

固体及び液体中の水分測定技術に関する調査研究

木原真穂*

(2025年1月31日受理)

A survey on the water measurement of solid and liquid

KIHARA Maho

Abstract

Water measurement is important for quality assurance and quality control on the various kinds of business fields such as petroleum products, pharmaceuticals, food products, chemical reagents, etc. In this report, overviews of not only measurement techniques regarding the water content and/or moisture and mass loss on drying but also the status of reference materials developed by National Metrology Institutes (NMIs) and Designated Institutes (DIs) were informed. Furthermore, standard protocols related to Karl Fischer titration which has been used frequently are mentioned. The purpose of this report is to conclude the status and issues of water measurement.

1 はじめに

水分測定は、石油産業、医薬品、食品、化学工業など様々な分野での品質管理において重要である。例えば、原油では水分が含まれていると酸を形成し、配管や燃料タンクの腐食、原油の輸送速度を低下させ、エネルギー消費の増加、蒸留中の不安定化を引き起こす^{1), 2)}。医薬品では、含まれる水分は薬理活性や微生物の増殖に影響することが知られ³⁾、食品では過剰な水分が含まれることにより微生物が増殖しやすくなることや、移送時の重量増加などに影響を与えている⁴⁾。また、試薬中の不純物評価としても水分測定が行われている^{5), 6)}など、品質管理の指標として用いられている。試料（原油や医薬品など）により、水分濃度範囲や、求められる測定精度は異なることから、標準規格等（いわゆる公定法）により適切な品質管理を行うための水分測定技術が設定されている。日本産業規格（JIS）では、メタノールに関しカールフィッシャー（KF）滴定法による測定を行い、含まれる不純物としての水分を0.1%以下とすることが定められている^{5), 7)}。日本薬局方では個別の医薬品に対し水

分や、乾燥減量の上限值が規定されており⁸⁾、また日本農林規格（JAS）では精米は常圧加熱乾燥法、電気水分計または近赤外分析計での試験法により水分を15.0%以下とすることが規定されている⁹⁾。国際標準化機構（International Organization for Standardization, ISO）によるISO規格、アメリカASTM InternationalによるASTM規格などでも用いる水分測定技術や水分濃度範囲が定められている。

次に、JISやISO規格に規定されている水分測定技術ごとの数を比較したところ、JISにおいては水分測定技術をタイトルに含み、かつ水分測定に関連する規格数は、KF滴定法が6件、乾燥減量法（重量法を含む）が5件であった（熱重量法、蒸留法、水素化物反応法などは1件ずつ）¹⁰⁾。ISO規格では、それぞれの水分測定技術を示す語と、water contentまたはmoistureを併せて検索すると、乾燥減量法や重量法が50件程度、次いでKF滴定法が20件程度、蒸留法、低磁場核磁気共鳴法が10件弱、熱重量法、屈折率法、電気抵抗法、電気容量法、水素化物反応法が数件であった¹¹⁾。規格内容の概要としては、どちらの規格でも適切な水分濃度範囲、試料に合わせた水分測定技術が示されており、食品や土壌など水分を比較的多く含み、簡便さが求められる分野において

* 物質計測標準研究部門 有機組成標準研究グループ

は乾燥減量法が多用され、高精度かつ正確に測る必要がある場合や数%以下の微量水分を測定する必要のある試料に対してはKF滴定法が用いられている。

得られる水分測定の精度を担保するには、水分測定技術や装置の妥当性確認が必要であり、その際は水分量既知の標準品が用いられている。試薬会社や水分計メーカー等から標準品が販売されているが、これら市販標準品の水分量の信頼性を確保するため、国家計量標準機関(National Metrology Institute, NMI)や指名計量標準機関(Designated Institute, DI)から水分量が値付けされた標準物質が供給され、活用されている。ちなみに、標準物質には認証標準物質(Certified Reference Material, CRM)と、標準物質(Reference Material, RM)がある¹²⁾。CRMとは、「一つ以上の規定特性について、計量学的に妥当な手順によって値付けされ、規定特性の値及びそれに付随する不確かさ、並びに計量計測トレーサビリティを記載した認証書が付いている標準物質」と定義されている¹²⁾。なお、日本のNMIである国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター(National Metrology Institute of Japan, NMIJ)では国際単位系(SI)へのトレーサビリティの確保された水分分析用標準物質が2025年1月現在、0.02 mg/g, 0.1 mg/g, 1 mg/gの3水準頒布されている¹³⁾。

ここまで述べてきたように、水分測定技術は様々な分野で多くの技術が取り扱われ、関連する標準規格も数多く規定されている。加えて、近年、リチウムイオン電池に含まれる極微量の水分を測定する必要性が高まっている。さらに、NMI等からも多種多様な標準物質が開発・供給され続けている状況から、水分測定技術や標準物質

を含めた関連情報を正確に把握することが必要である。ガス中の微量水分測定に関しては、NMIJから発行されている計量標準報告^{14), 15)}があり参照できるが、固体・液体中の水分測定についての調査はこれまでNMIJにおいて行われていない。

そこで本調査研究では、固体及び液体中の水分測定の現状を把握するため、水分に関する測定技術を概説する。特に、最も著名な水分測定技術の一つであるKF滴定法に加え、水分と他成分を同時測定可能な方法として知られているガスクロマトグラフィーに関する詳細を述べる¹⁶⁾⁻¹⁹⁾。そして各国のNMI・DIから頒布されている標準物質、標準規格に関する調査概要について述べる。

