Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-12-04

カールフィッシャー滴定による水分量測定の原理

大堺, 利行

(Citation)
Review of Polarography,63(2):101-107

(Issue Date)
2017

(Resource Type)
journal article

(Version)
Version of Record

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/90005068

講　座：　ポ　イ　ン　ト　解　説

カールフィッシャー滴定による水分量測定の原理

大堺　利行*

The Principle of Water-Content Determination by Karl Fischer Titration

Toshiyuki Osakai*

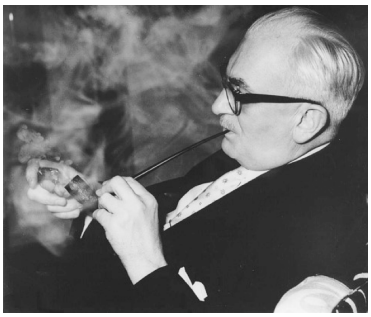
Received July 18, 2017; Accepted after Peer-Review August 7, 2017

In 1935, Karl Fischer (KF) proposed a titration method for water content determination. Since then, KF titration has been extensively applied in the determination of water in various samples, including liquids, solids, and gases. The present article describes the reaction mechanism, the two different methods (*i.e.*, volumetry and coulometry), and their instruments and advantages/disadvantages. As an example, an application of KF titration is described in the study of the coextraction of water with hydrophilic ions to water-immiscible organic solvents (*e.g.*, nitrobenzene).

１．はじめに

水は最も身近な物質である。地球表面の 7 割を覆い尽くし，われわれ人間の身体の半分以上を水が占めている。このため，われわれの身の回りの物質に含まれる水分量を測定することは，最も重要な分析項目の一つである。

水分の簡易定量法は，大きく二つに分けられる。一つは“乾燥法”である。乾燥器や赤外線を用いて試料を乾燥させ，水分の蒸発による重量減から試料中の水分量を求めるものである。熱重量分析（thermogravimetry; TG）もその一つであるが，乾燥法は水以外の揮発性物質の影響があり，時間もかかるという欠点がある。もう一つの方法が，ドイツの化学者 **Karl Fischer** (1901 – 1958) が 1935 年に発明した **KF（滴定）法** [1] である。この手法は水に選択的であり，ppm から 100%まで，広い濃度範囲の測定が可能で，測定時間も数分と短い。このため，広く応用されているが，KF 法に関するまとまった解説記事は少ない。本解説では，KF 法の原理を中心に概説する。なお，本稿の記述の多くは Metrohm 社がネットで無料配信しているモノグラフ [2] などを参考にした。併せて参照されたい。



Karl Fischer (1901 – 1958)
（Wikimedia Commons より）

２．KF 反応

Fischer (1935) は，水中の SO_2 の定量に用いられる Bunsen 反応を参考にした。

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI \quad \text{(in water)} \tag{1}$$

そして，生成物の H_2SO_4 が塩基（ピリジン，RN と略す）と反応すると考え，以下の反応式を提案した [1]。

$$2H_2O + SO_2\cdot(RN)_2 + I_2 + 2RN \rightarrow (RN)_2\cdot H_2SO_4 + 2RN\cdot HI \ \text{(in benzene or } CH_3OH) \tag{2}$$

* 神戸大学大学院理学研究科化学専攻
（〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1）
Department of Chemistry, Kobe University, Nada, Kobe 657-8501, Japan.
E-mail: osakai@kobe-u.ac.jp.

