します。容量測定法、電量測定法のどちらでも用いることができます。

容量測定法の場合は試料の溶解性に応じて一般用脱水溶剤又は油類用脱水溶剤を使用します。

電量測定法では直接電解液（陽極液）に試料を添加して測定します。

直接滴定可能な物質例：

ホルムアミド、アセトアミド、マロンアミド、ジメチルホルムアミド、尿素、エチレン尿素、ビウレット、アセチル尿素、アロキサン、ベンズアミド、サリチルアミド、アセトアニリド、プロピオンアニリド。

[測定例]

(1) 容量測定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
脱水溶剤GEX（又はMS） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------------|------|---------|----------|--------|
| ホルムアミド | 一般用 | 2.2307 | 1.71 | 0.077 |
| N,N-ジメチルホルムアミド | 〃 | 2.6466 | 3.28 | 0.124 |
| 尿素 | 〃 | 2.5000 | 1.40 | 0.056 |
| アセトアニリド | 〃 | 4.9110 | 10.35 | 0.21 |
| ステアリン酸アミド | 油類用 | 3.6953 | 0.15 | 0.004 |

(2) 電量測定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 100ml
アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|----------------|---------|----------|----------|
| ホルムアミド | 2.1173 | 1510 | 713 |
| N,N-ジメチルホルムアミド | 2.6484 | 552 | 208 |
| アセトアミド | 4.6866 | 314 | 67 |
| N,N-ジメチルアセトアミド | 1.1590 | 707 | 612 |
| オレイン酸アミド | 2.1790 | 78 | 36 |
| エルカ酸アミド | 3.8854 | 148 | 38 |

14. ニトリル類、シアンヒドリン

キーポイント

ニトリル類は弱塩基酸であり標準操作法で容易に測定ができます。シアンヒドリンも同様に安定した水分測定ができます。容量測定法、電量測定法のどちらでも用いることができます。容量測定法では一般用脱水溶剤を用います。

電量測定法では直接電解液（陽極液）に試料を添加して測定します。

直接滴定ができる物質例：

アセトニトリル、アミノアセトニトリル、アクリロニトリル、セバコニトリル、メチレンアミノアセトニトリル、アジポニトル、アセトンシアンヒドリン、ホルムアルデヒドシアンヒドリン、アクロレインシアンヒドリン。

[測定例]

(1) 容量測定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
脱水溶剤GEX（又はMS） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|------|---------|----------|--------|
| アセトニトリル | 一般用 | 2.1687 | 3.22 | 0.15 |

(2) 電量滴定法

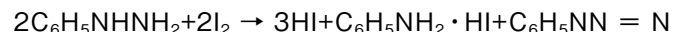
使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml
 アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μ g) | 水分 (ppm) |
|----------|---------|----------------|----------|
| アセトニトリル | 0.7691 | 822 | 1070 |
| アクリロニトリル | 0.080 | 295 | 3690 |

15. ヒドラジン類

キーポイント

ヒドラジン誘導体は中性溶液でヨウ素により酸化され、カールフィッシャー試薬と次式のように反応します。



カールフィッシャー滴定は酸性溶液でも行うことができますので、予め試料を過剰の酢酸に溶かして(試料約2gを酢酸25mlに溶解する)から滴定すると、反応しないで水分を測定できます。

ジニトロフェニルヒドラジン、ベンゾイルヒドラジンも同様に酢酸に溶かして滴定し、正確に水分が測定できました。塩酸ヒドラジンはヨウ素と当モルの比で反応しますが、硫酸ヒドラジンはカールフィッシャー試薬と反応しませんからメタノールに溶かして滴定できます。

ヒドラジン化合物は容量滴定法のみ用い、電量滴定法は採用できません。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)
 脱水溶剤GEX (又はMS) 約50ml
 15℃以下に冷却して滴定します。

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|------|---------|----------|--------|
| 無水ヒドラジン | 一般用 | 0.0296 | 0.84 | 2.85 |

| 試料 | 試料水分 (%) | 添加水分 (%) | |
|-------------|-----------|----------|------|
| | | 添加量 | 測定値 |
| 塩酸セミカルバジド | 0.39±0.00 | 2.52 | 2.50 |
| 塩酸フェニルヒドラジン | 0.37±0.01 | 2.50 | 2.53 |

16. その他の窒素化合物

キーポイント

その他の窒素化合物では容量滴定法、電量滴定法のどちらも直接適用できます。容量滴定法では一般用脱水溶剤に溶かして滴定します。溶けにくい場合は他の溶剤を加えて溶解性を向上させます。

電量滴定法は一般用電解液で標準操作法に従い測定します。

直接測定ができる物質例：

[ラクタム・イミン]

ϵ -カプロラクタム、ベンザル-n-ブチルイミン。

[シアンヒドリン]

ホルムアルデヒドシアンヒドリン、アセトンシアンヒドリン、アクロレインシアンヒドリン。

[アゾ、アゾール化合物]

p-アミノアゾベンゼン、ジアゾアミノベンゼン、ベンゾトリアゾール。

[イソシアネート、ニトロソ化合物]

イソシアネート- α -ナフチル、イソシアネートフェニル、N-ニトロソジフェニルアミン。

[ニトロ化合物]

ニトロメタン、ニトログリセリン、2-ニトロプロパン、m-ジニトロベンゼン、3,5-ジニトロ安息香酸。

[オキシム、ヒドロキサム酸]

アセトンオキシム、ジメチルグリオキシム、ブチルアルドキシム、ヘプタアルドキシム、シクロヘキサノンオキシム。

[シアン酸誘導体]

シアナミド、ジシアンジアミド、シアヌル酸、メラミン。

[アミジン塩]

硝酸グアニジン。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-----------------|------|------------|-------------|-----------|
| ニトロメタン | 一般用 | 5.6235 | 0.99 | 0.018 |
| ニトロエタン | 〃 | 2.0672 | 4.63 | 0.22 |
| 1-ニトロプロパン | 〃 | 1.8575 | 2.75 | 0.15 |
| m-ニトロアニリン | 〃 | 2.3233 | 1.26 | 0.054 |
| p-ニトロフェノール | 〃 | 0.9844 | 11.30 | 1.15 |
| o-ニトロ-p-クロロアニリン | 〃 | 0.9209 | 0.30 | 0.033 |
| m-ジニトロベンゼン | 〃 | 1.0835 | 0.15 | 0.014 |
| 2,4-ジニトロトルエン | 〃 | 1.9935 | 0.06 | 0.003 |
| ε-カプロラクタム | 〃 | 1.5336 | 3.22 | 0.21 |
| N-メチルピロリドン | 〃 | 3.1519 | 2.14 | 0.068 |
| m-ニトロ-p-トルイジン | *1 | 2.1785 | 0.45 | 0.021 |
| p-ジクロロニトロベンゼン | *2 | 10.1400 | 0.78 | 0.008 |

*1：脱水溶剤MS 25ml +ジニトロメタン10ml

*2：脱水溶剤MS 25ml +ジクロロメタン10ml

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 100ml

アクアミクロンCXU 100ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|-----------------|------------|-------------|-------------|
| ニトロメタン | 1.1312 | 993 | 879 |
| ニトロエタン | 1.0237 | 2224 | 0.217% |
| 1-ニトロプロパン | 0.9757 | 1324 | 0.136% |
| 2-ニトロプロパン | 1.0338 | 816 | 789 |
| p-ニトロフェノール | 0.5195 | 5507 | 1.060% |
| m-ニトロアニリン | 1.5120 | 875 | 579 |
| m-ニトロ-p-トルイジン | 2.0193 | 404 | 200 |
| o-ニトロ-p-クロロアニリン | 1.0060 | 295 | 293 |
| N-ビニルピロリドン | 1.0675 | 340 | 319 |
| ε-カプロラクタム | 0.6448 | 1290 | 0.200% |
| イソシアネート | 3.3597 | 95 | 28 |

試料はいずれも表中と同じ採取量で20～50mlとなるまで連続的に測定できます。

17. 酸無水物

キーポイント

酸無水物及びアシル塩化物は容量滴定法で直接滴定ができます。
一般用脱水溶剤に試料を溶かすか、ピリジン1容とメタノール4容の混合溶剤に溶かしカールフィッシャー滴定をします。

直接測定ができる物質例：

[酸無水物]

無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水バレリアン酸、無水琥珀酸、無水安息香酸、無水フタル酸。

18. 酸塩化物

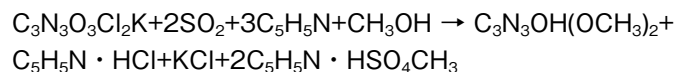
キーポイント

次の酸塩化物はカールフィッシャー試薬中のヨウ化水素酸を酸化してヨウ素を遊離して妨害します。そのため次のようにして容量滴定法で水分測定を行います。

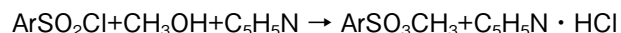
その妨害を抑制するために、予めピリジン・二酸化硫黄 (SO₂ 32g/Py100ml) 20%を含むメタノール溶液50mlに試料1~3gを加え

て不活性化してからカールフィッシャー滴定をします。

①ジクロロイソシアヌール酸カリウム



②アリルスルホニルクロライド



電量滴定法は妨害により適用できません。

直接測定ができる物質例：

[酸塩化物]

塩化プロピオニル、塩化ブチリル、塩化バレリル、塩化カプロイル、塩化カプリル、塩化ステアロイル、塩化ベンゾイル。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS

脱水溶剤MS+SO₂・ピリジン溶液 25~50ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------------------|---------|----------|--------|
| ジクロロイソシアヌール酸カリウム | 1.0228 | 2.45 | 0.24* |
| p-トルエンスルホンクロライド | 1.0541 | 0.82 | 0.078 |
| p-クロロベンゼンスルホクロライド | 1.0059 | 1.20 | 0.12** |
| トルエン2,4-ジスルホクロライド | 0.8721 | 2.18 | 0.25 |
| p-エチルベンゼンスルホクロライド | 1.6708 | 0.54 | 0.032 |
| メタンスルホニルクロライド | 2.9444 | 2.10 | 0.071 |

[参考]

*印：乾燥法 0.23%

**印：近赤外法 0.14%

19. キノン類

キーポイント

キノンは水とカールフィッシャー試薬との反応生成物であるヨウ化水素酸を酸化して、ヨウ素を遊離しますから滴定を妨害します。従って、直接滴定はできませんので水分気化法による間接的な方法を採用します。

水分気化法は容量滴定法又は電量滴定法のどちらでも適用できます。水分気化法については基礎編を参照してください。

[測定例]

(1) 水分気化法-容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)

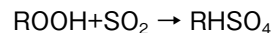
脱水溶剤GEX (又はMS) +PG (3:1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------------|-----------|---------|----------|--------|
| ナフトキノン 含水晶 | 160 | 0.1185 | 7.62 | 6.43 |
| ナフトキノン 乾燥品 | 160 | 2.2096 | 0.82 | 0.037 |
| p-キノン | 130 | 3.5710 | 0.15 | 0.0042 |

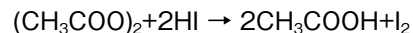
20. 過酸化合物

キーポイント

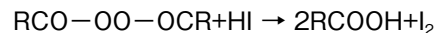
過酸化合物はカールフィッシャー試薬中の二酸化硫黄と次式のよう
に反応しますが一般的には妨害しません。



この場合、常に二酸化硫黄が十分に過剰であることが必要です。
但し、活性の強い過酸化アセチルはヨウ化水素を酸化してヨウ素
を遊離して妨害します。



他の物質も二酸化硫黄が不足の時は同様な反応による妨害があり
ます。ジアルキル過酸化合物は (R-OO-R) 不活性であり、カール
フィッシャー滴定に影響を及ぼしません。ジアシル過酸化合物
(RCO-OO-OCR) は次式のようにヨウ化水素を酸化して妨害し
ます。



直接測定ができる物質例：

過酸化ジ-tert-ブチル（カールフィッシャー試薬で滴定すると発熱
反応を起こしますが、水分は正確に測定できます）、過酸化ジエチル、
過酸化ラウリル、過酸化トリアセトン。

21. 硫黄化合物

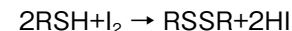
キーポイント

硫化物、二硫化物、チオシアン酸、スルホン酸などの殆どの硫黄化
合物の水分測定は標準操作法により直接測定することができます。
この化合物も炭化水素類と同じようにカールフィッシャー試薬と水との
反応速度を遅らせる性質がありますから、必ず過剰のメタノール中で測
定します。

容量滴定法では一般用脱水溶剤に試料を溶かし測定します。

電量滴定法では一般用電解液（陽極液）に試料を注入して測定します。

例外的に妨害する物質はメルカプタン、チオ尿素、チオ酢酸、ジチオ
酸です。それらはヨウ素と次のように反応してカールフィッシャー試薬を
消費します。



そのため特別な処理を行って不活性にしてからカールフィッシャー滴
定をします。

ジメチルスルホキシド (DMSO) は特異な挙動をします。カールフィッ
シャー滴定において安定な終点が得られ問題なく進行するように見受
けますが、試料を連続添加していくと分析毎に水分値が低下していきま
す。このようにDMSOの存在により水の回収率が低くなっていきますの
で注意が必要です。

直接測定ができる物質例：

[硫化物]

二酸化炭素、硫化アリル、硫化n-ブチル、二硫化n-ブチル、チオフ
ェン、ベンゾチオフェン。

[チオシアネート、その他]

エチルチオシアネート、エチレンチオシアネート、n-ブチルチオシ
アネート、エチルイソチオシアネート、α-ナフチルイソチオシアネート、

エチルチオアセテート、ベンゾチアゾール、アセチルチオ尿素、メチルイソチオ尿素。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|------------|------|---------|----------|----------|
| 二硫化炭素 | 一般用 | 6.305 | 0.62 | 98 |
| ジメチルスルホキシド | 〃 | 3.0721 | 0.92 | 298 |

(2) 電量滴定法

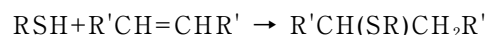
使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml

アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|------------|---------|----------|----------|
| ジメチルスルホキシド | 1.0773 | 784 | 728 |
| ベンゾチオフェン | 1.1633 | 158 | 136 |

メルカプタンの水分測定法

メルカプタンの妨害は予め試料とオクテンのような活性オレフィンとを三フッ化硼素を触媒として反応させることにより除くことができます。



- a) 試薬 三フッ化硼素エチルエーテル溶液(BF₃ 45%)
 又は、三フッ化硼素酢酸溶液(100gBF₃/l)
 イソオクテン、氷酢酸、ピリジン

b) 測定法

250mlのメスフラスコに5~10mlの氷酢酸を取り、メルカプタンとして15ミリモル以下を含むように試料を加えます。つぎに三フッ化硼素エチルエーテル3ml又は三フッ化硼素酢酸溶液10mlとイソオクテン6mlを加え、良く混合してから約30分室温に放置します。ピリジン5mlを注意し

ながら加えてその溶液をカールフィッシャー試薬で滴定します。別に同一操作における試薬の空試験値を求め、滴定値から差し引いて水分を算出します。

但し、試薬はいずれもよく脱水したものを用います。

(JACS、62、1 (1940))

[注] メルカプタン中の硫黄1ppmは0.3ppmの水分に相当する正の誤差を生じます。メルカプタンの含有量が少ない場合は測定値を補正することによって正確な水分を求めることができます。

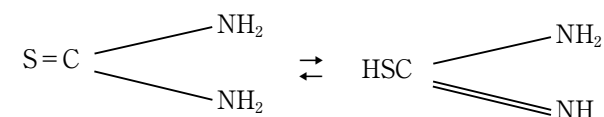
[参考] JISK2275 - 96 原油及び石油製品水分試験方法

〔試験例〕

| 試料 | 試料水分 (%) | 添加水分 (%) | |
|--------------|----------|----------|------|
| | | 添加量 | 測定値 |
| エチルメルカプタン | 0.70 | 6.30 | 6.35 |
| イソプロピルメルカプタン | 0.90 | 6.30 | 6.25 |
| ブチルメルカプタン | 0.85 | 3.05 | 3.05 |
| イソアミルメルカプタン | 0.40 | 2.85 | 2.90 |
| ヘキシルメルカプタン | 0.15 | 1.85 | 1.85 |
| ヘプチルメルカプタン | 0.70 | 4.60 | 4.60 |
| ベンジルメルカプタン | 0.25 | 2.80 | 2.80 |
| 2-チオナフトール | 0.05 | 1.35 | 1.35 |
| チオグリコール酸 | 3.85 | 6.95 | 7.00 |

その他の妨害物質：

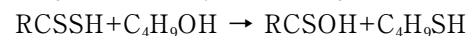
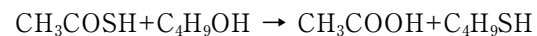
チオ尿素もヨウ素と反応して滴定終点を不明確にします。これはチオ尿素がイソチオ尿素になる互変異性を起こし、メルカプタンと同じ反応を起こすからです。



フェニルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、チオベンズアミドもチオ尿素と同じく反応しますが、メチルチオ尿素及びアセチルチオ尿素は反応せず直接滴定できます。

チオ酢酸は直接滴定したとき、カールフィッシャー試薬と定量的に反応し、その1モルにつきヨウ素1モルを消費します。ジチオ酸も同様に定量的に反応します。この妨害を抑制するため次のような前処理を行います。

まず試料に当量のn-ブタノールを加え、三フッ化硼素を触媒として、オレフィンと処理します。これは次のように生成したブチルメルカプタンがオレフィンと結合するものと考えられます。



なお、過量のブタノールを使用しますと、滴定中に酸と反応してエステルと水を生成しますからその補正をしなければなりません。

II-2. 無機化合物

無機化合物は有機化合物よりも妨害反応するものが多いので、予め基礎編Q9の妨害の項を参照して下さい。また、滴定溶剤に不溶のものも多く水分気化法が多く用いられます。従って個々について水分気化法（加熱気化装置）での検討を行い、水の存在形態（付着水又は化合物）に注意して測定を行う必要があります。

1. 金属・単体

キーポイント

固体でありメタノールに不溶のため水分気化法が主流となります。測定に際しては試料を粉末とします。この前処理のとき吸湿又は水分の揮散がないように注意して取り扱って下さい。

容量滴定法では脱水溶剤に分散させ水分を抽出して直接カールフィッシャー滴定できますが、通常は水分気化法を用います。

電量滴定法では金属粉のような不溶物が存在すると正常な電極反応が阻害され、また隔膜を閉塞するなどの妨害がありますので直接測定の方法は採用しません。

通常これらの試料は水分気化法が有用です。低水分の場合が多いですからカールフィッシャー滴定は電量滴定法を用います。水分気化法における加熱温度は通常100～250℃を採用します。必要に応じて600～700℃で行います。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

一般用脱水溶剤GEX（又はMS） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|------|------------|-------------|-----------|
| アルミペースト | 一般用 | 0.2524 | 0.83 | 0.329 |
| アルミ粉末+油 | 〃 | 0.5968 | 0.15 | 0.075 |
| タングステン粉 | 〃 | 4.2880 | 0.71 | 0.017 |
| チタン | 〃 | 0.4541 | 10.97 | 2.42 |
| 硫黄 | 〃 | 1.1710 | 0.47 | 0.042 |
| フェライト | 〃 | 0.3121 | 11.11 | 3.56 |

(2) 水分気化法-電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μ g) | 水分 (%) |
|----------|--------------|------------|-------------------|-----------|
| アルミペースト | 110 | 0.2646 | 3831 | 1.45 |
| アルミニウム粉末 | 600 | 3.3284 | 524 | 157ppm |
| 金属粉 (Cd) | 110 | 0.2572 | 354 | 0.138 |
| 〃 | 250 | 0.1494 | 787 | 0.527 |
| 金属粉 (亜鉛) | 250 | 3.8345 | 35 | 9ppm |
| 珪素粉末 | 700 | 0.0537 | 1252 | 2.33 |
| コバルト合金粉末 | 200 | 2.3461 | 563 | 240ppm |
| 真鍮粉末 | 250 | 1.5277 | 1951 | 0.128 |
| 銅線 | 200 | 2.4454 | 332 | 136ppm |
| 鉛スズ粉末 | 400 | 9.9006 | 531 | 54ppm |
| ニッケル | 250 | 1.0724 | 316 | 295ppm |
| 硫黄粉末 | 100 | 2.3143 | 151 | 65ppm |
| 赤リン | 180 | 0.2036 | 1470 | 0.722 |
| フェライト | 700 | 0.0774 | 3034 | 3.92 |

2. 無機酸

キーポイント

無機酸は滴定溶剤にメタノールを用いたとき次のような問題点があります。

① カールフィッシャー滴定系のpHを酸性側に移行させる。

反応速度が低下する

② 高濃度の酸ではエステル化反応が起きる。

水を生成し高めの分析値を与える

これらの妨害反応を抑制するため、予めピリジンなどのアミンにより中和してからカールフィッシャー滴定を行います。

一般に水分が多いので容量滴定法を用います。弊社の脱水溶剤MSは反応促進剤としてピリジンを比較的多く含むように調製されていますので、特に別にピリジンの添加をする必要がなく便利に使用できます。

塩化水素ガスは特別な装置を用い-78°Cで水を凝縮して、主成分の塩化水素から分離し、その凝縮水をピリジン-メタノールに溶解させて滴定します。

参考文献：Muroi, Ono : Microchem.J., 18,234 (1973)

[Determination of Trace Moisture in Hydrogen Chloride Gas by Karl Fischer Titration]

〔試験方法例〕

① 硫酸

濃硫酸（濃度95%以上）はメタノール中でエステル化反応を起こして水を生成します。しかし、脱水溶剤MS50mlを用い試料量を少量（約0.5g以下）にすることにより、妨害もなく直接滴定できます。

② 硝酸

試薬硝酸は脱水溶剤MS50mlに試料約0.3gを加えて直接滴定します。発煙硝酸の場合はピリジンによる中和処理が必要です。

③ 塩酸

試薬塩酸は脱水溶剤MS50mlに試料約0.03gを加えて直接滴定します。

④フッ化水素酸

フッ化水素酸は脱水溶剤MS50mlに試料約0.03gを加えて直接滴定します。

但し、フッ素化水素酸は滴定セル（ガラス部分）や電極を腐食しますから、テフロンコーティングしたものを uses。

⑤シアン化水素酸

シアン化水素酸は試料を脱水溶剤MSに溶かして直接滴定します。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

一般用脱水溶剤GEX（又はMS） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------------|------|---------|----------|--------|
| 97% 硫酸 | 一般用 | 0.2423 | 7.69 | 3.17 |
| 92% 硫酸 | 〃 | 0.1145 | 8.74 | 7.63 |
| 硝酸 | 〃 | 0.0360 | 35.04 | 97.3 |
| 硝酸（試薬85%） | 〃 | 0.1155 | 16.87 | 14.6 |
| 塩酸（試薬38%） | 〃 | 0.0379 | 23.67 | 62.5 |
| フッ化水素酸（48%） | 〃 | 0.0368 | 18.96 | 51.5 |
| シアン化水素酸 | 〃 | 0.3888 | 5.56 | 1.43 |
| リン酸（試薬85%） | 〃 | 0.0533 | 7.85 | 14.7 |