2 水分測定技術

固体・液体中の水分測定は、水分を含む揮発性成分(moisture content または loss on drying)を測定する方法と、水分そのもの(water content)を特異的に測定する方法の大きく2種類に分けられる²⁰⁾。そこで、固体・液体に適用可能な主な水分測定技術に関して、水を含む揮発性成分を測定する方法、水分そのものを測定する方法に分類した(表2.1)。以下に、表2.1で列挙した水分測定技術に関しての概要や一部測定事例を示す。

2.1 乾燥減量法

乾燥減量法は、図2.1に示すように試料を一定条件下で乾燥させ、乾燥前後の試料の質量を測定し、質量の減少分を水分とみなす方法である^{4), 20)}。比較的容易に測定することが可能であるため、食品、医薬品、土壌など

表 2.1 水分測定技術とその特徴

分類	測定技術	特徴
水分を含む揮発性成分 (Moisture content /loss on drying)	乾燥減量法	簡便。水分以外の揮発性成分も含む可能性がある。
	熱重量法	水分以外の揮発性成分も含む可能性がある。
	蒸留法	水分と同時に共沸する揮発性成分も含む可能性がある。
	屈折率法	水分と屈折率の関係を利用する。
	電気抵抗法	水分と電気抵抗の関係を利用する。
	電気容量法	水分と電気容量の関係を利用する。
	近赤外線法	試料表面のみ測定可能。オンライン計測可能。
水分 (Water content)	マイクロ波法	試料内部まで測定可能。オンライン計測可能。
	カールフィッシャー(KF)滴定法	水分とKF試薬の反応を利用する。
	ガスクロマトグラフィー(GC)	微量な試料量で測定可能。
	核磁気共鳴(NMR)法	プロトン量により測定する。
	水素化物反応法	水分と水素化カルシウムの反応を利用する。

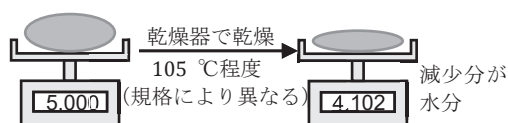


図 2.1 乾燥減量法

の固体試料において汎用されている。

試料の乾燥法には、加熱乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波で乾燥する方法、室温下でデシケーターにより乾燥する方法、減圧下で乾燥する方法などがあり^{20), 21)}、試料に合わせた乾燥条件を選択することになる。試料以外に試薬等を用いないため操作が簡便であるが、幾つかの短所も挙げられる。それは、測定結果を得るまでに数時間程度かかること、水分のみでなく、同時に揮発する物質も結果に影響する可能性があること、適切な温度設定でなければ水分が残留する可能性があること、乾燥中に分解される試料には適用困難であること、試料の前処理や取り扱い方、周囲の温度、湿度、圧力などに影響されること、試料の物理的特性が乾燥工程に影響することなどである²⁰⁾。なお測定時間は、赤外線、マイクロ波などを用いることにより、乾燥時間を短縮することができる²²⁾。NIMT (National Institute of Metrology (Thailand), タイの国家計量標準機関) による粳米と精米の CRM^{23), 24)}、NIS (National Institute of Standards, エジプトの国家計量標準機関) が報告している小麦の CRM²⁵⁾、また LGC (LGC Limited., イギリスの指名計量標準機関) による加工肉、カニペーストなどの水分は乾燥減量法により値付けされている^{26), 27)}。

2.2 熱重量法

熱重量法 (Thermogravimetry) は、試料を加熱または冷却、あるいは一定温度に保持したときの質量変化を、温度または時間の関数として熱天秤により連続的に記録する方法である^{28), 29)}。食品の水分量、医薬品中の付着水や結晶水ならびに水分の定量、タンパク質と水和している結合水、自由水及び中間水の水和状態の評価・分析も可能である。ただし、短所として水以外の揮発性成分が含まれる可能性がある³⁰⁾。日本薬局方では乾燥減量法または水分測定法 (カールフィッシャー滴定法の意) の別法として採用できるとしている^{8), 29)}。また、熱重量法を質量分析計やフーリエ変換赤外分光光度計と組み合わせることもある³¹⁾。

2.3 蒸留法

蒸留法 (図 2.2) は、トルエン、キシレンやクロロホ

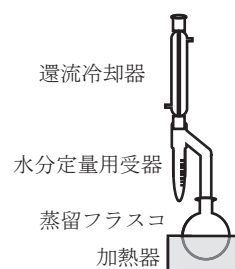


図 2.2. 蒸留法³⁴⁾

ルムなどの水と混合しない有機溶媒に試料を加え加熱し、共沸することで蒸発した試料中の水を冷却して分離し、水分定量用受器に入った水の容量を量ることで水分を求める方法であり、油や食品などへの適用例が多い³²⁾⁻³⁴⁾。高温でのオープン乾燥よりも食品試料の熱分解を抑えることができることが長所である²²⁾。一方、蒸留に長時間要する、試料を大量に消費するなどの短所がある^{32), 35)}。

2.4 屈折率法

試料の空気に対する屈折率を測定する方法であり²⁹⁾、はちみつ中の水分を求める際に用いられることが多い³⁶⁾。NIS は、はちみつ標準物質中の水分測定に KF 滴定法とともに屈折率法も用いており、AOAC INTERNATIONAL による屈折率と水分の換算表をもとに結果を算出している^{37), 38)}。屈折率ははちみつの組成により異なり、温度によっても変化するが、簡易的な測定法として用いられている。

