

## Application Bulletin 434/1 e

# リチウムイオン電池材料中の水分 カールフィッシャー水分計による正確で信頼性の高い測定

### 関連分野

エネルギー、発電、研究開発

### キーワード

カールフィッシャー水分測定；電量法；KFC；ガス採取；バイアル式オープン加熱法；自動；リチウム電池；原材料；電解質；溶媒；カーボンブラック；グラファイト；アノードスラリー；アノード被膜；カソード被膜；セパレーター膜；含水量；ブランチ16；ブランチ17

### サマリー

リチウムイオン電池には水が含まれてはいけません (H<sub>2</sub>O濃度 < 20 mg/kg)。なぜなら水がLiPF<sub>6</sub>などの導電性塩と反応してフッ化水素酸を生成してしまうからです。

電池はすべてアノード（陽極）とカソード（陰極）、セパレーター、電解質で構成されています。リチウムイオン電池の場合、アノードとカソードの材料（活物質）が金属膜の上にコーティングされています。金属膜をコーティングするには、活物質を結合剤と混合し、膜の上にスラリーの形で塗布します。典型的なアノード材料はカーボンブラック/グラファイトですが、カソード材料にはリチウム化合物が使用されます。アノードとセパレーター、カソードの被膜は通常ロール状に巻きつけられているか、積層されています。こうしてセパレーターはアノードとカソードの接触を防いでいます。そして電解質によってアノードとカソード間に電気伝導性が生じます。一般的には、無水の非プロトン性溶媒とリチウム塩を混合したものが電解質に選ばれます。リチウムイオン電池に使用される材料のなかには、電量法カールフィッシャー水分計で含水量が正確に、高い信頼性で測定できるものがあります。このアプリケーションブルティンでは、以下の材料の測定を取り上げます：

- リチウムイオン電池製造の原材料（電解質用の溶媒、カーボンブラック/グラファイトなど）
- アノードとカソードの電極コーティング剤（スラリー）
- アノードおよびカソードの被膜とセパレーター膜ならびに複合材料
- リチウムイオン電池の電解質

## 電解質と溶媒

### サマリー

大半の電解質溶媒は極性の非プロトン性溶媒です。これらの溶媒に対してオープン法で水分を除去しようとする、水素結合が形成されてしまい、通常は時間がかかります。したがって、これらが滴定試薬と副反応を起こさないかぎり、これら溶媒には直接滴定が推奨されます。

### 装置

- 電量法 KF水分計
- マグネチックスターラー

### 電極

Double Pt wire electrode for coulometry	6.0341.100
Generator electrode with diaphragm	6.0344.100

### 試薬

- ダイアフラム付き発生電極用陽極液と陰極液

### 標準試薬

電量法カールフィッシャー滴定に適した（含水量の異なる）標準試薬が市販されています。

### 前処理

#### 試料

サンプルの前処理は必要ありません。

### システム

電量滴定セルに約100mLの陽極液を入れます。発生電極には5 mLの陰極液を入れます。それから滴定セルをコンディショニングします。

## 分析

分析はすべて以下の手順で行います：

- 滴定セルのコンディショニング
- サンプルを滴定セルに注入
- カールフィッシャー水分測定

## コンディショニング

攪拌しながら滴定セルを乾燥するまでコンディショニングまたは滴定します。このコンディショニングは各測定の前に必ず行わなければなりません。滴定システムのコンディショニングが終わったら、滴定を開始します。

## サンプルの注入

最初のステップでサンプルを電量法セルに注入するのに使用するシリンジをサンプルで洗浄し、シリンジに付着している水分を除去しておきます。そのために、少量のサンプルをシリンジに吸引し、シリンジ全体に行き渡るようよく回して、それから捨てます。

そのあと、分析するサンプルを同じシリンジに吸引し、秤で計量します。水分を50µg以上含む適量のサンプルを滴定セルに注入し、シリンジをもう一度計量して正確なサンプル量を割り出します。

## カールフィッシャー水分測定

ドリフト値（単位時間あたりの水分量）があらかじめ決めた値を下回ったらすぐに滴定をストップします。通常はパラメータ「相対ドリフト」を滴定ストップの指標にします。測定開始時のドリフトと「相対ドリフト」として入力した値を加えて、ストップドリフトを計算します。実際のドリフトが上述した2つの値の合計を下回ったら終点到達です。「相対ドリフト」に選択した値が高ければ高いほど、測定は早く終了し、サンプル中に多量の水が残ります。

