

有機工業品

ハロゲン化炭化水素類の水分

カールフィッシャー水分計

Karl Fischer Moisture Titrator

容量滴定法
(直接)

規格

JIS K 0113
ASTM E 203
ISO 760

1.概要

カールフィッシャー試薬による水分定量は、最も信頼できる水分定量法として、世界中で広く用いられています。国際規格のISOや各国の標準試験法のASTM等、国内ではJISをはじめとする多くの公定法に採用されています。

ハロゲン化炭化水素(Halogenated hydrocarbon)類の水分を、JIS K 0113-2005電位差、電流、電量、カールフィッシャー滴定法通則にもとづき、容量滴定法で測定します。

ハロゲン化炭化水素類は、一般的にメタノールに溶けるので問題なく水分を測定できます。よって通常は脱水溶剤MLまたは、MIにて水分測定を行います。しかし長鎖のハロゲン化炭化水素類はメタノールに溶けにくいいため、クロロホルムが含まれている脱水溶剤CM(油類用)を用いて水分測定を行います。

本法で測定した一例は下記のとおりです。

クロロホルム／四塩化炭素／ジクロロメタン／1,2ジクロロエタン／臭化イソプロピル／臭化エチル／臭化n-ブチル／臭化ベンゼン／ヨードエタン／ヨードメタン／塩化n-ブチル／o-ジクロロベンゼン／1,1,2,2-テトラクロロエタン／1,1,2-トリクロロエタン／トリクロロエチレン／1,1,1-トリクロロエタン／四塩化エチレン

2.参考文献

- 1) JIS K 0113-2005 電位差・電流・電量・カールフィッシャー滴定方法通則
- 2) ASTM E 203-16 Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration
- 3) ISO 760:1978 Determination of Water-Karl Fischer method (General method)
- 4) ハイドラナール マニュアル RdH社発行

3.測定上の注意点

- 1) 測定は、雰囲気的水分影響を受けないように空調の設備された部屋で行ってください。
- 2) 試料の取扱いに、注意してください。
- 3) 試料注入は、滴定フラスコの側栓を注射器用側栓に変更し、注射器にて行ってください。
- 4) 一般的にハロゲン化炭化水素類は水分量が少ないため、カールフィッシャー試薬は低力価のものを用いてください。
- 5) カールフィッシャー試薬の力価は、測定に使用する溶剤を用いて事前に求めておいてください。

4.分析終了後の処置

滴定フラスコ内の試料と脱水溶剤を排液し、電極を洗浄してください。
また滴定フラスコには脱水溶剤を加えて、電極が浸かった状態にしておいてください。

5.装置構成

本体 : 容量滴定方式 カールフィッシャー水分計
電極 : KF用双白金電極

6.試薬

滴定液 : ハイドラナール コンポジット2 (RdH社製)
脱水溶剤 : 脱水溶剤MI(一般用) (林純薬工業株式会社製)

7.分析手順

—準備—

- 1) 滴定フラスコに脱水溶剤MIを約30mL入れます。
- 2) 予備滴定を行い、滴定フラスコ内を滴定液にて無水状態にします。

—測定—

- 1) 試料を注射器に約10mL採取します。
- 2) 0.1mgの最小表示値を持つ天びんで1)項の注射器質量を測定します。
- 3) 注射器内の試料を滴定フラスコに投入します。
- 4) 水分計のStartキーを押します。
- 5) 3)項の注射器質量を測定します。
- 6) 水分計のWt1に2)項の質量を、Wt2に5)項の質量を入力します。
- 7) 自動検出する終点の滴定量から、水分濃度を求めます。

8.計算式

$$\text{水分 (\%)} = ((\text{Data} \times F - \text{Blank}) / (\text{Wt1} - \text{Wt2})) \times 0.1$$

Data : 滴定量 (mL)
F : 滴定液の力価 (mg H₂O / mL)
Blank : ブランク値 (mg)
Wt1 : 試料 + 容器の質量 (g)
Wt2 : 容器の質量 (g)

9.測定例

-滴定パラメータ-

MKV-710M/S,MKA-610	MKA-520	MKS-500
Method No. 1	[Titration]	[Titration]
[Titration]	Method 1	Method Direct
Titr.mode Normal	Titr Mode Normal	Titr.Speed 3
t(stir) 0 s	Titr Buret No. 1	End Time 30 s
t(wait) 10 s	End Time 30 s	Final Vol. 0.01 mL
t(max) 0 s	Final Vol. 0.01 mL	Detector Mode Normal
t(interval) 0 s	Titr.Speed 3	t(stir) 0 s
Max.volume 10 mL	Detector Mode 1	t(max) 0 s
Titr.bur.No. 1	t(stir) 0 s	Drift Titr. On
Dose mode Off	t(wait) 10 s	Max.Volume 10 mL
	t(max) 0 s	
[Control]	Drift Titr On	
End time 30 s	Start Manual	
Final vol. 0.01 mL	Max.Volume 10 mL	
Titr.speed 3	Dose mode Off	
Detect.mode 1	Oven Off	
Drift titr. On		
Start mode Manual		
End level 75 mV		
Samp.time 5 s		
Stir.speed 4		

-計算パラメータ-

MKV-710M/S,MKA-610	MKA-520	MKS-500
[Calculation]	[Calculation]	[Calculation]
Calc.type Sample	Calc. 2	g->%
Blank No. 1	Unit %	
Calc.No. 2	Weight Variable	
Unit %		
Decimal 3		
Fraction Round		
(Half adjust)		
Drift comp. Off		
Evaluation Off		

—測定結果—

試料名	水分値	
	mg	%
クロホルム	0.69	0.005
四塩化炭素	0.80	0.005
ジクロロメタン	0.99	0.007
1,2 ジクロロエタン	0.54	0.004
臭化イソプロピル	2.51	0.019
臭化エチル	5.81	0.040
臭化 n-ブチル	1.28	0.010
臭化ベンゼン	2.99	0.020
ヨードエタン	2.13	0.011

試料名	水分値	
	mg	%
ヨードメタン	0.46	0.002
塩化 n-ブチル	0.53	0.006
o-ジクロロベンゼン	0.66	0.005
1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.58	0.005
1,1,2-トリクロロエタン	1.27	0.008
トリクロロエチレン	0.59	0.004
1,1,1-トリクロロエタン	0.27	0.002
四塩化エチレン	0.33	0.002

溶剤は、脱水溶剤MIを使用しています。

10.まとめ

ハロゲン化炭化水素(Halogenated hydrocarbon)は、炭化水素の水素の代わりに、ハロゲン(塩素・臭素・フッ素・ヨウ素などの原子)が入った化合物です。

今回の試料は、脱水溶剤MIを用いることにより水分測定は問題なく行うことができます。

カールフィッシャー水分計を使用することによって、より安定した水分測定が可能になります。