2.5 電気抵抗法

電気抵抗法は、電極間の試料に流れる電流の抵抗を測定することで水分を求める方法である³⁹⁾。試料中の水分が増加すると、電気抵抗が急速に減少することを利用して³⁹⁾、試料に塩類や防腐剤などの導電性物質が含まれていると、測定結果に誤差が生じる可能性がある³¹⁾。装置が小型で軽量であり、迅速に測定できるという利点がある⁴⁾。木材、農産物、建築材料分野などで用いられている³¹⁾。

2.6 電気容量法

電気容量法は、電極間の試料に 20 MHz から 150 MHz の電磁波を印加すると、電磁波の一部が試料の分子運動によって吸収され、その電磁波の吸収率が試料の電気容量と関係することを利用した方法である⁴⁾。電気容量は水分量とほぼ比例するため、その関係性から水分を算出

する⁴⁾。紙、木材、農産物、食品、建築材料において利用されている³¹⁾。

2.7 近赤外線法

近赤外線法 (Near Infrared spectroscopy, NIR) は、電磁スペクトルのうち 780 nm から 2500 nm の波長範囲 (近赤外線) を用いる方法であり⁴⁰⁾、近赤外領域における水分の吸収帯は 1450 nm と 1940 nm の波長が利用されることが多い³⁾。透過信号の拡散反射率を測定し、試料表面から 1 mm ~ 2 mm のみを測定するため、バルク水分は観測できず³¹⁾、粒状や粒子状試料に適した方法である²⁰⁾。NIR の利点は、非破壊分析で測定時間が短く、試料を連続的に測定するオンライン計測が可能なこと、食品分析や医薬品分析に用いられている^{3), 41), 42)}。

2.8 マイクロ波法

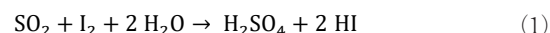
マイクロ波法はマイクロ波センサーを用いる方法で、マイクロ波の後方散乱強度を測る能動方式と、試料から放射される熱放射を測る受動方式がある⁴³⁾。水分測定では、水分が有機材料よりも誘電率が高いことから、減衰した分を水分として換算し算出する⁴⁴⁾。結合水と自由水を区別することができ、製造ラインでのオンライン計測が可能である⁴⁴⁾。表面のみでなく試料内部まで測定することができ⁴⁵⁾、土壌、穀物や油中などの水分測定に利用される^{35), 39), 46)}。

2.9 カールフィッシャー滴定法

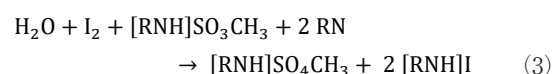
これまでは、水分を含む揮発性成分の測定方法を述べた。ここからは水分そのものを直接測定する方法を概説する。

カールフィッシャー (KF) 滴定法は、ドイツ人の Karl Fischer により 1935 年に報告された手法であり、現在最も汎用される水分測定技術の一つである⁴⁷⁾。KF 滴定法は測定時間が数分と短く、適用可能な水分量が数 mg/kg から 100 % と広範囲であること、固体、液体及び気体試料の測定が可能であること、水分に対しての選択性があるため他の揮発性成分の影響がほとんど無いなど多くの利点がある⁴⁸⁾。これらのことから様々な試料中の水分測定に関する標準規格が定められており、各国の水分分析用標準物質の認証値の値付けに最も利用されている。

KF 滴定法は当初、よう素 (I₂) を用いた水中二酸化硫黄 (SO₂) の定量に用いられている Bunsen 反応 (式 (1)) で生成する硫酸 (H₂SO₄) に対し、塩基 (ピリジン) を加えて中和することで水分の測定に用いられた⁴⁹⁾。



その後研究が進み、現在水分測定に用いられる KF 反応はメタノール (CH₃OH) 存在下の式 (2)、及び式 (3) で表され、メタノールと二酸化硫黄、塩基 (RN) が反応し亜硫酸塩が生成し、それが水とよう素に反応するとされている。よう素 1 mol と水 1 mol が定量的に反応することで、水分を測定することができる⁴⁸⁾。



KF 滴定法は、よう素の滴定方式の違いにより電量法と容量法という 2 つの手法がある。電量法は数 mg/kg から数 % まで測定可能であることから微量水分の測定に用いられ、容量法は数百 mg/kg から 100 % までの比較的水分が多い試料に対し用いられる。また、試料投入方法は 2 種類あり、基本的には滴定セルに直接試料を投入する直接投入法が多用されるが、直接投入が困難な試料に対しては、加熱気化 (水分気化) 装置を用いて水蒸気を発生させ滴定セルに導入する加熱気化法もある⁵⁰⁾。試料投入方法の条件や測定に用いる試薬についても多くの検討がされていることから、正確な水分測定技術として広く使用されている KF 滴定法であるが、よう素を生成または消費するなどの妨害反応を起こす試料や、KF 試薬と反応して水分を生成する試料では水分を正しく測定することは困難である⁵⁰⁾。また、KF 水分計は水分測定に特化した装置であり、水以外の測定には利用できないこと、リチウムイオン電池など微量水分の測定では測定に適した水分濃度範囲に合わせる必要があるため、大量に試料を投入しなければならないといった短所がある。次節以降で滴定方式や試料投入方法の違いも含めて KF 滴定法について詳述する。