## パラメーター

I(pol)	10 µA
Generator current	Auto
Stirring rate	8
EP at	50 mV
Dynamics	70 mV
Max. rate	Maximum
Min. rate	15.0 µg/min
Stop criterion	Relative drift
Relative stop drift	3 µg/min
Start drift	10 µg/min
Stabilizing time	30 s
Sample addition time	10 s

## 計算

$$\text{水分 ppm} = \frac{m_{EP1}}{m_S}$$

$m_{EP1}$ : 終点時点の水分値 (µg)

$m_S$ : サンプル量 (g)

## 測定例

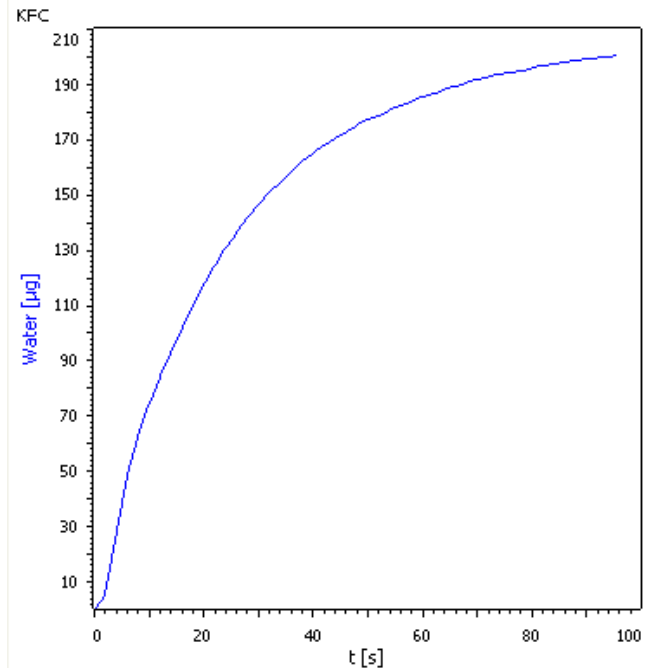


Fig. 1: リチウム電池の電解液に含まれる水分の電量法水分量測定の滴定曲線例

## 備考

- 炭酸ビニレンの直接電量法水分量測定では、ハイドロナールクーロマットAK試薬と10gの安息香酸が必要です。このアプリケーションでは、メタノールフリーの正しいpH域で測定を行うことが、測定成功に欠かせないため、セルはメタノールフリーの溶媒でしか洗浄してはなりません。
- 「相対ドリフト」値は5µg/minより高くしてはいけません。高い確度が必要で、含水量が低い場合、「相対ドリフト」を（2µg/min程度まで）下げなければなりません。
- 電解液は親水性なので、大気に晒されると水分濃度が上がります。したがってサンプルが大気に晒されている時間は最小限に抑えなければなりません。

- サンプルサイズが大きい場合、セルの試薬比率を適正に保つためには、陽極液をより頻繁に交換しなければなりません（例：サンプルサイズ5～10gの場合、10回注入ごとに交換）。
- 電量法試薬は許容水分量に限界があります。この許容限界は二酸化硫黄の量に相当します。二酸化硫黄濃度が（初期濃度の半分未満まで）低下すると、測定に時間がかかるようになります。試薬は完全に交換しなければなりません。試薬容量のモニタリングと試薬の交換は水分計とソフトウェアで行えます。

### トラブルシューティング

#### 症状：ドリフトが高すぎる

- 滴定セル、セプタム、シールに漏れがないか確認してください。必要に応じてこれらを交換します。
- モレキュラーシーブが古くなっているか確認してください。必要に応じてこれを交換します。
- 十分に攪拌してください。
- 電量滴定セルのコンディショニングが正しく行われているか確認してください。

#### 症状：精度（再現性）が低い

- 電量滴定セルにほぼ等しい含水量および重量の標準物質が使用されているか確認してください。これによってサンプルマトリックスの影響を見つけ、試薬とサンプルのハンドリング条件を見直すのに役立ちます。
- 滴定および制御パラメータを最適化してください。
- 電極の取り扱い説明書にリーフレットに従って電極のクリーニングを行ってください。
- KF試薬が汚染されていないか、古くなっているか確認してください。もし汚染されていたり、古くなっていたりしたら、液を交換してください。できれば新しい試薬を使いましょう。
- 電気接点を確認してください。接点に不良があれば測定信号が不安定になることがあります。
- サンプル重量を確認してください。サンプルには水分が50µg以上含まれていることが理想的です。