塩化水素ガス

塩化水素ガスはカールフィッシャー試薬と反応して直接には滴定できませんので、次の方法でガス中の水分を-78℃のトラップに凝縮させてから滴定します。

- 予めシリカゲルと五酸化燐で乾燥した窒素を、図20の装置の滴定フラスコD内にL→M→yの方向から約0.5l/minの流速で通して系内が無水であることを確かめます。（通過した窒素の水分を滴定します）。
- 滴定フラスコDを-78℃のドライアイス-メタノールの冷浴につけます。
- 窒素の通過を止めると同時に試料ガスをA→M→yの方向から、約0.5l/minの流速で滴定フラスコD内に通します。
- 5～20lのガスを通し終わったら、三方コックを切り替えて窒素をL→M→yの方向から滴定フラスコ内D内に約1分間通して試料ガスを完全に追い出します。
- 窒素の通過を止め、20mlのピリジン：メタノール1：1混合溶剤をBから注入して、Eに凝縮した水を洗い落とします。
- 滴定フラスコDをドライアイス-メタノール冷浴から取り出し、室温に戻してからピリジン：メタノール混合溶剤に捕集した水を滴定します。
- 別に同一操作におけるピリジン：メタノール混合溶剤20mlのブランク値を求め、滴定値から差し引いて水分を求めます。

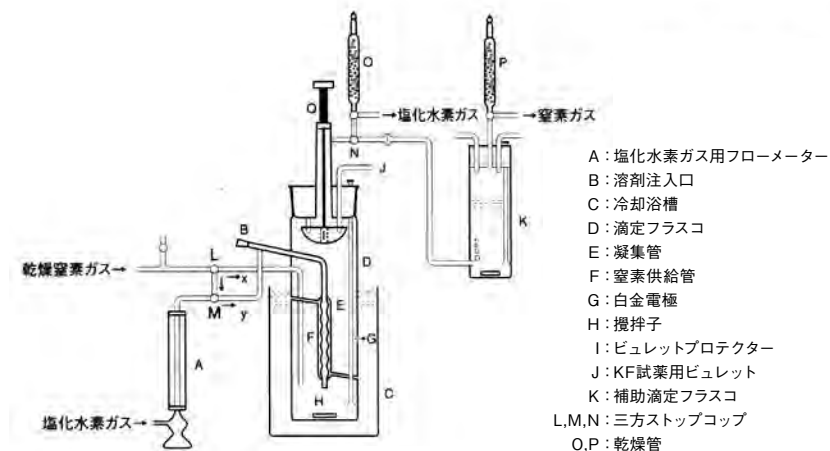


図20：塩化水素ガス滴定装置

実験例

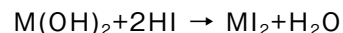
| ガス流速 (l/min) | 流量 (l) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|-----------------|-----------|-------------|-------------|
| 0.3 | 20 | 0.44 | 12.6 |
| 0.4 | 20 | 0.43 | 12.4 |
| 0.5 | 20 | 0.45 | 12.8 |
| 0.6 | 20 | 0.40 | 11.5 |
| 0.7 | 20 | 0.38 | 10.4 |
| 0.8 | 20 | 0.33 | 9.4 |

[注] カールフィッシャー試薬SSは力価0.35mg/mlのものを用いました。
(現在はこの力価の試薬はありません。)

3. 水酸化物

キーポイント

金属水酸化物は一般にカールフィッシャー試薬中のヨウ素と次式のように反応します。特に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物(強塩基性)は、定量的に速やかに反応します。



例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムなどは水を生成し、直ちにカールフィッシャー試薬と反応します。そのため直接滴定法は採用することができません。水分気化法を用いて水分の測定を行います。

[測定例]

(1) 水分気化法—電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
アクアミクロンCXU 10ml

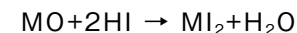
| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-----------|--------------|------------|-------------|-----------|
| 水酸化カルシウム | 110 | 0.6375 | 2953 | 0.463* |
| 〃 | 900 | 0.0289 | 6708 | 23.2** |
| 水酸化マグネシウム | 150 | 0.4956 | 670 | 0.135* |
| 水酸化ニッケル | 150 | 0.1222 | 1797 | 1.47* |
| 〃 | 600 | 0.1092 | 22098 | 20.2** |

[注]*：付着水、**：結合水です。

4. 酸化物

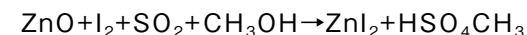
キーポイント

金属酸化物もまた一般にカールフィッシャー試薬中のヨウ素化水素と次式のように反応します。特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物(強塩基性)は定量的に反応します。

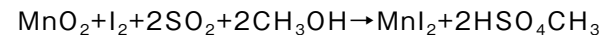


また、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化第一銀、酸化第一水銀、酸化第一銅等はカールフィッシャー試薬と次式のように反応します。

この反応速度は酸化物によって異なります。



二酸化マンガンも次のようにカールフィッシャー試薬と反応します。二酸化鉛や鉛丹も類似の反応をします。



そのため直接滴定法は採用することができません。水分気化装置を用いて水分の測定を行います。水分気化法の場合、通常付着水は100~200°Cに加熱温度を設定して測定を行います。

[測定例]

(1) 水分気化法—電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|----------|--------------|------------|-------------|-----------|
| 酸化亜鉛 | 200 | 2.1892 | 1715 | 783ppm |
| 酸化アルミニウム | 200 | 1.4522 | 1801 | 0.124 |
| 〃 | 700 | 0.7433 | 1581 | 0.213 |
| 酸化アンチモン | 150 | 1.9930 | 0211 | 106ppm |
| 酸化カドミウム | 250 | 0.7301 | 0228 | 312ppm |
| 酸化ガドリニウム | 800 | 0.1192 | 0977 | 0.820 |
| 酸化カルシウム | 100 | 1.3610 | 0261 | 192ppm |
| 〃 | 800 | 0.2526 | 1862 | 0.737 |
| 酸化珪素 | 250 | 0.1295 | 1313 | 1.01 |
| 酸化第一銅 | 110 | 0.4958 | 0654 | 0.132 |
| 〃 | 700 | 0.3140 | 4734 | 1.51 |
| 酸化第二銅 | 700 | 0.6090 | 2366 | 0.389 |
| 酸化チタン | 300 | 0.3858 | 3691 | 0.957 |
| 酸化ニッケル | 250 | 0.9014 | 1135 | 0.126 |
| 酸化ビスマス | 100 | 2.5479 | 0182 | 71ppm |
| 酸化マグネシウム | 130 | 0.2773 | 0906 | 0.327 |
| 酸化マンガン | 750 | 0.1382 | 6650 | 4.81 |
| 酸化第二鉄 | 200 | 0.5168 | 1460 | 0.283 |
| 〃 | 500 | 0.5353 | 1729 | 0.323 |
| ベンガラ | 200 | 0.4209 | 1751 | 0.416 |
| 〃 | 700 | 0.4079 | 2076 | 0.509 |

5. ハロゲン化物

キーポイント

ハロゲン化物は一般に妨害もなく直接測定できます。

滴定溶剤に可溶なものもありますので、容量滴定法及び電量滴定法のどちらでも用いることができます。

容量滴定法では一般用脱水溶剤を用います。溶けない場合や妨害のある場合は水分気化法を採用します。吸湿性の強い化合物が多いので試料採取には注意が必要です。

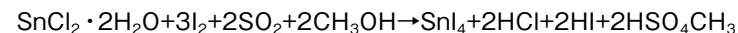
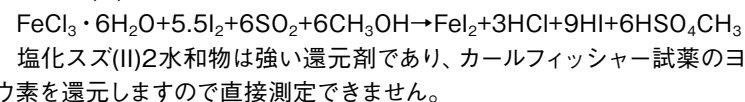
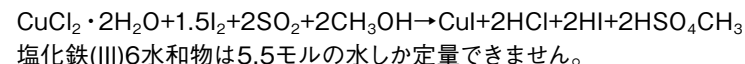
塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セリウムなどは水分を吸蔵しながら結晶化します。それは0.1~0.3%といわれています。これらの塩類は一般にホルムアミドに溶けやすいので、糖類用脱水溶剤を滴定溶剤として用いても水分が測定できます。

[参考] 塩類のホルムアミドへの溶解度 (g/100g)

| | | | |
|--------------------|-------|-----|------|
| NaCl | 9.33 | IaI | 62.7 |
| KCl | 6.31 | KI | 62.5 |
| NH ₄ Cl | 11.05 | | |

アルカリ土類ハロゲン化物は水和物として結晶化します。例えば、塩化マグネシウム6水和物、塩化カルシウム2水和物、塩化ストロンチウム6水和物、塩化バリウム2水和物などで、それらは特に問題なく測定できます。臭化物やヨウ化物も同様です。フッ化カリウム(無水物及び2水和物)は可溶性であり問題なく測定できます。フッ化カルシウムは不溶性ですから、直接滴定による水分の測定はできません。

その他、塩化アルミニウム6水和物、塩化マンガン(II)4水和物、塩化コバルト6水和物、塩化カドミウム2.5水和物、塩化スズ(IV)5水和物なども同様に測定できますが、次の塩の水はヨウ素と当モルの反応をしないので注意が必要です。塩化銅(II)・2水和物は1.5モルの水しか定量されません。



〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|--------------|------|---------|----------|--------|
| 塩化アルミニウム6水和物 | 一般用 | 0.0331 | 15.17 | 45.8 |
| 塩化カリウム | 〃 | 0.5178 | 1.37 | 0.26 |
| 塩化マグネシウム6水和物 | 〃 | 0.0554 | 30.04 | 54.2 |
| 塩化マグネシウム無水塩 | 〃 | 0.6703 | 3.01 | 0.45 |
| 塩化リチウム | 〃 | 0.1004 | 5.11 | 5.09 |
| 塩化マンガン | 〃 | 0.0759 | 27.94 | 36.8 |
| 塩化ストロンチウム | 〃 | 0.0412 | 16.75 | 40.6 |
| 塩化バナジウム | 〃 | 0.0766 | 18.10 | 23.6 |
| 塩化バリウム | 〃 | 0.5933 | 86.92 | 14.7 |
| 塩素酸リチウム | 〃 | 0.1053 | 13.77 | 13.1 |
| 塩素酸リチウム乾燥品 | 〃 | 0.0783 | 2.13 | 2.72 |
| ヨウ化ナトリウム | 〃 | 3.3707 | 1.63 | 0.048 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml

アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------------|---------|----------|--------|
| 塩化アルミニウム6水和物 | 0.0166 | 7490 | 45.1 |
| 塩化マグネシウム | 0.1607 | 700 | 0.436 |
| 塩化リチウム | 0.0932 | 4780 | 5.13 |
| 六フッ化硫黄 | 10.29 | 230 | 22ppm |

(3) 水分気化法-電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml

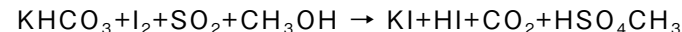
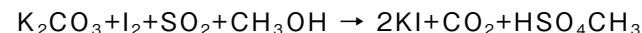
アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-----------|------|---------|----------|--------|
| 塩化カリウム | 100 | 0.9903 | 1056 | 0.107 |
| 〃 | 750 | 1.0021 | 3044 | 0.304 |
| 塩化リチウム | 200 | 0.1035 | 5117 | 4.94 |
| ヨウ化セシウム | 200 | 9.5975 | 18 | 2ppm |
| ヨウ化ナトリウム | 400 | 2.9079 | 1510 | 519ppm |
| フッ化バリウム | 800 | 0.5323 | 291 | 547ppm |
| フッ化アルミニウム | 800 | 0.6244 | 55 | 88ppm |
| フッ化亜鉛 | 500 | 0.8577 | 596 | 695ppm |

6. 炭酸塩、重炭酸塩

キーポイント

炭酸塩及び重炭酸塩は酸化物と同じようにカールフィッシャー試薬と反応し妨害しますので直接測定できません。その妨害の程度はその物質の溶解性に依存します。例としてアルカリ金属の炭酸塩及び重炭酸塩は次式のように反応します。



但し、炭酸カルシウムは脱水溶剤に溶けないので分散させ水分を抽出することにより直接測定ができます。これは容量滴定法のみ可能です。

重炭酸ナトリウムは直接測定のみならず、加熱により水分を放出しますので水分気化法も採用できません。加熱に安定な炭酸塩は一般に水分気化法により水分を測定します。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX、OL II (又はMS、CM) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|------|---------|----------|--------|
| 炭酸カルシウム | 一般用 | 1.0272 | 1.86 | 0.181 |
| 炭酸カルシウム | 油類用 | 1.0053 | 1.63 | 0.162 |

[注]油類用脱水溶剤を使用した場合の方が終点が安定でした。

(2) 水分気化法—電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-------------|-----------|---------|----------|--------|
| 炭酸カルシウム | 100 | 0.1223 | 623 | 0.509 |
| 〃 | 600 | 0.0975 | 1554 | 1.58 |
| 炭酸カリウム | 200 | 0.6278 | 1712 | 0.273 |
| 炭酸ナトリウム | 180 | 0.2004 | 4099 | 2.05 |
| 炭酸バリウム | 300 | 0.6761 | 805 | 0.119 |
| 〃 | 700 | 0.8437 | 1103 | 0.131 |
| 塩基性炭酸マグネシウム | 250 | 0.0249 | 3605 | 14.5 |
| 炭酸マンガン | 110 | 0.0334 | 1723 | 5.16 |
| 〃 | 600 | 0.0466 | 3699 | 7.94 |

重炭酸ナトリウム中の水分測定法

消火剤などに用いる重炭酸ナトリウムは微量水分が保存又は作用上で問題となります。従来の硫酸デシケーター法では微量水分の正確な定量が難しいため、次のような水抽出—補正法によりカールフィッシャー滴定法を用いて水分を測定します。

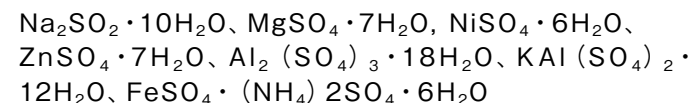
500mlの分液漏斗に試料約100gをとり、脱水メタノール130mlを加えてよくふり混ぜて静置します。試料とメタノールが分離してからその抽出液50mlをカールフィッシャー滴定装置の滴定フラスコに入れ滴定します。別に抽出液に溶解している少量の試料を中和滴定してカールフィッシャー滴定値を補正して水分を算出します。

参考文献：N.G. Leavitt, C.B. Robert：Anal.Chem., 26,1367 (1954)。

7. 硫酸塩、亜硫酸塩

キーポイント

直接滴定による方法は化合物によりカールフィッシャー試薬に対する反応性が異なりますので個々に対応する必要があります。通常水分気化法による水分測定をお勧めいたします。硫酸塩は水和物として結晶化します。一般に6水和物以上の結晶水を持つ化合物はメタノールに溶解し、滴定中も溶液として存在します。従って、一般用脱水溶剤を用いて容易に直接測定できます。その例として、次のような化合物があります。



硫酸亜鉛1水和物や硫酸マンガン1水和物の水は、強固に結合しているため定量できません。硫酸カルシウム2水和物は非常にゆっくり水を放出しますから、常温ではカールフィッシャー滴定ができません。水分気化法を用いて200°C以上の加熱により完全に水分を測定することができます。

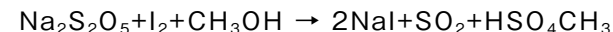
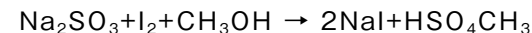
硫酸銅は次のように妨害します。カールフィッシャー反応生成物であるヨウ化水素を酸化して、0.5モルのヨウ素を遊離します。



この遊離したヨウ素はカールフィッシャー試薬として作用しますから、測定値が低めとなります。

一般にアルカリ金属の弱酸塩類は酸化物と同じように反応します。

亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩は定量的に反応します。亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウムは次式のように反応します。



そのためこれらの塩類は水分気化法を用います。

〔測定例〕

(1) 水分気化法—容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS） 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------------|--------------|------------|-------------|-----------|
| メタ重亜硫酸ナトリウム | 150 | 0.1926 | 11.39 | 5.91 |
| メタ重亜硫酸カリウム | 150 | 0.2215 | 3.85 | 1.74 |
| 石膏 | 250 | 0.2060 | 14.76 | 7.17 |

(2) 水分気化法—電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 150ml

アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|----------------------------------|--------------|------------|-------------|-----------|
| 亜ニチオン酸ナトリウム (ハイドロサルファイトナトリウム) | 200 | 0.4796 | 2671 | 0.557 |
| 亜硫酸ナトリウム | 250 | 4.0301 | 247 | 61ppm |
| 硫酸アルミニウム | | | | |
| 100°C乾燥品 | 700 | 0.0229 | 8787 | 38.4 |
| 200°C乾燥品 | 700 | 0.0515 | 8139 | 15.8 |
| 硫酸ナトリウム | 250 | 3.1305 | 375 | 120ppm |
| 硫酸カルシウム | 200 | 0.0521 | 3310 | 6.35 |
| ◇ | 600 | 0.0684 | 4337 | 6.34 |
| ◇ | 900 | 0.0612 | 3868 | 6.32 |

8. その他塩類

キーポイント

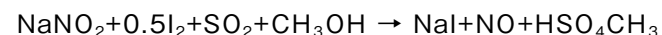
塩類はカールフィッシャー試薬と反応するものとししないものがあります。カールフィッシャー試薬と反応せず、滴定溶剤に溶解又は分散するものは容量滴定法により直接滴定ができます。通常、水分気化装置を用いることにより容易に水分の測定ができます。しかしこの場合は事前に加熱温度の検討が必要です。分子内脱水などの確認をするためです。

各種の塩類への対応は次の通りです。

硝酸塩は容量滴定法を用い直接滴定できます。この場合、一般用脱水溶剤を使用し、また溶解性に応じて糖類用脱水溶剤を用います。

適用例として、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸クロム、硝酸コバルト及び硝酸第一水銀などがあります。

亜硝酸ナトリウムは次のようにカールフィッシャー試薬と定量的に反応しますので、直接測定はできません。

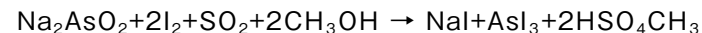


クロム酸塩、重クロム酸塩もカールフィッシャー試薬と反応しますが、定量的ではありません。過マンガン酸カリウムは不溶性ですから反応しません。

四硼酸ナトリウムは硼酸と同様に反応しますので直接測定できません。



亜ひ酸ナトリウムは酸化物（無水亜ひ酸）と同様に反応します。



第一燐酸塩は容量滴定法により直接測定できます。

第二燐酸塩は弱塩基性ですからその性質に基づく挙動を示しますが、特に妨害はありません。第三燐酸塩は強塩基性ですから妨害します。カールフィッシャー滴定の前に酸による中和が必要です。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------------|------|---------|----------|---------|
| リン酸二アンモニウム | 一般用 | 0.1511 | 3.94 | 2.61 |
| 硝酸ナトリウム | 〃 | 2.1116 | 2.46 | 0.116* |
| 硝酸ナトリウム | 糖類用 | 2.2079 | 2.73 | 0.124** |

〔注〕 *：一部不溶、**：溶解。

(2) 水分気化法—容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS） 50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-----------|-----------|---------|----------|--------|
| メタ珪酸ナトリウム | 200 | 0.1039 | 41.52 | 40.0 |

(3) 水分気化法—電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 150ml

アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-------------|-----------|---------|----------|--------|
| 硝酸アルミニウム | 700 | 0.0200 | 8853 | 44.3 |
| 硝酸ナトリウム | 130 | 2.0903 | 721 | 345ppm |
| 〃 | 400 | 0.4948 | 1501 | 0.303 |
| トリポリリン酸ソーダ | 100 | 1.1821 | 1555 | 0.132 |
| 〃 | 150 | 1.1219 | 6044 | 0.539 |
| 〃 | 250 | 1.1523 | 終点到達せず | |
| リン酸二アンモニウム | 110 | 0.0960 | 2568 | 2.68 |
| リン酸三ナトリウム | 150 | 0.0342 | 18449 | 53.9 |
| 次亜リン酸マグネシウム | 180 | 0.0338 | 13640 | 40.4 |

9. 無機ガス

キーポイント

窒素、酸素、水素などの非凝縮ガス中の水分は、その試料ガスを滴定溶剤又は電解液に通して水分を捕集してカールフィッシャー滴定します。従って、試料ガス導入管、ガスメーターなどの器具を準備し装置を組み立てる必要があります。導入部の配管は金属製を用いて下さい。塩ビ管などのプラスチック製の導管は空気中の水分が侵入しますから使用しないで下さい。

容量滴定法の場合は吸収液として一般用脱水溶剤にプロピレングリコールを3：1の割合で混合したものを用います。短時間であれば一般用脱水溶剤のみでも使用可能です。この場合、メタノールの揮散による滴定溶剤の容量変化に注意して行います。

低水分の場合は低力価カールフィッシャー試薬を用いると精度良く測定ができます。しかし、これら無機ガス中の水分は通常微量ですから電量滴定法の採用をお勧めします。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

滴定フラスコに脱水溶剤約150mlを入れ、予めカールフィッシャー試薬を終点まで滴下して無水状態にします。次に試料ガスを0.2～0.5l/minの流速で滴定フラスコ内の脱水溶剤に通します。このときの通過ガス量はガスメーターではかりません。脱水溶剤に吸収される水の量が5～50mgとなるようにガス（A）を通し終わったら、直ちに力価既知（Fmg/ml）のカールフィッシャー試薬で滴定（Bml）し、次式により水分（W%）を算出します。

$$W \text{ (Vol\%)} = \frac{B \times F \times 1.244 \times \frac{760}{P} \times \frac{(273+t)}{273}}{A \times 1000} \times 100$$

$$W \text{ (Wt\%)} = \frac{B \times F}{A \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{273+t} \times \frac{M}{22.4}} \times 100$$

ここに、

P : 測定時の大気圧 (mmHg) 、 t : 測定時のガスの温度 (°C)

M : 試料ガスの分子量

| 試料ガス | 試料量 (l) | 測定値 (ml) | 水分 (v/v%) |
|------|---------|----------|-----------|
| 水素 | 10.0 | 2.21 | 0.030 |
| 窒素 | 30.0 | 0.38 | 0.0017 |
| 酸素 | 30.0 | 3.09 | 0.014 |

〔注〕 カールフィッシャー試薬SS力価1mg/ml使用

室井要：分析化学 10, 847 (1961) .

