

現代ニーズに対応した カールフィッシャー水分測定法

～作業環境と地球環境への配慮・定量下限を低減した微量水分分析～

Recent Demands on Karl Fischer Titration

～Environment-Friendly Measurement Method / Lower Detection Limit for Trace Water Analysis～

平沼産業株式会社 設計部 研究室 主任 **北中 宏司**

Koji Kitanaka (Chief Laboratory staff)
Design Dept., Hiranuma Sangyo Co., Ltd.

平沼産業株式会社 設計部 研究室 博士(理学) **高階 明子**

Akiko Takashina (Ph.D., Laboratory staff)
Design Dept., Hiranuma Sangyo Co., Ltd.

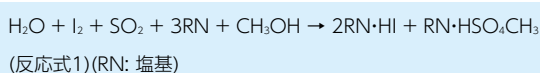


キーワード

カールフィッシャー、微量水分、環境負荷低減、作業環境改善

01 | はじめに

カールフィッシャー法は、1935年にドイツの化学者Karl Fischerが発表したカールフィッシャー（以下KFと略記）試薬を用いた水分測定方法である¹⁾。KF試薬はよう素・二酸化硫黄・塩基・アルコールを主成分として含み、KF試薬中のよう素分子と水分子とが当量で反応する化学反応を利用している(反応式1)²⁾。この化学反応を利用することによって高精度な水分測定が可能となる。



よう素を含んでいるKF試薬を用いて滴定することで試料の水分量を求める容量滴定法と(図1-a)、よう化物イオンを含む発生液より電解によってよう素を生成し、要した電気量から水分量を換算する電量滴定法とがある(図1-b)³⁾。検出範囲としては10 μg～数十mg、水分量としてはおおよそ10 ppm～100%という広範囲の水分測定が可能である。

KF水分測定法は、固体、粉体、液体さらに気体と広い範囲の試料が測定できるため、石油化学業界、医薬品業界から食品業界と、様々な分野で広く活用されている。国内外の公定法(日本工業規格(JIS)、日本薬局方、欧州薬局方、米国薬局方、ASTMなど)でも採用されている水分測定方法である。

近年、作業環境や地球環境を考慮した分析手法および定量下限を低減した微量分析は、KF水分測定においても重要なニーズとなっている。ここでは、KF水分測定における各ニーズに対応した事例について紹介する。

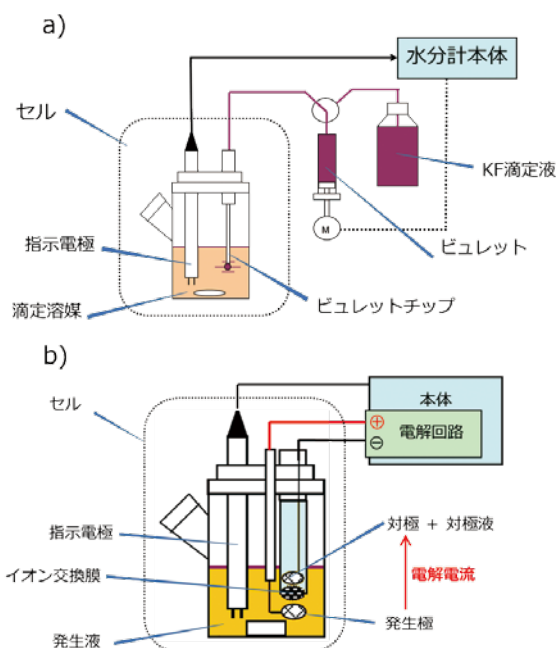


図1 KF水分測定装置の概念図
a) 容量滴定法 b) 電量滴定法

02 | クロロホルムを使用しない 石油製品、油脂類製品の水分測定

2-1. 石油製品、油脂類製品用のKF試薬

KF反応においては酸が生成するため、中和剤として塩基(アミン)が含まれている。KF試薬が開発された当初は、塩基成分としてピリジンが用いられていた¹⁾。しかし、ピリジン特有の臭気および毒性は、KF滴定法の多くのユーザーにとって煩わしさの原因であった。

ピリジンを含まないKF試薬の研究が行われる過程で、KF反応はpH 5～7で迅速かつ化学量論的に進行することが見出さ

れ⁴⁾、ピリジンはpHを変動させないためのbufferとして働いていることが判明した⁵⁾。最終的に、ピリジンと構造や性質が類似しており、かつ無臭でより適度な塩基性を示すイミダゾールが用いられるようになった²⁾。近年ではピリジンを含まないKF試薬が主流となっている。