#### 天秤に関する注意事項

- 秤が使用するサンプルサイズに合っていないのではないですか？
- サンプルサイズの読み取りを不安定にする空気の流れはありませんか？

## カーボンブラック/グラファイト

### サマリー

カーボンブラック / グラファイトの含水量を直接滴定で測定することは可能ですが、サンプルで滴定セルが汚染され、面倒な手入れをしなければならなくなります。ガス採取による滴定なら簡単で、セル洗浄の必要も少なくなります。

### 装置

- 水分気化装置
- 電量法KF水分計
- マグネチックスターラー

### 電極

Double Pt wire electrode for coulometry	6.0341.100
Generator electrode without diaphragm	6.0345.100

### 試薬

- ダイアフラムなし発生電極とガス採取法に適した陽極液
- 水分気化装置用キャリアガスに使用する窒素

### 標準試薬

オープン法に適した（含水量の異なる）標準試薬が市販されています。

### 前処理

#### サンプル

カーボンブラック/グラファイト0.5gを秤量してサンプルバイアルに入れ、バイアルをシールします。サンプルを落ち着かせるために、実験台でバイアルを軽く叩いてもかまいません。

#### システム

電量滴定セルに約150mLの陽極液を入れます。窒素ガスの流量を50mL/minにセットし、オープンを170℃に熱します。滴定セルとすべてのチューブ類をコンディショニングして、システムの水分を完全に除去します。

## 分析

### コンディショニング

攪拌しながら、滴定セルをいわゆるコンディショニングポジションで、乾燥するまでコンディショニングまたは滴定します。このコンディショニングは各測定の前に必ず行わなければなりません。

「コンディショニング」中、ニードルはコンディショニングバイアル内にあるようにします。ドリフトが1~10µg/minの低い値で安定するまで、システム内の水分を除去します。自動ドリフト補正をオンにしていれば、ドリフト値は安定するはずで、安定したドリフト値が得られるよう、安定化時間を設定することもできます。

適正温度に到達して滴定システムのコンディショニングが終わったら、測定を開始してかまいません。

### ブランク

ブランクを決定するには、空のサンプルバイアル3つをシールします。以下のサンプルの項に記載の手順に従って滴定を行います。3つのブランク測定値の中間値を変数として保存します。

### サンプル

キャリアガスをサンプルバイアルに通し、放出された水分を滴定セルに送り込んで含水量を測定します。

ドリフト値（単位時間あたりの水分量）があらかじめ決めた値を下回ったらすぐに、サンプルの滴定とガス採取をストップします。通常はパラメータ「相対ドリフト」を滴定ストップの指標にします。測定開始時のドリフトと「相対ドリフト」として入力した値を加えて、ストップドリフトを計算します。実際のドリフトが上述した2つの値の合計を下回ったら終点到達です。

### パラメーター

l(pol)	10 µA
Generator current	Auto
EP at	50 mV
Dynamics	70 mV
Max. rate	Maximum µg/min
Min. rate	15 µg/min
Stop criterion	rel. drift
Relative stop drift	5 µg/min
Start drift	10 µg/min
Stabilizing time	60 s
Extraction time	180 s
Oven temperature	170 °C
Flow rate	50 mL/min

## 計算

$$\text{水分} = \frac{\text{water}_{EP} - \text{blank}}{m_S}$$

water: サンプルに含まれる水分量 ( ppm )

water<sub>EP</sub>: 終点時点の水分( µg )

blank: ブランク測定で求められた水分量( µg )

m<sub>S</sub>: サンプル量 ( g )