〔カールフィッシャー法によるガス中の微量水分の定量〕

(2) 電量滴定法

ガス用アダプター (吹き込み管) 付電解セルの陽極室にアクアミクロンAX150mlを入れ、陰極室にアクアミクロンCXU10mlを入れます。アクアミクロンAXをかき混ぜながら電解電流を流して電量滴定し系内を無水にします。つぎにガスアダプターから試料ガスを0.3~0.5l/minの流速で電解セルに通し、通過したガスの体積をガスメーターで測定します。アクアミクロンAXに吸収された水の量が0.1~5mgとなるようにガスを通し終わったならば、直ちに終点まで電量滴定して水分を算出します。

| 試料ガス | 試料量 (l) | 測定値 (μg) | 水分 (v/vppm) |
|------|---------|----------|-------------|
| 窒素 | 20 | 475 | 31.6 |
| 酸素 | 20 | 171 | 11.4 |
| 水素 | 20 | 99 | 6.8 |
| アルゴン | 20 | 28 | 1.9 |

III章 応用編 - その2-

III. 応用編 - その2-

この応用編-その2-は、化学製品、その他工業製品、食品や医薬品など実際にカールフィッシャー滴定が用いられている具体例をまとめました。

III-1. 工業製品

一般の工業化学製品の多くは有機化合物又は無機化合物の単独か混合したものより成り立っています。従って、多くの製品の水分測定はカールフィッシャー滴定法で可能ですが、その性質や形態が多様多様ですから、測定に際してはその構成物質により最適な測定方法を選択する必要があります。本章にはできるだけ多くの各製品毎の水分測定の実例を示しました。

1. 肥料

キーポイント

硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素、塩化カリウムなどの単塩肥料は、一般用脱水溶剤に溶かすか、分散させてカールフィッシャー滴定します。尿素入り化成肥料なども一般用脱水溶剤に分散させてカールフィッシャー滴定します。尿素を含まない化成肥料は水分気化法で測定することができます。

電量滴定法は水分気化法との組み合わせの場合にのみ適用します。

肥料には水分気化法を用いることが有用な場合がありますが、尿素、リン酸アンモニウム、過リン酸石灰などを含有する複合肥料は加熱温度により分解しますので採用する場合には検討が必要です。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャーSS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) | 加熱減量法 (%) |
|-------------|---------|----------|--------|-----------|
| 硫酸アンモニウム | 5.1321 | 0.70 | 136ppm | 0.016 |
| 塩化アンモニウム | 5.0541 | 1.80 | 356ppm | 0.044 |
| 硝酸ナトリウム | 2.5784 | 15.60 | 0.605 | 0.59 |
| 硝酸アンモニウム | 5.0635 | 5.01 | 0.099 | 0.080 |
| 尿素 | 2.5089 | 1.40 | 558ppm | 0.060 |
| 塩化カリウム | 2.5113 | 8.80 | 0.35 | 0.36 |
| 尿素+硝酸アンモニウム | 2.5213 | 23.75 | 0.942 | 0.94 |
| 尿素+硫安+リン安 | 2.5055 | 33.75 | 1.35 | 1.30 |
| 化成肥料 | 0.4920 | 14.63 | 2.97 | 2.23 |
| 高度化成肥料 | 0.1500 | 5.34 | 3.56 | 3.30 |

(2) 水分気化法 - 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------|-----------|---------|----------|--------|
| 硫安 | 100 | 0.6294 | 2827 | 0.449 |
| 化成肥料 | 100 | 0.0998 | 2000 | 2.00 |
| 高度化成肥料 | 100 | 0.0929 | 3539 | 3.81 |

2. 農薬

キーポイント

脱水溶剤に可溶なものは直接カールフィッシャー滴定が可能です。原体などは一般用脱水溶剤に試料を溶解し、直ちに滴定します。増量剤などを含む粉剤なども一般用脱水溶剤中でしばらくかき混ぜて、水分を完全に抽出してから滴定するか、又は水分気化法により測定します。

しかし、クロロピクリンは酸化性がありヨウ素を遊離して妨害します。また、銅粉剤、水銀粉剤、銅水銀粉剤、ジネブ粒剤、ヒ酸石灰粉剤などはカールフィッシャー試薬と反応する恐れがあります。

農薬の原体が固体の場合、通常水分気化法が適しており100～150°Cで付着水分を測定できます。

加熱温度は物質毎に検討して決めます。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) 25～50ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) | 備考 |
|---------|---------|----------|--------|-----------------|
| クロロピクリン | 3.3387 | 0.31 | 0.0093 | 終点後すぐ褐色となる |
| キタジンP | 1.0875 | 2.27 | 0.209 | |
| 殺虫剤原体 | 5.1263 | 3.51 | 685ppm | |
| キャプタン | 0.2394 | 6.64 | 2.77 | |
| ナメカット | 0.1437 | 5.69 | 3.96 | |
| 硫黄粉剤 | 1.0222 | 5.93 | 0.580 | 不溶 (気化法5.0%) |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml
 アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|------|---------|----------|--------|
| IBP* | 1.0260 | 2210 | 0.215 |

* : O,O-Diisopropyl-S-benzylthiophosphate

(3) 水分気化法 + 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-------------|-----------|---------|----------|--------|
| TPN (ダコニール) | 100 | 0.4867 | 241 | 495ppm |
| ジネブ (ダイファー) | 110 | 0.1021 | 1459 | 1.43 |
| ナメカット | 110 | 0.1314 | 6606 | 5.03 |
| キャプタン | 110 | 0.0679 | 1914 | 2.82 |
| ブラエスリン粉末 | 150 | 0.1109 | 4822 | 4.35 |

キャプタン： N-Trichloromethylthio-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide

TPN： Tetrachloroisophthalonitrile

ジネブ： Zinc ethylenebisdithiocarbamate

3. ガラス・セラミックス

キーポイント

ガラス、セラミックスなどは有機溶剤に不溶ですから容量滴定法、電量滴定法いずれも水分気化法との組み合わせで測定を行います。

水分気化法は試料に応じて加熱温度を検討して条件設定をする必要があります。特にガラスは温度条件によっては溶融し、水分気化法に用いる試料ポートに固着しますので注意が必要です。その場合、約600℃以下であればアルミホイルを敷くことにより、固着を防止することができます。

セメントは直接滴定することはできません。その水分は化学的に結合しており、また存在する酸化物がカールフィッシャー試薬と反応して水を生成し妨害するからです。通常、加熱温度を800~1000℃に設定して水分気化法によりカールフィッシャー滴定します。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
脱水溶剤GEX（又はMS） 25~50ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) | 気化法 (%) |
|----------|---------|----------|--------|---------|
| 多孔質ガラス粉末 | 0.1589 | 2.50 | 1.56 | 1.55 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|-----------|---------|----------|--------|
| セメント水和物 | 700 | 0.1291 | 19.85 | 15.3 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 150ml
アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|------------|-----------|---------|----------|----------|
| ガラスウール | 200 | 0.5127 | 196 | 382 |
| 鉛ガラス（粉末） | 400 | 0.7471 | 811 | 0.109% |
| フッ素系ガラス | 700 | 0.9856 | 79 | 80 |
| リン酸系ガラス | 800 | 0.2757 | 285 | 0.103% |
| 多孔質ガラス（粉末） | 300 | 0.2062 | 3199 | 1.55% |
| 封止剤 | 800 | 2.2730 | 339 | 149 |
| ガラス | 600 | 1.0121 | 34 | 34 |
| セラミックス（粉末） | 130 | 2.5429 | 2974 | 0.117% |
| ICセラミック | 800 | 6.7010 | 222 | 33 |
| セメント | 800 | 0.3102 | 2219 | 0.715% |
| セライト（乾燥品） | 180 | 0.1721 | 128 | 743 |

4. 液化石油ガス

キーポイント

プロパン、ブタンなどの液化石油ガスは直接脱水溶剤又は電解液に導入し、容量滴定法又は電量滴定法でカールフィッシャー滴定をします。液化石油ガスに含まれている水分は一般に微量ですから電量滴定法が適しています。

水分を精度よく正確に測定するには試料導入の際に液相部分から採取することが肝要です。特に水分が50ppmレベルの試料はばらつく傾向が大きいので十分に配慮して下さい。試料採取器に取った試料は全量注入するようにして下さい。この方法の詳細は、日本LPガス協会規格のLPガス試験方法を参照して下さい。

参考文献：室井要他：石油学会誌 11, 440 (1968) .

「カールフィッシャー法による液化ガスの迅速水分定量」

試料採取方法

次の手順により試料の液相部分を採取します。

- ① 試料の入っているボンベを倒立又は傾斜させ、耐圧試料採取器を専用の導管を用いてボンベの出口と連結します（図22参照）。
- ② 試料採取器のバルブA及びBを開き、次にボンベのバルブを少しずつ開けて少量の試料を気化させ、試料採取器を通して放出します。
- ③ バルブBを閉じ、ボンベのバルブを開けて試料を採取器に入れます。

[注] 試料はバルブBを数回開閉を繰り返すことによって採取器内に入っていきます。このとき、試料は液を完全に充満させずに内容積の80%以下として必ず空隙を残しておいて下さい。

- ④ バルブAを閉じボンベのバルブを閉めて導管を取り外し、採取器の重さを量ってからバルブBの先端に注射針を取り付けます。（図21参照）

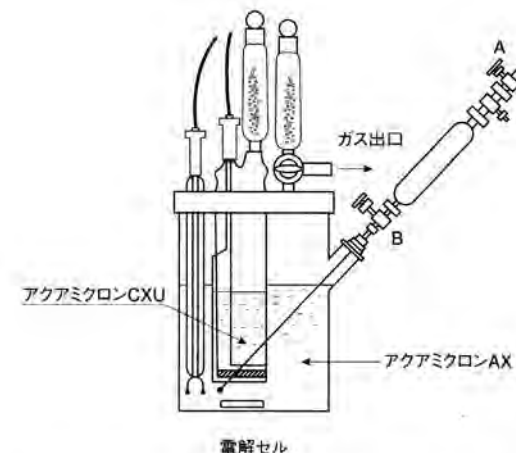


図23：試料注入操作（電量滴定法の場合）

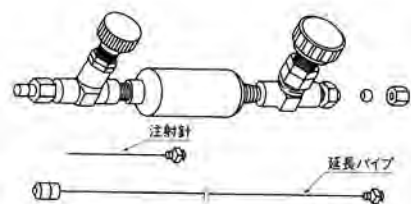


図21：試料採取器と導管

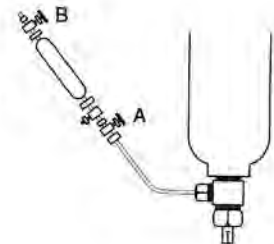


図22：ボンベからの試料採取操作

滴定法

次の手順により電量滴定法（又は容量滴定法）を行います。

- ① あらかじめ電解セル（又は滴定フラスコ）に、陽極液（又は一般用脱水溶剤）150ml（100ml）を入れ、電量滴定（又はカールフィッシャー試薬SS-Z）により無水状態にします。
- ② 電解セル（滴定フラスコ）の側栓から、図23のように試料採取器の注射針が電解セル（滴定フラスコ）の底まで届くように差し込みます。

- ③ 陽極液（一般用脱水溶剤）をかき混ぜながら試料採取器のバルブBを少しずつ開けて、試料を10～15分間で注入します。（約1mg/minの注入を目安）。

[注] 注入と同時に気化した試料は、上部放出コックからドラフト又は室外に放出します。

- ④ 注射器を抜き取り採取器から取り外します。
- ⑤ 試料採取器の重さを量り、注入前の重さとの差から試料採取量を求めます。
- ⑥ 陽極液（一般用脱水溶剤）に吸収された水を電量滴定（容量滴定）により終点まで滴定します。
- ⑦ 次式により水分を算出します。

電量滴定法の場合、

$$\text{水分 (ppm)} = \text{測定値} (\mu\text{g}) / \text{試料採取量 (g)}$$

容量滴定法の場合、

$$\text{水分 (\%)} = \frac{\text{滴定量 (ml)} \times \text{力価 (H}_2\text{Omg/ml)}}{\text{試料採取量 (g)} \times 1000} \times 100$$

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS） 100ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|-------|---------|----------|----------|
| LPG | 25.1 | 1.40 | 56 |
| プロパン | 29.0 | 1.11 | 38 |
| 塩化メチル | 18.3 | 4.95 | 271 |
| 塩化ビニル | 15.7 | 7.41 | 475 |
| 二酸化硫黄 | 53.1 | 17.6 | 331 |
| エアゾール | 27.4 | 1.18 | 43 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

150ml

アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|-----------|---------|----------|----------|
| LPG | 23.24 | 253 | 11 |
| エチレン | 40.06 L | 55 | 1.7 |
| プロパン | 6.50 | 280 | 43 |
| ブタジエン | 16.63 | 120 | 7.2 |
| フロンガスR113 | 7.97 | 234 | 29 |
| スプレー缶 | 6.26 | 1008 | 161 |

5. 石炭・タール

キーポイント

石炭は通常は水分気化装置を用いて測定します。容量滴定法、電量滴定法どちらかを用いて測定します。

タールは潤滑油用水分気化装置を用いてカールフィッシャー滴定します。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX、OL II（又はMS、CM） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------|------|---------|----------|--------|
| 褐炭 | 一般用 | 0.0389 | 4.38 | 11.3 |
| 石灰タール | 油類用 | 0.1619 | 7.30 | 4.5 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------|-----------|---------|----------|--------|
| 石灰粉末 | 150 | 0.1262 | 5.76 | 4.56 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

150ml

アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------|-----------|---------|----------|--------|
| 褐炭 | 110 | 0.0497 | 5456 | 11.0 |
| 石灰粉末 | 130 | 0.2509 | 1188 | 0.473 |
| 石灰タール | 150 | 0.1114 | 4718 | 4.24 |
| コークス | 500 | 0.0448 | 1813 | 4.05 |
| タールピッチ | 180 | 0.4892 | 335 | 685ppm |

6. 石油製品

キーポイント

石油製品の微量水分測定にはカールフィッシャー滴定法が好適で、石油学会では1976年から、日本工業規格 (JIS) では1982年からそれぞれの方法を規格試験方法として採用しています。石油製品の水分は一般に微量であるため、現在では電量滴定法が多く用いられるようになっていきます。

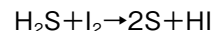
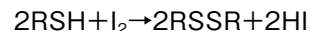
電量滴定法では電気絶縁油、冷凍機油、トランス油、灯油、軽油などの試料を電解液に入れて電量滴定します。5~10mlずつ添加していきますが、溶解せずに白濁しても十分に分散させることにより水分の測定ができます。

容量滴定法では試料を油類用脱水溶剤に溶かして、直接カールフィッシャー滴定します。

シリコン油はケトン用脱水溶剤に試料を加えて直接滴定します。酸化防止剤などの添加剤はカールフィッシャー試薬と妨害反応をする物質があるのでそれらを含む潤滑油 (ガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油その他) などは、潤滑油用水分気化装置を用いてカールフィッシャー滴定します。

グリースの場合も妨害物質を含まないものは油類用脱水溶剤に溶かして直接滴定できますが、妨害物質を含むものは潤滑油用気化装置を用いて間接的に水分をカールフィッシャー滴定します。

石油製品中にはたまにカールフィッシャー試薬と妨害反応をするメルカプタンや硫化水素を微量含むものがあります。しかし、これらの妨害反応は次のようにヨウ素と当モルで定量的に反応しますから、メルカプタンと硫化水素の含量が既知であれば、滴定値を計算により補正することによって正確な水分が求められます。



上式から、メルカプタン及び硫化水素中の硫黄1ppmはそれぞれ0.28及び0.56ppmの水に相当します。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX、OL II (又はMS、CM) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|-----------|------|---------|----------|----------|
| 工業用ガソリン | 油類用 | 20.0 | 0.42 | 21 |
| 航空ガソリン | 〃 | 20.0 | 0.30 | 15 |
| 灯油 | 〃 | 20.0 | 1.22 | 61 |
| 軽油 | 〃 | 20.0 | 1.66 | 83 |
| 重油 | 〃 | 1.0805 | 27.88 | 2.58% |
| 原油 | 〃 | 1.5023 | 5.41 | 0.360% |
| トランス油 | 〃 | 20.0 | 0.52 | 26 |
| 冷凍機油 | 〃 | 20.0 | 1.24 | 62 |
| 錆止め油 | 〃 | 20.0 | 1.80 | 90 |
| 圧縮機油 | 〃 | 15.0 | 3.60 | 240 |
| エアフィルター油 | 〃 | 20.0 | 1.96 | 98 |
| 熱処理油 | 〃 | 20.0 | 1.10 | 55 |
| 油圧縮油 | 〃 | 20.0 | 0.30 | 15 |
| 圧延油 | 〃 | 20.0 | 1.08 | 54 |
| 油圧作動油 | 〃 | 20.0 | 0.84 | 42 |
| ロータリーポンプ油 | 〃 | 30.0 | 0.30 | 10 |
| 航空機油 | 〃 | 15.0 | 1.50 | 100 |
| ふっ化油 | 〃 | 20.0 | 0.34 | 17 |
| 流動パラフィン | 〃 | 30.0 | 0.45 | 15 |
| アスファルト | 〃 | 5.0 | 0.95 | 190 |
| 切削油 | 〃 | 15.0 | 1.58 | 105 |
| 研削油 | 〃 | 15.0 | 2.01 | 134 |
| ワックス | 〃 | 0.1001 | 4.72 | 4.72% |
| ブレーキ油 | 一般用 | 1.0555 | 1.27 | 0.120% |

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|-----------------|------|---------|----------|----------|
| [電気絶縁油関係] | | | | |
| 鉱油 | 油類用 | 8.8431 | 0.20 | 23 |
| アルキルベンゼン 2種 1号 | 〃 | 8.5784 | 0.17 | 20 |
| 2種 2号 | 〃 | 8.7058 | 0.55 | 63 |
| 2種 3号 | 〃 | 8.3116 | 0.23 | 28 |
| ポリブテン 3種 1号 | 〃 | 8.1933 | 0.14 | 17 |
| 3種 2号 | 〃 | 6.8850 | 0.19 | 28 |
| 3種 3号 | 〃 | 5.9730 | 0.11 | 18 |
| アルキルナフタレン 4種 1号 | 〃 | 9.2462 | 0.15 | 16 |
| 4種 2号 | 〃 | 9.3594 | 0.14 | 15 |
| アルキルジフェニルエタン | 〃 | 9.4135 | 0.38 | 40 |
| シリコーン油 | ケトン用 | 9.6343 | 0.37 | 38 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) + PG (3 : 1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------------|-----------|---------|----------|--------|
| ガソリンエンジン油 | 150 | 4.3793 | 0.66 | 0.015 |
| ディーゼルエンジン油 | 150 | 5.5145 | 0.94 | 0.017 |
| マリンエンジン油 | 150 | 5.4998 | 1.04 | 0.019 |
| 船舶シリンダー油 | 150 | 5.4565 | 1.91 | 0.035 |
| カップグリースJIS1種1号 | 120 | 1.0865 | 2.39 | 0.220 |
| JIS2種2号 | 140 | 1.0776 | 4.20 | 0.390 |
| ファイバークリース | | | | |
| JIS2種3号 | 140 | 1.0112 | 0.39 | 0.039 |
| JIS2種4号 | 140 | 1.0523 | 0.43 | 0.041 |
| グラファイトグリース | | | | |
| JIS1種1号 | 140 | 1.0519 | 1.89 | 0.180 |
| JIS2種1号 | 120 | 1.0219 | 1.11 | 0.109 |

(3) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS)

100ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|----------|---------|----------|----------|
| ガソリン | 3.9353 | 351 | 89 |
| ナフサ | 0.7280 | 117 | 161 |
| ケロシン | 0.7940 | 27 | 34 |
| 重油 | 4.4103 | 286 | 65 |
| 圧延油 | 4.3029 | 233 | 54 |
| 航空機油 | 2.5869 | 270 | 104 |
| 冷凍機油 | 2.4350 | 101 | 42 |
| 作動油 | 4.2943 | 387 | 90 |
| ブレーキオイル | 2.9758 | 904 | 304 |
| 流動パラフィン | 8.6600 | 130 | 15 |
| 電気絶縁油 | 4.1460 | 77 | 19 |
| アルキルベンゼン | 4.3132 | 73 | 17 |

(2) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS)

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|---------------|-----------|---------|----------|----------|
| 軽油 | 130 | 4.0973 | 241 | 59 |
| 重油 | 110 | 4.4278 | 290 | 66 |
| C重油 | 150 | 0.3820 | 2188 | 0.573% |
| 鉱油 | 130 | 4.5434 | 273 | 60 |
| タービン油 | 130 | 8.4001 | 296 | 35 |
| 圧延油 | 110 | 4.3029 | 233 | 54 |
| 航空機油 | 130 | 3.3879 | 328 | 97 |
| エンジン油 | 130 | 0.9133 | 908 | 994 |
| ガソリンエンジン油 | 180 | 4.6133 | 168 | 36 |
| ディーゼルエンジン油 | 130 | 4.3132 | 1298 | 301 |
| ギヤオイル | 130 | 2.6322 | 244 | 93 |
| 研削油 | 150 | 1.7824 | 134 | 75 |
| 作動油 | 130 | 4.2394 | 98 | 23 |
| 切削油 | 150 | 1.7166 | 186 | 108 |
| タービン油 | 130 | 4.4632 | 149 | 33 |
| ブレーキオイル | 150 | 2.9758 | 904 | 304 |
| 油圧機油 | 130 | 4.3793 | 392 | 90 |
| 防錆油 | 130 | 1.7590 | 532 | 303 |
| マシン油 (パラフィン系) | 130 | 4.3941 | 263 | 60 |
| マシン油 (ナフテン系) | 130 | 4.5122 | 274 | 61 |
| 原油 | 130 | 0.4156 | 1506 | 0.362% |
| ワックス | 150 | 0.7235 | 8 | 11 |

7. プラスチック

キーポイント

プラスチックの成型過程では高温になるため、その中に含まれる微量の水分が発泡の原因となったり、熱分解による分子量低下をきたしたり、その性能に大きな影響を与えます。そのためプラスチックの乾燥工程における水分管理は非常に重要です。このプラスチック中の微量水分の測定には、カールフィッシャー滴定法が最適であり、水分気化法により比較的迅速(10~30分)且つ正確に水分を求めることができます。

水分気化法ではプラスチックの種類に応じた適切な加熱温度の設定がキーポイントになります。従って、プラスチック毎に最適な加熱温度範囲を検討して把握することが必要です。一般には溶融点の前後の温度に加熱して測定することが望ましいとされています。図24に各種プラスチックの最適加熱温度の目安を示しましたので、参考にして下さい。

[分析値が低めになる場合]

加熱温度が低すぎると水分の気化が遅くなり分析時間が長くなります。そして水分が完全に気化しないうちに測定が終わり、低めの分析値を与えることとなります。プラスチックの分解物又は添加物が水分気化装置の配管経路に凝縮して付着し、気化してきた水分を吸着するような場合も低めになります。

[分析値が高めになる場合]

OH基を含むプラスチック、例えばポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ポリ酢酸ビニルなどは、加熱温度が高くなると分析値が高くなったり、いつまでも滴定が終わらないという現象があります。これは加熱により水が生成しているためと思われます。尿素樹脂は加熱分解して生成したアンモニアがヨウ素と反応するため、120℃以上では正常な水分測定ができません。メラミン樹脂も同様な妨害が考えられます。

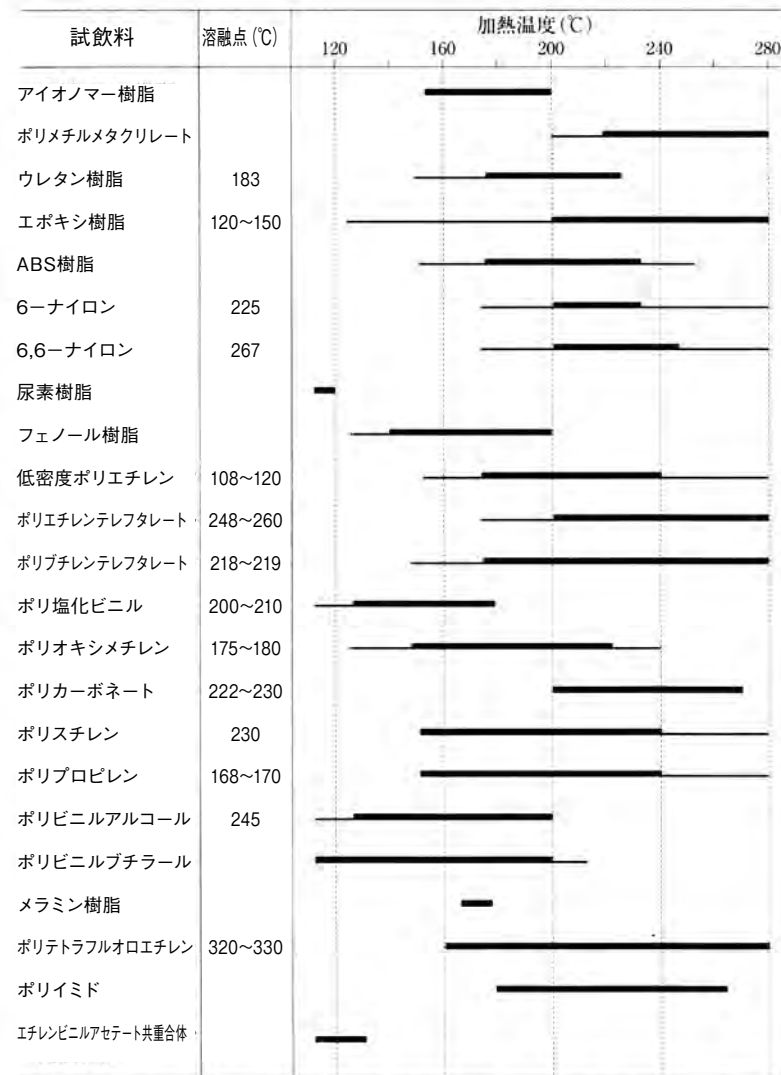


図24：各種プラスチックの水分気化法における最適加熱温度範囲

参考文献：加藤弘真他：高分子加工 35, 584 (1986) .
室井要他：分析化学 11, 351 (1962) .