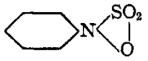
この反応はベンゼンかメタノール中で行われた。そして，Fischer はこれらの溶媒は反応に直接関わらないと考えていたようだ。なお，式(2)で示す反応式では，H_2O，I_2，SO_2，RN のモル比は〔$H_2O : SO_2 : I_2 : RN = 2 : 1 : 1 : 4$〕となる。

しかし Smith ら (1939)[3] は，反応式のモル比を訂正して，以下の反応式を示した。

$$H_2O + I_2 + SO_2 + 3RN \rightarrow 2RN\cdot HI + RN\cdot SO_3 \quad (3)$$

さらに生成物の $RN\cdot SO_3$ は，溶媒にメタノールを用いた場合，次のように反応に関わることを指摘している。

$$RN\cdot SO_3 + CH_3OH \rightarrow RN\cdot HSO_4CH_3 \quad (4)$$

これらの反応式によると，モル比は〔$H_2O : SO_2 : I_2 : RN : CH_3OH = 1 : 1 : 1 : 3 : 1$〕となる。ただし Smith らは式(3)の生成物，たとえば $RN\cdot SO_3$ を  のような付加物と想定したが，その化学構造はあいまいであった。

1970 年代後半になり，Verhoef と Barendrecht のグループ (1976 – 1978)[4–8] は，SO_2 が反応活性ではなく，以下のメタノールとの反応で生じるモノメチル亜硫酸イオン（$CH_3SO_3^-$）が反応に関与すると考えた。

$$2CH_3OH + SO_2 \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3SO_3^- \quad (5)$$

また，ピリジン（RN）は緩衝剤としてはたらくだけで，他の適当な塩基に置き換えることができるが，$CH_3SO_3^-$ の生成が塩基の存在により次式のように促進されることを示した。

$$CH_3OH + SO_2 + RN \rightarrow [RNH]^+CH_3SO_3^- \quad (6)$$

結局，KF 反応は，基本的に図 1 に示すような反応式で表わすことができる。この反応は酸化還元反応であり，S 原子の酸化数が +VI から +VI に +2 増え（すなわち酸化され），二つの I 原子の酸化数が 0 から –1 に減る（還元される）。このとき，“SO_3” が “SO_4” に酸化される際に O 原子が一つ必要になり，これが H_2O から供給される。H_2O と I_2 は 1 : 1 で反応するので，終点までに要した I_2 の物質量から水分量が求められる。

３．二つの滴定法

KF 滴定法には，**容量法**（volumetry）と**電量法**（coulometry）の二種類の方法がある。

(1) 容量法

容量法の測定装置は自動ビュレットを用い，滴定に要した KF 試薬の体積を求める。高水分（約 1%以上）の試料にも適し，固体やペースト状の試料も測定可能で，電極活性物質にも広く適用できる。

図２に，容量法で用いられる測定装置の中心部分の概略図を示す。左側の滴定フラスコの中に，あらかじめ KF 試薬で滴定して無水状態にしておいた脱水溶媒（メタノールなど）を入れておき，試料投入口より H_2O を含む試料をマイクロシリンジなどで一定量投入する。そして，溶液をスターラーで撹拌しながら，I_2，$[RNH]^+CH_3SO_3^-$，RN を含む KF 試薬を自動ビュレットから少しずつ加えて滴定を行う。