## 測定例

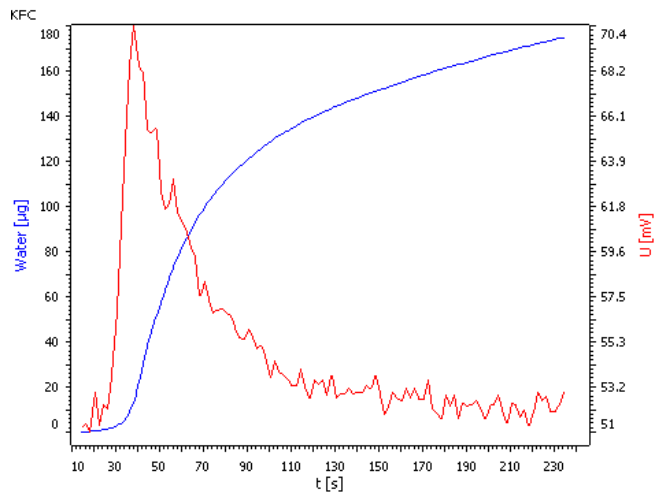


Fig. 2: 170℃のオープンでバイアルを用いたカーボンブラック/グラファイトの電量法水分量測定の滴定曲線例

## 備考

- この種のサンプルの場合、インレットニードルがサンプルに浸かると、ニードルが詰まってしまうため、ニードルがサンプルに浸かってはなりません。したがって、ニードルホルダー6.2049.050を使用してください。
- ドリフトを補正するには、測定開始時に測定したドリフト値に測定時間をかけて、測定終了時のサンプル中の含水量から引きます。
- 「相対ドリフト」に選択した値が高ければ高いほど、測定は早く終了し、サンプル中に多量の水が残ります。「相対ドリフト」値は5 µg/minより高くしてはいけません。高い確度が必要で、含水量が低い場合、「相対ドリフト」を(2µg/min程度まで)下げなければなりません。
- 電量法試薬は許容水分量に限界があります。この許容限界は二酸化硫黄の量に相当します。二酸化硫黄濃度が(初期濃度の半分未満まで)低下すると、測定に時間がかかるようになります。試薬は完全に交換しなければなりません。試薬容量のモニタリングと試薬の交換は滴定システムとソフトウェアで行えます。

- 測定中、常時ガスが流れているので、試薬中に含まれるメタノールが蒸発します。損失分のメタノールを定期的に補充して、測定値が高くなりすぎるのを避けてください。
- キャリアガスが放出された水分を滴定容器に運びます。基本的に、どんな種類のガスを使おうと重要ではありませんが、酸素との酸化反応があるために、乾燥した空気をキャリアガスに使用すると、高温で有機物質の熱安定性が悪くなるのがよくあります。不活性ガス、通常は窒素を使うと、柔軟性と信頼性が向上します。
- 高い精度が必要な場合、隔膜を備えた発生電極の使用が推奨されます。
- 温度挙動が不明なサンプルの場合、複数のサンプルを様々な温度で滴定するか、可能であれば、いわゆる温度勾配をつけて実行します (実施温度範囲：50～250℃)。詳しくは、AB-280を参照してください。
- KF試薬が汚染されていないか、古くなっていないか確認してください。もし汚染されていたり、古くなっていたりしたら、
  - 150 mLまでメタノールを補充します。
  - 溶液を交換し、できれば新しいバッチを使いましょう。
- 電気接点を確認してください。接点に不良があれば測定信号が不安定になることがあります。
- 設定したオープン温度がサンプルの分析に適したものか確認してください。
- 分析前にサンプルが十分に均質化されているか確認してください。
- サンプル重量を確認してください。サンプルには水分が100 µg以上含まれていることが理想的です。

### トラブルシューティング

#### 症状：ドリフトが高すぎる

#### 対応：まずは、ガスの流れを止めます。

- ドリフト値が下がってきている場合：
  - 乾燥ボトルのモレキュラーシーブが古くなっていないか確認し、これを交換します。
  - ニードルシステムとチューブを確認し、メタノールなどで洗浄します。
- ドリフト値が変わらない場合：
  - 滴定セル、セプタム、シールに漏れがないか確認してください。
  - 発生電極の乾燥チューブのモレキュラーシーブが古くなっていないか確認してください。
  - 試薬が汚染されていないか確認してください。
  - 試薬のコンディショニングが正しく行われているか確認してください。
  - 十分に混合してください。

#### 症状：精度（再現性）が低い

- 滴定および制御パラメータを最適化してください。
- サンプルバイアルがしっかりシールされているか確認してください。
- 電極リーフレットに従って電極の手入れを行ってください。
- ニードルシステムが詰まっていないか確認し、水とメタノールで洗浄してください。そのあと器具をしっかりと乾燥させます。
- チューブを確認して、水とメタノールで洗浄し、詰まりや汚れを取り除いてください。

### 天秤に関する注意事項

- 秤が使用するサンプルサイズに合っていないのではないですか？
- サンプル秤量の際に、空気の流れがあったり、サンプルと周辺間で温度均衡が取れていなかったりしませんか？

### 参照

- Metrohm Application Bulletin 280  
Automatic Karl Fischer water content determination with the 874 Oven Sample Processor