〔測定例〕

(1) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|-------------|--------------|------------|-------------|-------------|
| ポリエチレン | 180 | 3.7702 | 67 | 18 |
| 架橋ポリエチレン | 180 | 1.2786 | 145 | 113 |
| ポリプロピレン | 160 | 2.3185 | 97 | 42 |
| 塩化ビニル | 130 | 0.9815 | 412 | 420 |
| 酢酸ビニル | 130 | 1.5925 | 1549 | 973 |
| エチレン酢ビコポリマー | 180 | 0.4743 | 1005 | 0.212% |
| ポリビニルアルコール | 150 | 0.1392 | 3739 | 269 |
| ポリビニルブチラール | 180 | 0.5641 | 1486 | 0.263% |
| ポリスチレン | 180 | 2.7896 | 965 | 345 |
| 発泡スチロール | 130 | 0.2892 | 218 | 753 |
| ポリエステル | 230 | 2.4615 | 512 | 208 |
| PET | 230 | 4.6003 | 171 | 37 |
| PBT | 250 | 1.2020 | 223 | 186 |
| ポリカーボネート | 250 | 1.0830 | 972 | 898 |
| ポリアセタール | 200 | 1.5227 | 2181 | 0.143% |
| フェノール樹脂 | 200 | 0.1142 | 5227 | 4.58% |
| 6-ナイロン | 230 | 0.2211 | 3007 | 1.36% |
| 6.6-ナイロン | 250 | 0.0492 | 1200 | 2.44% |
| メタクリル樹脂 | 250 | 1.6017 | 1337 | 835 |
| ABS樹脂 | 200 | 0.8455 | 2073 | 0.245% |
| 尿素樹脂 | 110 | 0.4898 | 3587 | 0.732% |
| フッ素樹脂 | 160 | 2.4470 | 18 | 7 |
| エポキシ樹脂 | 120 | 0.4142 | 2360 | 0.570% |
| ポリオール | 150 | 1.0286 | 1258 | 0.122% |
| ウレタン | 180 | 1.4886 | 3136 | 0.211% |

8. ゴム、ゴム製品、配合剤

キーポイント

原料及びゴム配合剤中の水分はゴムの諸性質に好ましくない影響を与えます。それらの水分測定は、水分気化法+電量滴定法を用いることにより正確で迅速(10~20分)且つ、簡便に行えます。

そのポイントは次の通りです。

①試料は0.5~1gでよい。

②水分気化法の加熱温度は130~200°Cがよい。

加硫促進剤、老化防止剤についてはカールフィッシャー試薬と反応するため、直接滴定はできません。(ヨウ素の遊離)。

カーボンブラックも直接滴定では終点不明で測定できません。

参考文献：室井要他：日本ゴム協会誌 52, 61 (1979)。

〔測定例〕

(1) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-------------------|--------------|------------|-------------|-----------|
| ゴム | | | | |
| NBR (ニトリルブタジエンゴム) | 150 | 0.8001 | 2554 | 0.319 |
| SBR (スチレンブタジエンゴム) | 150 | 1.2264 | 475 | 387ppm |
| CR (クロロブレンゴム) | 130 | 1.4352 | 1148 | 800ppm |
| ブチルゴム | 150 | 1.9435 | 894 | 460ppm |
| シリコーンゴム | 200 | 0.1657 | 2081 | 1.25 |
| EPR (エチレンプロピレンゴム) | 180 | 3.4106 | 1001 | 293ppm |
| 天然ゴム | 150 | 0.6374 | 1734 | 0.272 |
| ゴム製品 | | | | |
| ゴムキャップ | 150 | 0.6121 | 3158 | 0.516 |
| 電線ケーブル用ゴム | 130 | 0.0977 | 871 | 0.892 |
| オイルシール用ゴム | 150 | 0.3228 | 1661 | 0.515 |
| タイヤゴム | 200 | 0.5031 | 2635 | 0.524 |
| シリコーンゴム | 200 | 0.4937 | 1199 | 0.243 |

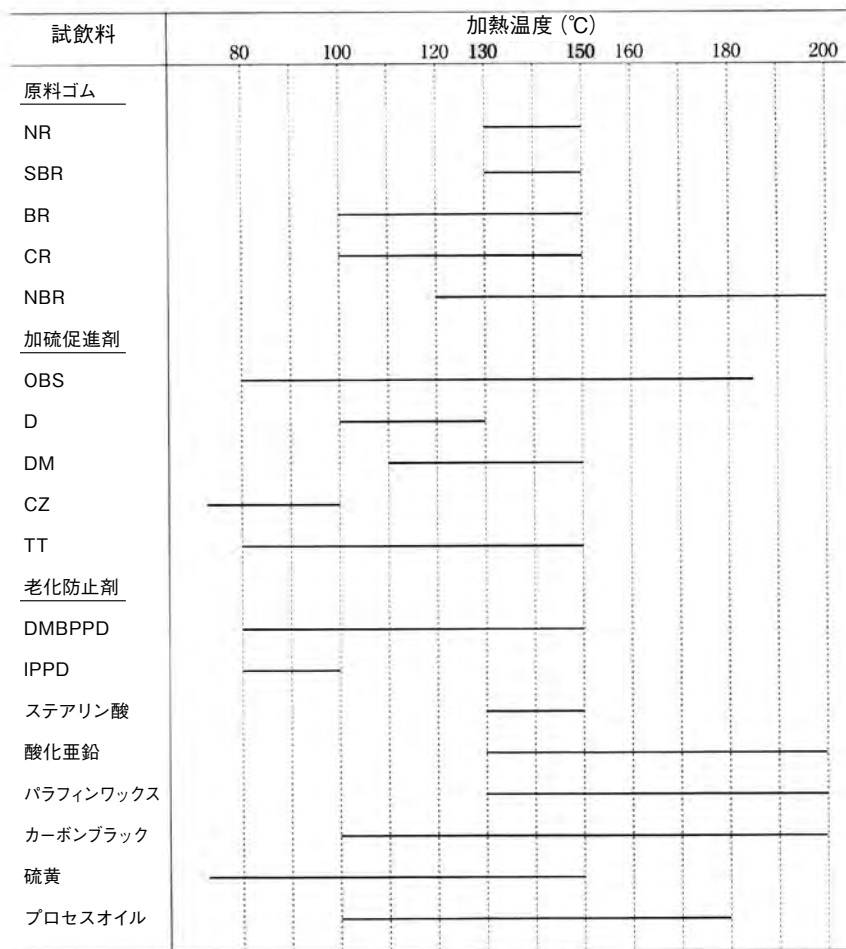


図25: 原料ゴム及び各種配合剤の適性加熱温度

参考文献: 室井要他: 日本ゴム協会誌 第52巻 第9号 61 (1979).

9. 繊維・紙

キーポイント

繊維及び紙の水分測定は試料が脱水溶剤に不溶のため、水分気化法を用いて水分を気化させ容量滴定法又は電量滴定法でカールフィッシャー滴定をします。

水分気化法における加熱温度は130~150°Cが適当です。これらの試料は一般に水分を数%含有しますので、試料量の目安として次を参考にして下さい。

- ①容量滴定法: 0.5g
- ②電量滴定法: 0.05~0.1g

参考文献: 室井要他: 分析化学 30, 624 (1981).

[カールフィッシャー法による電気絶縁紙の水分定量]

[測定例]

(1) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬: カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) + PG (3:1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------|-----------|---------|----------|--------|
| ベークライト紙 | 150 | 0.5111 | 34.70 | 6.80 |
| コンデンサー薄紙 | 150 | 0.4955 | 36.74 | 7.42 |
| プレスボード薄紙 | 150 | 0.6646 | 49.29 | 7.42 |
| 濾紙 | 230 | 0.1700 | 8.82 | 5.19 |

(2) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬: アクアミクロンAX (又はAS)

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|----------|-----------|---------|----------|--------|
| クラフト紙 | 150 | 0.0663 | 3840 | 5.79 |
| 合成紙 | 150 | 0.0563 | 2910 | 5.17 |
| 上質紙 | 150 | 0.0201 | 722 | 3.59 |
| 洋紙 | 150 | 0.0948 | 4793 | 5.06 |
| ゼロックス紙 | 150 | 0.0665 | 3099 | 4.66 |
| 油浸紙 | 180 | 0.0526 | 3160 | 6.01 |
| 紙テープ | 150 | 0.2057 | 4892 | 2.38 |
| セロテープ | 150 | 0.0741 | 6975 | 9.41 |
| 複写紙 | 150 | 0.8160 | 2553 | 0.313 |
| セルロース(紙) | 150 | 0.0500 | 3057 | 6.11 |
| アクリル繊維 | 110 | 0.2396 | 2653 | 1.07 |
| ポリエステル | 180 | 0.2177 | 430 | 0.198 |
| 化学繊維 | 180 | 0.0497 | 2596 | 5.22 |
| 羊毛 | 150 | 0.0838 | 7225 | 8.62 |
| 脱脂綿 | 150 | 0.0631 | 4379 | 6.94 |

10. 染顔料中間物

キーポイント

染顔料中間物は固体が多く溶剤に溶かす必要があるため、JISでは主として容量滴定法で行うことが規定されています。従って、化合物毎の個別水分試験方法はこれらを参考にして条件設定をして下さい。

容量滴定法に使用する脱水溶剤には物質に応じて溶解能を高めるため、メタノールに次のような他の溶剤を混合する場合と、アミンに対しては特殊な溶剤を使用する場合がありますので注意してください。

[容量滴定法に用いる滴定溶剤の種類と主な適用化合物]

- ①脱水溶剤MS (又はGEX)
- ②脱水溶剤CP: アニリン、o-アニシジン、p-クレシジン、p-クロロアニリン
CP+酢酸: p-アニシジン、p-フェネチジン、m-アミノフェノール
- ③脱水溶剤PE: ペリ酸
- ④脱水溶剤MS+ピリジン: メタニル酸、o-トルエンスルホンアミド、C酸
- ⑤脱水溶剤MS+ジクロロメタン: ニトロ化合物、クロロ化合物の一部

電量滴定法も適用できますが、一部妨害して適用できない物質もあります。

※アニリンのような電極反応物質、電解液に溶解しない物質など。

[電量滴定法が適用できない物質]

アニリン、p-アニシジン、m-アミノフェノール、p-クロロアニリン、p-トルイジン、メタニル酸

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬: カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX、KTX (又はMS、CP) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (ppm) |
|-----------------------------|---------------|---------|----------|----------|
| p-トルイジン | CP+酢酸 (2:1) | 2.9253 | 0.89 | 304 |
| p-アニシジン | 〃 | 2.0115 | 0.46 | 229 |
| p-フェネチジン | 〃 | 1.1072 | 1.68 | 0.152 |
| m-アミノフェノール | 〃 | 1.0152 | 0.29 | 286 |
| アントラニル酸 | 一般用 | 1.0164 | 0.11 | 108 |
| ジフェニルアミン | 〃 | 8.3429 | 0.25 | 30 |
| 2-アミノナフタレン-1-スルホン酸 | 〃 | 0.5290 | 1.62 | 0.306 |
| ナフチオン酸ナトリウム | 〃 | 0.0593 | 13.45 | 22.7 |
| J酸 | 〃 | 0.1051 | 5.88 | 5.60 |
| カルボニルJ酸 | 〃 | 0.2062 | 6.15 | 2.98 |
| m-ニトロアニン | 〃 | 1.5089 | 0.95 | 630 |
| p-ニトロフェノール | 〃 | 0.9844 | 11.30 | 1.15 |
| 1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 | 〃 | 2.0959 | 0.54 | 258 |
| アニリン | ケトン用 | 2.1601 | 1.92 | 889 |
| 5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸(C酸) | MS+ピリジン (5:1) | 1.9911 | 0.09 | 45 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬: アクアミクロンAX (又はAS)

100ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 電解液 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|---------------------------|------|---------|----------|----------|
| アントラニル酸 | 一般用 | 1.1934 | 370 | 310 |
| ジフェニルアミン | 〃 | 4.0630 | 104 | 26 |
| 2-アミノナフタレン-1-スルホン酸(トビアス酸) | 〃 | 0.5500 | 1721 | 0.313% |
| ナフチオン酸ナトリウム | 〃 | 0.0514 | 11653 | 22.7% |
| 8-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸(ペリ酸) | 〃 | 0.0561 | 4260 | 7.59% |
| m-アミノフェノール | ケトン用 | 0.4592 | 117 | 255 |

11. 顔料

キーポイント

顔料は殆どのが滴定溶剤に不溶のため直接滴定できません。特に無機顔料はカールフィッシャー試薬と反応する場合がありますので直接滴定は避けるようにします。

いずれの顔料も水分気化法により従来の乾燥法より迅速(10~30分)且つ正確に測定できます。水分に応じて容量滴定又は電量滴定法のどちらかを採用します。

〔測定例〕

(1) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) + PG (3:1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|--------------|------------|-------------|-----------|
| 亜鉛華 | 300 | 3.1135 | 3.73 | 0.120 |
| 酸化チタン | 200 | 1.0405 | 4.16 | 0.400 |
| 紺青 | 200 | 0.4002 | 22.17 | 5.54 |
| ベンガラ | 300 | 3.0021 | 10.21 | 0.340 |
| クロムイエロー | 300 | 2.9988 | 8.40 | 0.280 |
| アルミニウム粉 | 400 | 5.0211 | 1.00 | 199ppm |
| 酸化アンチモン | 300 | 3.5011 | 3.85 | 0.110 |
| 炭酸カルシウム | 100 | 2.1111 | 10.77 | 0.510 |
| ◇ | 600 | 1.0050 | 16.18 | 1.61 |
| 炭酸バリウム | 500 | 3.1009 | 4.03 | 0.130 |

(2) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS)

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------|--------------|------------|-------------|-----------|
| 亜鉛化銅 | 230 | 0.3651 | 2959 | 0.810 |
| ◇ | 700 | 0.1497 | 1953 | 1.30 |
| 酸化チタン | 200 | 1.0378 | 3631 | 0.350 |
| 黄色顔料 | 230 | 0.1949 | 2028 | 1.04 |
| 赤色顔料 | 200 | 0.0415 | 2370 | 5.71 |
| 炭酸バリウム | 500 | 3.1009 | 4.30 | 0.130 |

12. 塗料

キーポイント

塗料の水分は塗装面に泡立ち、凝縮物又は塊を作る原因となりますから、品質管理上水分を測定することは重要です。乾燥法は水分と共に他の成分も揮散する恐れがありますから、使用できません。蒸留法は長時間を要する上に、塗装中には親水性溶剤が含まれていることが多く、これらと水の分離が難しいため用いられません。従って、水分の測定にはカールフィッシャー滴定法が採用され、JIS規格(K5407)として制定されています。塗料には塗膜を形成する要素に各種があり、また顔料を含むエナメルや、ワニスなど多種多様な成分より成り立っています。そのためそれらの成分がカールフィッシャー試薬と反応する場合がありますから、予め試料中の成分の妨害反応の有無を確かめておく必要があります。

JIS (K5407 塗料成分試験方法) には容量滴定法及び電量滴定法の両者が規定されています。水分レベルからみますと一般的にどちらでもよい領域ですが、溶剤に不溶な成分が多い場合は電量滴定法は避けて容量滴定法を選択して下さい。

容量滴定法ではそれぞれの試料に適した脱水溶剤に溶かすか、分散させてカールフィッシャー滴定します。ケトンを含む試料にはケトン用脱水溶剤が好適です。ケトン以外の妨害反応をする物質を含む試料の場合は、水分気化法によるカールフィッシャー滴定をします。この場合のカールフィッシャー滴定には容量滴定法または電量滴定法のどちらかを選択します。

塗料は通常粘性が高いので試料採取とその滴定セルへの注入が困難です。そのため針の太い(φ2mm)注射器とかさじ付盲栓またはガラス棒など試料の状態に応じて選択します。

尚、JIS K5407は現在廃止されています。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤OL II、KT (又はCM、CP) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|--------------|------|---------|----------|--------|
| エポキシ樹脂塗料 | 油類用 | 0.6645 | 0.43 | 647ppm |
| フッ素樹脂塗料 | 〃 | 1.0017 | 1.11 | 0.111 |
| 塗料 | 〃 | 0.9953 | 4.97 | 0.499 |
| 塗料用溶剤 (含MEK) | ケトン用 | 4.8894 | 4.33 | 886ppm |
| メラミンワニス | 〃 | 0.1504 | 1.09 | 0.725 |

(2) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-----------|-----------|---------|----------|--------|
| エナメル | 150 | 0.1388 | 1902 | 1.37 |
| 塗料 | 130 | 1.3175 | 742 | 563ppm |
| 油性漆塗料 | 200 | 0.0650 | 2798 | 4.300 |
| 粉体塗料 | 180 | 0.4513 | 1395 | 0.309 |
| エポキシ樹脂塗料 | 150 | 2.2101 | 1454 | 658ppm |
| フッ素樹脂塗料 | 180 | 1.0507 | 1170 | 0.111 |
| ポリエステル系塗料 | 150 | 0.1931 | 978 | 0.506 |
| 液状ワニス | 300 | 0.1122 | 1934 | 1.73 |
| メラミンワニス | 110 | 0.1894 | 1324 | 0.699 |

13. 印刷インク・印写剤

キーポイント

印刷インクと印写剤は容量滴定法を用います。特に、インクの場合、水分が多いときがありますので、試料を少量採取して直接脱水溶剤に溶解または分散させカールフィッシャー滴定をします。溶剤に不溶のもの、または妨害物質を含むものは水分気化法-電量滴定法がよく用いられています。

インクは粘性の高いものが多いので試料採取と滴定セルへの注入が難しい場合があります。そのため針の太い (φ2mm) 注射器とか、さじ付盲栓またはガラス棒など試料の状態に応じて選択します。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX、KTX、OL II (又はMS、CP、CM) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|--------------|------|---------|----------|--------|
| 印刷インク | 一般用 | 0.4511 | 5.85 | 1.30 |
| オフセットインク | 油類用 | 1.0834 | 4.33 | 0.400 |
| 金属インク | 〃 | 0.3172 | 1.66 | 0.523 |
| 油性インク | 〃 | 0.1768 | 22.83 | 12.9 |
| 水性インク | 〃 | 0.0209 | 17.51 | 83.8 |
| エマルジョンインク | 〃 | 0.0561 | 31.75 | 56.6 |
| インクジェット用インク | 〃 | 0.0372 | 27.34 | 73.5 |
| グラビアインク | ケトン用 | 0.4125 | 1.38 | 0.335 |
| [印刷インク用染料] | | | | |
| カーミン6B | 油類用 | 0.4606 | 3.28 | 0.712 |
| レーキレッドC | 〃 | 0.4174 | 0.71 | 0.170 |
| フタロシアニンイエロー | 〃 | 0.5640 | 0.74 | 0.131 |
| ベンジジンイエロー | 〃 | 0.6273 | 0.74 | 0.118 |
| [インク原料] | | | | |
| アクリレート系 | 一般用 | 0.6104 | 1.54 | 0.252 |
| エポキシ樹脂系 | 油類用 | 0.8443 | 4.80 | 0.569 |
| フェノールノボラック樹脂 | 〃 | 0.7655 | 3.87 | 0.506 |
| 感光性樹脂 | 〃 | 0.0315 | 6.90 | 21.9 |
| トナー | ケトン用 | 0.1374 | 1.02 | 0.742 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) + PG (3 : 1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------------|-----------|---------|----------|--------|
| エマルジョンインク | 200 | 0.0626 | 34.78 | 55.7 |
| 水性ボールペン用インク | 200 | 0.0338 | 18.68 | 55.3 |

14. 接着剤

キーポイント

接着剤関係の試料の水分含有量は微量域から高水分域まで多岐にわたりますので、容量滴定法または電量滴定法のいずれも用いられています。容量滴定法の場合は、それぞれの試料に適した脱水溶剤に溶かすか、または分散させて滴定します。全く不溶のものについては水分気化法を用います。

電量滴定法は電解液に溶解するものは直接滴定しますが、少しでも不溶のものは水分気化法を用います。

接着剤は粘性が高く、また瞬間接着剤のように大気中ですぐに固化するものなど試料の取り扱いが非常に難しいものが多いため、試料の性質に応じて採取器具を選択する必要があります。注射器で採取できるような粘性のものには、2mmφの太い直径の注射針を装着します。より高粘度のものはさじ付盲栓またはガラス棒などを用います。瞬間接着剤は更に特別な方法を用いますので下記の文献を参考にしてください。

参考文献：室井要他：日本接着協会誌 21, 186 (1985)。

「ケトン用カールフィッシャー電量試薬によるシアノアクリレート系接着剤中の水分定量」

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤OL II、KTX（又はCM、CP） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------|------|---------|----------|--------|
| 陶器用接着剤 | 油類用 | 1.5001 | 1.65 | 0.110 |
| アルミ用接着剤 | 〃 | 0.5508 | 3.75 | 0.681 |
| 木工用ボンド | 〃 | 0.0785 | 46.70 | 59.5 |
| 建材用パテ | 〃 | 0.2324 | 1.78 | 0.766 |
| ゴム金属用接着剤 | ケトン用 | 0.6883 | 3.14 | 0.456 |
| 接着剤 | 〃 | 4.4427 | 0.79 | 178ppm |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|--------|-----------|---------|----------|--------|
| のり | 150 | 0.4960 | 1.59 | 0.321 |
| 木工用ボンド | 200 | 0.0546 | 32.24 | 59.1 |
| 建材用パテ | 250 | 0.8479 | 2.33 | 0.275 |

(3) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）、AKX 100ml

アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 電解液 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (ppm) |
|-------------|------|---------|----------|----------|
| エポキシ樹脂系 | 一般用 | 0.5112 | 1507 | 295 |
| イソシアネート系硬化剤 | 〃 | 1.5368 | 98 | 64 |
| ボンド | 〃 | 0.9403 | 524 | 557 |
| シアノアクリレート系 | ケトン用 | 1.9786 | 430 | 217 |
| 接着剤 | 〃 | 2.3736 | 430 | 181 |

(4) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 150ml

アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------------|-----------|---------|----------|--------|
| エポキシ樹脂系（粉末） | 250 | 0.7074 | 1080 | 0.153 |
| イソシアネート系（主剤） | 180 | 0.3079 | 941 | 0.306 |
| シリコン系ボンド | 210 | 0.4800 | 909 | 0.189 |
| アルミ用接着剤 | 200 | 0.2670 | 1180 | 0.442 |
| のり | 150 | 0.3230 | 954 | 0.295 |
| 陶器用接着剤 | 180 | 0.9336 | 964 | 0.103 |
| シーリング剤 | 230 | 0.4367 | 1218 | 0.279 |

