

新しい塩基を用いたカールフィッシャー容量試薬

加藤 弘眞[®] , 小野 光正 , 桑田 眞一*

(1985 年 8 月 29 日受理)

ピリジンに代わる新しい塩基で、カールフィッシャー容量試薬を調製した。各種塩基で検討した結果、新しい塩基としてアミノピリジン化合物が最適であることを見いだした。この新しい容量試薬はピリジン臭がなく、かつ正確さは従来のピリジン含有のカールフィッシャー容量試薬と同等であった。炭化水素類、アルコール類、有機酸類、エステル類、エーテル類、ケトン類、アミン類、糖類、油類、ポリマーなどの水分定量をこの新しい容量試薬で行ったが、従来のカールフィッシャー容量試薬での分析値と良い一致を示した。

1 緒 言

最近、カールフィッシャー（以下、KF と略記）反応を理論的に考察する研究が Verhoef ら¹⁾²⁾ や Cedergren³⁾⁴⁾ によって行われた。これまでピリジンが KF 反応にとって必ずであるとみなされてきたが、Verhoef らはピリジン以外の塩基でも KF 反応が進行すること、pH が KF 反応にとって重要な因子であることなどを報告した。これらの研究をもとに、Scholz⁵⁾⁶⁾ は特異臭のあるピリジンの代わりにイミダゾールなどを用いた KF 容量試薬を検討し、その製品化を行った。著者らも同様の目的で新しい塩基を用いた KF 容量試薬の検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

各種塩基及び試薬は、Aldrich Chemical、又は、東京化成工業製の市販品をそのまま使用した。二酸化硫黄は純度 99.9% 以上（製鉄化学工業製）の液体ボンベ品を使用した。二酸化硫黄は氷冷した 2-メトキシエタノールなどに通気することによって吸収させ、約 3 M 溶液とした後、KF 容量試薬の調製に用いた。又、比較のため市販の KF 容量試薬 SS ミツビシ及び脱水溶剤（いずれも三菱化成工業製）を用いた。

2.2 装 置

本実験には自動水分測定装置 KF-01 型及び KF-05 型（三菱化成工業製）を使用した。滴定曲線は本装置の検出電圧（分極電圧に対応している）を出力として取り出し、記録計に接続することにより求めた。

3 実験結果

3.1 各種塩基を用いた KF 容量試薬の検討

KF 容量試薬には 2 種類のタイプがある。その一つは、ヨウ素、二酸化硫黄及び塩基を共に含んだものを滴定剤とし、メタノールなどを滴定溶剤に用いるタイプである。もう一つは、滴定剤としてヨウ素のメタノール又は、2-メトキシエタノール溶液を用い、滴定溶剤として二酸化硫黄と塩基を含むものを用いるタイプである。一般には前者が主に用いられているので本研究では、前者のタイプの KF 容量試薬の検討を行った。

塩基としてピリジン、2-メチルアミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、3,3'-イミノジプロピオニトリル、イミノジ酢酸ジエチル、3-(ジメチルアミノ)プロピオニトリル及び 2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジンを用いて容量試薬を調製し、その力価 (KF 容量試薬 1 ml 当たり滴定可能な水分量で、残存ヨウ素量に相当している) の経時変化を求めた。その結果を Fig. 1 に示した。このときの試薬組成は、塩基 1.5 M、二酸化硫黄 1.0 M 及びヨウ素 0.28 M (理論上の力価 5.04 mg H₂O/ml) で、溶媒は 2-メトキシエタノールである。2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジンは試薬調製後 7 日間で力価が 1 mg H₂O/ml 以下になったので図示しなかった。Fig. 1 から力価の安定性は 2-メチルアミノピリジンが最も良好であった。以下の検討では、2-メチルアミノピリジンを塩基として使用した。

3.2 2-メチルアミノピリジンを用いた KF 容量試薬

3.2.1 溶媒の影響 溶媒としてクロロホルム、2-メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びクロ