## アノードスラリー

### サマリー

グラフィイトでできたアノードスラリーおよびN-メチル-2-ピロリドン (NMP) の含水量は、直接滴定では測定できません。というのも、サンプルが指示薬を干渉してしまうからです。したがってガス採取による滴定が必要です。

また、ガス採取前にサンプルにキシレンを加えると、サンプルの親水性と粘度が低下し、水分が放出されやすくなります。

### 装置

- 水分気化装置
- 電量法KF水分計
- マグネチックスターラー

### 電極

Double Pt wire electrode for coulometry	6.0341.100
Generator electrode without diaphragm	6.0345.100

### 試薬

- 混合キシレン、p.a
- ダイアフラムなし発生電極と水分気化装置に適した陽極液
- 水分気化装置用キャリアガスに使用する窒素

### 標準試薬

オープン法に適した（含水量の異なる）標準試薬が市販されています。

### 前処理

#### サンプル

サンプルをしっかり混合します。混合でサンプル中の含水量が変わらないように注意してください。アノードスラリーの場合、マグネット式スターラ上で30秒間の攪拌が推奨されます。

アノードスラリーを1.5~2 g秤量してサンプルバイアルに入れます。小型の攪拌子と混合キシレン2.0 mLを加えて、バイアルをシールします。混合液をマグネット式スターラーの上に置いて、30秒間攪拌し、均質化します。

### システム

電量滴定セルに約150 mLの陽極液を入れます。窒素ガスの流量を50 mL/minにセットし、オープンを180℃に熱します。滴定セルとすべてのチューブ類をコンディショニングして、システムの水分を完全に除去します。

### 分析

#### コンディショニング

攪拌しながら滴定セルを、コンディショニングポジションで乾燥するまでコンディショニングまたは滴定します。このコンディショニングは各測定の前に必ず行わなければなりません。

「コンディショニング」中、ニードルはコンディショニングバイアル内にあるようにします。ドリフトが1~10 µg/minの低い値で安定するまで、システム内の水分を除去します。自動ドリフト補正をオンにしていれば、ドリフト値は安定するはずですが、安定したドリフト値が得られるよう、安定化時間を設定することもできます。

適正温度に到達して滴定システムのコンディショニングが終わったら、測定を開始してかまいません。

#### ブランク

ブランクを決定するには、前処理/サンプルの項に記載の手順に従って、サンプルなしでサンプルバイアル3つを前処理します。そのあと、サンプルの項に記載の手順に従って滴定を行います。3つのブランク測定値の中間値を変数として保存します。

#### サンプル

乾燥したキャリアガスをサンプルバイアルに通し、放出された水分を滴定セルに送り込んで含水量を測定します。ドリフト値（単位時間あたりの水分量）があらかじめ決めた値を下回ったらすぐにサンプルの滴定とガス採取をストップします。通常はパラメータ「相対ドリフト」を滴定ストップの指標にします。測定開始時のドリフトと「相対ドリフト」として入力した値を加えて、ストップドリフトを計算します。実際のドリフトが上述した2つの値の合計を下回ったら終点到達です。

## パラメータ

I(pol)	10 $\mu$ A
Generator current	Auto
EP at	50 mV
Dynamics	70 mV
Max. rate	Maximum $\mu$ g/min
Min. rate	15 $\mu$ g/min
Stop criterion	rel. drift
Relative stop drift	5 $\mu$ g/min
Start drift	10 $\mu$ g/min
Stabilizing time	60 s
Extraction time	180 s
Oven temperature	180 $^{\circ}$ C
Gas flow	50 mL/min

## 計算式

$$\text{水分} = \frac{\text{water}_{EP} - \text{blank}}{ms}$$

water: サンプルに含まれる水分量 ( ppm )

water<sub>EP</sub>: 終点時点の水分(  $\mu$ g )

blank: ブランク測定で求められた水分(  $\mu$ g )

ms: サンプル量 ( g )