15. 石鹼・合成洗剤

キーポイント

石鹼及び合成洗剤は一般的に高水分ですから容量滴定法を用います。金属石鹼は一部妨害しますので水分気化法を採用します。
電解液に溶解する試料は直接電量滴定法を用いることができます。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)
脱水溶剤GEX、OLII (又はMS、CM)

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------------|------|---------|----------|--------|
| 化粧石鹼 | 油類用 | 0.0836 | 9.61 | 11.5 |
| 軟石鹼 | 一般用 | 0.2133 | 41.59 | 19.5 |
| 洗顔用石鹼 | 〃 | 0.0549 | 10.84 | 19.8 |
| クレンザー | 〃 | 0.0391 | 21.36 | 54.6 |
| シャンプー | 〃 | 0.0353 | 27.68 | 78.4 |
| アルキルベンゼンスルホン酸 | 〃 | 0.2551 | 2.29 | 0.897 |
| ABS系洗剤 | 〃 | 0.0345 | 26.23 | 76.0 |
| 洗濯用石鹼 | 〃 | 0.0707 | 6.03 | 8.60 |
| 高級アルコール系洗剤 | 〃 | 0.1366 | 81.41 | 59.9 |
| 液体洗剤 | 〃 | 0.0453 | 20.54 | 45.4 |
| 陰イオン界面活性剤 | 〃 | 0.5323 | 10.86 | 2.04 |
| 陽イオン界面活性剤 | 〃 | 3.0084 | 1.84 | 612ppm |
| 非イオン界面活性剤 | 〃 | 3.0155 | 1.48 | 491ppm |
| 両性イオン界面活性剤 | 〃 | 1.0295 | 11.43 | 1.11 |
| ポリグリセリン | 〃 | 1.5572 | 5.45 | 0.350 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)
脱水溶剤GEX (又はMS) + PG (3:1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------------|-----------|---------|----------|--------|
| 化粧石鹼 | 200 | 0.0739 | 7.65 | 10.4 |
| 洗顔用石鹼 | 180 | 0.0998 | 19.76 | 19.8 |
| アルキルベンゼンスルホン酸 | 150 | 0.1870 | 1.69 | 0.904 |
| ABS系洗剤 | 130 | 0.0303 | 22.80 | 76.0 |
| 洗濯用石鹼 | 180 | 0.0690 | 5.84 | 8.46 |
| クレンザー | 200 | 0.0503 | 27.47 | 54.6 |

(3) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml
アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-------|---------|----------|--------|
| 石鹼 | 0.2934 | 1314 | 0.448 |
| シャンプー | 0.0209 | 16073 | 76.9 |

(4) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-------|-----------|---------|----------|--------|
| 洗剤 | 180 | 0.0324 | 5084 | 15.7 |
| 石鹼 | 150 | 0.4901 | 1517 | 0.310 |
| クレンザー | 600 | 0.0330 | 2475 | 7.50 |

16. 化粧品

キーポイント

クリーム、乳液、リンス、ヘアートニック、ローションなどの化粧品は水分が多いので主として容量滴定法を用います。容量滴定法の場合、高力価のカールフイッシャー試薬を使用すると便利です。

脱水溶剤はクリームなどの油脂分の多いものは油類用脱水溶剤を使用します。ヘアートニックやローションは一般用の脱水溶剤を用います。

電量滴定法も適用できますが、水分が多すぎて試料を少量採取しても、測定に時間がかかることとなりますのでなるべく容量滴定法を用いて下さい。

試料採取器具については注意が必要です。クリームなどの粘性のあるものはさじ付盲栓に採取して直接脱水溶剤に溶かします。ローションなどはスポイド付き滴瓶を用いると便利です。化粧品のうち脱水溶剤に不溶のものは水分気化法を用い容量滴定法又は電量滴定法で水分を測定します。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフイッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX、OL II（又はMS、CM） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------------|------|---------|----------|--------|
| クリーム | 油類用 | 0.1072 | 61.21 | 57.1 |
| 乳液 | 〃 | 0.1011 | 74.61 | 73.8 |
| リンス | 〃 | 0.1151 | 88.39 | 76.8 |
| 栄養クリーム | 〃 | 0.0281 | 12.72 | 45.3 |
| 洗顔クリーム | 〃 | 0.0454 | 15.00 | 33.0 |
| コールドクリーム | 〃 | 0.0556 | 14.09 | 25.3 |
| ヘアートニック | 一般用 | 0.0409 | 17.33 | 42.4 |
| ヘアートリートメント | 〃 | 0.0328 | 16.92 | 51.6 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフイッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------|-----------|---------|----------|--------|
| マスカラ | 150 | 0.0262 | 13.53 | 51.6 |
| エッセンス | 150 | 0.0660 | 43.42 | 65.8 |

(3) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

100ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|------------|---------|----------|--------|
| クリーム | 0.0364 | 23089 | 63.4 |
| クレンジングクリーム | 0.0416 | 11188 | 26.9 |
| 乳液 | 0.0330 | 28611 | 86.7 |
| クリームローション | 0.0153 | 11580 | 75.7 |

(4) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-----------|-----------|---------|----------|--------|
| リップクリーム | 180 | 0.0722 | 4871 | 6.75 |
| クリームローション | 180 | 0.0180 | 13600 | 75.6 |

17. 電子機器用薬品・材料、電気部品

キーポイント

電子機器材料、電気部品は複合材製品や混合物であり、その原料、形状が多種多様であるため、水分の測定はそれらの性質に応じて設定する必要があります。一般に水分が少なく溶剤に不溶のものが多いため水分測定法として水分気化法－電量滴定法を用います。

液晶、フォトレジスト、コンデンサ電解液などの化学薬品類の場合で、脱水溶剤や電解液に溶解するものについては直接容量滴定法又は電量滴定法で測定を行います。

化学薬品の場合、固体と液体があり、特に粘性の液体の場合には2mmφの針の注射器を使用します。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX、OL II（又はMS、CM） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------|------|------------|-------------|-----------|
| コンデンサ電解液 | 一般用 | 0.0454 | 3.67 | 8.08 |
| 液晶 | 〃 | 1.0998 | 0.23 | 209ppm |
| フォトレジスト | 油類用 | 1.0823 | 3.23 | 0.298 |

(2) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

100ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|---------|------------|-------------|-----------|
| 液晶 | 1.0504 | 196 | 187ppm |
| フォトレジスト | 0.5578 | 998 | 0.179 |

(3) 水分気化法＋電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------------|--------------|------------|-------------|-----------|
| 液晶 | 180 | 2.2303 | 248 | 111ppm |
| フォトレジスト | 180 | 1.7653 | 334 | 189ppm |
| コンデンサ | 260 | 0.1194 | 217 | 0.182 |
| ICチップ | 250 | 0.6872 | 1709 | 0.249 |
| シリコンウエハー | 700 | 4.1167 | 29 | 7ppm |
| プリント基板 | 200 | 0.0976 | 1303 | 1.34 |
| ポリカーボネートディスク | 230 | 0.4430 | 678 | 0.153 |

III-2. 食品関係

食品というカテゴリーには農産、畜産、水産及びそれらの加工品や食品添加物など多種多様の成分、性状を持つものがあり、それらの中に存在する水分量も広範囲です。従って、試料の取り扱いや測定方法もそれらに応じて個別に最適方法を定める必要があります。

食品は主としてJAS規格によって試験方法が規定されています。水分測定は大部分が加熱乾燥法によっていますが、一部にはカールフィッシャー滴定法が採用されています。食品でも糖類や添加物など化学的に定義づけられる物質の場合は、通常の化学物質と同じ方法でカールフィッシャー滴定ができます。

複雑な構造を持つ穀類や肉などは単なる付着水の他に毛細管又は細胞に取り込まれている水分もあります。これらについても測定結果を示しましたので参考にしてください。

一般に有機溶剤に不溶なものが多いため水分気化法が多用されますが、食品は熱的に不安定なものも多く分解による水生成が見られる場合がありますから、条件分析の設定は十分に検討した後に行って下さい。

1. 食品添加物、食品香料

キーポイント

食品添加物は食品の製造、加工、保存の目的で添加されている物質であり、その性質に応じていろいろな種類のものが用いられています。その殆どが固体ですが、脱水溶剤や電解液に溶解するものは直接カールフィッシャー滴定する方法を用います。しかし、この場合もあらかじめ妨害の有無を検討しておく必要があります。不溶解のものは直接法を避けた方がよく、水分気化法を用いることをお勧めします。一般に水分が多いので容量滴定法を用いますが、試料量を少なくして電量滴定法を用いることもできます。

水分気化法の場合、加熱温度の検討を行ってから測定条件を設定します。

食品添加物公定書には乾燥減量法が多いのでその方法との対応を確認して下さい。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX、SU（又はMS、FM） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------------|------|---------|----------|--------|
| 〔香料〕 | | | | |
| フレーバ | 一般用 | 0.0228 | 10.93 | 48.0 |
| オレンジパウダー | 〃 | 0.2623 | 5.01 | 1.91 |
| パームレモン | 糖類用 | 0.0765 | 7.08 | 9.25 |
| ストロベリーパウダー | 〃 | 0.2789 | 3.69 | 1.33 |
| 〔調味料〕 | | | | |
| クエン酸ナトリウム | 一般用 | 0.1711 | 20.97 | 12.3 |
| 5'-イノシン酸ナトリウム | 糖類用 | 0.0802 | 20.65 | 25.7 |
| グルタミン酸ナトリウム | 〃 | 0.1303 | 13.38 | 10.3 |
| 酵母エキス | 〃 | 0.0810 | 2.84 | 3.65 |
| 〔乳化剤〕 | | | | |
| ソルビタン脂肪酸エステル | 一般用 | 2.0962 | 2.95 | 0.141 |
| 〔甘味料〕 | | | | |
| グリチルリチン酸二カリウム | 一般用 | 0.1652 | 12.45 | 7.54 |
| マルビット | 糖類用 | 0.1891 | 25.77 | 13.6 |
| ソルビット | 〃 | 0.4317 | 2.71 | 0.628 |
| アスパルテーム | 〃 | 0.0535 | 1.33 | 2.49 |
| 〔保存料〕 | | | | |
| ソルビン酸 | 一般用 | 1.0059 | 1.14 | 0.113 |
| ソルビン酸カリウム | 〃 | 1.0489 | 0.53 | 505ppm |
| 安息香酸ナトリウム | 〃 | 1.0787 | 6.89 | 0.639 |
| 〔強化剤〕 | | | | |
| チアミン塩酸塩 | 一般用 | 0.2321 | 9.89 | 4.26 |
| 乳酸カルシウム | 糖類用 | 0.0475 | 13.75 | 28.9 |
| 〔酸味料〕 | | | | |
| リンゴ酸 | 一般用 | 1.0382 | 2.52 | 0.243 |
| クエン酸 | 〃 | 0.1044 | 9.23 | 8.84 |
| 〔保水乳化安定剤〕 | | | | |
| コンドロイチン硫酸ナトリウム | 糖類用 | 0.0483 | 4.49 | 9.30 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)
 脱水溶剤GEX (又はMS) +PG (3:1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------------|-----------|---------|----------|--------|
| [香料] | | | | |
| チーズパウダー | 130 | 0.1915 | 12.34 | 6.44 |
| バニラパウダー | 130 | 0.1161 | 4.70 | 4.05 |
| ヨーグルトパウダー | 130 | 0.0984 | 8.47 | 8.61 |
| ストロベリーパウダー | 150 | 0.3188 | 4.25 | 1.33 |
| オレンジパウダー | 150 | 0.2943 | 6.01 | 2.04 |
| バームレモン | 180 | 0.0630 | 5.68 | 9.02 |
| [強化剤] | | | | |
| 乳酸カルシウム | 200 | 0.0513 | 14.50 | 28.3 |

(3) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml
 アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|---------------|---------|----------|--------|
| 5'-イノシン酸ナトリウム | 0.0524 | 13467 | 25.7 |
| クエン酸ナトリウム | 0.0785 | 9649 | 12.3 |
| ソルビン酸 | 0.9221 | 1048 | 0.114 |
| ソルビン酸カリウム | 1.0728 | 411 | 383ppm |
| 安息香酸ナトリウム | 1.0179 | 6463 | 0.635 |
| リンゴ酸 | 1.0728 | 2471 | 0.230 |
| サッカリン | 0.0921 | 12813 | 13.9 |

(4) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|----------------|-----------|---------|----------|--------|
| [調味料] | | | | |
| グルタミン酸ナトリウム | 080 | 1.1071 | 358 | 323ppm |
| グルタミン酸ナトリウム | 180 | 0.0484 | 4739 | 9.79 |
| コハク酸ナトリウム | 120 | 0.0536 | 21575 | 40.3 |
| クエン酸ナトリウム | 200 | 0.1071 | 13056 | 12.2 |
| 酵母エキス | 080 | 0.0391 | 1446 | 3.70 |
| 5'-グアニル酸ナトリウム | 200 | 0.0249 | 4744 | 19.1 |
| 5'-イノシン酸ナトリウム | 200 | 0.0165 | 4256 | 25.8 |
| [甘味料] | | | | |
| サッカリン | 150 | 0.0648 | 8869 | 13.7 |
| アスパルテーム | 150 | 0.0426 | 1001 | 2.35 |
| [保存料] | | | | |
| ソルビン酸 | 160 | 1.0252 | 3495 | 0.341 |
| ソルビン酸カリウム | 160 | 1.0139 | 341 | 336ppm |
| 安息香酸ナトリウム | 160 | 1.0259 | 6456 | 0.629 |
| [強化剤] | | | | |
| クエン酸カルシウム | 150 | 0.0940 | 12257 | 13.0 |
| [酸味料] | | | | |
| リンゴ酸 | 105 | 1.0389 | 2132 | 0.205 |
| [品質改良剤] | | | | |
| ポリリン酸ナトリウム | 130 | 2.0194 | 4988 | 0.247 |
| [保水乳化安定剤] | | | | |
| コンドロイチン硫酸ナトリウム | 150 | 0.0440 | 4182 | 9.5 |

2. 穀類・乾燥野菜

キーポイント

穀類及び澱粉は水分が多い(約10%)ので容量滴定法が適しています。試料が粉体であれば脱水溶剤に分散して、水分を抽出し直接カールフィッシャー滴定することもできます。糖類用脱水溶剤を使用するとき、溶解力を高めるため温度を40～45℃にして、滴定するときがあります。しかし、溶剤に溶けない場合が多いので水分気化法が最も適しています。水分気化法を行うときは加熱温度に注意して下さい。通常、130～180℃がよく用いられます。高温にすると変色し、異常な結果又は終点に到達しないなどの現象が見られますので、そのようなときには温度を下げて再測定する必要があります。

電量滴定法を採用するときは水分気化法を用いて下さい。穀類は電解液に溶解しないので直接滴定はできません。

また、穀類は粉碎などの前処理を行ってから試料採取する場合がありますが、水分の揮散または吸湿がないよう注意して下さい。

乾燥野菜も主として容量滴定法を用います。まず、脱水溶剤に試料を加え、しばらく(5～10分間)よくかき混ぜてから直接滴定します。しかし、水分を完全に抽出できにくい試料は水分気化法によります。カールフィッシャー滴定は容量滴定法又は電量滴定法のどちらかによりますが、比較的水分が多いので容量滴定法を用いた方がよさそうです。

水分気化法による場合の注意事項は穀類と同じです。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX、SU (又はMS、FM) 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|-----------|---------|----------|--------|
| アップル粉 | 一般用 | 0.0989 | 2.16 | 2.19 |
| 乾燥人参粉 | 〃 | 0.1231 | 3.74 | 3.04 |
| 乾燥ネギ | 〃 | 0.0366 | 2.81 | 7.68 |
| 乾燥トマト粉 | 〃 | 0.1309 | 3.07 | 2.35 |
| サツマイモ澱粉 | 〃 | 0.1885 | 31.10 | 16.5 |
| 小麦粉 | 〃 | 0.0627 | 6.06 | 9.67 |
| 大豆蛋白 | 〃 | 0.0574 | 4.09 | 7.13 |
| コーンスターチ | 糖類用 | 0.1612 | 21.15 | 13.1 |
| 麦 | 〃 | 0.0635 | 9.05 | 14.3 |
| 大豆蛋白 | 〃 | 0.0756 | 5.43 | 7.18 |
| 大豆粉 | 〃 | 0.0692 | 5.26 | 7.60 |
| ポテト粉 | 糖類用 (45℃) | 0.0721 | 5.80 | 8.04 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) + PG (3 : 1) 50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (℃) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|----------|---------|----------|--------|
| コーンスターチ | 150 | 0.1103 | 13.77 | 12.5 |
| とうもろこし | 130 | 0.0529 | 6.34 | 12.0 |
| 小麦粉 | 180 | 0.0826 | 13.10 | 15.9 |
| メリケン粉 | 180 | 0.1421 | 53.65 | 37.8 |
| こんにゃく粉 | 130 | 0.1270 | 11.30 | 8.90 |
| アップル粉 | 110 | 0.1647 | 3.60 | 2.19 |
| 乾燥ネギ | 70 | 0.0457 | 3.44 | 7.53 |
| 大豆粉 | 150 | 0.0719 | 5.33 | 7.41 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS)

150ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 加熱温度 (℃) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|---------|----------|---------|----------|--------|
| コーンスターチ | 150 | 0.0490 | 6409 | 13.1 |
| 麦 | 150 | 0.0524 | 7498 | 14.3 |
| 麦芽 | 110 | 0.0764 | 4530 | 5.93 |
| とうもろこし | 150 | 0.0482 | 7009 | 14.5 |
| 小麦粉 | 130 | 0.0659 | 6382 | 9.68 |
| 大豆蛋白 | 150 | 0.0463 | 3337 | 7.21 |
| ポテト粉 | 110 | 0.0602 | 4876 | 8.10 |

3. 糖類・調味料

キーポイント

糖類は糖類用脱水溶剤に溶かして滴定します。従って、容量滴定法を用います。溶解速度が遅いとか溶けにくいときは加温（45℃以下）して滴定します。（45℃以上では糖類用脱水溶剤中のホルムアミドが次第に分解してカールフィッシャー試薬をごく少量ずつ消費して滴定終点を不明確にする性質がありますから注意して下さい）。

調味料は通常、一般用脱水溶剤に分散抽出してから滴定します。配合物により糖分が多いときは糖類用脱水溶剤を使用し、脂肪分が多いときは油類用脱水溶剤を使用します。

糖類は加熱により分解しやすいので基本的には水分気化法は避けず。調味料も殆ど直接滴定法で水分測定できますので水分気化法は用いる必要がありません。水分気化法を用いるときは、事前に最適な加熱温度を十分に検討して下さい。試料の変化により誤差を招く恐れがあります。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX、SL、OL II（又はMS、FM） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|--------|-----------|---------|----------|--------|
| 練りわさび | 一般用 | 0.0465 | 10.23 | 22.0 |
| 焼き肉のたれ | 〃 | 0.0187 | 10.66 | 57.0 |
| 醤油 | 〃 | 0.0265 | 17.55 | 66.2 |
| 粉末スープ | 〃 | 0.0754 | 2.89 | 3.83 |
| かつおだし | 〃 | 0.1475 | 7.48 | 5.07 |
| 糖蜜 | 〃 | 0.0691 | 40.56 | 58.7 |
| 粉末味噌 | 〃 | 0.1228 | 3.79 | 3.09 |
| ブドウ糖 | 糖類用 | 1.1052 | 1.64 | 0.148 |
| 白砂糖 | 〃 | 0.2550 | 3.51 | 1.38 |
| マルトース | 〃 | 0.0695 | 3.56 | 5.12 |
| 水飴 | 〃 | 0.0505 | 12.49 | 24.9 |
| スープ | 〃 | 0.0322 | 19.87 | 61.7 |
| 上白糖 | 糖類用 (40℃) | 0.4729 | 4.04 | 0.854 |
| だしの素 | 〃 (40℃) | 0.4363 | 5.66 | 4.22 |
| グラニュー糖 | 〃 (45℃) | 2.8133 | 0.71 | 252ppm |
| マヨネーズ | 油類用 | 0.1425 | 28.93 | 20.3 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------|-----------|---------|----------|--------|
| 粉末スープ | 90 | 0.0824 | 3.70 | 4.49 |
| 練りわさび | 110 | 0.0522 | 11.68 | 22.4 |
| 醤油 | 200 | 0.0399 | 24.07 | 60.3 |
| マヨネーズ | 200 | 0.1408 | 28.61 | 20.3 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-----|-----------|---------|----------|--------|
| 砂糖 | 130 | 0.4853 | 3669 | 1.98 |
| 香辛料 | 130 | 0.0412 | 5830 | 14.2 |

4. 菓子類

キーポイント

菓子類は糖分が主成分になっていますので糖類用脱水溶剤に溶かして滴定します。従って容量滴定法を用います。

電量滴定法は電解液に溶解しないため通常採用しません。水分気化法も糖が加熱により分解して水を生成しますので採用できない場合があります。

キャラメル、飴などは糖類用脱水溶剤に加熱（45℃以下）溶解して滴定します。（45℃以上では糖類用脱水溶剤中のホルムアミドが次第に分解してカールフィッシャー試薬をごく少量ずつ消費して滴定終点を不明確にする性質がありますから注意して下さい）。スナック菓子は水分気化法を採用することができます。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤SU（又はFM）40℃ 25～50ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------------|------------|-------------|-----------|
| 水飴 | 0.0505 | 12.59 | 24.9 |
| キャンディー | 0.1893 | 5.78 | 3.05 |
| ドロップ | 0.2674 | 5.77 | 2.16 |
| ミルクキャラメル | 0.2869 | 23.42 | 8.16 |
| クリームキャラメル | 0.1206 | 9.93 | 8.24 |
| チョコレート | 0.3153 | 3.18 | 1.01 |
| ウエハース | 0.5500 | 12.76 | 2.32 |
| チョコレートクリーム | 0.0999 | 12.13 | 12.1 |
| チョコレート乳化剤 | 0.2527 | 5.83 | 2.31 |
| チューインガム | 0.2978 | 5.63 | 1.89 |
| コーンスナック | 0.2217 | 3.24 | 1.46 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1）50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (℃) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|---------|-------------|------------|-------------|-----------|
| ポテトチップス | 130 | 0.1814 | 3.73 | 2.06 |
| ビスケット | 130 | 0.3821 | 12.72 | 3.33 |
| コーンスナック | 130 | 0.2462 | 3.44 | 1.40 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (℃) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-----|-------------|------------|-------------|-----------|
| あられ | 130 | 0.0377 | 2776 | 7.36 |

5. 酪農製品・油脂製品

キーポイント

酪農製品は水分が多いので主として容量滴定法を用いて直接滴定します。通常、滴定溶剤には糖類用脱水溶剤を用いますが、バターなどのように脂肪が主成分のものは油類用脱水溶剤に溶かして滴定します。油脂製品は容量滴定法を用いる場合、油類用脱水溶剤に溶かして滴定します。水分の少ない植物油は電量滴定法を用いる方が精度良く測定できます。このとき電解液に溶けにくい場合には陽極液にクロロホルムを添加するとよく溶けて繰り返し測定ができるようになります（陽極液に対して20容積%）。