終点は，余分な I_2 を双白金電極（二本の白金線の先端を球状に加工し，1 mm 程度離し

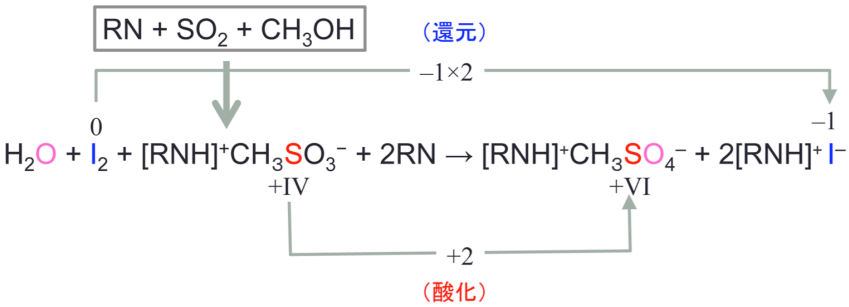


図１　KF 反応

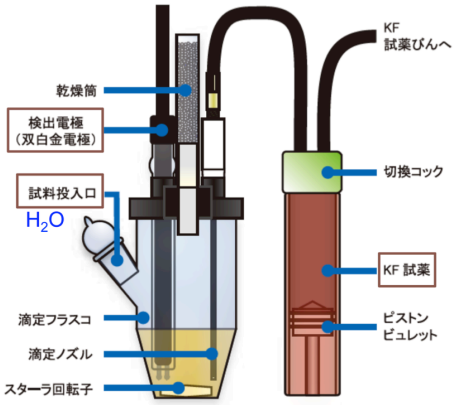


図２　容量法の装置
（文献[9] より一部加筆して転載）

て配置した電極対）を用いて検出する（電量法も同様）。目的の試料の測定の前に，あらかじめ既知水分量の標準試料（市販されている）を用いて KF 試薬の力価（mg H_2O/mL）を標定しておけば，目的の試料中の水分量を求めることができる。

(2) 電量法

電量法の測定装置はビュレットを用いず，図３に示すように比較的コンパクトな構成の装置である。滴定セルの中に電量法用の KF 試薬を入れ，その中に終点検出のための双白金電極と，I_2 を発生させる白金電極対を先端に配する内筒が挿入されている。内筒の下部には多孔質の隔膜があり，そのすぐ外側に I_2 を発生させる白金網のアノード電極が配置され，隔膜の内側の対極液中にも白金網のカソード電極が配置されている。これらのアノード電極とカソード電極の間に一定の電流を流すと，図３（右）に示すようにアノード電極で KF 試薬中の I^- が酸化され，電気量に比例した I_2 が溶液中に発生する（対極のカソード電極では，主として H_2 が発生すると言われている[10]）。このようにして発生させた I_2 が試料投入口から加えられた試料中の H_2O と KF 反応を行う。容量法と同様に，終点になると溶液中に余った I_2 が残るので，これを検出して終点を決める。

電量法では，終点までに流れた電気量 Q（単位：C = A·s）から，ファラデーの法則に基づいて水分量 m (g)が求まる。

$$m = \frac{MQ}{zF} \tag{7}$$

ここで M は水のモル質量，z は反応に関与する電子数 (=2)，F はファラデー定数である。このように電量法，つまり coulometry は標定が不要な“絶対定量法”の一つである。このため，チェック液（標準試料）を用いる装置の校正は必要だが，極めて信頼性が高い測定法と言える。なお，電量法は ppm オーダーの微量水分の測定にも適している。