## 測定例

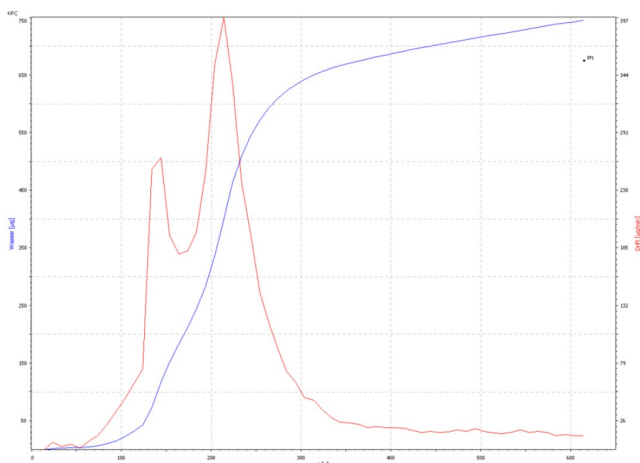


Fig. 3: アノードスラリーを180  $^{\circ}$ Cで気化させて水分を抽出し混合キシレン2.0 mLを添加した溶媒中で測定した例

## 備考

- キシレンを加えずにガス採取で水分を放出させると、非常に時間がかかりバラつきが出て再現性が低下します。これはNMPに親水性があり、サンプルの粘度が高いために起こるものです。
- 再現性の高い結果を得るには、サンプルを十分に均質化しておかなければなりません。サンプリングの前にサンプルを十分に攪拌しておくことが推奨されます。
- このようなサンプルの場合、インレットニードルがサンプルに浸かると、ニードルが詰まってしまうため、ニードルがサンプルに浸かってはなりません。したがって、ニードルホルダー6.2049.050を使用してください。
- ドリフトを補正するには、測定開始時に測定したドリフト値に測定時間をかけて、測定終了時のサンプル中の含水量から引きます。
- 「相対ドリフト」に選択した値が高ければ高いほど、測定は早く終了し、サンプル中に多量の水が残ります。「相対ドリフト」値は5  $\mu$ g/minより高くしてはいけません。高い確度が必要で、含水量が低い場合、「相対ドリフト」を(2  $\mu$ g/min程度まで)下げなければなりません。
- 電量法試薬は許容水分量に限界があります。この許容限界は二酸化硫黄の量に相当します。二酸化硫黄濃度が(初期濃度の半分未満まで)低下すると、測定に時間がかかるようになります。試薬は完全に交換しなければなりません。試薬容量のモニタリングと試薬の交換は滴定システムとソフトウェアで行えます。
- 電量法セルにはサンプルバイアルから蒸発したキシレンがゆっくりと充満していきます。
- 測定中、常時ガスが流れているので、試薬中に含まれるメタノールが蒸発します。損失分のメタノールを定期的に補充して、測定値が高くなりすぎるのを避けてください。
- キャリアガスが放出された水分を滴定容器に運びます。基本的に、どんな種類のガスを使おうと重要ではありませんが、酸素との酸化反応があるために、乾燥した空気をキャリアガスに使用すると、高温で有機物質の熱安定性が悪くなるがよくあります。不活性ガス、通常は窒素を使うと、柔軟性と信頼性が向上します。
- 温度挙動が不明なサンプルの場合、温度勾配をつけて実行します(実施温度範囲: 50~250 $^{\circ}$ C)。詳しくは、AB-280を参照してください。

## トラブルシューティング

**症状：ドリフトが高すぎる**

**対応：先ずガスの流れを止めます。**

- ドリフト値が下がってきている場合：
  - 乾燥ボトルのモレキュラーシーブが古くなっているか確認し、これを交換します。
  - ニードルシステムとチューブを確認し、メタノールなどで洗浄します。
- ドリフト値が変わらない場合：
  - 滴定セル、セブタム、シールに漏れがないか確認してください。
  - 発生電極の乾燥チューブのモレキュラーシーブが古くなっているか確認してください。
  - 試薬が汚染されていないか確認してください。
  - 試薬のコンディショニングが正しく行われているか確認してください。
  - 十分に混合してください。

## 精度（再現性）が低い

- 滴定および制御パラメータを最適化してください。
- サンプルバイアルがしっかりシールされているか確認してください。
- 電極リーフレットに従って電極の手入れを行ってください。
- ニードルシステムが詰まっていないか確認し、水とメタノールで洗浄してください。そのあと器具をしっかりと乾燥させます。
- チューブを確認して、水とメタノールで洗浄し、詰まりや汚れを取り除いてください。
- KF試薬が汚染されていないか、古くなっているかを確認してください。もし汚染されていたり、古くなっていたりしたら、
  - 150 mLまでメタノールを補充します。
  - 液を交換し、できれば新しいバッチを使います。
- 電気接点を確認してください。接点に不良があれば測定信号が不安定になることがあります。
- 設定したオープン温度がサンプルの分析に適したものが確認してください。
- 分析前にサンプルが十分に均質化されているか確認してください。
- サンプル重量を確認してください。サンプルには水分が100 µg以上含まれていることが理想的です。