これらの試料には水分気化法も用いることができますが、十分な条件検討が必要です。通常、110～180℃の加熱温度が用いられています。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX、OLII、SU（又はMS、CM、FM）25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------|------|------------|-------------|-----------|
| パウダーミルク | 一般用 | 0.0572 | 2.64 | 4.56 |
| クリームチーズ | 〃 | 0.0485 | 25.04 | 51.6 |
| ナチュラルチーズ | 〃 | 0.1143 | 72.16 | 63.1 |
| 粉乳 | 糖類用 | 1.0888 | 30.55 | 2.81 |
| 練乳 | 〃 | 0.0730 | 19.42 | 26.6 |
| 生クリーム | 〃 | 0.1142 | 16.74 | 14.7 |
| 粉末チーズ | 〃 | 0.1269 | 5.43 | 4.28 |
| 肉エキス | 〃 | 0.1067 | 18.59 | 17.4 |
| 菜種油 | 油類用 | 4.6163 | 0.51 | 110ppm |
| バター | 〃 | 0.0303 | 4.25 | 14.0 |
| マーガリン | 〃 | 0.0970 | 15.49 | 16.0 |

糖類用脱水溶剤を使用時は40℃に加温して測定。

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------|--------------|------------|-------------|-----------|
| クリームチーズ | 130 | 0.1147 | 59.14 | 51.6 |
| ナチュラルチーズ | 130 | 0.0898 | 57.00 | 63.5 |
| 肉エキス | 180 | 0.0705 | 12.17 | 17.3 |
| マーガリン | 150 | 0.1281 | 19.97 | 15.6 |

(3) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

100ml

アクアミクロンCXU

5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------|------------|-------------|-----------|
| 粉乳 | 0.2071 | 5852 | 2.83 |
| バター | 0.0422 | 5845 | 13.9 |
| チーズ | 0.0142 | 5840 | 41.1 |
| 椰子油 | 0.3189 | 303 | 950ppm |
| ゴマ油 | 0.9017 | 534 | 592ppm |
| 大豆油 | 4.5118 | 229 | 51ppm |
| サラダオイル | 2.7354 | 394 | 144ppm |

(4) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|---------|--------------|------------|-------------|-----------|
| パウダーミルク | 110 | 0.0648 | 2953 | 4.56 |
| チーズ | 130 | 0.0217 | 8982 | 41.4 |

6. 嗜好品・その他

キーポイント

嗜好品は水分が多いので通常、直接容量滴定法を用います。この場合、糖類用脱水溶剤に溶解してカールフィッシャー滴定しますが、溶けにくい時には40°Cに加熱して行います。油脂分の多い食品は油類用脱水溶剤を用います。試料によっては一般用脱水溶剤を用いることもあります。これらの脱水溶剤によって水分を十分に抽出できないときは水分気化法を用いてカールフィッシャー滴定します。この場合、容量滴定法又は電量滴定法のどちらかを用います。

電量滴定法の場合は試料の溶解性の問題から直接滴定は避けます。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX、SU、OL II（又はMS、CM、FM） 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|----------|------------|-------------|-----------|
| 卵黄粉 | 一般用 | 0.0610 | 2.96 | 4.85 |
| ビール乾燥酵母 | 〃 | 0.0820 | 3.02 | 3.68 |
| コーヒー | 糖類用 | 0.1287 | 3.87 | 3.01 |
| ココア | 〃 | 0.3632 | 5.60 | 1.54 |
| 粉末ジュース | 〃 | 0.4695 | 4.07 | 0.867 |
| コーヒー生豆 | 糖類（40°C） | 0.0574 | 5.45 | 9.49 |
| 紅茶 | 〃（40°C） | 1.0516 | 5.80 | 0.552 |
| ゼラチン | 〃（40°C） | 0.0170 | 2.59 | 15.2 |
| 豆乳 | 油類用 | 0.0663 | 57.26 | 86.4 |
| カレールー | 〃 | 0.1353 | 4.57 | 3.38 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|--------------|------------|-------------|-----------|
| コーヒー豆 | 130 | 0.1919 | 4.11 | 2.14 |
| ビール乾燥酵母 | 200 | 0.0840 | 8.86 | 10.6 |
| カレールー | 130 | 0.1217 | 4.31 | 3.54 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μ g) | 水分 (%) |
|--------|--------------|------------|-------------------|-----------|
| コーヒー | 90 | 0.1282 | 3229 | 2.52 |
| コーヒー生豆 | 150 | 0.0555 | 5012 | 9.03 |
| ココア | 110 | 0.2486 | 3973 | 1.60 |
| ホップ | 130 | 0.0189 | 1536 | 8.14 |
| ビート | 130 | 0.0913 | 7669 | 8.40 |
| ゼラチン | 180 | 0.0114 | 1790 | 15.7 |

III-3. 医薬品関係

この分野において、水分を正確に測定するにはカールフィッシャー滴定が最も有用です。一般に、水分が数%から数10%と多いため容量滴定法を用います。ここでは生化学製品や医薬品に適用した例につき示していますが、これらのうち化学成分がはっきりしているものについては、カールフィッシャー反応に対する妨害の有無を判断することができますので直接滴定も可能です。

妨害があっても熱的に安定であれば水分気化法を用いることにより、カールフィッシャー滴定法を応用することができます。

医薬品は特定品目が日本薬局方で規定されています。容量滴定法の他に電量滴定法、水分気化法も適用することができますので、本章ではその実施例を示し参考としました。

1. 生化学製品

キーポイント

生化学製品（アミノ酸、核酸、糖類、酵素、脂質など）は容量滴定法を用いるときには、主に糖類用脱水溶剤を使用します。一般用脱水溶剤に不溶解でも水分の抽出が十分に可能である試料は一般用脱水溶剤を用いて直接滴定します。

電量滴定用の陽極液には不溶の試料が多いので直接電量滴定法は行えません。水分気化法による電量滴定法で行います。水分気化法の場合、加熱温度により分解する試料が多いので、加熱温度の設定は十分に検討をして決めて下さい。

L-シスチンやビタミンCはカールフィッシャー試薬と反応しますので、直接滴定をすることはできません。また、ビタミンCを含有している総合ビタミン剤の場合も妨害が考えられますので注意が必要です。（ビタミンCの場合、ヨウ素と定量的に反応しますので、ビタミンCの含有量がわかっているときは補正して水分値を求めることができます。――基礎編を参考にして下さい）。従って、これらについては水分気化法を用います。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
 脱水溶剤GEX、SU（又はMS、FM） 25～50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------------------------|------|---------|----------|--------|
| L-アラニン | 一般用 | 0.5316 | 0.13 | 245ppm |
| アスパラギン酸カリウム | 〃 | 0.1026 | 5.29 | 5.16 |
| グリシルグリシン | 〃 | 0.2882 | 0.24 | 833ppm |
| ビタミンB ₁₂ | 〃 | 0.1452 | 11.27 | 7.76 |
| ビタミンB ₁ 塩酸塩 | 〃 | 0.2321 | 9.89 | 4.26 |
| ATP | 〃 | 0.0750 | 6.55 | 8.73 |
| シチジン-5-ジホスフェートコリンNa塩 | 糖類用 | 0.0466 | 1.92 | 4.12 |
| デキストラン | 〃 | 0.0901 | 5.93 | 6.58 |
| クロレラ | 〃 | 0.0550 | 3.54 | 6.44 |
| 酵母エキス | 〃 | 0.0810 | 0.95 | 3.58 |
| サイクロデキストリン | 〃 | 0.0386 | 1.55 | 4.02 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
 脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|----------------|-----------|---------|----------|--------|
| アデノシン三リン酸ナトリウム | 200 | 0.0430 | 3.28 | 8.41 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|---------------------|-----------|---------|----------|--------|
| L-アラニン | 150 | 0.7408 | 56 | 76ppm |
| アスパラギン酸ナトリウム | 180 | 0.0366 | 2020 | 5.52 |
| グリシルグリシン | 130 | 0.2765 | 70 | 253ppm |
| L-シスチン | 130 | 0.1123 | 796 | 0.709 |
| デキストラン | 180 | 0.0457 | 3093 | 6.76 |
| ビタミン剤 | 110 | 0.1211 | 2235 | 1.85 |
| ビタミンC | 100 | 0.1264 | 1275 | 1.01 |
| ビタミンB ₁₂ | 130 | 0.0403 | 3128 | 7.76 |
| クロレラ | 150 | 0.0659 | 4180 | 6.34 |
| 酵母エキス | 80 | 0.0391 | 1446 | 3.70 |
| 酵母核酸 | 200 | 0.0230 | 5875 | 25.5 |

2. 医薬品

キーポイント

医薬品では日本薬局方にて、カールフィッシャー法が一般試験方法として採用されています。現在では容量滴定法その他、電量滴定法及び水分気化法も記載されています。通常は、試料を一般用脱水溶剤にとり、しばらくよくかき混ぜてから滴定するか、過剰のカールフィッシャー試薬を加えて、しばらくかき混ぜてから標準水・メタノールで逆滴定します。また、試料の溶解性に依りて糖類用脱水溶剤あるいは油類用脱水溶剤を用いて下さい。

医薬品は一般に化学成分がわかっている場合が多いので、カールフィッシャー滴定法の適用の可否の判断は事前に行うことができます。電量滴定法は試料採取量に制限があるとき（例えば、試料が貴重で数mgしか採取できないなど）、又は低水分のときに有利です。水分気化法は脱水溶剤に不溶か水分を抽出しにくい場合、妨害があるときに用います。

この際の注意事項は他の物質と同じく加熱温度の設定です。十分に検討をしてから適用して下さい。

〔測定例〕

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
 脱水溶剤GEX、SU（又はMS、FM）

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------------------|------------|---------|----------|--------|
| アミノフェリン | 一般用 | 0.2115 | 8.90 | 4.21 |
| ジキタリス | 〃 | 0.3502 | 5.46 | 1.56 |
| 抗生物質 | 〃 | 0.1245 | 8.35 | 6.71 |
| キベレリンメチルエステル | 〃 | 0.2005 | 3.31 | 1.65 |
| 塩化ベルベリン | 〃 | 0.0443 | 4.23 | 9.55 |
| グルタチオン | 〃 | 0.2713 | 11.51 | 4.24 |
| アスピリンアルミニウム塩 | 〃 | 0.1638 | 2.33 | 1.42 |
| クエン酸カルベタペテン | 〃 | 0.3053 | 0.13 | 0.043 |
| クロロブタノール | 〃 | 0.0896 | 4.35 | 4.85 |
| パテノール | 〃 | 0.1243 | 0.13 | 0.10 |
| ラクチビオン酸エリストロマイシン | 〃 | 0.0431 | 1.43 | 10.3 |
| ルチン | 〃 | 0.1202 | 11.36 | 9.45 |
| リボタイト | 糖類用 | 0.1337 | 31.18 | 23.3 |
| ヘミン | 〃 | 0.1838 | 1.47 | 0.800 |
| ホスホマイシンCa | 〃 | 0.1533 | 14.65 | 9.49 |
| パンテチナン | 〃 | 0.1375 | 28.30 | 20.6 |
| アスパレートNa | 糖類用 (40°C) | 0.0543 | 5.77 | 10.6 |
| のど飴 | 糖類用 (40°C) | 0.2970 | 10.79 | 3.63 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX (又はMS) +PG (3:1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-------------|--------------|------------|-------------|-----------|
| ホスホマイシンCa | 250 | 0.1142 | 10.58 | 9.26 |
| キサントゲン酸カリウム | 150 | 0.5009 | 2.42 | 0.483 |

(3) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 100ml

アクアミクロンCXU 5ml

| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|---------|------------|-------------|-----------|
| アルブミン | 0.2236 | 693 | 0.310 |
| ポリペプチド | 0.0037 | 316 | 8.54 |
| アミノフェリン | 0.0427 | 1795 | 4.20 |

(4) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml

アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------------|--------------|------------|-------------|-----------|
| アルブミン | 110 | 0.1818 | 578 | 0.318 |
| グルタチオン | 110 | 0.4208 | 1635 | 0.389 |
| 塩化ベルベリン | 150 | 0.0288 | 2735 | 9.56 |
| バファリン | 130 | 0.0662 | 2645 | 4.00 |
| アスピリンアルミニウム塩 | 150 | 0.1715 | 2332 | 1.36 |
| 合成ペニシリン | 150 | 0.0837 | 2616 | 3.13 |

3. 漢方薬・生体組織・その他

キーポイント

漢方薬は一般用脱水溶剤または糖類用脱水溶剤を用います。しかし、一般に溶けにくいので水分抽出が十分ではなく、正確な分析値が得られません。そのために水分気化法を採用します。このとき、加熱により変色したり分解したりする場合がありますので加熱温度は十分に検討して設定する必要があります。

生体組織は一般用脱水溶剤に分散させてカールフィッシャー滴定した例を示しました。

その他、カプセルなどは漢方薬に準じて下さい。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)

脱水溶剤GEX、SU (又はMS、FM) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|------------|------------|-------------|-----------|
| 丸薬(強心剤) | 一般用 | 0.1356 | 8.86 | 6.53 |
| 筋肉 | ◇ | 0.1018 | 75.74 | 74.4 |
| 脳みそ | ◇ | 0.0994 | 77.23 | 77.7 |
| 血清 | ◇ | 0.0916 | 83.90 | 91.6 |
| 膵臓 | ◇ | 0.6645 | 33.36 | 5.02 |
| 胆汁酸 | ◇ | 0.9185 | 15.15 | 1.65 |
| 甘草末 | ◇ | 0.1111 | 9.91 | 8.92 |
| 生薬糖類用 | 糖類用 | 0.0608 | 18.80 | 30.9 |
| カプセル | 糖類用 (40°C) | 0.0697 | 9.81 | 14.1 |
| ソフトカプセル | 糖類用 (40°C) | 0.0528 | 5.09 | 9.64 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）

脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3：1） 50～100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|---------|--------------|------------|-------------|-----------|
| 丸薬（強心剤） | 110 | 0.2215 | 14.51 | 6.55 |
| 生薬 | 130 | 0.0532 | 16.46 | 30.9 |
| オブラート | 150 | 0.0776 | 12.82 | 16.5 |
| カプセル | 170 | 0.0726 | 10.14 | 14.0 |
| 練り歯磨き | 200 | 0.2069 | 64.33 | 31.1 |
| 黒髪 | 200 | 0.0726 | 8.09 | 11.1 |
| 金髪 | 200 | 0.1583 | 18.38 | 11.6 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS）

150ml

アクアミクロンCXU

10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|----------|--------------|------------|-------------|-----------|
| 生薬 | 130 | 0.0961 | 1254 | 1.30 |
| 甘草末 | 130 | 0.0439 | 3977 | 9.06 |
| 桂皮 | 130 | 0.0620 | 3464 | 5.59 |
| ハッカ | 110 | 0.0428 | 2411 | 5.63 |
| ソフトカプセル | 150 | 0.0463 | 4463 | 9.64 |
| ゼラチンカプセル | 150 | 0.0201 | 3262 | 16.2 |

III-4. 鉱産物・天然品関係

岩石、土砂、鉄鉱石などの鉱産物の水分測定にカールフィッシャー滴定法を応用した例を示しました。もちろん、脱水溶剤には不溶ですから主として水分気化法を用います。特に、化合水が問題となりますので加熱温度に注目して下さい。

天然品は多種多様ですからその中からわざわざですが例示しました。これらを参考にして分析条件を設定して下さい。

1. 鉱産物

キーポイント

従来の乾燥法では酸化したり、長時間を要して不正確になりやすい鉱石、岩石なども水分気化法によるカールフィッシャー滴定をすることにより、迅速正確に水分の測定ができます。

カールフィッシャー滴定法は容量滴定法又は電量滴定法のどちらでも用いることができますが、一般に水分が多いので容量滴定法が適しています。鉱産物は通常、塊状又は粒状ですから適当な粒度に粉碎する必要があります。この場合、大気からの吸湿や水分の揮散に注意して行って下さい。

鉱産物では付着水のみならず化合水（結晶水）が問題になります。そこで水分気化法ではその分別定量をするために、付着水は100から200°C付近に加熱温度を設定し、化合水は500から1000°Cに設定して定量します。このように水分気化法での加熱温度の設定は目的や試料に応じて行います。

付着水と化合水を正確に分別定量ができるように設計された便利な2連式の加熱炉が市販されていますので利用して下さい。

参考文献：JIS M8211 「鉄鉱石中の化合水定量方法」

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)
 脱水溶剤GEX (又はMS) 25~50ml

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|------|------|---------|----------|--------|
| 土壌 | 一般用 | 0.0508 | 23.63 | 46.5 |
| 乾燥土壌 | 〃 | 0.0858 | 4.21 | 4.91 |
| 石英粉 | 〃 | 1.6711 | 0.94 | 0.056 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z (又はSS)
 脱水溶剤GEX (又はMS) +PG (3:1) 50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|--------|-----------|---------|----------|--------|
| 岩石 | 900 | 0.0798 | 13.11 | 16.4 |
| 粘土 | 110 | 0.8837 | 34.46 | 3.90 |
| 〃 | 700 | 0.1033 | 14.99 | 14.5 |
| 土壌 | 200 | 0.0483 | 22.88 | 47.2 |
| 鉄鉱石 | 750 | 0.5638 | 13.58 | 2.41 |
| 石灰石 | 700 | 0.2462 | 0.84 | 0.34 |
| セメント | 800 | 1.5555 | 11.20 | 0.720 |
| フェライト | 200 | 0.8967 | 9.20 | 1.03 |
| 石炭 | 180 | 1.0022 | 33.47 | 3.34 |
| 角閃石 | 1000 | 1.0283 | 16.04 | 1.56 |
| 黒雲母 | 1000 | 1.1005 | 25.75 | 2.34 |
| カオリン | 800 | 0.1414 | 19.94 | 14.1 |
| タルク | 1000 | 0.2003 | 14.40 | 7.19 |
| ベントナイト | 800 | 0.1135 | 18.61 | 16.4 |
| マンガン鉱石 | 750 | 0.2313 | 24.29 | 10.5 |

(3) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX (又はAS) 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-------|-----------|---------|----------|--------|
| 黒雲母 | 1000 | 0.0733 | 1716 | 2.34 |
| 角閃石 | 1000 | 0.2167 | 3391 | 1.56 |
| 岩石 | 700 | 0.1176 | 6331 | 5.38 |
| ケイ石 | 900 | 0.0476 | 2333 | 4.90 |
| 鋳物用砂 | 110 | 1.5238 | 1515 | 994ppm |
| 〃 | 900 | 1.1927 | 6688 | 0.561 |
| 粘土 | 110 | 0.0520 | 2048 | 3.94 |
| 土壌 | 180 | 0.0736 | 3747 | 5.09 |
| タルク | 200 | 0.4579 | 843 | 0.184 |
| 〃 | 900 | 0.1871 | 9512 | 5.08 |
| 焼結鉱 | 750 | 0.0985 | 65 | 660ppm |
| マンガン鉱 | 110 | 0.1700 | 833 | 0.490 |
| 〃 | 750 | 0.0185 | 1922 | 10.4 |
| 鉄鉱石 | 750 | 0.1115 | 2653 | 2.38 |
| 石英粉 | 200 | 1.1064 | 564 | 510ppm |
| 〃 | 900 | 0.8052 | 937 | 0.116 |

2. 天然品

キーポイント

天然品は多種多様であるため、試料に応じてカールフィッシャー滴定法を選択します。試料が脱水溶剤に溶けるか、熱に不安定な場合は直接滴定します。試料が熱的に安定である場合は水分気化法によります。このときの加熱温度は十分に検討してから設定して下さい。加熱温度が高すぎると試料の分解による妨害の可能性がありますが（終点に到達しない又は異常に分析値が高くなるなど）。

カールフィッシャー滴定法は容量滴定法、電量滴定法のどちらでも適用できますが、天然品は一般に水分が多いので容量滴定法が適しているといえます。

[測定例]

(1) 容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
 脱水溶剤GEX、KT、SU（又はMS、CM、FM 25~50ml）

| 物質名 | 脱水溶剤 | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|--------|------|---------|----------|--------|
| エゾマツの葉 | 一般用 | 0.0462 | 3.12 | 6.76 |
| 木根 | 〃 | 0.0279 | 2.53 | 9.07 |
| 花粉 | 糖類用 | 0.0071 | 0.64 | 9.0 |
| 松ヤニ | ケトン用 | 1.0106 | 0.74 | 0.073 |
| ロジン | 〃 | 0.7388 | 6.15 | 0.832 |

(2) 水分気化法+容量滴定法

使用する試薬：カールフィッシャー試薬SS-Z（又はSS）
 脱水溶剤GEX（又はMS）+PG（3:1）50~100ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (mg) | 水分 (%) |
|-----|-----------|---------|----------|--------|
| 松ヤニ | 130 | 1.6708 | 0.83 | 0.050 |

(3) 電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 100ml
 アクアミクロンCXU 5ml

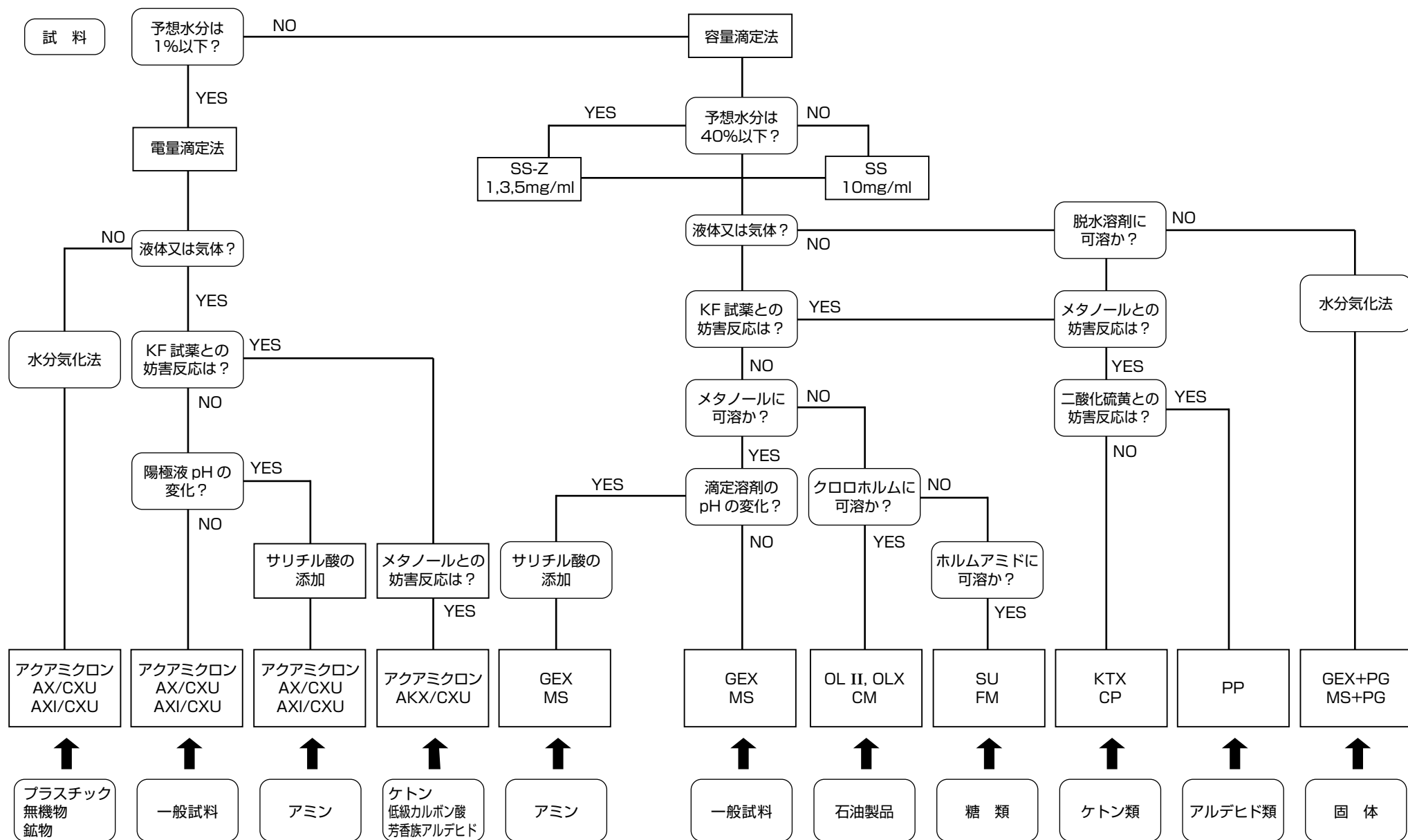
| 物質名 | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|-----|---------|----------|--------|
| 生漆 | 0.0247 | 3466 | 14.0 |
| 加工漆 | 0.1211 | 3810 | 3.15 |