しかし、試料に応じた測定を行うために、ピリジンを含まなくとも他の劇物を含むKF試薬は現在も存在する。例えば、石油製品、油脂類製品を測定する場合は、溶解度を向上させるためにクロロホルムを含む水分測定用溶媒やKF試薬（油類水分測定溶媒O、アクアライトRO等）がある。しかし、クロロホルムはPRTR法や劇物、特別指定化学物質に指定されている。近年、作業環境や地球環境を考慮し、クロロホルムの使用を避けたいというニーズが増加している。そこで、クロロホルムを使用しない試薬として1-ヘキサノールドライHおよびアクアライトGRO-Aを提案する。これらの試薬は、クロロホルムの代替溶媒として、1-ヘキサノールを使用している。1-ヘキサノールは消防法 危険物第4類引火性液体に指定されているが、PRTR法や劇物、特別指定化学物質には該当しない。KF試薬の主溶媒かつ反応物質であるメタノールと混和する溶媒の内、1-ヘキサノールはSP値がクロロホルムと近く（1-ヘキサノール: $\delta_d = 15.9 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $\delta_p = 5.8 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $\delta_h = 12.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 、クロロホルム: $\delta_d = 17.8 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $\delta_p = 3.1 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $\delta_h = 5.7 \text{ MPa}^{1/2}$)^{6), 7)}、油脂類試料の溶解に適している。

容量滴定法、電量滴定法において、これらのクロロホルムを使用しない試薬を用いて石油製品、油脂類製品の溶解性を確認し、実際に測定した事例を紹介する。

2-2. 容量滴定法における油類の測定例

容量滴定法においては、滴定溶媒に試料を添加し、試料より抽出された水分をKF試薬によって滴定する。石油製品、油脂類試料の測定では滴定液に一般用の滴定液（アクアライトKF1、KF3、KF5）を用い、滴定溶媒には試料溶解性の高い溶媒を選択する。

1-ヘキサノールドライHは試料溶解性に合わせてメタノールと任意の割合で混合して使用する。メタノールは最低25% [v/v]以上含むようにして測定を行う。

溶解性が悪いと水分抽出が不十分となり繰り返し測定においてばらつきが見られる場合がある。そのため、一般水分測定溶媒S（メタノール）と1-ヘキサノールドライHの割合を1:2 [v/v]として滴定溶媒を調製し、食用油およびマヨネーズを添加することで溶解性を確認した。その結果、両試料とも溶解性は良好であった。次に、装置本体に平沼産業製の自動水分測定装置AQV-2200Aを用い、滴定溶媒を上記と同様に一般水分測定溶媒S（メタノール）と1-ヘキサノールドライHの割合を1:2 [v/v]として調製し、食用油およびマヨネーズの繰り返し測定を行った。比較として、クロロホルムを含む油類水分測定溶媒Oを用いて同様に食用油およびマヨネーズの測定を行った（表1）。n = 3の繰り返し測定において、油類水分測定溶媒Oを用いた場合は食用油およびマヨネーズの測定でRSDはそれぞれ0.10%、0.35%であった。この結果に対し、1-ヘキサノールドライHを用いた場合、RSDはそれぞれ0.94%、0.65%と油類水分測定溶媒Oを用いた場合とほぼ同様であり、良好な結果が得られた。

表1 1-ヘキサノールドライHおよび油類水分測定溶媒Oを用いた油類試料の測定結果 (n = 3)

試料	溶媒	統計計算結果	
		Avg.	
食用油	溶媒S:1-ヘキサノールH 1:2	Avg.	309.8 ppm
		SD	2.9 ppm
		RSD	0.94 %
	溶媒O	Avg.	298.5 ppm
		SD	0.3 ppm
		RSD	0.10 %
マヨネーズ	溶媒S:1-ヘキサノールH 1:2	Avg.	20.13 %
		SD	0.13 %
		RSD	0.65 %
	溶媒O	Avg.	19.96 %
		SD	0.07 %
		RSD	0.35 %

2-3. 電量滴定法における油類の測定例

電量滴定法においては、発生液中で電解によってよう化物イオンよりよう素を生成する。KF電量滴定装置の電解セルは、大きく分けて、発生液と対極液を使用する二室に分かれている二室電解セルと、対極液が必要ない一室電解セルがある（図2）。