## 天秤に関する注意事項

- 天秤が使用するサンプルサイズに合っていますか？
- サンプル秤量の際に、空気の流れがあったり、サンプルと周辺間で温度均衡が取れていなかったりしませんか？

## 参照

- Metrohm Application Bulletin 280  
Automatic Karl Fischer water content determination with the 874 Oven Sample Processor



## コーティングされたアノードおよびカソード膜とセパレーター膜

### サマリー

アノードおよびカソード膜、ならびにセパレーター膜と最終の複合材料の含水量はガス採取法で容易に測定できます。

### 装置

- 水分気化装置
- 電量法KF水分計
- マグネチックスターラー

### 電極

Double Pt wire electrode for coulometry	6.0341.100
Generator electrode without diaphragm	6.0345.100

### 試薬

- ダイアフラムなしの発生電極と水分気化法に適した陽極液
- 水分気化装置用キャリアガスに使用する窒素

### 標準試薬

オープン法に適した（含水量の異なる）標準試薬が市販されています。

### 前処理

#### サンプル

材料を長さ約3 cmの小片にカットし、ピンセットを使って巻きます。そのあと秤量（正確に0.1 mgまで）して、サンプルバイアルに入れます。

#### システム

電量滴定セルに約150mLの陽極液を入れます。窒素ガスの流量を100mL/minにセットし、オープン推奨温度℃（以下の表参照）に熱します。滴定セルとすべてのチューブ類をコンディショニングして、システムの水分を完全に除去します。

### 分析

#### コンディショニング

攪拌しながら滴定セルを、コンディショニングポジションで乾燥するまでコンディショニングまたは滴定します。このコンディショニングは各測定の前に必ず行わなければなりません。

「コンディショニング」中、ニードルはコンディショニングバイアル内にあるようにします。ドリフトが1~10 µg/minの低い値で安定するまで、システム内の水分を除去します。自動ドリフト補正をオンにしていれば、ドリフト値は安定するはずですが、安定したドリフト値が得られるよう、安定化時間を設定することもできます。

適正温度に到達して滴定システムのコンディショニングが終わったら、測定を開始してかまいません。

#### ブランク

ブランクを決定するには、空のサンプルバイアル3つをシールします。以下のサンプルの項に記載の手順に従って滴定を行います。3つのブランク測定値の中間値を変数として保存します。

#### サンプル

キャリアガスをサンプルバイアルに通し、放出された水分を滴定セルに送り込んで含水量を測定します。ドリフト値（単位時間あたりの水分量）があらかじめ決めた値を下回ったらすぐにサンプルの滴定とガス採取をストップします。通常はパラメータ「相対ドリフト」を滴定ストップの指標にします。測定開始時のドリフトと「相対ドリフト」として入力した値を加えて、ストップドリフトを計算します。実際のドリフトが上述した2つの値の合計を下回ったら終点到達です。

## パラメーター

I(pol)	10 µA
Generator current	Auto
EP at	50 mV
Dynamics	70 mV
Max. rate	Maximum µg/min
Min. rate	15 µg/min
Stop criterion	rel. drift
Relative stop drift	5 µg/min
Start drift	10 µg/min
Stabilizing time	60 s
Extraction time	Min. 600 s
Oven temperature	See table <i>Preparation/System</i>
Gas flow	100 mL/min

## 計算式

$$\text{水分} = \frac{\text{water}_{\text{EP}} - \text{blank}}{m_s}$$

water: サンプルに含まれる水分量 ( ppm )  
 water<sub>EP</sub>: 終点時点の水分 ( µg )  
 blank: ブランク測定で求められた水分 ( µg )  
 m<sub>s</sub>: サンプル量 ( g )