2.9.1 容量滴定法

容量滴定法は、よう素を含む KF 試薬を滴下し試料中の水と反応させることで水分を測定する方法である。容量滴定法の装置は、滴定セル、検出電極及び KF 滴定液を滴下するためのピュレットから構成される (図 2.3)⁵⁰⁾。測定手順の概要は以下の通りである。ピュレット内には、予め力価標定した滴定液を満たしておく。力価とは、ここでは KF 試薬 1 mL と反応する水分のことであり、力価標定は、水分量既知の標準物質 (こちら

が良く用いられる) または純水を、実際の試料測定と同様の手順で測定し、標準物質の水分量と用いた KF 試薬の量から求める。容量滴定用の KF 試薬は保管中に力価が変化していくため、測定前に予め力価を標定しておく必要がある。滴定セルには主にメタノールなどからなる脱水溶媒を入れ、試料導入前に予備滴定を行いセル内の水分と KF 反応させることでブランクの水分を除去しておく。そこへ試料を投入し、スターラーで攪拌し溶解させたところへ滴定液を滴下し、終点まで滴定を行う。水分は、投入した試料量、滴下終点までに加えた KF 試薬の容量と試薬の力価から求める (式 (4))⁵¹⁾。C_{H₂O} は水分濃度 (%), V_{KF reagent} は KF 試薬の滴下量 (mL), C_{KF reagent} は KF 試薬の力価 (mg/mL), m_{sample} は試料の質量 (mg) を表す。ここで試料投入前後のシリンジ等の質量を秤量し、試料量はその差分から算出する。

$$C_{H_2O} = \frac{V_{KF\ reagent} \times C_{KF\ reagent}}{m_{sample}} \times 100 \quad (4)$$

終点検出方法は、KF 滴定法が確立された当初は目視により色の変化を確認していたが、近年は検出電極 (双白金電極) を用いた電気的検出法が主流である。双白金電極を用いて、電圧制御電流検出方法または電流制御電圧検出方法により終点を決定する⁵²⁾。電圧制御電流検出方法では、滴定中は試料中の水分がよう素と反応しているため電流は流れないが、終点になり遊離よう素が存在すると電流が急激に増加することを検出する^{49), 52)}。電流制御電圧検出方法では、電極間に微小の定電流を流しておき、終点になると電圧が急激に低下することを検出する⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾。

容量滴定法では幅広い水分 (数%から 100%) を測定可能であり、ペースト状試料、電極活性物質も測定可能であるという利点がある⁴³⁾。脱水溶媒へ試料の溶解を促す溶剤等を添加可能なことから、測定可能な試料の種類も多い。欠点は、力価標定が必要であること、水分量

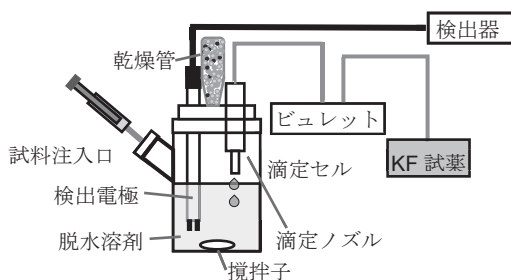


図 2.3 容量滴定装置⁵⁰⁾

が微量の場合は測定可能な水分量に合わせるため、以下に述べる電量滴定法よりも試料消費量が多いことである。なお本法は、ビュレットを用いて滴定することから、ビュレットの滴下精度が定量下限に直接影響する⁵⁰⁾。

2.9.2 電量滴定法

電量滴定法は、試料に含まれる水分に応じて電気分解によりよう素を発生させ、滴定終点までに消費した電流量から水分を測定する方法である。電量滴定の装置は、陽極、陰極と隔膜を含む電解セルと検出電極から構成される (図 2.4)⁵⁰⁾。陽極、陰極が分かれた二室型電解セルが主流だが、陰極液が不要でコスト低減、メンテナンスが容易になることから隔膜のない一室型電解セルも利用されている^{53), 54)}。図 2.4 では一般的に用いられている二室型電解セルについて示す。測定手順の概要は以下の通りである。あらかじめ陰極室の中には陰極液を入れておき、電解セル中による化物イオン (I⁻) を含む陽極液を入れる。試料導入前に予備滴定により電解セル内の水分を除去したのち、試料を陽極液に投入する。すると試料中の水分を打ち消すため、電解セル中のよう化物イオンが電解により酸化されよう素と電子 (e⁻) 2 mol が生成し (式 (5))⁴⁸⁾、よう素と試料中の水が反応する。投入した試料量と反応終点までに加えた電流量から水分を換算して求める (式 (6))⁴⁸⁾。m を水分量 (g), M は水のモル質量, Q は電流量 (すなわち電流 (A) × 時間 (sec)), z は反応に関わる電子数 (ここでは 2), F をファラデー定数とする。容量滴定法の際と同様に、試料投入前後のシリンジ等の質量を秤量しておき、試料の質量を算出しておく。