* 三菱化成工業 (株) 総合研究所分析物性センター：
227 神奈川県横浜市緑区鴨志田町 1000

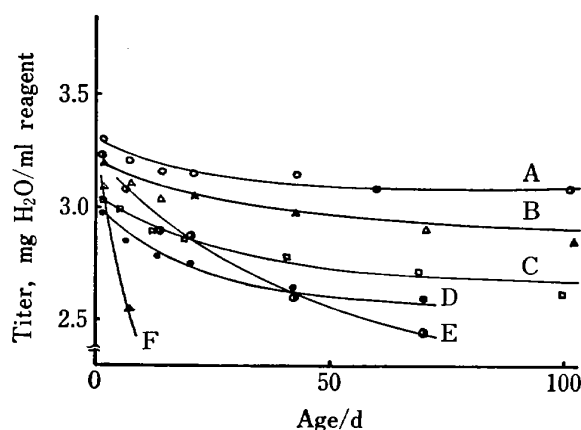


Fig. 1 Change of titers of Karl Fischer (KF) reagents composed of various bases with age

Constituents of KF reagent—sulfur dioxide 1.0 M, iodine 0.28 M, base 1.5 M, solvent 2-methoxyethanol; Curves: A 2-methylaminopyridine, B 2-dimethylaminopyridine, C pyridine, D 3,3'-iminodipropionitrile, E imino-diacetic acid diethyl ester, F 3-dimethylamino-propionitrile

クロホルムと 2-メトキシエタノールの混合液 (容積比 1 : 1) を用いた場合の力価の経時変化を検討した。クロホルム単独を溶媒として用いた容量試薬では、力価の低下がかなり認められた。しかし、他の 3 種の場合は Fig. 2 に示したように、ほぼ同様の力価の経時変化を示した。

3.2.2 ヨウ化物イオン濃度の影響 容量試薬の力価 (すなわち、ヨウ素濃度) は一定にして、共存するヨウ化

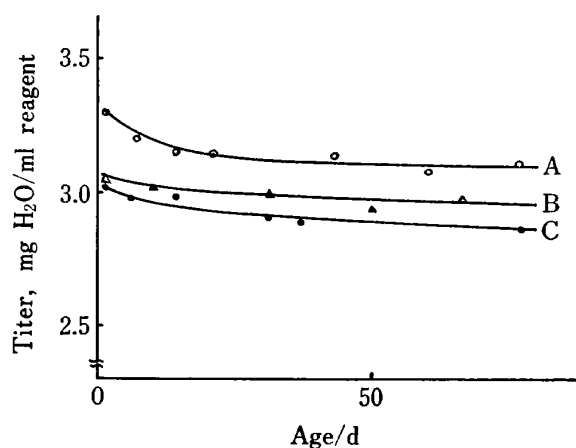


Fig. 2 Effect of solvents on change of titer of KF reagent

Constituents of KF reagent—2-methylaminopyridine 1.5 M, sulfur dioxide 1.0 M, iodine 0.28 M; Curves: A 2-methoxyethanol, B 1-methoxy-2-propanol, C chloroform + 2-methoxyethanol (1 : 1 in volume ratio)

物イオン濃度の力価への影響を検討した。Fig. 2 から室温での力価の経時変化はほとんどない (この実験は Table 1 の No. 1 の組成に対応している) ので、40°C 及び 50°C に加温したときの力価の経時変化を調べた。その結果を Table 1 に示した。ヨウ化物イオン濃度が高いほど力価は安定であることが分かる。しかし、KF 反応はヨウ化物イオン濃度が高くなると遅くなる¹⁾ので、あまり高くすることはできない。両者を満足させるには Table 1 の No. 3 の組成が適切であった。

Table 1 Effect of iodide ion concentration of the titer of KF reagent at 40°C and 50°C

No.	Concentration/M		Rate of change of titer ^{a)} , %	
	I ₂	I ⁻	40°C	50°C
1	0.17	0.22	0.12	0.23
2	0.17	0.28	0.081	0.22
3	0.17	0.32	0.044	0.14
4	0.17	0.44	0.030	0.070

Constituents of KF reagent are the same as those in Fig. 2. a) The rate of the change of titer was defined as follows:

$$\text{rate of change of titer (\%)} = \frac{(\text{titer of 5 d after preparation}) - (\text{titer of 90 d after preparation})}{3.1^b \times 85} \times 100;$$

b) Titer of the KF reagent on that time when it was prepared.