## 測定例

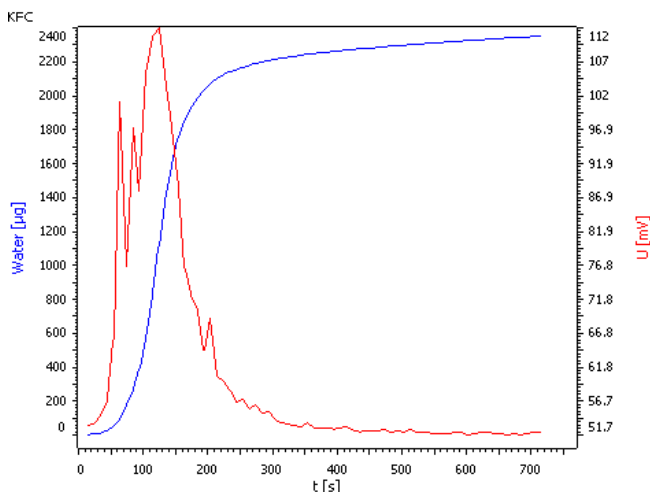


Fig. 4: 180°Cで水分気化装置を使用して測定した例

## 備考

- ドリフトを補正するには、測定開始時に測定したドリフト値に測定時間をかけて、測定終了時のサンプル中の含水量から引きます。

- 「相対ドリフト」に選択した値が高ければ高いほど、測定は早く終了し、サンプル中に多量の水が残ります。「相対ドリフト」値は5 µg/minより高くしてはいけません。高い確度が必要で、含水量が低い場合、「相対ドリフト」を (2 µg/min程度まで) 下げなければなりません。
- 電量法試薬は許容水分量に限界があります。この許容限界は二酸化硫黄の量に相当します。二酸化硫黄濃度が (初期濃度の半分未満まで) 低下すると、測定に時間がかかるようになります。試薬は完全に交換しなければなりません。試薬容量のモニタリングと試薬の交換は滴定システムとソフトウェアで行えます。
- 測定中、常時ガスが流れているので、試薬中に含まれるメタノールが蒸発します。損失分のメタノールを定期的に補充して、測定値が高くなりすぎるのを避けてください。
- キャリアガスが放出された水分を滴定容器に運びます。基本的に、どんな種類のガスを使おうと重要ではありませんが、酸素との酸化反応があるために、乾燥した空気をキャリアガスに使用すると、高温で有機物質の熱安定性が悪くなるがよくあります。不活性ガス、通常は窒素を使うと、柔軟性と信頼性が向上します。
- 温度挙動が不明なサンプルの場合、温度勾配をつけて実行します (実施温度範囲: 50~250°C)。詳しくは、AB-280を参照してください。

## トラブルシューティング

**症状: ドリフトが高すぎる**

**対策: まずはガスの流れを止めます。**

- ドリフト値が下がってきている場合:
  - ドリフト値が下がってきている場合:
  - ニードルシステムとチューブを確認し、メタノールなどで洗浄します。
- ドリフト値が変わらない場合:
  - 滴定セル、セブタム、シールに漏れがないか確認してください。
  - 発生電極の乾燥チューブのモレキュラーシーブが古くなっていないか確認してください。
  - 試薬が汚染されていないか確認してください。
  - 試薬のコンディショニングが正しく行われているか確認してください。
  - 十分に混合してください。

### 精度（再現性）が低い

- 滴定および制御パラメータを最適化してください。
- シンプルバイアルがしっかりシールされているか確認してください。
- 電極リーフレットに従って電極の手入れを行ってください。
- ニードルシステムが詰まっていないか確認し、水とメタノールで洗浄してください。そのあと器具をしっかり乾燥させます。
- チューブを確認して、水とメタノールで洗浄し、詰まりや汚れを取り除いてください。
- KF試薬が汚染されていないか、古くなっていないかを確認してください。もし汚染されていたり、古くなっていたりしたら、
  - 150 mLまでメタノールを補充します。
  - 液を交換し、できれば新しいバッチを使います。
- 電気接点を確認してください。接点に不良があれば測定信号が不安定になることがあります。
- 設定したオープン温度がサンプルの分析に適したものか確認してください。
- 分析前にサンプルが十分に均質化されているか確認してください。
- サンプル重量を確認してください。サンプルには水分が100 µg以上含まれていることが理想的です。

### 天秤に関する注意事項

- 天秤が使用するサンプルサイズに合っていますか？
- サンプル秤量の際に、空気の流れがあったり、サンプルと周辺間で温度均衡が取れていなかったりしませんか？

### 参照

- Metrohm Application Bulletin 280  
Automatic Karl Fischer water content determination with the 874 Oven Sample Processor

### 著者

CC Titration  
Metrohm International  
Headquarters

### 和訳

メトロームジャパン（株）

### Date

March 2019



本社 〒143-0006 東京都大田区平和島 6-1-1  
東京流通センター アネックス 9F  
TEL 03-4571-1743(TI 部) FAX 03-3766-2080  
大阪支店 〒541-0047  
大阪市中央区淡路町 3-1-9 淡路町ダイビル 5階 502C  
TEL 050-5050-9600 FAX 06-6232-2312  
e-mail metrohm.jp@metrohm.jp  
ホームページ <https://www.metrohm.jp>