$$m = \frac{M \times Q}{z \times F} \quad (6)$$

終点検出は容量滴定法と同様に、双白金電極を用いて

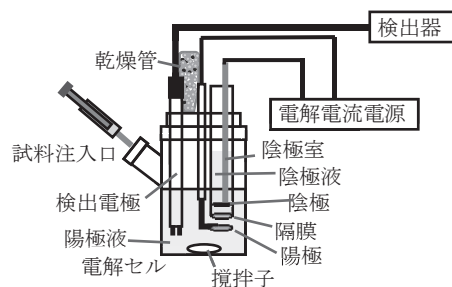


図 2.4 電量滴定装置⁵⁰⁾

電流または電圧の変化によって求める⁴⁹⁾。

電量滴定法では微量水分(数十 mg/kg 程度)を測定可能であり、電気量による測定のため、力価標定が不要で、容量滴定法よりも操作が簡便であるという利点がある。一方欠点は、電極活性物質は測定できないこと、ペースト状など電極を汚染する試料は測定困難なことである⁴⁸⁾。電量滴定法では滴定に必要なよう素を電気分解により発生させるため、電極反応で妨害となる反応が起きるとよう素と水の1:1の化学量論が崩れてしまい、測定結果に影響が生じる⁵¹⁾。また、電量滴定法でのセル内部は容量滴定法よりも複雑な構造のため、洗浄などのメンテナンスがより煩雑となることから、塗料など電極を汚染しやすい試料は容量滴定法または加熱気化法を用いることが多い。

2.9.3 試料投入方法

KF 滴定法における試料投入方法は、先に述べた通り、2種類ある。滴定セルの試料投入口から直接試料を投入する直接投入法と、試料を加熱し、その水蒸気を滴定セルに導入する加熱気化法である。

2.9.3.1 直接投入法

容量滴定法、電量滴定法それぞれの項で述べたように、シリンジを用いて試料投入口から直接投入する方法が一般的であり、直接投入法と呼ばれる。直接投入法は加熱不要で取り扱いが容易であるが、KF 試薬に溶解しない試料や、KF 試薬のよう素を妨害する成分を含む試料は直接滴定セルに投入できないため、加熱気化装置を容量滴定法または電量滴定法のセルに接続して測定するなどの対処が必要となる。

2.9.3.2 加熱気化法

加熱気化法は、試料を試料ポートに入れたのち乾燥窒素を流通させ、オープン内で加熱して水分を気化させる(図 2.5)⁵⁰⁾。水蒸気は乾燥窒素ガスとともに接続した滴定セルの脱水溶媒または陽極液中に送りこまれる。KF 試薬に溶解しない固体試料、KF 反応の妨害成分を含む

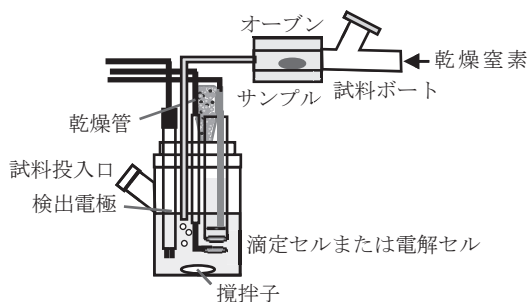


図 2.5 加熱気化装置⁵⁰⁾

試料など、直接投入法では測定困難な試料に用いられる。

2.9.4 KF 試薬

ここでは、KF 滴定法に用いる試薬に関して補足したい。容量滴定法、電量滴定法ともに、一般的に試薬はメタノールを溶媒として、よう素、二酸化硫黄、塩基を含む必要がある。ここで、KF 滴定法の開発当初は塩基としてピリジンが用いられていたが、ピリジンはヒトに対して毒性を示すとともに、悪臭があるため、現在では他のアミン類に置き換えられている⁵⁰⁾。また、メタノールの代替としてエタノールなどが用いられる場合⁵¹⁾や、メタノールとエステル化反応を起こす試料用には2-メトキシエタノールなど高級アルコールが溶媒となっているものがある³⁾。

KF 試薬に含まれる成分と反応を起こす試料の水分測定を行おうとすると、水とよう素の化学量論が崩れてしまい、正確な水分測定が困難となる。ケトンやアルデヒド、低級脂肪酸は溶媒であるアルコールと反応して水を生成するため、アルコールを含まないKF 試薬を用いることになる。アルデヒドとケトンは二酸化硫黄と反応し、水を消費してしまう副反応も起こすことが知られている^{3), 51)}。また、アルデヒドはケトンよりも反応性が高い。さらに、KF 試薬中のメタノールに溶解しにくい試料に対し、クロロホルム、ヘキサノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ホルムアミドなどを添加したKF 試薬を用いることで溶解性が改善され、水分の放出を促すことがある^{3), 50), 51)}。

KF 反応は pH 5.5 から 8 程度のときに反応が進み、pH が低いと反応が遅くなり、pH が高いと副反応が起こり電極を汚染したり、終点検出が遅くなるなど測定精度に悪影響を与える³⁾。pKa 9.4 以上のアミン類など還元剤となりうる試料には、サリチル酸を添加し pH を中性付近に保つことで測定できる場合がある⁵⁰⁾。

2.10 ガスクロマトグラフィー

クロマトグラフィーは、カラム内の固定相と移動相に対し、試料中の化合物ごとに吸着のしやすさが異なることを利用して、成分分離を行う方法である。つまり、固定相に吸着されやすい化合物は溶出が遅くなり、固定相と相互作用しにくい化合物は早く溶出されることから、保持時間の違いにより分離される。移動相が液体のものが液体クロマトグラフィー(LC)、気体のものがガスクロマトグラフィー(GC)である。GC(図 2.6)は、気体または揮発性物質が対象となり、測定時の温度において約 1.3 kPa 以上の蒸気圧を持ち、目的物質が熱的に安定に気化するものを測定する方法である⁵⁵⁾。移動相に