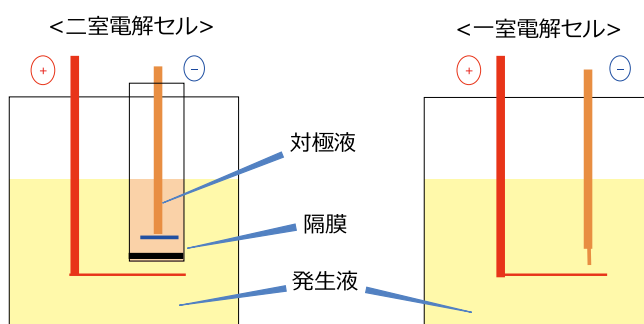


図2 KF電量滴定装置における二室電解セルと一室電解セルの概念図

通常、試料をKF試薬に直接添加する場合、繰り返し精度良く測定を行うには、容量滴定法と同様に試料が発生液に良く溶解することが重要となる。

電量滴定法における石油製品、油脂類測定用の発生液として、クロロホルムを含まないアクアライトGRO-Aがある。実試料として灯油および食用油をGRO-Aに添加して溶解性を確認したところ、良好な溶解性を示した。次に、装置本体は平沼産業製微量水分測定装置AQ-2200A、電解セルには二室電解セルおよび一室電解セルを用い、発生液にはアクアライトGRO-A、対極液にはアクアライトCNを使用し、灯油および食用油を測定した。比較のために、クロロホルムを含むアクアライトROを用いて同様に灯油および食用油の測定を行った（表2）。

n = 3の繰り返し測定において、アクアライトROを用いた場合、RSDは0.37~4.22%であった。この結果に対し、アクアライトGRO-Aを用いた場合RSDは0.67~1.75%であり、アクアライトROと同様に良好な結果が得られた。また、電解セル間の比較においても、測定値はほぼ同様の値が得られた。

表2 アクアライトGRO-AおよびROを用いた油類試料の測定結果 (n = 3)

試料	発生液	電解セル			
		二室電解セル		一室電解セル	
灯油	GRO-A	Avg.	44.8 ppm	Avg.	45.8 ppm
		SD	0.7 ppm	SD	0.8 ppm
		RSD	1.56 %	RSD	1.75 %
	RO	Avg.	47.4 ppm	Avg.	46.5 ppm
		SD	2.0 ppm	SD	0.8 ppm
		RSD	4.22 %	RSD	1.72 %
食用油	GRO-A	Avg.	297.2 ppm	Avg.	297.9 ppm
		SD	2.1 ppm	SD	2.0 ppm
		RSD	0.71 %	RSD	0.67 %
	RO	Avg.	295.5 ppm	Avg.	295.6 ppm
		SD	2.2 ppm	SD	1.1 ppm
		RSD	0.74 %	RSD	0.37 %

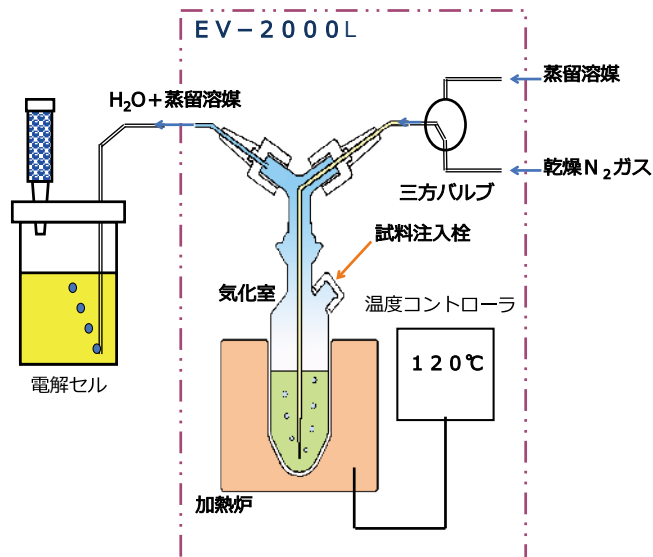


図3 蒸留間接KF法の概念図

03 劇物を使用しない蒸留間接KF法

3-1. 蒸留間接KF法

酸化防止剤、極圧添加剤、防腐剤といった添加剤が含まれたような油類試料の場合、直接KF試薬に試料を添加するとKF反応を妨害する場合があります。これは、KF反応に関わる物質と添加剤とが反応してしまうことに由来する。そのため、添加剤が含まれた液体試料を測定する場合、直接電解セルに試料を添加せ

ずに蒸留間接KF法により測定を行う。潤滑油用水分気化装置EV-2000Lでは、共沸蒸留の原理を用いた蒸留間接KF法を用いて水分測定を行う(図3)^{9),9)}。蒸留法ではまず、蒸留溶媒を入れた汽化室に窒素ガスを通気しながら加熱し、無水状態にしておく。その後、試料を加えて蒸留された水分を電解セルに導入して、KF滴定により測定する方法である。水の沸点(100°C)に近い沸点を持つ蒸留溶媒を用いることにより、高温で加熱する

表3 水標準品および実試料の測定結果 (n = 3)