(3) 終点決定

双白金電極を用いる終点決定（容量法と電量法に共通）では，電極間に微小な DC（ま

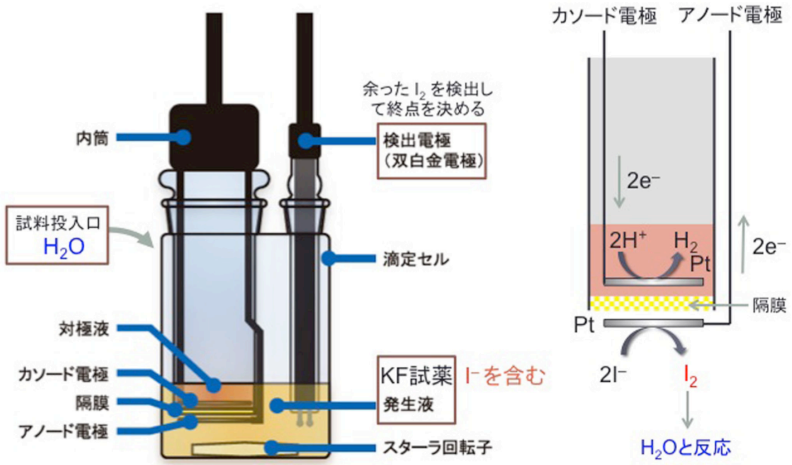


図３　電量法の装置（文献[9] より一部加筆して転載）

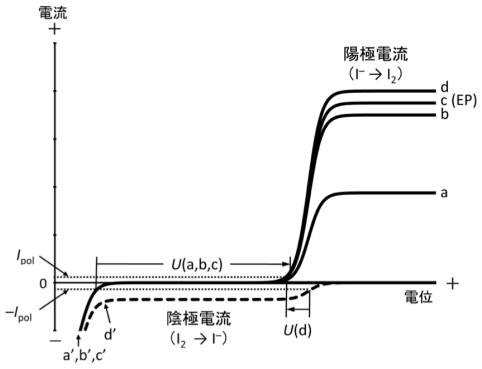


図４　双白金電極を用いる終点決定の原理
（電流−電位曲線に基づく解釈）

たは AC）電流を流して電位を測定する“bipotentiometric indication”と称される手法がよく用いられている。終点を過ぎると I_2 が余るので，これが陰極で還元されて Γ が生成する。これによって，陰極と陽極間の電圧 U が終点付近で急激に低下する。これを検知して終点が決められる。この終点決定法についてはメーカーのモノグラフ [2,10] にいくらかの記述が見られるが，電気化学的原理に基づく説明としては不十分なようだ。

ここで，図４の模式図を用いて，終点決定の原理を簡単に説明しよう。まず，双白金電極の陽極側では，Γ の I_2 への酸化反応が起こるが，その電流−電位曲線（溶液が撹拌されているので定常電流とみなす）は，滴定が進むにつれて H_2O との反応で生じた Γ 濃度が増大するため定常電流値が大きくなる（曲線 a→b→c→d；ただし，図４では容量法を想定した）。ここで，陽極に微小な電流（I_{pol}）が流れている場合，陽極の電極電圧は Γ 濃度に依存するが，陽極波の foot の辺りの値を示すであろう。一方，陰極では，曲線 c で終点（EP）に達するまでは，溶液中に I_2 が存在しないため，陰極に流れる微小電流（$-I_{pol}$）は主に H_2 発生によるものと考えられる。このため，陰極側の電極電位は図の左側の負に大きな値になるであろう。したがって，EP に至るまでの電極間電圧 U は，かなり大きな値（図中に U(a,b,c)で示す；たとえば 650 mV [10]）になる。しかし，EP を少しでも越えると，溶液中で反応しきれなかった I_2 が反応溶液中に残るため，これが陰極で還元されて負電流が流れる（図中の曲線 d'）。これによって，陰極の電極電位は H_2 発生電位から I_2/Γ 対の標準電位付近まで一気に上昇し，電極間電圧は急激に小さくなる（図中の U(d)）。図４では電極反応を可逆とみなしているので，U(d)は負の値（矢印の向きに注意）をとるように示されているが，実際の系では電極反応の速度が影響する可能性がある。また，KF 反応の速度や撹拌速度の影響もあるであろう。さらには，二つの電極間に電流を流すので，電極間に溶液抵抗による電位降下が生じるはずである。これらの効果によって U(d)は負の値ではなく，実際には正の小さな値（たとえば 84 mV [10]）をとるようである。いずれにしても，U の値が 500 mV 程度，急激に低下するので，EP を感度よく検出することができる。しかし U の変化は，用いる電極や溶液組成などの実験条件によって影響されるため，何 mV の U の値で終点とするかを理論的に決定できない。チェック液を用いる装置の校正は不可欠となる。なお，図４を用いた本解釈は実験的検証がなされていないことをお断りしておく。

４．KF 法の利点と欠点

KF 法の一般的な利点を以下に列挙する。

- 高い正確さと精度（誤差 ＜1%）
- 水に対する高い選択性
- 試料調製が容易（液体試料は直接注入）
- 短い測定時間（数分）
- 広いダイナミックレンジ（1 ppm～100%）
- 様々な試料（固体，液体，気体）の測定ができる
- 揮発性物質の妨害がない（cf. 乾燥法）
- 自動化に適する
- 標定が不要（電量法の場合）

