

## カールフィッシャー滴定と近赤外分光法の相乗効果



Iris Kalkman, Mathias Schilling

メトロームは半世紀以上にわたって、水分分析に携わってきました。今回はカールフィッシャー滴定と近赤外分光法の組み合わせによるスループット向上を紹介します。

# Metrohm White Paper

## カールフィッシャー水分測定

pH 値、重量の測定、および酸塩基滴定に加えて、水分量の測定は、世界中のラボで最もよく行われている分析のひとつです。水分のカールフィッシャー (KF) 水分測定法は、1930年代に紹介発表された測定法です。すばやく、選択性の高いメソッドで、水分のみを測定します。

KF 滴定は、以下の2種類2つの酸化還元反応をベースにしてい

ます。最初の反応で、メタノールと二酸化硫黄が反応して、それぞれエステルを形成します。これにヨウ素を加えると、エステルが酸化され、水と反応して硫酸塩になります。この反応は水がなくなることで終了します。



### サンプル前処理および測定

水分量およびサンプル物質のKF 試薬に対する溶解度に応じて、サンプルは滴定容器に直接入れることも、適切な溶媒に溶かしてから滴定容器に入れることも可能です。

ケトンやアルデヒドは、KF 試薬と反応してしまうため、溶媒として使用できません。

サンプルを溶解する場合や水に抽出する必要がある場合は、ブランク測定の必要があります。

サンプルはシリンジと針を用いて、滴定容器に直接注入され、終点はKF 用白金双極電極で検出されます。

### 測定結果

測定した水分量はNIR の検量モデルを直接、メソッド開発やNIRS テクノロジーを用いてルーチン分析に利用できます。

### 適切なメソッドの選択

KF 水分測定法は、あらゆるサンプル形態の水分量測定に適しています：固体、スラリー、液体、気体

通常、0.001 % ~ 1 % の低含水率のサンプルは、KF 電量法滴定を推奨します。一方、0.1 % ~ 100 % の高含水率のサンプルは、KF 容量法滴定で測定します。



### NIR 測定値をKF 水分滴定で検証

NIR 測定値が正確であることを検証する必要があります。そのためには、同じサンプルをKF 水分測定法とNIR 測定を行い、それらの値を比較します。

# Metrohm White Paper

## 近赤外分光法

近赤外分光法(NIRS)は、スペクトルから分子の基準振動の倍音および結合音を観察して、定性分析や定量分析に利用します。定量分析では、ソフトウェアを使い、NIR スペクトルとKF 水分測定等の基となる値を結び付けた検量モデルを作成します。ルーチン分析では、サンプルをNIR 測定して検量モデルに適用することで水分量を予測します。その精度はカールフィッシャー水分測定法と同等程度であり、サンプル前処理が不要で、短時間測定が可能です。更にNIR スペクトルには水分以外の情報も含んでいるた

め、水分量に加えて他のパラメータを同時測定できるという利点もあります。

本ホワイトペーパーでは、KF 水分測定法の水分量データを用いたNIR の検量モデルの開発手順と、ルーチン分析に利用することでのより高いスループットを実現する方法について説明概説します。

### スペクトルデータの取得

粉末、液体、クリーム状のサンプルは、サンプル前処理なしで測定することが可能です。サンプルを専用容器に分取し、装置にセットして測定を開始します。

一般的に、測定面に低OH の石英を用いることで高精度の測定が可能です。クリームの場合は、1回拭くだけできれいにできる「NIRS スラリーカップ」を推奨します。

サンプル容器を装置に用いて、データ取得を開始します。



### 検量モデル開発

KF 水分測定法による水分量の値と、NIR スペクトルを組み合わせ、検量モデルを計算します。解析に使用するVision ソフトウェアには部分的最小二乗回帰(PLS)などの実績あるアルゴリズムが組み込まれており、簡単に多変量解析の検量モデル開発が可能です。検量モデルを計算して、未知試料を評価することで標準誤差が決定します。この検証を終えることでルーチン分析の準備が整います。

### 簡便で迅速なNIRS ルーチン分析

NIRS のルーチン分析は非常に簡単です。Vision Air ソフトウェア上で2回クリックするだけで、メソッドを選択して測定を開始します。装置は自動で波長校正、サンプル測定の順に行い、数十秒で完了します。結果は自動で表示され、必要に応じて分析値が規格内にあるかどうかの表示も可能です。

# Metrohm White Paper

## まとめ

NIRSは簡便・迅速な測定を実現し、一方のKF滴定は高い信頼性を担保します。水分量の測定に関して、これら2つの分析メソッドは最もパワフルな組み合わせです。

メトロームのラボ用アナライザは、QC、R&D、および工場のラボで同様にお使いいただけます。KFおよびNIRSシステムは非常に用途が広く、あらゆるサンプル性状でも分析が可能です。