サンプル	蒸留溶媒	加熱温度(°C)	統計計算結果			サンプル	蒸留溶媒	加熱温度(°C)	統計計算結果		
水標準品 1.0	トルエン	120	Avg.	999.5 ppm	潤滑油A	トルエン	120	Avg.	170.5 ppm		
			SD	3.1 ppm				SD	2.6 ppm		
			RSD	0.31 %				RSD	1.52 %		
	n-オクタン	130	Avg.	988.6 ppm	n-オクタン	130	Avg.	166.9 ppm			
			SD	1.5 ppm	SD	2.3 ppm					
			RSD	0.15 %	RSD	1.38 %					
石油系工業溶剤	トルエン	120	Avg.	37.1 ppm	潤滑油B	トルエン	120	Avg.	47.9 ppm		
			SD	1.2 ppm				SD	1.5 ppm		
			RSD	3.23 %				RSD	3.13 %		
	n-オクタン	130	Avg.	35.1 ppm	n-オクタン	130	Avg.	50.0 ppm			
			SD	1.0 ppm	SD	4.2 ppm					
			RSD	2.85 %	RSD	8.40 %					
食用油	トルエン	120	Avg.	349.0 ppm	潤滑油C	トルエン	120	Avg.	121.6 ppm		
			SD	1.7 ppm				SD	3.0 ppm		
			RSD	0.49 %				RSD	2.47 %		
	n-オクタン	130	Avg.	351.8 ppm	n-オクタン	130	Avg.	122.2 ppm			
			SD	2.0 ppm	SD	0.5 ppm					
			RSD	0.57 %	RSD	0.41 %					
リチウムグリース	トルエン	120	Avg.	205.3 ppm	接着剤主剤	トルエン	120	Avg.	1691.8 ppm		
			SD	7.1 ppm				SD	10.5 ppm		
			RSD	3.46 %				RSD	0.62 %		
	n-オクタン	130	Avg.	220.3 ppm	n-オクタン	130	Avg.	1650.0 ppm			
			SD	10.2 ppm	SD	3.9 ppm					
			RSD	4.63 %	RSD	0.24 %					
石油系軟膏	トルエン	120	Avg.	23.4 ppm	接着剤硬化剤	トルエン	120	Avg.	8047.9 ppm		
			SD	3.4 ppm				SD	44.4 ppm		
			RSD	14.53 %				RSD	0.55 %		
	n-オクタン	130	Avg.	21.9 ppm	n-オクタン	130	Avg.	8117.8 ppm			
			SD	1.4 ppm	SD	29.9 ppm					
			RSD	6.39 %	RSD	0.37 %					

必要が無くなるため、妨害成分の留出を抑えた水分測定が可能となる。さらに、蒸留溶媒の沸点よりも5~10 °C程度高い加熱温度とすると水分の留出も速まり、高温加熱が必要なベースオイル等を用いた場合よりも迅速な測定が可能となる。蒸発した蒸留溶媒によって気化室から電解セルまでの配管を洗浄する効果も得られる。

3-2. 劇物に該当しない蒸留溶媒

通常、蒸留溶媒には水と沸点が近く油類をよく溶解するトルエン・キシレン等が用いられている。しかし、これらは劇物に指定されており、その毒性や法規制により、最近では使用を忌避されている。そこで、劇物蒸留溶媒の代替品として*n*-オクタンを提案する。*n*-オクタンは沸点125.6 °C¹⁰⁾、粘性率は0.5151 cP (25 °C)であり¹¹⁾、トルエン (沸点110.6 °C¹⁰⁾、粘性率0.5600 cP (25 °C)¹²⁾と類似した物性を示し、蒸留溶媒として適している。さらに、*n*-オクタンはSP値もトルエンに近い値を持つ (*n*-オクタン: $\delta_d = 15.5 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 0.0 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h = 0.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 、トルエン: $\delta_d = 18.0 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 1.4 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h = 2.0 \text{ MPa}^{1/2}$)^{6),7)}。これらのことから、*n*-オクタンはトルエンと同様に油類をよく溶解し、かつ妨害成分の留出を抑えて迅速な測定が可能である。

平沼産業製の微量水分測定装置AQ-2200Aおよび潤滑油用水分気化装置EV-2000Lを使用し、蒸留溶媒に*n*-オクタンおよびトルエンを用い、水標準品および油類試料を測定した (表3)。加熱温度はトルエンの場合は120 °C、*n*-オクタンの場合は130 °Cとした。

リチウムグリースを蒸留溶媒に添加した際は、トルエンにはよく溶解したのに対して*n*-オクタンでは白く濁り、溶解性がトルエンよりも低いものと考えられた。しかし、両溶媒における測定結果を比較するとほぼ同様の結果が得られた。その他の試料については、溶解性および測定結果は両溶媒においてほぼ同等であった。このことから、*n*-オクタンはトルエンの代替品として使用可能と判断できる。