(4) 水分気化法+電量滴定法

使用する試薬：アクアミクロンAX（又はAS） 150ml
 アクアミクロンCXU 10ml

| 物質名 | 加熱温度 (°C) | 試料量 (g) | 測定値 (μg) | 水分 (%) |
|--------|-----------|---------|----------|--------|
| エゾマツの葉 | 130 | 0.0541 | 3800 | 7.02 |
| 木根 | 100 | 0.0189 | 1723 | 9.12 |

IV. カールフィッシャー試薬選択 手順概要



V章 カールフィッシャー試薬一覧表

容量滴定法試薬

容量滴定法には、カールフィッシャー試薬、力価標定のための標準水・メタノール及び試料を溶解又は分散させるための脱水溶剤が必要です。

三菱ケミカルでは、各種試料の各レベルの水分量に応じてご使用いただけるよう豊富な品揃えを行っております。ご使用の目的に合わせて最適な組み合わせをご選択下さい。

カールフィッシャー試薬 SSシリーズ (ピリジンタイプ)

長年、高品質と高性能で高い信頼度を誇るSSシリーズです。

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|------------------------------|--------------------|----------------|--|
| カールフィッシャー 試薬 SS (एसएस) | 力価 2.5~3.5mg/ml | 500ml ガラス瓶入 | [一般用] 広範囲に適用が可能な滴定剤です。 |
| | 力価 8~12mg/ml | 500ml ガラス瓶入 | [高水分用] 約40%以上の水分を含む食品や化粧品 などの水分測定が迅速且つ高い精度で 可能です。 |
| | 力価 0.7~1.2mg/ml | 500ml ガラス瓶入 | [低水分用] 有機溶剤、電気絶縁油、ガス等の 100ppm以下の水分測定に適しています。 |
| 脱水溶剤 MS | 水分 0.2mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [一般用] *推奨品 有機溶剤、無機薬品、農薬、医薬、肥料、 合成洗剤、食品、その他 |
| 脱水溶剤 ML | 水分 0.2mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [一般用] 有機溶剤、無機薬品、農薬、医薬、肥料、 合成洗剤、食品、その他 |
| 脱水溶剤 CM | 水分 0.3mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [油類用] ナフサ、ガソリン、軽油、重油、電気絶縁 油、油脂(硬化油、マーガリン等)等 |

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|---------|------------------|----------------|--|
| 脱水溶剤 CP | 水分 0.5mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [ケトン用] *推奨品 ケトン、シリコーン油、酢酸等低級カルボン酸、アルデヒド(アセトアルデヒド除く)、アニリン等 |
| 脱水溶剤 PE | 水分 0.2mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [ケトン用] ケトン、シリコーン油、酢酸等低級カルボン酸、アルデヒド(アセトアルデヒド除く)、アニリン等 |
| 脱水溶剤 PP | 水分 0.2mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [アルデヒド用] アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド 等 |
| 脱水溶剤 FM | 水分 0.2mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [糖類用] 糖、蛋白、セラチン、添加物、飼料 等 |
| 脱水溶剤 ME | 水分 0.2mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [ガス試料用] 窒素 等 |

水分気化装置使用の場合は、脱水溶剤MSにプロピレングルコール (PG) を3:1の割合で混合してご使用下さい。(例: MS90ml、PG30ml)

力価標定標準試薬

力価標定用に既知量の水を含む標準水・メタノールをご使用下さい。
また、この標準試薬は逆滴定用としても使用できますので便利です。

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|-----------|---------------------|----------------|--|
| 標準水・メタノール | 水分 2.0±0.04mg/ml | 250ml ガラス瓶入 | 力価 3~10mgH ₂ O/ml カールフィッシャー試薬標定用 |

カールフィッシャー試薬 SS-Zシリーズ (ピリジン・クロルフリータイプ)

ピリジン・クロルフリータイプの滴定剤SS-Z
人体に・環境に優しい試薬です。

カールフィッシャー試薬SS-Zは、クロロホルム、メチルセルソルブを含まない容量滴定法試薬です。
また、ピリジンフリータイプですので、臭気もほとんどありません。
毒性の少ない溶媒系を用いていますので、人体・環境に優しく性能は従来品と変わりありません。

現在ご使用の水分計をそのままお使いいただけます。測定するサンプルに合った脱水溶剤と組み合わせてお使い下さい。

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|------------------|--------------------|---------------------------|---|
| カールフィッシャー試薬 SS-Z | 力価 4.5~5.5mg/ml | 500mlガラス瓶入 1000mlガラス瓶入 | [一般用] 広範囲に適用が可能な滴定剤です。 |
| | 力価 2.5~3.5mg/ml | 500mlガラス瓶入 1000mlガラス瓶入 | [一般用] 広範囲に適用が可能な滴定剤です。 |
| | 力価 0.7~1.2mg/ml | 500mlガラス瓶入 | [低水分用] 低水分サンプルの測定に適した滴定剤です。 |
| 脱水溶剤 GEX | 水分 0.2mg/ml以下 | 500mlガラス瓶入 | [一般用] 有機溶剤、無機薬品、農薬、医薬、肥料、合成洗剤、食品、その他 |
| 脱水溶剤 OLX | 水分 0.5mg/ml以下 | 500mlガラス瓶入 | [油類用] ナフサ、ガソリン、電気絶縁油、植物油 等 |
| 脱水溶剤 OLII | 水分 0.3mg/ml以下 | 500mlガラス瓶入 | [油類用] [油脂類] *クロロホルム含有 ナフサ、ガソリン、軽油、重油、電気絶縁油、油脂 等 |
| 脱水溶剤 KTX | 水分 0.5mg/ml以下 | 500mlガラス瓶入 | [ケトン用] ケトン、シリコーン油、酢酸等低級カルボン酸、アルデヒド(アセトアルデヒド除く) 等 |
| 脱水溶剤 SU | 水分 0.2mg/ml以下 | 500mlガラス瓶入 | [糖類用] 糖、蛋白、セラチン、添加物、飼料 等 |

水分気化装置使用の場合は、脱水溶剤GEXにプロピレングルコール (PG) を3:1の割合で混合してご使用下さい。(例: GEX90ml、PG30ml)

電量滴定法試薬

電量滴定法試薬には、電解セルの陽極室に入れる陽極液（発生液）と、陰極室に入れる陰極液（対極液）があります。各社の電量滴定装置に使用することができ、世界的に高性能と評価されている電量試薬です。アクアミクロン™ シリーズの陽極液には、一般用、ケトン用、及び油類用があります。アクアミクロン™ シリーズの陰極液CXUは共用することができます。

四塩化炭素、メチルセロソルブ、ピリジン、クロロホルムを含まない、人体・環境に優しい試薬です。

アクアミクロン™ シリーズ 一般用

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|-----------------------|-------------------|---------------------|---|
| アクアミクロン™ AX (陽極液) | 水分 0.15mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [一般用] 有機溶剤、無機薬品、石油製品、 各種ガスその他広範囲に使用 |
| アクアミクロン™ CXU (陰極液) | 水分 0.6mg/ml以下 | 5ml アンプル 10本/ケース | |

アクアミクロン™ シリーズ ケトン用

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|-----------------------|-------------------|---------------------|-----------------------------------|
| アクアミクロン™ AKX (陽極液) | 水分 0.15mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [ケトン用] ケトン、シリコーン油 低級カルボン酸 等 |
| アクアミクロン™ CXU (陰極液) | 水分 0.6mg/ml以下 | 5ml アンプル 10本/ケース | |

アクアミクロン™ シリーズ 油類用

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|-----------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------------|
| アクアミクロン™ AS (陽極液) | 水分 0.15mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [油類用] 石油製品全般、特に軽油、 重油、電気絶縁油 等 |
| アクアミクロン™ CXU (陰極液) | 水分 0.6mmg/ml以下 | 5ml アンプル 10本/ケース | |

一液型電量滴定法試薬

アクアミクロン™ AXI、アクアミクロン™ FLSは、隔膜の無い一液型電解セルにご使用いただく一液型電量滴定法の試薬です。

一液型電解セルと組み合わせてお使い下さい。

四塩化炭素、メチルセロソルブ、ピリジン、クロロホルムを含まない、人体・環境に優しい試薬です。

アクアミクロン™ AXI

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|--------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
| アクアミクロン™ AXI | 水分 0.15mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [一液型電解液]アルコール類、 エステル類、炭化水素類 |

アクアミクロン™ FLS

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|--------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
| アクアミクロン™ FLS | 水分 0.15mg/ml以下 | 500ml ガラス瓶入 | [一液型電解液]アルコール類、 エステル類、炭化水素類 |

一液型カールフィッシャー滴定法の適用にあたって

カールフィッシャー滴定法における一液型電量滴定法は、JIS等の公定法には採用されておりませんので、便宜的な測定方法との位置づけで適用して下さい。（場合によっては、当試薬が適用できない装置もあります。）

アクアミクロン™ 固体水標準試料

水分気化装置と組み合わせた水分計の検定用に「アクアミクロン™ 固体水標準試料」を発売致しました。水分は約3.83%（質量百分率）で、従来用いられていた物質よりも低いため試料量が増やせ、秤量誤差を減らせます。当社の試験結果の保証書と、便利な小さじが付いています。

| 品名 | 品名略号 | 規格 | 包装 | 主な組成 | 用途 |
|---------------------|------|----------------------------|--------------|--------------------|-----------------------|
| アクアミクロン™ 固体水標準試料 | SWS | 水分 3.83±0.1% (質量百分率) | 10g ガラス瓶入 | 酒石酸カリウム・ 1/2水和物 | 水分気化装置付 水分測定装置の検定用 |

アクアミクロン™ 水標準液

従来より、力価標定標準試薬「標準水・メタノール」の販売を行って参りましたが、使い易さ、管理のし易さや、最近の日常管理の重要性の認識の高まりなどから、本製品の販売を開始致しました。

長年の製造技術と水分測定技術の蓄積を基に製品化しており、さらに環境に配慮して低臭気、低毒性の溶剤を採用しておりますので、ご安心してご使用いただけます。

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|---------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| アクアミクロン™ 水標準液 0.1mg | 力価0.1±0.01 mg/g | 5ml アンプル 10本/ケース | 電量法微量水分測定装置の 正確性チェック用 |
| アクアミクロン™ 水標準液 0.2mg | 力価0.2±0.01 mg/g | 5ml アンプル 10本/ケース | 電量法微量水分測定装置の 正確性チェック用 |
| アクアミクロン™ 水標準液 1mg | 力価1±0.05 mg/g | 5ml アンプル 10本/ケース | 電量法微量水分測定装置の 正確性チェック用 |
| アクアミクロン™ 水標準液 10mg | 力価10±0.5 mg/gg | 8ml アンプル 10本/ケース | 容量法自動水分測定の KF試薬力価標用 |

チェック液P

電量水分測定装置において一般用、ケトン用の区別なく使用することができる終点調整液です。

また、電量水分測定装置の日常管理にも使用できます。

| 品名 | 規格 | 包装 | 用途 |
|--------|---------------------|---------------------------------|---|
| チェック液P | 水分 3.8~4.2 mg/ml | 100ml セブタム キャップ付 ガラス瓶入 | <ul style="list-style-type: none"> ・陽極液に遊離ヨウ素が存在し、赤褐色を帯びた場合、適当量を加えて水過剰に戻す時に使用します。通常100μlのマイクロシリンジを使用します。 ・定期的に一定容量（例：100μl）のチェック液を測定し、電量水分計が正常に使用できるかのチェックをします。 |

VI章 索引

■あ

亜鉛(金属粉)……………124
 アクリル酸……………99
 アクリル酸メチル……………101, 102
 アクリル繊維……………162
 アクリロニトリル……………111, 112
 アクロレインシアンヒドリン…111, 113
 亜酸化銅……………164
 アジピン酸……………99, 100
 アジピン酸ナトリウム……………103
 アジピン酸メチル……………101
 アジポニトリル……………111
 亜硝酸ナトリウム……………137
 亜硝酸ブチル……………102
 L-アスコルビン酸……………40
 アスパラギン……………100, 104
 アスパラギン酸……………100
 L-アスパラギン酸カリウム……………104, 190
 L-アスパラギン酸ナトリウム……………190
 アスパルテーム……………177, 179
 アスピリンアルミニウム塩……………191, 192
 アスファルト……………153
 アセチルアセトン……………93, 94, 193
 アセチルチオ尿素……………116, 122
 アセチル尿素……………110
 アセチレン……………29
 アセトアニリド……………110
 アセトアミド……………110, 111
 アセトアルデヒド……………96
 アセトニトリル……………111, 112
 アセトフェノン……………93, 94
 アセトン……………30, 93, 94
 アセトンオキシム……………113
 アセトンシアンヒドリン……………111, 113
 圧延油……………153, 155
 圧縮機油……………153
 アップル粉末……………181
 アデノシン三リン酸ナトリウム……………190
 p-アニジジン……………30, 108, 109, 162, 163
 アニス酸……………99
 亜二チオン酸ナトリウム……………136
 2-アニリノエタノール……………109
 アニリン……………30, 107, 108, 109, 162, 163

亜ひ酸ナトリウム……………137
 アビエチン酸……………99
 アミノアセトニトリル……………111
 p-アミノアゾベンゼン……………113
 5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸……………163
 8-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸…96, 98
 2-アミノナフタレン-1-スルホン酸…163
 2-アミノ-3-ピコリン……………109
 2-アミノピリジン……………107
 m-アミノフェノール……………107, 109, 162, 163
 アミノフェリン……………191, 192
 n-アミルアルコール……………87
 飴……………28, 183, 184
 L-アラニン……………190
 あられ……………184
 アリザリン……………93
 亜硫酸ナトリウム……………41, 135, 136
 アリルアルコール……………86
 アリルスルホニルクロライド……………116
 アルキルジフェニルエタン……………154
 アルキルナフタレン……………154
 アルキルベンゼン……………154, 155
 アルキルベンゼンスルホン酸…170, 171
 アルゴン……………29, 140
 アルブミン……………192
 アルミ粉末……………124, 164
 アルミペースト……………124
 アロキサン……………104, 110
 安息香酸……………99
 安息香酸ナトリウム……………103, 177, 178, 179
 安息香酸ベンジル……………102
 安息香酸マンガン……………104
 安息香酸メチル……………101
 アントラセン……………82
 アントラニル酸……………163
 アンモニア……………40

■い

硫黄粉剤……………145
 硫黄粉末……………124, 160
 イソアミルアルコール……………86
 イソアミルメルカプタン……………121
 イソオクタン……………82, 83

イソオクテン……………82
 イソ吉草酸イソアミル……………102
 イソシアネート……………115
 イソシアン酸- α -ナフチル……………113
 イソシアン酸フェニル……………113
 イソブチルアルデヒド……………96
 イソプロパノール……………86
 イソプロピルアミン……………107
 イソプロピルエーテル……………88, 89
 イソプロピルメルカプタン……………121
 5'-イノシン酸ナトリウム……………177, 178, 179
 イミダゾール……………107
 イミノジ酢酸……………100
 インク……………166, 167
 インドール……………107

■う

漆……………198
 ウレタン……………157, 158
 ウンデカノール……………87
 雲母……………196, 197

■え

エアゾール……………150
 エアフィルター油……………153
 ABS樹脂……………157, 158
 液化石油ガス……………147, 150
 液晶……………174, 175
 エタノール……………86, 87
 エタノールアミン……………107
 N-エチルアニリン……………108
 エチルアミン……………107
 エチルイソチオシアネート……………119
 2-エチルヘキサノール……………87
 N-エチルモルホリン……………108
 p-エチルベンゼンスルホクロライド……………116
 エチルチオアセテート……………119
 エチルチオグリコール……………121
 エチルチオシアネート……………119
 エチルビニルエーテル……………89
 エチルベンゼン……………82
 エチルメルカプタン……………121
 エチレン……………82, 150

エチレンオキシド……………88
 エチレングリコール……………86, 87
 エチレングリコールジメチルエーテル……………88
 エチレングリコールモノエチルエーテル……………87
 エチレングリコールモノメチルエーテル……………89
 エチレングリ酢ビコポリマー……………158
 エチレンチオシアネート……………119
 エチレン尿素……………110
 エチレンビニルアセテート……………157
 エチレンプロピレンゴム……………159
 エナメル……………166
 エポキシ樹脂……………157, 158
 エルカ酸アミド……………111
 塩化アルミニウム……………131, 132
 塩化アンモニウム……………131, 143, 144
 塩化エチレン……………85
 塩化カドミニウム……………131
 塩化カプリル……………116
 塩化カプロイル……………116
 塩化カリウム……………131, 132, 133, 144
 塩化カルシウム……………131
 塩化コバルト……………131
 塩化水素ガス……………126
 塩化スズ(II)……………131
 塩化スズ(IV)……………131
 塩化ステアロイル……………116
 塩化ストロンチウム……………131, 132
 塩化鉄(III)……………40, 131
 塩化銅(II)……………131
 塩化ナトリウム……………131
 塩化バナジウム……………132
 塩化バリウム……………131, 132
 塩化バレリル……………116
 塩化ビニル……………84, 85, 150, 158
 塩化ブチリル……………116
 塩化プロピオニル……………116
 塩化ベルベリン……………191, 192
 塩化ベンゾイル……………116
 塩化マグネシウム……………131, 132
 塩化マンガン……………131, 132
 塩化メチル……………85, 150
 塩化メチレン……………85

塩化リチウム……………132, 133
 塩基性炭酸マグネシウム……………134
 塩酸……………126
 塩酸セミカルバジド……………113
 塩酸ヒドラジン……………40, 112
 塩酸フェニルヒドラジン……………113
 エンジン油……………155
 塩素……………42, 84
 塩素酸リチウム……………132
 鉛丹……………129

■お

オイゲノール……………91
 オクタデカノール……………86
 オクタデカン……………82
 オクタン……………82
 オブラート……………194
 オレイン酸……………99
 オレイン酸アミド……………111

■か

カーボンブラック……………160
 界面活性剤……………170
 カオリン……………196
 化学繊維……………162
 核酸……………189
 角閃石……………196, 197
 ガソリン……………27, 153
 ガソリンエンジン油……………152, 154, 155
 過酸化アセテル……………118
 過酸化ジエチル……………118
 過酸化ジ-tert-ブチル……………118
 過酸化水素……………40
 過酸化ナトリウム……………40
 過酸化バリウム……………40
 過酸化トリアセトン……………118
 過酸化ラウリル……………118
 化成肥料……………144
 褐炭……………151
 カテコール……………91
 カドミウム(金属粉)……………124
 カフェイン……………27
 カプセル……………193, 194
 ϵ -カプロラクタム……………113, 114, 115

カブロン酸……………99
 花粉……………198
 過マンガン酸カリウム……………137
 紙……………161, 162
 紙テープ……………162
 ガラスウール……………147
 ガラス粉末……………146
 過硫酸カリウム……………40
 過硫酸アンモニウム……………41
 過燐酸石灰……………143
 カルバゾール……………107
 カルバミン酸エチル……………102
 カルバミン酸メチル……………102
 カルボニルJ酸……………163
 カレール……………187
 感光性樹脂……………167
 岩石……………196, 197
 乾燥野菜……………180
 甘味料……………177
 丸薬……………193, 194
 顔料……………164

■き

キサントゲン酸カリウム……………192
 ギ酸……………99, 101
 ギ酸アリル……………101
 ギ酸エチル……………101
 ギ酸ナトリウム……………103
 ギ酸ブチル……………101
 ギ酸メチル……………102
 2,6-キシレノール……………91
 キシレン……………26, 82, 83
 p-キシレンスルホン酸……………100
 キタジン……………145
 吉草酸メチル……………101
 キナリザリン……………93
 キノリン……………107
 p-キノン……………117
 キベレリンメチルエステル……………191
 キャプタン……………145
 ギャー油……………155
 キャラメル……………28, 183, 184
 キャンデー……………184

金属粉……………124
 筋肉……………193

■ <

5-グアニル酸ナトリウム……………179
 グアヤコール……………91
 クエン酸……………100, 177
 クエン酸アンモニウム……………103
 クエン酸エチル……………101
 クエン酸カルシウム……………179
 クエン酸カルベタペテン……………191
 クエン酸ナトリウム……………103, 104, 177, 178
 クエン酸リチウム……………103, 104
 クラニュー糖……………182
 クラフト紙……………162
 グリコール酸……………100
 グリコール酸メチル……………101
 グリシルグリシン……………190
 グリシン……………100
 グリース……………152
 グリーム……………172, 173
 グリセリン……………86, 87
 グリタチオン……………191, 192
 グリチルリチン酸二カリウム……………177
 グルタミン酸……………100
 グルタミン酸ナトリウム……………177, 179
 クレアチン……………100, 104
 p-クレシジン……………30, 162
 0-クレソチン酸……………163
 m-クレゾール……………91
 o-クレゾール……………91
 p-クレゾール……………91
 クレンザー……………170, 171
 クロトアルデヒド……………30, 96
 クロムイエロー……………164
 クロラル……………96, 98
 クロレラ……………190
 o-クロロアニリン……………109, 172
 クロロ炭酸エチル……………102
 クロロナフタリン……………85
 クロロプタノール……………191
 クロロプレングム……………159
 クロロベンゼン……………85

p-クロロベンゼンスルホクロライド……………116
 クロロピクリン……………144, 145
 6-クロロプリン……………85
 クロロホルム……………85

■ け

ケイ石……………197
 珪素粉末……………124
 桂皮酸……………99
 軽油……………27, 152, 153, 155
 化粧品……………172
 血清……………193
 ゲラニオール……………86
 ケロシン……………155
 研削油……………153, 155
 原油……………153, 155

■ こ

航空機油……………153, 155
 高度化成肥料……………143
 香辛料……………183
 合成紙……………162
 合成洗剤……………170
 抗生物質……………191
 紅茶……………187
 酵母エキス……………178, 179, 190
 鋳油……………154, 155
 香料……………177, 178
 コークス……………151
 穀類……………28, 180
 ココア……………187, 188
 琥珀酸……………100
 琥珀酸ナトリウム……………103, 179
 コバルト合金粉末……………124
 コーヒー……………187, 188
 胡麻油……………186
 ゴム……………159
 小麦粉……………181
 コレステロール……………86
 紺青……………164
 コーンスターチ……………181
 コンデンサー……………174, 175
 コンドロイチン硫酸ナトリウム……………177, 179

■ さ

サイクロデキストリン……………190
 酢酸……………99, 100, 101
 酢酸亜鉛……………103
 酢酸アンモニウム……………103, 104
 酢酸イソアミル……………102
 酢酸ウラニル……………103
 酢酸エチル……………26, 102
 酢酸カドミウム……………103, 104
 酢酸コバルト……………103
 酢酸シクロヘキシル……………101
 酢酸ナトリウム……………103
 酢酸鉛……………103
 酢酸ニッケル……………103
 酢酸バリウム……………103
 酢酸ビニル……………158
 酢酸フェニル……………101
 酢酸-n-ブチル……………102
 酢酸マグネシウム……………103, 104
 酢酸メチル……………101, 102
 酢酸リチウム……………104
 サッカリン……………178, 179
 殺虫剤……………145
 砂糖……………28, 182, 183
 作動油……………155
 錆止め油……………143
 サラダオイル……………186
 サリチルアミド……………110
 サリチルアルデヒド……………98
 サリチル酸……………90, 100, 101
 サリチル酸メチル……………101
 サルコシン……………100
 酸化亜鉛……………129, 130, 160
 酸化アルミニウム……………130
 酸化アンチモン……………130, 164
 酸化カドミウム……………130
 酸化カルシウム……………43, 130
 酸化ガドリニウム……………130
 酸化ケイ素……………130
 酸化ニッケル……………130
 酸化第一銀……………129
 酸化第一水銀……………129

