

幅広いレンジの水分量に対応可能な カールフィッシャー水分測定装置とその活用例

キーワード：カールフィッシャー法、容量滴定法、電量滴定法、水分気化法

はじめに

あらゆる場所に存在する水は、製品の安定性や品質管理の点でしばしば重要になります。また、有機化学や酵素反応での物質の合成率などにも水が深く係っており、水分量を知ることは大切です。

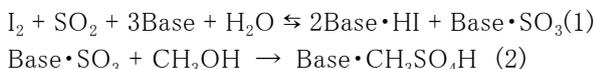
油脂や食品、医薬品、化粧品、化成品、プラスチックなどの様々な物質中の水分量を測定する方法は複数ありますが、その1つとして、カールフィッシャー法があります。この方法は、定量範囲、適用範囲が広く、また水分量を数 ppm～100%の範囲で測定可能であり、汎用性が高い方法です。ここでは、当研究所森之宮センターに導入されているカールフィッシャー水分計(三菱化学 CA-200、写真1)による水分測定の原理と、学術研究における活用例について紹介します。



写真1. カールフィッシャー水分計

カールフィッシャー法の原理

ドイツの化学者カールフィッシャーによって発明された水分量測定法は、非水溶媒系の酸化還元滴定の一種です¹⁻²⁾。基本となる反応式は、



です。つまり、ヨウ素 1 モルが水 1 モルと定量的に反応することを利用した測定法です。本測定法には、容量滴定法と電量滴定法の 2 通りの方法があり、また、プラスチックなどの固形試料や、小麦粉などの粉末試料には水分気化法を併用します。これから 3 つの方法の原理について簡単に解説します。

容量滴定法

本法で用いる装置は、滴定槽、検出電極、ビュレットで構成されています(図 1)。試料は脱水溶剤を入れた滴定槽に添加し、脱水溶剤に溶出した水

分をカールフィッシャー(KF) 滴定試薬で滴定します。KF 滴定試薬には力価(1mL の KF 滴定試薬で滴定可能な水分量、例: 3.0mgH₂O/mL) が定められており、滴定量と力価、試料量から水分量を算出します。滴定終点は、電極でヨウ素を電気的に検出します。測定開始前に KF 滴定試薬の力価検定が必要ですが、水分量 1～100%の広い範囲の試料に適しています。しかし、試料に含まれる水分が微量の場合は滴定量が少量なため、ビュレットの精度の点から、測定対象としては不適當です。

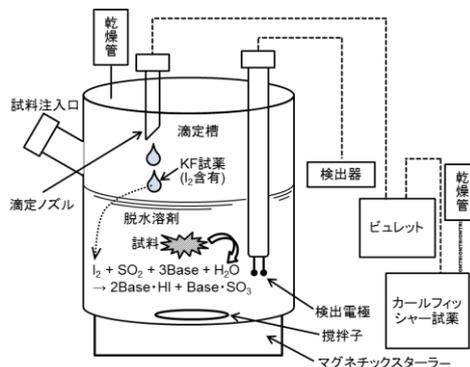


図1. 容量滴定法の電解槽の構造

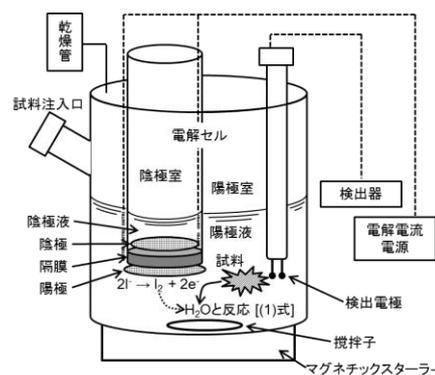
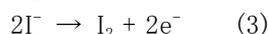


図2. 電量滴定法の電解セルの構造

電量滴定法

本法で用いる装置は電解セル(陽極室と陰極室)と検出電極で構成されています(図 2)。試料はヨウ化物イオンを含む陽極液に添加し、同時に、陽極側で電解酸化を行い、ヨウ素を発生させます。



発生したヨウ素は、直ちに容量法の KF 滴定試薬と

同等の機能を発揮し、試料から陽極液に溶出した水と反応します。終点は、ヨウ素を電極で検出します。ヨウ素は電流量に比例して生成することから、ヨウ化物イオンの電解酸化に要したクーロン量から水分量が計算できます。この電量法は、微量水分(水分量 1%以下)を含む試料の測定に適しており、検出限界は数十 ppm です。水分量の多い試料の場合は、試料を少なく採取すれば測定できますが、試料の秤量誤差が測定値に影響を与えます。