一方，数少ない欠点を挙げると，

- ある種の電極活性物質（たとえば，ジメチルスルホキシド）を含む試料に不適
- 外部から滴定容器内に侵入した水が，測定値のドリフトやバラツキを生じることがある

後者の欠点による影響を防ぐためには、滴定容器を傾けて揺らして容器の内壁に付着した水を溶液に溶かし，“dry run”と呼ばれる

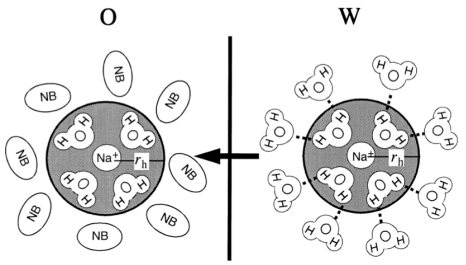


図５　ニトロベンゼン（NB）／水（W）系での Na^+による水の共抽出 [11]

滴定操作を行って溶液を無水状態にするなどの対処が必要である。

５．応用例

最後に，KF 法の応用例を一つ紹介する。油水界面において，Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Br^- などの親水性イオンが水相から油相へ移動する際，図５の例に示すように，いくつかの水分子といっしょに移動する現象（水の共抽出）が知られている。この現象は 1960 年代後半から溶媒抽出の研究者によって KF 法を用いて研究されてきた（論文 [11] の引用文献を参照）。これは，イオンが水相から油相へ移動する際の標準ギブズエネルギー（$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$）の理論的解析においても重要であり，溶媒抽出系のみならず，イオン選択性電極，液膜，コロイド，生体膜などでのイオンの輸送・分配挙動を理解する上でも重要な現象である。先に著者らは，$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$ の理論的解析のため、KF 法を用いてニトロベンゼン（NB）／水（W）系での各種イオンの共抽出水分子数（n）の再測定を行った [11]。

図６に示すように，25 mL のガラス容器に NB 相と W 相の溶液を 5 mL ずつ入れ，テフロン栓をして 25 ± 0.1 ℃の恒温槽中で 1 時間振とう，少なくとも 30 分以上静置して分層させた。これでイオンの分配平衡がほぼ達成されるので，スポイトで水相の溶液を取り除き，マイクロシリンジを用いて NB 相の溶液を約 500 μL ゆっくりと取り出した。このとき，マイクロシリンジの針の先にシリコンゴムピースをつけて精密天秤で重さをはかった。つぎに，シリコンゴムピースを外して KF 水分計（電量法）の試料投入口にマイクロシリンジから NB 溶液を注入した。注入後，

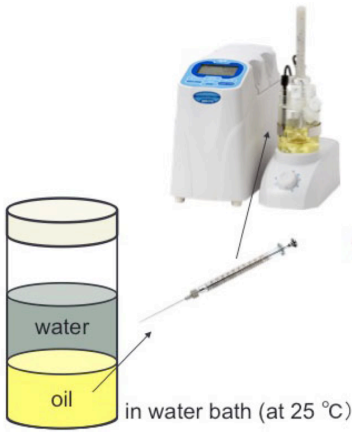


図６　KF 法（電量法）による NB／W 系での共抽出水分子数の測定

空になったマイクロシリンジにシリコンゴムピースを再び取り付け，重さをはかった。注入前後の重さの差から精確な NB 相の注入量を求めた。なお，目的イオンの NB 相中の平衡濃度の求め方については，原著 [11] を参照されたい。

図７に一例として，NB／W 系において各種カチオン（M）をテトラフェニルほう酸（Ph_4B^-）を用いて分配させたときの測定結果を示した。図の横軸は M の油相中の平衡

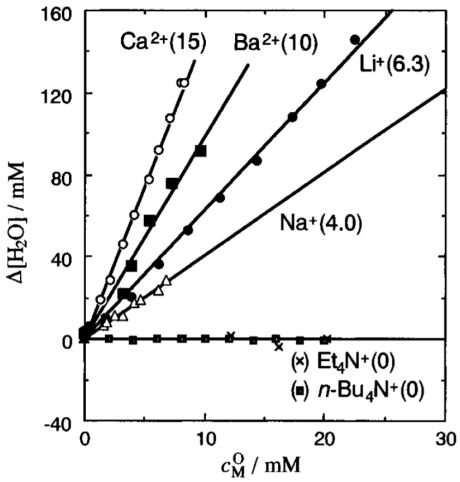


図７　NB／W 系での Ph_4B^- を用いる各種カチオンの抽出にともなう NB 相中の水のモル濃度の増大。各プロットの括弧内の数値は各イオンの共抽出水分子数（n）を示す。詳細は原著 [11] を参照されたい。