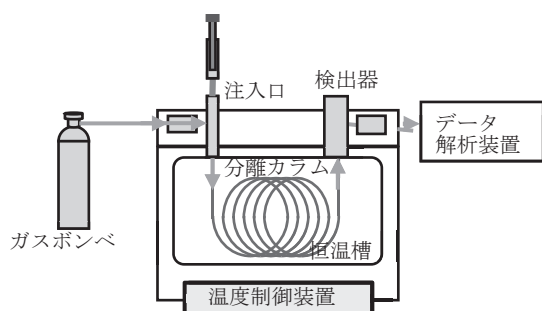


図 2.6 ガスクロマトグラフィー⁵⁷⁾

は高純度の不活性ガス（主にヘリウム）が用いられることが多く、様々な検出器を接続することで定性分析、定量分析に使用できる。また、試料導入において密閉試料容器中の気相部分を GC に導入するヘッドスペース（headspace, HS）法を用いることもある⁵⁶⁾。

GC を用いた水分測定は、熱電導度検出器（Thermal conductivity detector, TCD）、光イオン化検出器（Photoionization detector, PID）、真空紫外検出器（Vacuum ultraviolet, VUV）、質量分析計（Mass spectrometer, MS）を用いた事例が報告されている。

2.10.1 熱電導度検出器（TCD）

TCD は GC の検出器として最初に用いられた検出器であり、ホイートストンブリッジ回路により、試料とキャリアガスの熱伝導度の違いを利用し検出する。GC により分離した成分を含むキャリアガスと参照用キャリアガスを、ホイートストンブリッジの向かい合う 2 つのフィラメントに通過させると、成分を含むことにより検出フィラメントの抵抗が変化することで、平衡状態に調整しておいたブリッジに電圧が発生し検出する機構である^{56), 58), 59)}。黒崎と村野は、TCD と水素炎イオン化検出器（Flame ionization detector, FID）を接続した GC-TCD-FID を用いて高分子フィルムを測定し、TCD により水、FID により残留有機溶媒を同時測定する方法を報告している¹⁶⁾。Zhou らは、GC-TCD により凍結乾燥医薬品の水分定量を行っており⁶⁰⁾、O'Keefe らはアセトン溶液中の水分を測定している¹⁷⁾。

2.10.2 光イオン化検出器（PID）

PID にはランプ式と放電式があり、主に無機ガス分析に用いられている。水分測定に適用可能なヘリウム（He）を用いた PID では、放電またはプラズマによって発生させた励起二原子 He₂ が He 原子基底状態に戻るときに放出する紫外光のエネルギーにより試料をイオン化する^{56), 58)}。励起二原子 He₂ の遷移による紫外光のエネルギーは水のイオン化エネルギーである 12.6 eV よりも高

いエネルギーを放出するため、試料中の水分の検出に用いることができる^{18), 61)}。ヘリウムを用いた PID は、（パルス放電）ヘリウムイオン化検出器（（Pulsed discharged）helium ionization detector, (PD) HID）とも呼ばれており、近年は誘電体バリア放電によりヘリウムを励起させるバリア放電イオン化検出器（Barrier ionisation discharge detector, BID）も用いられている。Andrews は GC-HID を用いてジクロロメタンとトルエン中の水分を測定しており⁶²⁾、Mowry らはベンゼン中の水分を測定している⁶¹⁾。また、Frink と Armstrong は、GC-BID により石油及び石油製品中の水分を測定し⁶³⁾、Weatherly らはビール、ワイン、リキュール、マウスウォッシュ、フレーバーエキス中のエタノールと水分の同時測定に成功している¹⁸⁾。

2.10.3 真空紫外検出器（VUV）

VUV では、全ての分子が 120 nm から 200 nm の波長範囲の真空紫外光に光吸収を示すことを利用している⁵⁸⁾。Zheng らは、水分の少ない有機溶剤の選定のため、7 種類の有機溶媒中の水分を GC-VUV により測定し⁶⁴⁾、Shear は有機溶媒中の水分を測定している¹⁹⁾。

2.10.4 質量分析計（MS）

MS は、試料をイオン化し電磁場に通すと質量、電荷数に応じて運動性が変化することを利用し、質量と電荷の比を測定する方法である²⁹⁾。電子イオン化（EI）または化学イオン化（CI）により試料をイオン化したのち、四重極形、磁場型（二重収束形）、イオントラップ形、飛行時間形、イオンサイクロトロン形などの質量分離部（アナライザー）により分離し、その後二次電子増倍管（EM あるいは SEM）、光電子増倍管（PM）、マイクロチャンネルプレート（MCP）などの検出部により検出する⁵⁶⁾。MS は真空装置であり、イオン化部、質量分離部、検出部は真空ポンプにより真空とする。一般的に、イオン化には EI 法が用いられ、質量分離部には四重極形が用いられる。Xu らは、GC-MS により有機溶媒中の水分を測定した⁶⁵⁾。Inagaki らは、HS 注入法による有機溶媒中の水分測定法を報告している⁶⁶⁾。