3.3 実試料への適用

本研究で得られた KF 容量試薬がいろいろな滴定溶剤で正確さが保たれるか否かを確認した。その結果を Table 2 に示した。力価検定には水を用いた。滴定溶剤は市販のものを用いたが、主な溶媒成分は Table 2 のとおりである。ケトン類用の滴定溶剤以外は、ほぼ同じ力価を示した。ケトン類用の滴定溶剤はメタノールが含まれないため、KF 反応以外の副反応²⁾がほんの一部生じ、少し高めの力価を示した。その偏差は +1.6% であった。

水で求めた力価で、一般に水分分析用の標準物質として用いられている酒石酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: H_2O 含有量 15.66%, 硫酸デシケーター中で 1 夜放置) の水分含有量を測定したところ、15.63% (回収率: 99.81%) で、ほぼ理論値と一致した。

本 KF 容量試薬は、この中に KF 反応に必要なヨウ素、二酸化硫黄及び塩基を含むので、滴定溶剤としては市販のメタノール、クロホルム、それらの混合液などを用いることができるが、既に各試料に適した滴定溶剤

Table 2 Comparison of titer of new KF reagent in various titration solvents

Application field	General sample	General sample	Oil products	Sugars	Ketones
Main components of solvent	Methanol ^{a)}	Methanol ^{b)}	Chloroform + methanol ^{c)}	Formamide + methanol ^{d)}	Chloroform + <i>N,N</i> -dimethylformamide ^{e)}
Consumed volume of KF reagent for 10 mg of water/ml	3.13	3.13	3.14	3.11	3.11
	3.15	3.13	3.11	3.15	3.11
	3.12	3.13	3.12	3.14	3.07
	3.13	3.14	3.14	3.14	3.08
	3.11	3.14	3.14	3.15	3.08
Average/ml	3.13	3.13	3.13	3.14	3.09
R.S.D., %	0.47	0.17	0.45	0.52	0.61
Titer/(mg H ₂ O/ml)	3.19	3.19	3.19	3.18	3.24

a) Commercial Methanol, b) KF solvent GE (Mitsubishi Chemical Industries), c) " OL ("), d) " SU ("), e) " KT (")

Table 3 Analytical results of water in various samples

Sample	H ₂ O, % ^{a)}		Sample	H ₂ O, % ^{a)}	
	New KF reagent	Commercial reagent		New KF reagent	Commercial reagent
Hydrocarbons, Halogenides	(Titration solvent : GE)	(Titration solvent : MS)	Methyl ethyl ketone	0.0502	0.0504
Benzene	0.0090	0.0089	Methyl iso-butyl ketone	0.0193	0.0190
Toluene	0.0054	0.0054	Cyclohexanone	0.104	0.106
Xylene	0.0168	0.0167	Amines	(" : GE+)	(" : MS+)
Hexane	0.0039	0.0039		(Salicylic acid 10 g)	(Salicylic acid 10 g)
Chloroform	0.0113	0.0111	Butylamine	0.201	0.195
Carbon tetrachloride	0.0032	0.0031	Diethylamine	0.140	0.137
1,2-Dichloroethane	0.0241	0.0241	Diisopropylamine	0.0813	0.0790
1,1,2-Trichloroethane	0.0053	0.0053	Tributylamine	0.0770	0.0770
Chlorobenzene	0.0064	0.0065	Diethanolamine	0.260	0.262
Gasoline	0.0195	0.0194	Piperidine	0.113	0.108
Kerosene	0.0035	0.0031	Aniline	0.161	0.164
Alcohols	(" : GE)	(" : MS)	Nitrogen or Sulfur compounds	(" : GE)	(" : MS)
Methanol	0.0114	0.0113	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	0.124	0.125
Ethanol	0.151	0.151	Dimethyl sulfoxide	0.0296	0.0298
Butanol	0.0126	0.0127	Nitromethane	0.0176	0.0176
Ethylene glycol	0.0084	0.0086	Acetonitrile	0.149	0.150
Propylene glycol	0.0151	0.0154	Formamide	0.0767	0.0772
Lower carboxylic acids	(" : KT)	(" : CP)	Sugars ^{c)}	(" : SU)	(" : FM)
Acetic acid	0.104	0.104	Glucose	0.221	0.221
Propionic acid	0.131	0.132	White sugar	0.185	0.183
Monochloroacetic acid	0.316 ^{b)}	0.310 ^{b)}	Milk caramel	7.92	7.93
Organic Acids, Esters, Ethers	(" : GE)	(" : MS)	Drop	2.13	2.17
Oxalic acid	28.8	28.8	Petroleum products	(" : OL)	(" : CM)
Citric acid	8.50	8.50	Vacuum pump oil	0.0082	0.0084
Sodium tartrate	15.63	15.64	Alkyl benzene	0.0086	0.0086
Methyl acetate	0.223	0.222	Fats	(" : OL)	(" : CM)
Ethyl acetate	0.0197	0.0194	Butter	14.5	14.5
γ -Butyrolactone	0.0210	0.0210	Polymers	(" : GE+)	(" : MS)
Dioxane	0.0227	0.0230		(Propylene glycol (3+1))	
Tetrahydrofuran	0.121	0.120	Polybutylenetetraphthalate	0.102	0.0913
Ketones	(" : KT)	(" : CP)	Nylon-6	1.88	1.86
Acetone	0.228	0.227	Polycarbonate	0.113	0.110
Acetylacetone	0.0799	0.0799			