04 | 高感度水分測定方法

4-1. 概要

ファインケミカルや電気電子材料分野において、近年ではこれらの技術発達に伴い不純物としての水分をより低濃度で管理したい、といったニーズが市場に見受けられる。具体的には、有機合成原料や電池材料などが挙げられる。従来のKF水分測定装置の定量下限は電量滴定法で水分10 μgである。数 ppmの試料を測定する場合、水分検出量が定量下限値以上得られるように試料添加量を多くして測定すれば、およそ5 ppmまで測定可能である。しかし、さらに低濃度の1 ppm前後の水分量を繰り返し精度よく測定したい場合、従来のKF電量滴定法では、装置の測定範囲から外れてしまうことがある。このような低濃度水分測定における問題を解決する、液体試料向けに定量下限値を2 μgまで低減した新しい水分測定装置について述べる。

4-2. 原理

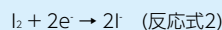
測定の基本原理は公知のKF電量滴定法である。すなわち、

指示電極信号が終点付近で一定の値を保持するように、電解電極におけるよう素の生成量とバックグラウンド水分をつり合わせておく(ブランク消去の操作)。この状態で電解液に試料を加えると、試料由来の水分によってよう素が消費され指示電極信号が変化する。電解生成したよう素によってKF反応が進行して水を消費し、指示電極信号が元の値に戻った時点が測定の終了点となる。水分量は終点到達までに要した電解電流の電気量から求めることができる。

微量水分の測定に併せて、指示電極の高感度化を行った事例と、試料の吸湿を抑えたサンプリング方法を以下に紹介する。

4-3. 指示電極電流の直線性の確認

指示電極は白金線の対で構成され、反応場である電解セル中のKF試薬に浸漬された状態で使用される。この白金対に対して一定の交流電圧を印加し、流れた電流を信号として記録して測定の制御に用いる。KF水分測定では、終点到達前は水が残存しており余剰のよう素が存在しないため、白金対の間に電流が流れにくい。一方で終点に到達して小過剰のよう素が存在すると、電極表面で(反応式2)の反応が起こり、電流が流れやすくなる。



この反応は可逆的であり、指示電極のサイズ、印加電圧、攪拌速度が一定の状態かつよう素イオン濃度過剰の電解液中における指示電極電流は、よう素の拡散によって律速された拡散電流である。すなわち、よう素濃度に比例して指示電極電流は増大する。終点近傍の電解液中でよう素を電解生成しながら指示電極電流をプロットした(図4)。電解量が水換算で0 ~ 300 μgの範囲において良好な直線性が得られていることがわかる。

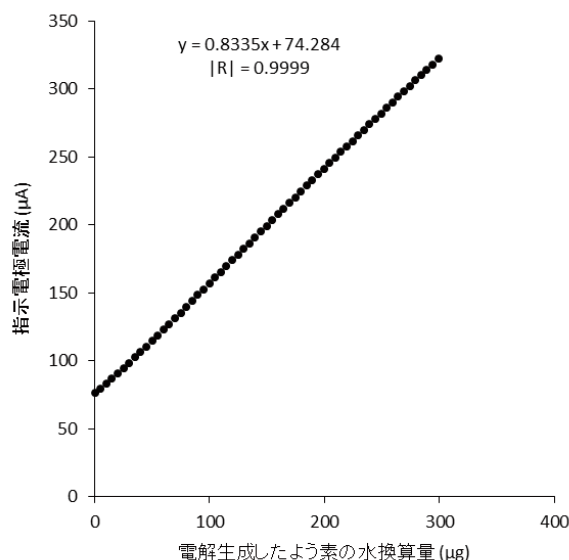


図4 指示電極電流とよう素電解量の直線性

KF電量滴定法においては終点付近で電解電流をパルス状に断続し、終点電位をわずかに通り過ぎた点で測定を終了とする。終点に対して過剰のよう素は測定終了後に補正される。指示電極電流がよう素濃度に対して直線性を持つことは、線形補間による正確な補正のために重要な性質である。

4-4. 指示電極電流の高感度化の検討

水1 μgに相当するよう素を電解したときの指示電極電流の変化量をシグナル[S]、待機状態の指示電極電流の標準偏差をノイズ[N]として、指示電極電流のS/N比を定義する。指示電極電流が同水準において、指示電極の白金線1本あたりの表面積を9.3~110 mm²に変化させてS/N比を比較した(表4、図5)。電極名TPT 1は従来のKF電量測定装置で用いられている表面積の指示電極であり、末尾の数字が増えるごとに指示電極表面積は大きくなる。従来比で約5倍の表面積の電極において、S/N比は従来の10倍の値に改善した。