2.11 核磁気共鳴法

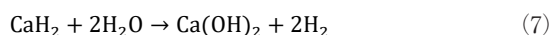
核磁気共鳴（Nuclear magnetic resonance, NMR）法は、核スピンの持つ原子核を測定対象とし、磁場の中に置いてラジオ周波数の電磁波を当てると原子核がエネルギーを吸収し、低エネルギーから高エネルギーへと遷移が起こることを利用した測定法である²⁹⁾。NMR は、主に分子構造解析に用いられる高分解能 NMR と、低磁場で安価な時間領域 NMR（Time domain NMR, TD-NMR）がある。

TD-NMRは、固体脂肪含有量 (Solid fat content) 測定法として知られており、食品中の水分や油分の定量に用いられている⁶⁷⁾。Rudiらはキャラメル中の脂肪と水分⁶⁸⁾、Castell-Palouらはチーズ中の脂肪と水分をTD-NMRにより測定している⁶⁹⁾。

定量NMRは、分子構造解析に用いられる高分解能NMRを定量分析に用いる方法であり、純度既知の標準物質との比較により、ピーク面積とプロトンの比例関係を用いることで、測定対象物質の定量ができる⁷⁰⁾。中国計量科学研究院 (National Institute of Metrology, China, NIM) では、水分分析用標準物質の値付け法の一つとして定量NMRを用いている⁷¹⁾。

2.12 水素化物反応法 (水素化カルシウム法)

水素化物反応法とは、試料を水素化カルシウム (CaH₂) とともに密閉容器に入れて反応させ、水素ガスが生成されることを利用し、生じた水素濃度 (圧力) を検出することで水分を測定する方法である (式 (7))^{33), 72)}。油中の水分測定が報告されている^{33), 35)}。



ここまで、従来から用いられている主な水分測定技術について述べてきたが、近年、オンライン計測に適用できることを目指した、水と反応する蛍光分子センサーによる水分測定技術も報告されている^{73), 74)}。

3 水分分析用標準物質

前章では、主な水分測定技術に関し紹介してきたが、これらの測定技術の信頼性を確認するため標準物質の使用は必須である。本章では、水分分析用標準物質について述べたい。ほとんどの水分分析用標準物質の認証値決定には一次標準測定法の一つであるKF滴定法が用いられており、SIへのトレーサビリティが確保された標準物質であると言える。一次標準測定法とは、「最高の計量学的な特性をもち、その操作を完全に記載及び理解でき、完全な不確かさの記載がSI単位にもとづいて記載できる方法である」と定義されている^{75), 76)}。電流と時間の測定により物質の量を直接求める電量分析法の一つにKF滴定法があり、一次標準測定法である^{75), 76)}。例として、NMIJが頒布している水分分析用標準物質の値付け方法を示す。NMIJ CRM 4228-bでは、KF電量滴定装置に対し標準抵抗、電圧計及び周波数カウンターにより印加電量の値を検証し、KF容量滴定装置に対し水

分分析用標準液 (NMIJ CRM 4228-a) を基準に力価評定した滴定剤を用いている⁷⁷⁾。ここでは、各国のNMIまたはDIから頒布されている水分分析用標準物質をまとめた。NMIJ, NIM, 韓国標準科学研究所 (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS), NIMT, NIS, アメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST), ブラジル国家度量衡・規格・工業品質院 (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, INMETRO), 欧州標準物質・計測研究所 (Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM), LGC, D.I. メンデレーエフ全ロシア計量研究所 (The D.I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology, VNIIM) などの標準物質供給機関のホームページ及び国際標準物質データベース (COde d'indexation des Matériaux de Référence, COMAR)⁷⁸⁾ や、waterまたはmoistureが値付けされた (認証) 標準物質に関する文献を調査した。表3.1から表3.4では、認証書 (または分析成績書)、カタログや論文において水分の認証値 (または参考値)、及び不確かさが記載され、値付け法が明記されているものを列挙した (一部不明な情報も含む場合もある)。

なお標準物質には、有機溶媒や固体試薬から構成される純物質系標準物質と、油類や食品など実際の試料と同様のマトリクスから構成される組成標準物質の大きく2種類に分けられるため⁷⁵⁾、それら分類ごとに紹介する。

3.1 純物質系標準物質

純物質系標準物質は、有機溶媒中の水分を認証値 (または参考値) とする水分分析用標準物質、化合物中の水分を値付けしている固体試薬の標準物質があり、現在まで数多くの標準物質がNMI等から供給されている (表3.1及び表3.2)。

有機溶媒の水分分析用標準物質は、NMIJ (日本), NIM (中国), IRMM (欧州), NIST (アメリカ), VNIIM (ロシア), INMETRO (ブラジル) から頒布されている。NMIJが頒布している18 mg/kg (0.018 mg/g) の認証値を最小として、0.01 mg/g, 0.1 mg/g, 1 mg/g, 10 mg/g, そして水分値47.3 mg/gのNIST SRM 2890, 4.85 × 10² (48.5 mg/g) のNIMから頒布されているGBW 13511まで幅広い濃度範囲で標準物質が整備されている。値付け法は、KF滴定法の中でも電量滴定、容量滴定が明記されているものは区別して表中に示した。水分が0.02 mg/gと微量であるNMIJ CRM 4229-a, GSO 9088-2008 (VNIIM) とINMETROによるバイオエタノールの標準物質が電量滴定のみで値付けされていることを