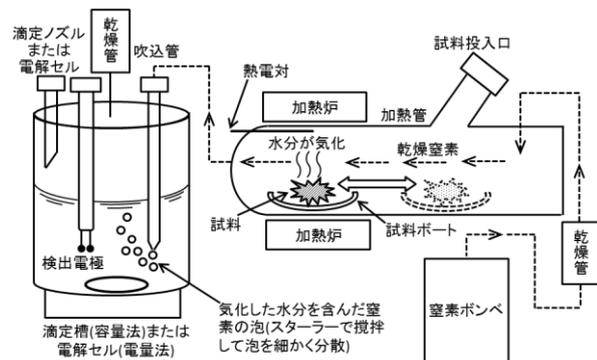


図 3. 水分気化装置の構造

水分気化法

容量または電量法では、試料を滴定槽または電解セル陽極室に直接投入して水分を測定するため、液体試料に向いています。しかしながら、プラスチック、樹脂などの固体試料、小麦粉などの粉末試料は、脱水溶剤または陽極液に不溶なため、試料表面の付着水の測定はできますが、試料内部の水分量の測定は難しく、又は測定に時間を要します。これらの試料の測定には水分気化装置と容量法または電量法を併用します。試料を試料投入口より投入後、試料ポートを加熱炉の中に移動させます(図 3)。加熱管の中には乾燥窒素ガスを流しています。加熱により試料から気化した水分は、窒素ガスにより運ばれ、容量法の脱水溶剤または電量法の陽極液の中に吹き込まれ、水分が溶媒に溶け込み、水分の測定が可能となります。

学術研究における水分計の活用例

血中コレステロールの吸収を阻害する植物ステロール(St)および植物ステロール脂肪酸エステル(StEst)は、大豆や菜種などから植物油を精製する工程の副産物(脱臭留出物)に含まれています。常温では粉末状の St よりも、液状の StEst の方が利用しやすいことから、St を StEst に変換する研究を行ないました。脱臭留出物に *Candida rugosa* 由来リパーゼ(250U/g)と20%の水を添加し、穏やかな減圧下(2.7kPa)で脱水しながら反応させると、St に対するエステル化率が 95%に達しました(図 4A)³⁾。同条件で脱水せずに反応させた際のエステル化率は 79%と低下し、脱水しながらの反応が効果的であることがわかります。ここで、さらに強く減圧して 0.67kPa で反応させるとエステル化率 20%で反応が停止しました。(図 4B)。そこで、酵素量を 4 倍にして 0.67kPa で反応させると、エステル化率は 80%まで改善しましたが(図 4C)、250U/g、2.7kPa の時のエステル化率には及ばないことがわかりました。

これについて、カールフィッシャー法で測定した水分量から考察しました。図 4B と 4C では、反応系中の水分量が 500 ppm 以下になると反応はほぼ停止しました(不可逆的な酵素の失活)。一方、図 4A ではエステル化率は 95%に達し、反応が平衡に達するまでの間は水分量が 800 ppm 以上に保たれていました。つまり、効率の良いエステル化には水を除く必要がありますが、リパーゼの活性発現には水が必要なため、水を除去しすぎると好ましくないことが示されています。すなわち、減圧下で穏やかに脱水しつつ、反応系中の水分量を 1,000 ppm 以上に保つことが重要であることがわかりました。

参考文献

- 1) K. Fischer, *Angew. Chemie*, 48, 394 (1935)
- 2) 永尾ら, *科学と工業*, 88, 77(2014).
- 3) T. Nagao, et al, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 37, 56 (2005)

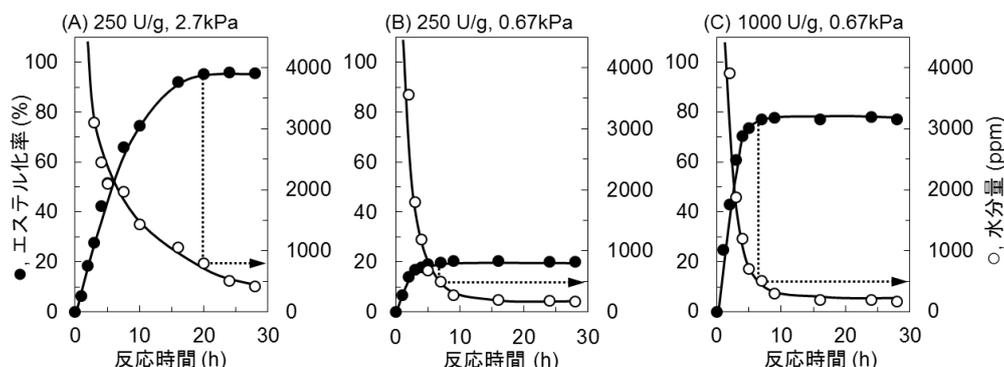


図 4. リパーゼを用いた植物ステロールと脂肪酸のエステル化における水分量の影響