40 ml of titration solvent was used. a) Mean of five determinations, b) More than 2 ml could not be measured, c) Titration solvent was warmed at 40°C to dissolve samples easily.

が市販されているので、それらを使用して実試料の測定を行った。Table 3 にその結果を示した。従来からよく使用されているピリジンを用いた容量試薬による分析値と良い一致を示した。又、本研究で得られた KF 容量試薬は、力価の安定性及び反応時間も従来のピリジンを用いた容量試薬と同等かそれ以上であった。

終わりに、発表を許可された三菱化成工業(株)総合研究所吉田和夫所長並びに分析物性センター小倉哲志所長に感謝します。

文 献

- 1) J. C. Verhoef, E. Barendrecht : *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **71**, 305 (1976).
- 2) J. C. Verhoef, E. Barendrecht : *Anal. Chim. Acta*, **94**, 395 (1977).
- 3) A. Cedergren : *Talanta*, **21**, 265 (1974).
- 4) A. Cedergren : *Talanta*, **25**, 229 (1978).
- 5) E. Scholz : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **309**, 30 (1981).
- 6) E. Scholz : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **312**, 462 (1982).
- 7) 舟阪 渡, 室井 要 : “水分の定量”, p.86 (1969), (東京化学同人).

☆

New Karl Fischer volumetric reagent composed of a base. Hiromasa KATO, Mitumasa ONO

and Shinichi KUWATA (Mitsubishi Chemical Industries Limited, Reseach Center, Analysis Center, 1000, Kamoshida-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227)

Conventional Karl Fischer volumetric reagents contain pyridine. Therefore these reagents have an odor. To avoid this odor, other bases instead of pyridine were studied. As a result, 2-methylaminopyridine was found to be suitable for Karl Fischer volumetric reagent. The most suitable constituents as Karl Fischer volumetric reagent were studied, using this base. This new reagent showed the identical titer in the titration solvents such as methanol, methanol-chloroform and methanol-formamide. But, it showed a titer higher by 1.6% in chloroform-*N,N*-dimethylformamide than in the above mentioned titration solvents. The titer of the new reagent did not practically decrease at room temperature even after aging of more than 100 days. The moisture in various samples was determined by using the new reagent. Good agreements were found between the results with the new reagent and those with the conventional reagent containing pyridine.

(Received August 29, 1985)

Keyword phrases

determination of moisture by Karl Fischer method;
development of new Karl Fischer volumetric reagent;
pyridine-free Karl Fischer volumetric reagent.