

# カールフィッシャー電量滴定～一室電解法の紹介

Introduction of Karl Fischer coulometric titrator without diaphragm cell

北中 宏司

## 1. はじめに

カールフィッシャー（以下、KF）電量滴定法を用いた水分測定法は、微量水分（ $\mu\text{g}$ オーダー）の正確な測定を可能とする次の特長を備えている。

- ① KF 反応は水に高選択的な反応であり、副反応が無ければ水のみを高精度に測定することができる。
- ② 電量滴定では目的成分の電解に要した電気量を測定することにより、電解された物質の量を測定する絶対定量法であり、標準液を必ずしも必要としない。
- ③ 測定が容易な 1 mA の電解電流を 1 秒間流した時の電気量は 1 mC となり、水 93.4 ng に相当することから高感度な測定が実現できる。

以上の理由により KF 電量滴定は、液体試料、固体試料および気体試料などの品質管理分析の分野で広く使用されている。

KF 電量滴定法には、その電解セルの構造において二室電解法と一室電解法の 2 つの測定法がある。現在は日本薬局方などの公定法において一室電解法に関する言及がされていないため二室電解法が主流となっている。しかし、一室電解法は対極液が不要になることによるランニングコストの低減、シンプルなセル構造によるメンテナンス性の向上など、数々の特長を有している。そのため今後も幅広い分野で採用されていくことが期待される。

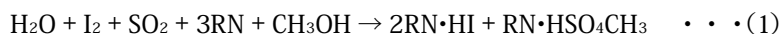
本稿では、平沼微量水分測定装置 AQ-2200AF（図 1）を用いた一室電解法による水分測定を紹介する。



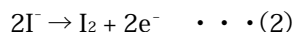
図1 平沼微量水分測定装置 AQ-2200AF

## 2. 測定原理

KF 電量滴定の測定原理を解説する。KF 滴定は式 (1) に示す KF 反応を基礎とする。



ただし電量滴定では、式 (2) に示すヨウ素は陽極酸化によって電気化学的に生成される。



試料に含まれる水分は KF 反応によって消費され、ヨウ素が小過剰となった点を双白金指示電極が検知して滴定終点とする。滴定終点が得られるまでに要した電気分解の電流量から、ファラデーの法則に基づき KF 反応で消費された水分量を得ることができる。

従前より広く用いられてきた二室電解法では、電解陽極と陰極が隔膜で隔てられており、電解陰極で発生する還元生成物などの KF 反応を妨害する物質の拡散を防止している。一室電解法では電解陽極と陰極は同じ電解液中に浸漬されているため、電気分解を後述の制御なしに行うと、電解陰極で生成した KF 反応を妨害する物質が電解液中に拡散することで、測定結果に大きなばらつきを生じてしまうことになる。

一室電解法の電解陰極における妨害成分の生成を抑制するには、電解電流の陰極における電流密度を制御することが効果的である。電流密度は電解電流値と電極の表面積より決まる。電流密度が KF 電量滴定に適した範囲よりも小さいと妨害成分が還元生成され、逆に電流密度が大きくなりすぎると電解電流を必要な値まで上げることができなくなる。

AQ-2200A の一室電解法では電解陰極に表面積の異なる 2 種類の陰極を備えており、電解電流値によって使用する陰極を切り替えている。これはバックグラウンド測定と試料測定で電解電流がおよそ 0.1 ~ 300 mA と幅広く変わることから、いずれの測定状態においても電解陰極における電流密度を適切に保ち、妨害成分の還元生成を抑制するためである (図 2)。

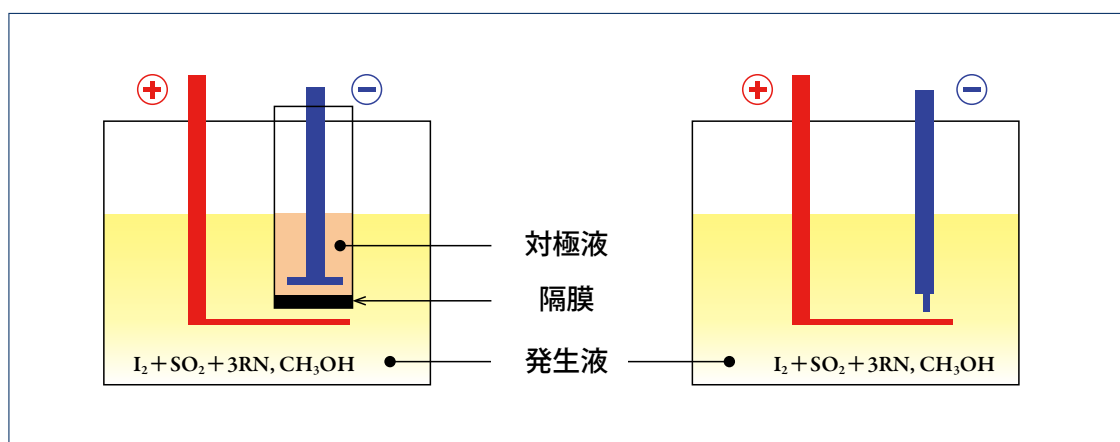


図 2 二室電解法 (左) と一室電解法 (右) の電解電極の概念図

### 3. 測定事例

二室電解法および一室電解法により、各種サンプルを繰り返し測定回数3回でそれぞれ行った結果を表1に示す。測定条件は以下に示す。

- ① 装置：平沼微量水分測定装置 AQ-2200AF
- ② 測定条件パラメータ：初期条件とし、電解セルの設定のみ適宜変更
- ③ 電解セル：標準（二室）電解セル，一室電解セル（図3）
- ④ 発生液：アクアライト RS-A
- ⑤ 対極液：アクアライト CN（標準電解セルのみ）