濃度（c_M^O），縦軸は抽出平衡前後での NB 相中の水のモル濃度の増加分（$\Delta[H_2O]$）である。$\Delta[H_2O] = 0$ の条件は，イオンを含まない純粋な NB と W を相平衡にしたときの NB 中の水濃度（168 ± 4 mM at 25 ℃）に相当する。したがって，KF 法によって測定される水濃度は，168 mM に同程度以下の$\Delta[H_2O]$（<160 mM）を加えた値である。したがって，この測定には高い精度が要求されるわけだが，図 7 に見られるように，いずれのカチオンのプロットもきれいな直線を示した。KF 測定が再現性のよい正確な測定結果を与えていることが窺える。

図 7 に示すように，Ca^{2+}, Ba^{2+}, Li^+, Na^+ のような親水性イオンは NB 相への抽出された濃度に比例して NB 相中の水濃度が増大した。これは図 5 に示すように，W 相中で親水性イオンに強く結合したいくつかの水分子が，そのままイオンに水和したまま NB 相へ分配したことを示唆している。このようなイオンについては，図 7 の直線プロットの傾きから共抽出水分子数（n）の値が求められる（図中の括弧内に n の値を示した）。一方，Et_4N^+ や n-Bu_4N^+ のような疎水性のイオンでは，NB 相中の水濃度の増加は認められず，これらのイオンは NB 相中で水分子と選択的溶媒和をしないことが明らかとなった。表 1 に，先の研究 [11] で求めた n の値（いくつかの測定系での平均値）をまとめて示した。

表 1　NB／W 系での各種イオンの共抽出水分子数（25 ℃）

cation	n	anion	n
Li^+	6.0 ± 0.4	Cl^-	4.0
Na^+	3.8 ± 0.3	Br^-	2.1 ± 0.1
K^+	1.0	I^-	0.9 ± 0.1
Rb^+	0.7	SCN^-	1.1 ± 0.1
Cs^+	0.4	ClO_4^-	0.2 ± 0.1
Ca^{2+}	14 ± 2	NO_3^-	1.7
Ba^{2+}	11 ± 1	Ph_4B^-	0
Me_4N^+	0		
Et_4N^+	0 ± 0		
n-Bu_4N^+	0		
Ph_4As^+	0		

イオンによる水の共抽出は，親水性の無機イオンだけでなく，スルホン基やアミノ基などの荷電基を有する有機イオンでも見られる。最近，著者らは KF 法を用いて各種有機アニオンとカチオンの n の値を求め，量子化学計算に基づいてイオン表面電場に対する n の依存性を調べた [12]。その結果を図 8 に示す。有機アニオンまたはカチオンの荷電基の O 原子または H 原子の平均表面電場（$\bar{E}_O$ または $\bar{E}_H$）が負または正に大きくなるにつれて，n の値が増大することが分かった。この結果をもとに，$n = 0.5$ に相当する表面電場を閾値として有機イオンの表面を細分化し，電場がより強い表面を“水和表面”（hydrated surface），より弱い表面を“非水和表面”（nonhydrated