表4 指示電極の表面積とS/N比

検出電極	表面積 (mm ²)	S/N比	表面積 (従来比)
TPT 1(従来品)	9.3	0.4	1
TPT 2	25	3.0	2
TPT 3	34	3.1	3
TPT 4	54	5.6	5
TPT 5	80	10.0	8
TPT 6	110	17.6	10

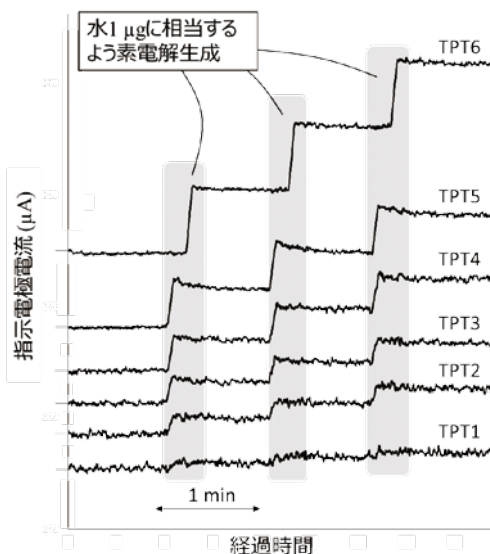


図5 指示電極の表面積とS/N比

4-5. サンプルング方法

測定対象となる試料は水分量が数 ppmの液体試料であることから、試料のハンドリングによって容易に外気中の水分を吸湿してしまうことが懸念される。よって、試料を保存容器から測定部の電解セルまで密閉された環境下で取り扱いつつ、既知量の試料を計量して電解セルに導入する必要がある。

この課題に対しては、図6に示すような6方切替バルブと固定の容量をもつ計量管の組み合わせにより解決できる。計量管を経由する循環流路は、切替バルブの操作によって、電解セルの循環と試料の導入を切り替えることができる。試料導入と測定動作は次のように行われる。測定前のブランク消去時は計量管に電解液を循環させ、電解セルおよび計量管全体を無水状態で安定化させておく。次にバルブを切り替えて計量管に試料液体を満たす。再度バルブを切り替えて、計量管に満たされた試料を電解液の循環により電解セルに導入して測定を行う。これ

により、試料が外気により吸湿することを抑制しつつ、計量および電解セルへの導入が可能となる。

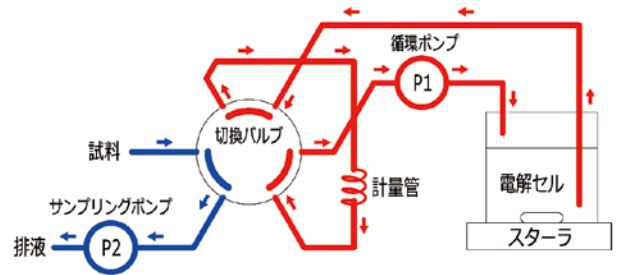


図6 サンプルング装置の流路図

また、試料の保存容器から切替バルブまでの流路における試料の吸湿にも注意を払う必要がある。試料の保存容器は、シリンジセパタムを備えており注射針を挿入して内容物を吸引できるものであるか、または耐圧容器であり内容物を乾燥不活性ガスで押し出すことができるものであることが望ましい。これらの容器の試料として関東化学製の有機合成用脱水溶媒を導入するための配管を作成した事例を図7、8に示す。