酸化第一銅……………129, 130
 酸化第二鉄……………130
 酸化第二銅……………130
 酸化チタン……………130, 164
 酸化ビスマス……………130
 酸化硼素……………41
 酸化マグネシウム……………129, 130
 酸化マンガン……………130
 三酸化砒素……………41
 酸素……………29, 139, 140

■ し

ジアセトンアルコール……………93, 94
 ジアゾアミノベンゼン……………113
 シアナミド……………113
 1,3-ジアミノプロパン……………109
 シアヌル酸……………104, 113
 次亜リン酸マグネシウム……………138
 シアン化水素酸……………126
 シアンヒドリン……………113
 C酸……………163
 ジイソブチルアミン……………107
 ジイソプロパノールアミン……………107
 ジイソプロピルアミン……………108, 109
 ジイソプロピルケトン……………93
 J酸……………163
 ジエタノールアミン……………107, 108, 109
 N,N-ジエチルアニリン……………109
 2-ジエチルアミノエタノール……………109
 ジエチルアミン……………107, 108, 109
 ジエチルエーテル……………88
 ジエチレングリコール……………86, 88
 ジエチレングリコールエチルエーテル……………89
 ジエチレングリコールジエチルエーテル……………89
 ジエチレングリコールモノメチルエーテル……………89
 四塩化炭素……………85
 1,4-ジオキサン……………86, 89
 ジキタリス……………191
 ジグリコール酸……………100
 シクロヘキサノール……………86
 シクロヘキサノン……………93, 94
 シクロヘキサノンオキシム……………113

シクロヘキサシラン……………26, 82, 83
シクロヘキサシランカルボン酸……………99
シクロヘキシルアミン……………109
シクロヘキシル酢酸……………99
シクロヘキセン……………82
シクロペンタノン……………94
シクロペンタン……………82
ジクロロイソシアヌール酸カリウム……………116
ジクロロ酢酸……………35, 99, 100, 101
1,2-ジクロロエタン……………85
p-ジクロロニトロベンゼン……………114
2,4-ジクロロフェノキシ酢酸……………99
1,4-ジクロロ-2-ブテン……………85
ジシアンジアミド……………113
ジシクロヘキシルアミン……………107
L-シスチン……………189, 190
ジチオ酸……………119, 121
シトロネラル……………86
3,5-ジニトロ安息香酸……………99, 113
2,4-ジニトロトルエン……………114
ジニトロフェニルヒドラジン……………112
m-ジニトロベンゼン……………113, 114
a,a-ジヒドロキシシアジピン酸……………100
ジヒドロピラン……………89
2,3-ジヒドロフラン……………89
ジフェニル……………82
ジフェニルアミン……………107, 163
ジフェニルエーテル……………88
ジフェニルカルビノール……………87
ジフェニルチオ尿素……………122
ジ-n-ブチルアミン……………109
ジ-sec-ブチルアミン……………107
ジ-i-プロピルアミン……………110
ジベンチルアミン……………107
ジペンテン……………82
四ほう酸ナトリウム……………137
N,N-ジメチルアセトアミド……………111
N,N-ジメチルアニリン……………107
3-ジメチルアミノプロピオニトリル……………109
ジメチルアミノメチルフェノール……………109
N,N-ジメチルエタノールアミン……………107
N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン……………107
N,N-ジメチル-p-トルイジン……………109
N,N-ジメチルベンジルアミン……………108, 109

ジメチルエーテル……………88
ジメチルグリオキシム……………113
ジメチルスルホキシド……………119, 120
2,4-ジメチル-3-ペンタノール……………86
2,4-ジメチルペンタン……………82
N,N-ジメチルホルムアミド……………26, 110, 111
シャンブー……………170, 171
臭化エチリデン……………85
臭化エチレン……………85
臭化ヘキサデシル……………85
臭化メチレン……………85
蓚酸……………100, 101, 104
蓚酸アンモニウム……………103
蓚酸カリウム……………103
重炭酸カリウム……………41, 133
重炭酸ナトリウム……………133, 134
重油……………27, 153, 155
酒石酸……………100
酒石酸水素カリウム……………103
酒石酸水素ナトリウム……………103, 104
潤滑油……………152
硝酸……………125, 126
硝酸アルミニウム……………138
硝酸アンモニウム……………137, 143, 144
硝酸カリウム……………137
硝酸グアニジン……………113
硝酸クロム……………137
硝酸コバルト……………137
硝酸第一水銀……………137
硝酸ナトリウム……………137, 138, 144
樟脳……………93
ショウノウ酸……………99
醤油……………182, 183
生薬……………193, 194
シリコンゴム……………159
シリコーン油……………30, 152, 154
シリンダー油……………153, 154
真鍮粉末……………124

■す

水銀粉剤……………144
水酸化カリウム……………128
水酸化カルシウム……………129

水酸化ナトリウム……………43, 128
水酸化ニッケル……………129
水酸化バリウム……………128
水酸化マグネシウム……………129
水酸化リチウム……………128
水素……………29, 139, 140
膀胱……………193
水和ヒドラジン……………105
スチレン……………82
ステレンブタジエンゴム……………159
ステアリアルアルコール……………86
ステアリン酸……………99, 100, 101, 160
ステアリン酸亜鉛……………103
ステアリン酸アミド……………110
ステアリン酸カルシウム……………104
スナック……………183
スーパ……………182, 183
スプレー……………150
スルファニル酸……………100

■せ

石英粉……………151, 196, 197
石炭……………150, 151, 196
石炭タール……………151
赤リン……………123
石灰石……………196
石鹸……………170, 171
石膏……………136
切削油……………153, 155
接着剤……………27, 168, 169
セバコニトリル……………111
セバシン酸……………100
セバシン酸メチル……………101
セメント……………146, 147, 196
セライト……………147
ゼラチン……………28, 187, 188
セラミックス……………146, 147
ゼロックス紙……………162
セロテープ……………162
セルロース……………162
洗剤……………170, 171
繊維……………161

■そ

D-ソルビトール……………86
ソルビン酸……………177, 178
ソルビン酸カリウム……………176, 178, 179

■た

大豆粉……………181
大豆油……………186
タイヤ……………159
脱脂綿……………162
タルク……………196, 197
タールピッチ……………151
タンクステン粉……………124
炭酸エチル……………102
炭酸カリウム……………41, 133, 134
炭酸カルシウム……………133, 134, 164
炭酸ナトリウム……………134
炭酸バリウム……………134, 164
炭酸マンガン……………134
胆汁酸……………193

■ち

チアミン塩酸塩……………177
チオグリコール酸……………121
チオ酢酸……………119, 122
2-チオナフトール……………121
チオ尿素……………39, 119, 121
チオフェノール……………121
チオフェン……………119
チオベンズアニリド……………122
チオ硫酸ナトリウム……………42
チーズ……………178, 185, 186
チタン……………124
窒素……………29, 139, 140
チューインガム……………184
調味料……………177, 179, 182
チョコレート……………184

■て

ディーゼルエンジン油……………150, 154, 155
デオキシベンズイン……………93
デカノール……………86
デカリン……………82

n-デカン……………82, 83
 デキストラン……………190
 デキストロース……………104
 1-デセン……………83
 鉄鋼石……………196, 197
 1,1,2,2-テトラクロロエタン……………85
 1-テトラデセン……………83
 テトラヒドロフラン……………88, 89
 テトラプロモエタン……………85
 テトラ硼酸ナトリウム……………41
 テトラメチレンオキシド……………88
 テルピネオール……………86
 テレフタル酸……………100
 電気絶縁紙……………161
 電気絶縁油……………27, 152, 155
 電線ケーブルゴム……………159
 天然ゴム……………159

■と

銅線……………124
 豆乳……………187
 糖蜜……………28, 182
 とうもろこし……………181
 灯油……………152, 153
 土壌……………196, 197
 ドデカノール……………86
 n-ドデカン……………83
 トナー……………167
 トランス油……………152, 153
 トリアジン……………107
 トリアゾール……………107
 トリイソプロパノールアミン……………107
 トリエタノールアミン……………107, 108, 109
 トリエチルアミン……………107, 108
 1,1,1-トリクロロエタン……………85
 1,1,2-トリクロロエタン……………85
 トリクロロ酢酸……………99
 トリス-(ヒドロキシメチル)アミノメタン……………107
 トリ-n-ブチルアミン……………108, 109
 トリフルオロ酢酸……………99
 トリ-n-プロピルアミン……………109
 トリポリリン酸ソーダ……………138
 トリメチルアミン……………107

トリメチル酢酸……………99
 2,2,4-トリメチルペンタン……………82
 塗料……………165, 166
 トルイジン……………30, 107, 108, 109, 162, 163
 トルエン……………26, 82, 83
 o-トルエンスルホンアミド……………162
 トルエン-2,4-ジスルホクロライド……………116
 p-トルエンスルホクロライド……………116
 p-トルエンスルホン酸……………100
 ドロップ……………28, 184

■な

ナイロン-6……………157, 158
 ナイロン-66……………157, 158
 菜種油……………185
 ナフサ……………27, 155
 ナフタリン……………82, 83
 ナフタリンスルホン酸……………100
 ナフチオン酸ナトリウム……………103,102,163
 ナフチルアミン……………108
 α-ナフチルイソチオシアネート……………119
 ナフトキノン……………117
 α-ナフトール……………91
 β-ナフトール……………91
 鉛ガラス……………147
 鉛スズ粉末……………124
 ナメカット……………145

■に

二酸化硫黄……………150
 二酸化鉛……………129
 二酸化マンガン……………129
 ニッケル……………124
 ニトリルブタジエンゴム……………156
 ニトリロトリ酢酸……………100
 m-ニトロアニリン……………114, 115, 163
 m-ニトロ安息香酸ナトリウム……………103
 ニトロエタン……………114, 115
 ニトログリセリン……………113
 o-ニトロ-p-クロロアニリン……………114, 115
 N-ニトロソジフェニルアミン……………113
 m-ニトロ-p-トルイジン……………114, 115
 p-ニトロフェノール……………114, 115, 163

1-ニトロプロパン……………113, 114, 115
 2-ニトロプロパン……………113, 115
 ニトロメタン……………113, 114, 115
 乳液……………172, 173
 乳化剤……………177
 乳酸カルシウム……………103, 104, 177, 178
 尿素……………110, 143, 144
 尿素樹脂……………156, 157, 158
 二硫化炭素……………119, 120
 二硫化n-ブチル……………119
 ニンヒドリン……………93, 104

■ね

熱処理油……………153
 練り歯磨き……………194
 粘土……………196, 197

■の

脳みそ……………193
 農薬……………144
 のり……………169

■は

葉……………198
 ハイドロキノン……………91
 ハイドロサルファイトナトリウム……………136
 バター……………185, 186
 ハッカ……………194
 発泡スチロール……………158
 パテノール……………191
 バファリン……………192
 バリン……………100
 パンテチナン……………192
 パラフィンワックス……………160

■ひ

ビウレット……………110
 ビクリン酸……………91
 2-ピコリン……………107
 ビスケット……………184
 L-ヒスチジン……………104
 ビタミンC……………189, 190
 ビタミン剤……………190

ビタミンB1塩酸塩……………190
 ビタミンB12……………190
 α-ヒドロキシアジピン酸……………100
 δ-ヒドロキシカプロン酸……………100
 1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸……………163
 α-ヒドロキシ酪酸……………100
 ヒドロキシルアミン……………40
 ビニルエーテル……………88, 89
 N-ビニルピロリドン……………115
 ピペラジン……………104, 107
 ピペリジン……………107, 108, 109
 2-ピリジルエタノール……………107
 4-ピリジルエタノール……………107
 ピリジン……………107
 肥料……………143
 ビール酵母……………187
 ピロ亜硫酸ナトリウム……………135
 ピロガロール……………91
 ピロメリット酸……………104
 ピロリジン……………107, 109
 ピロール……………107, 109

■ふ

封止剤……………147
 o-フェナントロリン……………104
 フェナントレン……………82
 フェニルアラニン……………100
 フェニルチオ尿素……………121
 3-フェニルプロピレンアルデヒド……………98
 p-フェネチジン……………162, 163
 フェノール……………90, 91
 フェノール樹脂……………156, 157, 158
 フェライト……………124, 196
 フォトレジスト……………174, 175
 複写紙……………162
 ブタジエン……………82, 150
 i-ブタノール……………86, 87
 n-ブタノール……………86, 87
 t-ブタノール……………86, 87
 フタル酸……………100
 フタル酸カリウム……………103
 フタロシアニンイエロー……………167
 ブタン……………82, 147

1,4-ブタンジオール……………86
 n-ブチルアルデヒド……………30, 96
 p-t-ブチルカテコール……………91
 p-ter-ブチルカテコール……………91
 n-ブチルチオシアネート……………119
 n-ブチルアミン……………107, 108, 109
 ブチルアルドキシム……………113
 ブチルゴム……………159
 ブチルビニルエーテル……………89
 ブチルメルカプタン……………121
 2,3-ブチレンジアセテート……………101
 v-ブチロラクトン……………89, 102
 フッ化アルミニウム……………133
 フッ化カリウム……………131
 フッ化カルシウム……………131
 フッ化バリウム……………133
 フッ化亜鉛……………133
 フッ化水素酸……………126
 フッ素系ガラス……………147
 フッ素樹脂……………158
 1,4-ブテンジオール……………88
 ブドウ糖……………182
 ブラエストリン粉末……………145
 プリント基盤……………175
 ブルシン……………104
 ブルシン硫酸塩……………104
 フルフラール……………93
 ブレーキ油……………153, 155
 プレスボード紙……………161
 i-プロパノール……………87
 n-プロパノール……………87
 プロパルギルアルコール……………86
 プロパン……………82, 147, 150
 1,2-プロパンジアミン……………109
 1,2-プロパンジオール……………86
 1,3-プロパンジオール……………86
 プロピオンアニリド……………110
 プロピオンアルデヒド……………30, 96
 プロピオン酸……………99, 100, 101
 プロピオン酸カルシウム……………103
 プロピルアミン……………109
 プロピレン……………82
 プロピレンオキシド……………88, 89

プロピレングリコール……………81
 n-プロピルアミン……………101
 i-プロピルアミン……………101, 103
 1-プロモテトラデカン……………79
 プロモナフタリン……………79
 1-プロモヘキサデカン……………79
 プロモベンゼン……………79
 プロモホルム……………79
 フロンガス……………144
 粉末ジュース……………181

■へ

ペイント……………31
 ヘキサメチルベンゼン……………76
 n-ヘキサン……………77
 n-ヘキシルアミン……………101, 103
 ヘキシルメルカプタン……………115
 1-ヘキセン……………77
 ベークライト紙……………155
 ペニシリン……………186
 ヘプタアルドキシム……………107
 n-ヘプタン……………26
 ヘプチルメルカプタン……………115
 ヘミン……………185
 ヘヤートニック……………166
 ヘリウム……………29
 ベンガラ……………124, 158
 ベンザル-n-ブチルイミン……………107
 ベンジジンイエロー……………161
 4-ベンジルピペリジン……………103
 ベンジル……………87
 ベンジルアミン……………101, 103
 ベンジルアルコール……………80, 81
 ベンジル酸……………93
 ベンジルメルカプタン……………115
 ベンズアミド……………104
 ベンズアルデヒド……………92
 ベンゼン……………26, 76, 77
 ベンゼンスルホン酸……………94
 ベンゾイルヒドラジン……………106
 ベンゾイン……………87
 ベンゾチアゾール……………101, 113
 ベンゾチオフェン……………113, 114

ベンゾトリアゾール……………113
 ベンゾフェノン……………93, 120
 ペンタエリスリトール……………86
 1,3-ペンタジエン……………82
 n-ペンタン……………82, 83
 2-ペンテン……………82
 ベントナイト……………196

■ほ

硼酸……………41
 抱水クロラール……………96, 98, 104, 105
 防錆油……………155
 ホスホマイシン……………191, 192
 ホップ……………188
 ポテトチップス……………184
 ポリアセタール……………158
 ポリイミド……………157
 ポリエステル……………158, 162
 ポリエチレン……………157, 158, 162
 ポリエチレンテレフタレート……………157, 158
 ポリ塩化ビニル……………157
 ポリオール……………158
 ポリオキシメチレン……………157
 ポリカーボネート……………157, 158
 ポリグリセリン……………170
 ポリテトラフルオロエチレン……………157
 ポリ酢酸ビニル……………156
 ポリスチレン……………157, 158
 ポリビニルアルコール……………156, 157, 158
 ポリビニルブチラール……………157, 158
 ポリブチレンテレフタレート……………157, 158
 ポリブテン……………154
 ポリプロピレン……………152, 158
 ポリペプチド……………192
 ポリメチルメタクリレート……………157
 ポリリン酸ナトリウム……………179
 ボルネオール……………86
 ホルマリン……………96
 ホルムアミド……………110, 111
 ホルムアルデヒド……………96
 ホルムアルデヒドシアンヒドリン……………111, 113

■ま

マーガリン……………185, 186
 マシン油……………155
 松ヤニ……………198
 マヨネーズ……………182, 183
 マレイン酸……………106
 マルトース……………182
 マルビット……………177
 マロンアミド……………110
 マロン酸……………100
 マロン酸エチル……………101
 マロン酸カルシウム……………103
 マロン酸ジイソプロピル……………102
 マンガン鉱石……………196, 197
 D-マンニトール……………86

■み

みそ……………182
 水飴……………28, 182, 184
 ミルク……………185, 186

■む

麦……………181
 無水安息香酸……………115
 無水酢酸……………115
 無水コハク酸……………115
 無水フタル酸……………115
 無水酪酸……………115
 無水バレリアン酸……………115
 無水プロピオン酸……………115

■め

メシチレン……………82
 メタ亜硫酸ナトリウム……………41
 メタクリル酸……………99
 メタクリル酸メチル……………101
 メタクリル樹脂……………158
 メタケイ酸ナトリウム……………138
 メタ重亜硫酸カリウム……………136
 メタ重亜硫酸ナトリウム……………136
 メタニル酸……………162
 メタノール……………86, 87
 メタ硼酸……………41

メタンスルホニルクロライド……………116
 メチオニン……………100
 2-メチルアミノピリジン……………108, 109
 メチルイソシオ尿素……………119
 メチルイソブチルケトン……………30, 93, 94
 メチルエチルケトン……………30, 93, 94
 メチルカルビトール……………88
 メチルシクロヘキサン……………82
 メチルシクロペンタン……………82
 メチルチオ尿素……………120
 2-メチルテトラヒドロフラン……………89
 N-メチルピロリドン……………114
 2-メチル-4-プタノール……………86
 2-メチル-1,3-プロパンジオール……………86
 3-メチルヘキサン……………82
 N-メチルモルホリン……………109
 5-メチルレゾルシノール……………91
 メチレンアミノアセトニトリル……………111
 3-メトキシプロピルアミン……………107
 2-メトキシ-2-メチル-4-ペンタノン……………94
 メラミン樹脂……………113, 156, 157
 メルカプタン……………39, 119, 120, 152

■も

毛髪……………194
 モノエタノールアミン……………109
 モノクロロ酢酸……………99, 100
 モルホリン……………107

■や

椰子油……………186

■ゆ

油圧機油……………153, 155
 油脂……………185
 油浸紙……………162

■よ

ヨウ化エチル……………85
 ヨウ化カリウム……………131
 ヨウ化セシウム……………133
 ヨウ化セリウム……………131

ヨウ化ナトリウム……………132, 133
 ヨウ化メチル……………85
 ヨウ化メチレン……………85
 洋紙……………162
 羊毛……………162
 ヨードベンゼン……………85
 ヨードホルム……………85

■ら

ラフィノース……………104
 L-ラムノース……………104
 卵黄粉……………189

■り

リグロイン……………83
 リシノール酸……………100
 リノレン酸……………99
 リボタイト……………191
 硫化アリル……………119
 硫化水素……………152
 硫化ナトリウム……………42
 硫化n-ブチル……………119
 硫酸……………125, 126
 硫酸亜鉛……………135
 硫酸アルミニウム……………135, 136
 硫酸アルミニウムカリウム……………135
 硫酸アンモニウム……………143, 144
 硫酸アンモニウム鉄……………135
 硫酸カルシウム……………135, 136
 硫酸銅……………135
 硫酸ナトリウム……………135, 136
 硫酸ニッケル……………135
 硫酸ヒドラジン……………112
 硫酸マグネシウム……………135
 硫酸マンガン……………135
 流動パラフィン……………153, 155
 リンゴ酸……………177, 178, 179
 リン酸……………126
 リン酸アンモニウム……………143
 リン酸系ガラス……………147
 リン酸三ナトリウム……………138
 リン酸二アンモニウム……………138
 リンス……………172

■る

ルチン……………191

■れ

冷凍機油……………27, 152, 153, 155
 レシチン……………27
 レゾルシノール……………91

■ろ

ロイシン……………100
 濾紙……………161
 ローション……………172
 ロジン……………198
 ロータリーポンプ油……………153
 六フッ化硫黄……………132

■わ

わさび……………182, 183
 ワックス……………153, 155
 ワニス……………31, 166

編集後記

刊行を思い立ってから足かけ9年、長い中断がありましたが、やっとカールフィッシャー試薬マニュアルを刊行することができました。肩の荷が下りた感じがいたします。本冊子が弊社カールフィッシャー試薬の各種製品のご使用に当たってお客様に少しでもお役に立てば幸いです。

編集を終えるに当たって、本冊子の骨格を作られた桑田眞一氏（元当グループのグループリーダー）、長い間に亘ってカールフィッシャー水分測定法を研究された室井要博士、本冊子の測定例となるカールフィッシャー法水分測定を実務として続けてこられた小野光正（現ダイアインスツルメンツ社）、野沢明義（現日本錬水社）、藤野博子、関野明代（退職）、新田由佳（旧姓藤本）（退職）、片山尚子の各氏に感謝いたします。

また、本冊子の刊行を実現させていただいた三菱化学（株）機能化学品カンパニーの取締役佐藤隆一事業部長、金清隆純部長代理、成清俊幸部長代理、小和田隆司の各氏、横浜総合研究所分析物性研究所の熊本和夫所長、金子俊男グループリーダーに感謝申し上げます。

(文責) 横浜総合研究所分析物性研究所

加 籐 弘 眞

平成10年7月

試薬ご購入・お見積りに関するお問い合わせ(全国主要試薬代理店)

URL: <https://mcckf.com/japan/service/link.html>

試薬に関するお問い合わせ

Tel: 03-6748-7246 Fax: 03-3286-1226

Email: mcckf@cc.m-kagaku.co.jp

水分測定に関するお問い合わせ

(日東精工アナリティック株式会社 アクアミクロン担当)

Tel:046-278-0052 Fax:046-278-0053

URL: <https://mcckf.com/japan/service/mail.html>

三菱ケミカル株式会社

東京都千代田区丸の内1-1-1 〒100-8251

禁 転
掲 載

平成10年7月1日 初版発行
令和6年6月27日 第14刷発行

編集権兼発行者

三菱ケミカル株式会社

東京都千代田区丸の内1-1-1 〒100-8251

www.mcckf.com