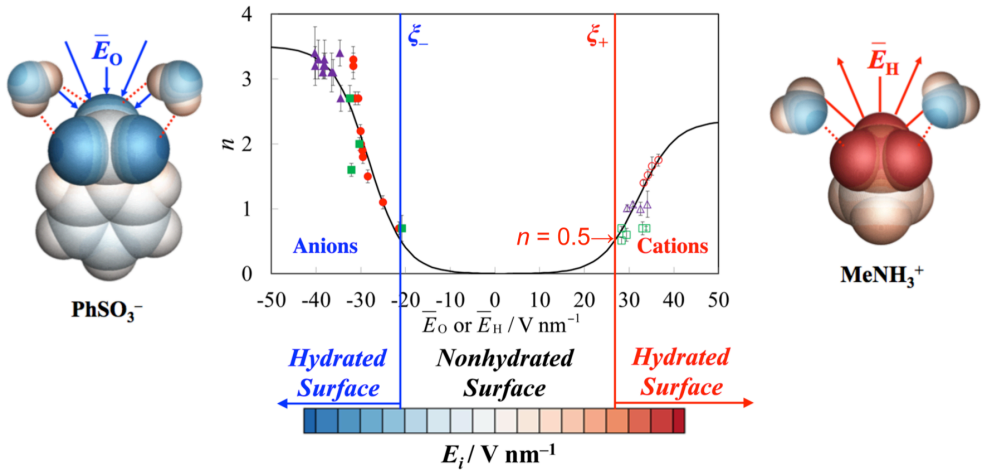


図 8　有機アニオンまたはカチオンの荷電基の O 原子または H 原子の平均表面電場（$\bar{E}_O$ または $\bar{E}_H$）に対する n の値（NB／W 系）の依存性。（●）RSO_3^-，（▲）RCO_2^-，（■）RO^-，（○）RNH_3^+，（△）$R_2NH_2^+$，（□）R_3NH^+。イオンの表面電場は MK 法によって van der Waals 表面での値を用いた。詳しくは原著 [13] を参照。

surface）に分割した。そして著者らが提案してきた非ボルン型の溶媒和理論を適用して解析を行ったところ，有機イオンの$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$を 2 kJ/mol 程度の MAE（平均絶対誤差）で予測できることが示された[13]。この誤差は標準イオン移動電位に換算すると 20 mV 程度で，実験誤差と同程度である。かなり精度の高い$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の予測ができることが示唆された。

５．おわりに

様々な試料の水分含量を，簡便・迅速に，また精確に測定できる KF 法は，大学での基礎研究から企業での製品開発・品質管理などにおいて広く用いられている。国内外のメーカーの KF 水分計のラインナップも充実している。今後しばらくは，KF 法に置き換わる画期的な手法は出現しないであろう。この拙稿が，KF 測定を実践する皆様の一助となれば幸いである。

謝 辞

長年にわたり KF 水分計の開発・普及にご尽力され，本年 6 月 13 日にご急逝された京都電子工業株式会社の故石原進介氏のご冥福を祈り，本稿を捧げます。草稿に目を通して貴重なコメントを頂いた同社の倉内奈美氏，黒瀬いくみ氏ら，研究員の皆様に深く感謝の意を表します。なお，図２と図３は，同社のホームページ[9]からダウンロードした図を，ご好意により一部改変して使わせて頂いたものです。

参考文献

1) K. Fischer, *Angew. Chem.*, **48**, 394–396 (1935).
2) P. Bruttel and R. Schlink, https://www.metrohm.com/en-us/products-overview/karl-fischer-titration/.
3) D. M. Smith, W. M. D. Bryant, and J. Mitchell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2407–2412 (1939).
4) J. C. Verhoef and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **71**, 305–315 (1976).
5) J. C. Verhoef and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 705–717 (1977).
6) J. C. Verhoef, W. T. Kok, and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 407–415 (1978).
7) J . C. Verhoef, W. P. Cofino, and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **93**, 75–80 (1978).
8) J. C. Verhoef and E. Barendrecht, *Anal. Chim. Acta*, **94**, 395–403 (1977).
9) 京都電子工業株式会社ホームページ, http://www.kyoto-kem.com/ja/.
10) METTLER TOLEDO, Good Titration Practice™ in Karl Fischer Titration, http://www.mt.com/us/en/home/perm-lp/market-organizations/usa/KarlFischerHelp.html#jump2.
11) T. Osakai, A. Ogata, and K. Ebina, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8341–8348 (1997).
12) Y. Naito, W. Murakami, K. Eda, M. Yamamoto, and T. Osakai, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6010–6017 (2015).
13) T. Osakai, Y. Naito, K. Eda, and M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 13167–13176 (2015).