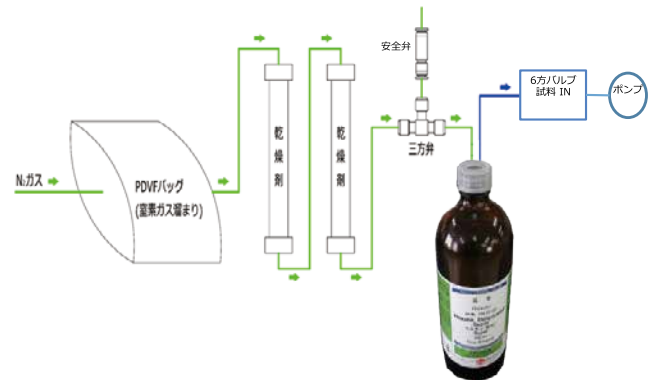


図7 セパタム付ガラス瓶からの配管図

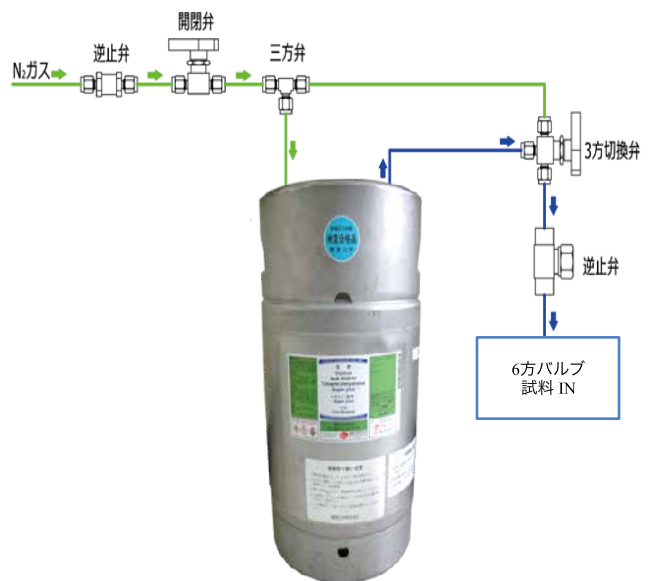


図8 耐圧容器からの配管図

シリンジセパタムを備えたガラス瓶の場合、内容物は注射針を通してポンプにより吸引され、6方バルブの試料INポートから計量管に導入される(図7)。その際、ガラス瓶から試料を

吸引することにより内部が陰圧となり、徐々に外気を取り込んで内容物が吸湿してしまう可能性がある。その対策として、試料の吸引と同時に乾燥窒素ガスを瓶内に供給するとよい。さらに、余剰の窒素ガスにより内圧が上がりすぎないように、圧力逃がし用の安全弁を取り付けておくことも必要である。

試料保存容器が耐圧容器の場合、試料の供給システムがすでに不活性ガスで試料を導入できるため、供給ラインを6方バルブの試料INポートに接続するのみでよい(図8)。

4-6. 実試料の測定と定量下限の評価

本測定法の評価のため、水分量1 ppm付近であることが予想される脱水溶媒の水分を測定した。測定試料は関東化学製の脱水溶媒であり、耐圧容器入りのトルエンおよびシリンジセプタム瓶入りのメチルシクロヘキサンの2種類である。同一の試料に対して計量管を容量の異なるものに交換し、試料量の水準を変えて測定を行った(表5、6)。

表5 トルエンの水分測定結果 (n = 8)

試料量(g)	検出量(μg)	水分量(ppm)
1.069	1.73	1.62
1.069	1.82	1.70
1.069	1.73	1.61
1.868	2.93	1.57
1.868	2.95	1.58
2.826	4.42	1.56
2.826	4.56	1.61
2.826	4.49	1.59
Avg.	1.60	
SD	0.04	
RSD	2.50	

表6 メチルシクロヘキサンの水分測定結果(n = 9)

試料量(g)	検出量(μg)	水分量(ppm)
0.948	0.47	0.49
0.948	0.73	0.77
0.948	0.59	0.62
1.657	1.00	0.60
1.657	0.90	0.54
1.657	1.10	0.67
2.506	1.37	0.55
2.506	1.32	0.53
2.506	1.23	0.49
Avg.	0.58	
SD	0.09	
RSD	15.5	

試料量に対して検出水分量をプロットし直線性を確認した結果を図9、10に示す。試料量は計量管の容量と試料の密度から質量に換算したものをを用いた¹³⁾。トルエンの測定においてはn=8の繰り返し測定で水分量1.6 ppm (RSD 2.50 %)、試料量と検出量の直線性は相関係数0.9990と良好であった。メチルシクロヘキサンの測定ではn=9の繰り返し測定で水分量0.58 ppmと低い値が得られ、RSDは15.5 %、直線性は相関係数で0.9518であった。