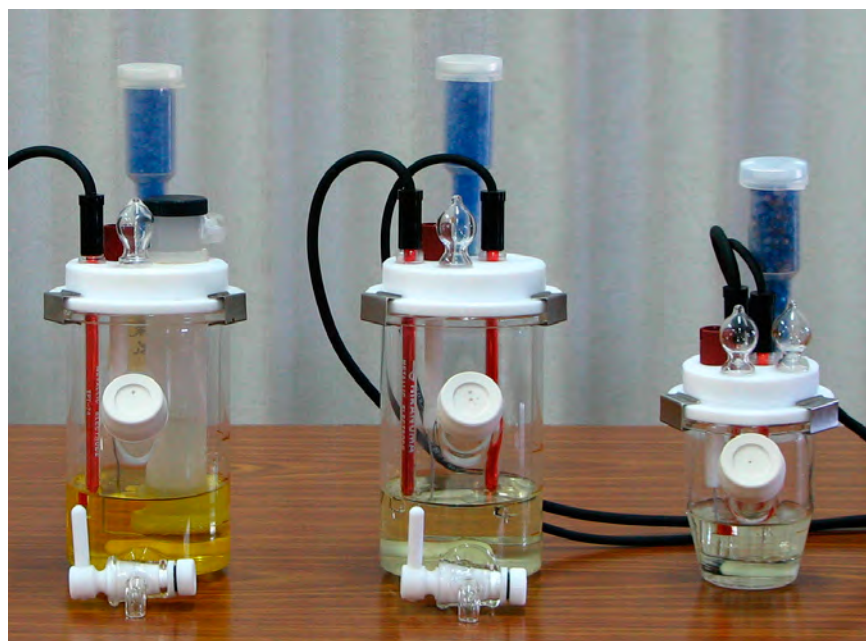


図3 電解セル（左から、標準電解セル、一室電解セル、少容量一室電解セル）

表1 二室電解法および一室電解法による各種サンプルの測定

測定法	試料	二室電解セル			一室電解セル		
		水分量			水分量		
直接法	クロロホルム	30.7	± 0.7	ppm	30.2	± 0.8	ppm
	2-プロパノール	91.7	± 0.6	ppm	90.5	± 0.7	ppm
	トルエン	53.5	± 0.2	ppm	52.7	± 0.5	ppm
	シクロヘキサン	38.0	± 0.7	ppm	37.4	± 0.2	ppm
	アニソール	163.9	± 0.1	ppm	163.3	± 0.5	ppm
	アセトニトリル	99.3	± 2.0	ppm	99.8	± 1.2	ppm
	酢酸エチル	222.8	± 0.1	ppm	223.5	± 0.1	ppm
	酢酸	152.7	± 1.2	ppm	157.1	± 0.8	ppm
	m-クレゾール	1432.4	± 1.8	ppm	1432.2	± 0.8	ppm
	ピリジン	589.3	± 1.3	ppm	594.2	± 0.9	ppm
蒸留法	バイオディーゼル	618.8	± 4.0	ppm	617.0	± 0.9	ppm
	灯油	50.3	± 0.9	ppm	54.4	± 0.9	ppm
気化法	酒石酸ナトリウム二水和物	15.420	± 0.040	%	15.440	± 0.040	%
	オイルシェール	0.690	± 0.007	%	0.693	± 0.014	%

## 4. 特長

以下に、AQ-2200AF 一室電解法の主な特長を示す。

- ① 二室電解法で測定可能な物質ならば、基本的に一室電解法でも測定可能  
(ニトロ化合物は陰極還元により水分を生成し正確な測定が困難といった例外はある)
- ② 各種発生液が使用可能  
アクアライト RS-A, GRO-A, RS, RO, および HYDRANAL<sup>®</sup> クーロマット AK (発売元: 林純薬工業(株)) が使用可能。
- ③ ランニングコストの低減  
一室電解セル  
・ 対極液が不要となる。  
少容量一室電解セル  
・ 水分測定の頻度が低い場合、発生液の使用量も抑えることができる。
- ④ 使いやすさ  
標準セルに比べて一室セルは内部構造がシンプルであることから、洗浄などのメンテナンスが容易である。

## 5. おわりに

本稿で紹介した AQ-2200AF は、主に ppm 水準のサンプルの水分測定装置として好適であり、化成品や石油、油脂、塗料、医薬品など様々な試料への適用が可能である。なお、AQ-2200AF はスタンドアロンタイプであるが、他のラインナップとして PC 制御タイプの AQ-2250 や、オプションとして気化装置つきサンプルチェンジャなども取り揃えている。多くの特長を有した AQ-2200AF は、ご使用いただくお客様にご満足いただける製品であると確信する。

### 著者紹介

北中 宏司  
平沼産業株式会社 設計部 研究室