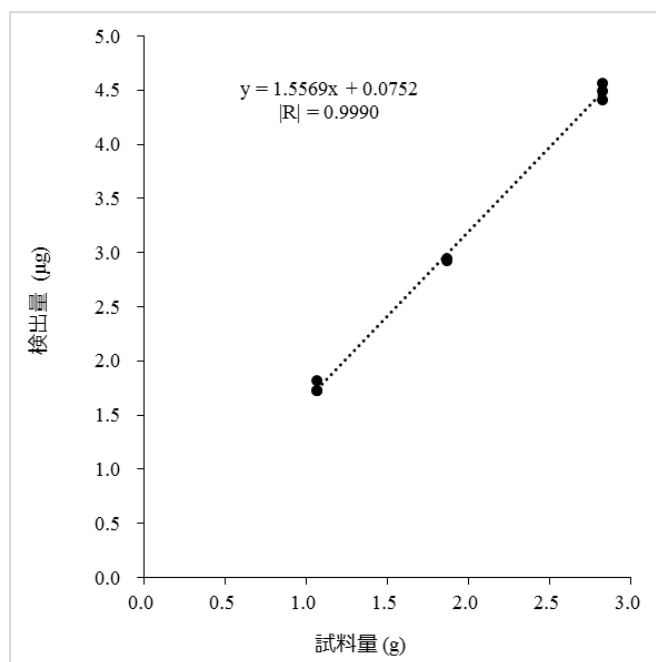


図9 トルエンの水分測定における試料量と検出量の直線性

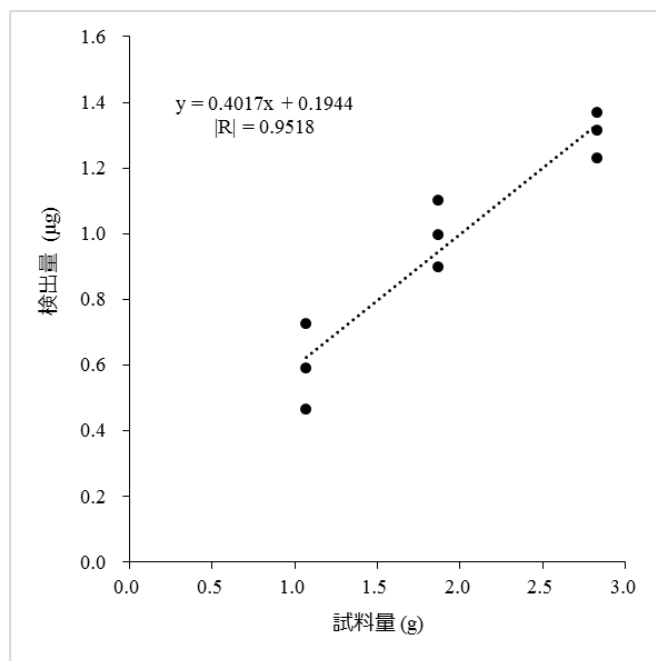


図10 メチルシクロヘキサンの水分測定における試料量と検出量の直線性

メチルシクロヘキサンの測定において、3水準の試料量0.9482 g、1.6572 g、2.5062 gに対する水分検出量はおよそ0.6 μg、1.0 μg、1.3 μgであり、試料量毎の水分量のRSDはそれぞれ22.2 %、11.7 %、5.8 %となった。この結果より水分検出量約1.3 μg以上においてはRSD 10 %以下の繰り返し精度が得られることが期待される。定量下限の定義として、上水試験方法2001では要求される再現性を満たす最低の測定値と記載されている¹⁴⁾。この値にさらに余裕度を考慮し、本水分測定装置の定量下限値は2 μgと評価される。計量管体積は1~10 mLで調整可能であることから、1 ppm水準の測定にも十分対応できると考えられる。

05 | 終わりに

本稿ではKF法による水分測定における近年のニーズに沿った提案として、作業環境の改善と環境負荷の低減、および従来測定が困難であった低水分試料の測定方法について解説した。KF法は提唱されてから82年を経るが、現在においても幅広い分野で用いられている。KF法における作業環境や環境負荷の改善、および低水分測定の実現は今後ますます重要になると考えられる。

謝辞

本研究の一部は“平成25年度中小企業・小規模事業者ものづくり・商業・サービス革新事業に係る補助金”の助成を受けたものである。本研究にあたり測定試料を提供して戴くとともに有益なご助言を戴いた関東化学株式会社 草加工場 試薬生産技術部の皆様、および産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門の皆様に心から感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Fischer, *Angew. Chem.* 48(26), 394-396 (1935).
- 2) E. Scholz, *Karl Fischer Titration Determination of Water*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1984).
- 3) A. S. Meyer, C. M. Boyd, *Anal. Chem.* 31(2), 215-219 (1959).
- 4) J. C. Verhoef, E. Barendrecht, *J Electroanal Chem* 71(3), 305-315 (1976).
- 5) A. Cedergren, *Talanta* 21(4), 265-271 (1974).
- 6) C. M. Hansen, in *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*, (CRC Press, New York, 2007), pp. 282-283.
- 7) H. Xu, J. Song, T. Tian, R. Feng, *Soft Matter* 8, 3478-3486 (2012).
- 8) R. H. Ewell, J. M. Harrison, L. Berg, *Ind Eng Chem* 36(10), 871-875 (1944).
- 9) 須藤毅, 油圧技術, 18(11), 51-61 (1979).
- 10) R. C. Reid, J. M. Plausnitz, T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed.*, (McGraw-Hill, New York, 1977).
- 11) J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, in *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification, 4th Edition*, (John Wiley and Sons, New York, 1986), p. 116.
- 12) in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, Eds. (CRC Press, New York, 2014-2015), p. 6-234.
- 13) A.S.T.M. Special Technical Pub., No. 109A, *Physical Constants of Hydrocarbons C 1 to C 10*, (A.S.T.M., Pennsylvania, 1963).
- 14) 上水試験方法 I. 総説編, (日本水道協会, 東京, 2011), p. 75.