表 3.1 液体純物質系標準物質

供給機関	製品番号	認証値	拡張不確かさ	構成物	測定法	文献
NMIJ	NMIJ CRM 4229-a	18 mg/kg	5 mg/kg	Methylcyclohexane	KF 電量滴定	89, 90)
	NMIJ CRM 4222-e	125 mg/kg	6 mg/kg	Mesitylene	KF 電量滴定・容量滴定	91, 92)
	NMIJ CRM 4228-b	1019 mg/kg	16 mg/kg	Anisole / diethylene glycol dimethyl ether	KF 電量滴定・容量滴定	77, 93)
	CRM 8301-a	1.688 mg/g	0.028 mg/g	Bioethanol	KF 電量滴定・容量滴定	94, 95)
NIM	GBW 13514	0.0106×10^{-2}	0.0012×10^{-2}	<i>m</i> -Xylene	KF 電量滴定・容量滴定	96, 97)
	GBW 13513	0.1018×10^{-2}	0.0031×10^{-2}	<i>m</i> -Xylene / propylene carbonate	KF 電量滴定・容量滴定	97, 98)
	GBW 13512	0.999×10^{-2}	0.013×10^{-2}	1-Butanol / <i>m</i> -xylene / propylene carbonate	KF 電量滴定・容量滴定	97, 99)
	GBW 13511	4.85×10^{-2}	0.11×10^{-2}	1-Octanol	KF 電量滴定・容量滴定, 定量 NMR (Q NMR)	71, 100)
NIST	SRM 2890	47.3 mg/g 39.24 mg/mL	1.0 mg/g 0.85 mg/mL	1-Octanol	KF 電量滴定・容量滴定	101, 102)
	RM 8509	93 mg/kg ^{※1}	13 mg/kg ^{※1}	Methanol	KF 電量滴定・容量滴定	103)
	RM 8510	325 mg/kg ^{※1}	14 mg/kg ^{※1}	Methanol	KF 電量滴定・容量滴定	104)
INMETRO	MRC 8314 0002a	0.257 g/100 g	0.018 g/100 g	Bioethanol (sugar cane)	KF 電量滴定	79, 105)
IRMM	IRMM-441	0.03 g/kg	0.02 g/kg	<i>n</i> -Heptane	KF 電量滴定	80, 106)
	IRMM-442	0.04 g/kg	0.02 g/kg	Isooctane (2,2,4 - Trimethylpentane)	KF 電量滴定	80, 106, 107)
VNIM	GSO 9088-2008	0.010 % to 0.015 %	3 %	<i>o</i> -Xylene	KF 電量滴定	87)

※1 参考値

表 3.2 固体純物質系標準物質

供給機関	製品番号	認証値	拡張不確かさ	構成物	測定法	文献
NIM	GBW 13520	0.142 mg/g	0.013 mg/g	4-Methoxybenzoic acid	KF 電量滴定・容量滴定	81, 108)
	GBW 13519	0.878 mg/g	0.044 mg/g	Sodium tartrate dihydrate / 4-methoxybenzoic prepared	KF 電量滴定・容量滴定	81, 109)
	GBW 13518	9.90 mg/g	0.20 mg/g	Sodium tartrate dihydrate / 4-methoxybenzoic acid	KF 電量滴定・容量滴定	81, 110)
	GBW 13517	50.7 mg/g	0.6 mg/g	Lactose monohydrate	KF 電量滴定・容量滴定	81, 111)
	GBW 13516	55.8 mg/g	0.6 mg/g	Potassium citrate monohydrate	KF 電量滴定・容量滴定	82, 112)
	GBW 13515	156.3 mg/g	1.3 mg/g	Sodium tartrate dihydrate	KF 電量滴定・容量滴定	82, 113)

除き、その他はすべて電量滴定及び容量滴定両方を用いて値付けされている。

NIM による GBW 13511 は、KF 滴定法に加え定量 NMR 法も用いて認証値を決定している⁷¹⁾。INMETRO の標準物質は、ガソリンに添加して使用する無水バイオエタノールであり、水分は自動車の燃料システムやモーターの腐食に影響することから、認証値が提供されている⁷⁹⁾。IRMM-441, IRMM-442 は、自動車や航空燃料のオクタン価評価、GC による燃料評価への使用を目的としていることから、イソオクタンの純度が認証値として

記載されるだけでなく、不純物としての全有機物、不純物としてのノルマル-ヘプタンとともに KF 滴定法による水分も認証値として値付けされている⁸⁰⁾。

固体の水分分析用標準物質は、数は少ないが、NIM (中国) から頒布されている (表 3.2)。NIM からの固体標準物質は全て KF 滴定法により認証値が決められている^{81), 82)}。

3.2 組成標準物質

液体の組成標準物質は、原油、バイオディーゼル燃料、

表 3.3 液体組成標準物質

供給機関	製品番号	認証値	拡張不確かさ	マトリクス	測定法	文献
NMIJ	CRM 8302	393 mg/kg	25 mg/kg	Biodiesel fuel (Palm oil-based)	KF 電量滴定・容量滴定	1, 114)
NIM	GBW 11216	0.112×10^{-2}	0.004×10^{-2}	Crude oil	共沸蒸留 - KF 電量滴定	2, 115)
	GBW 11217	0.214×10^{-2}	0.006×10^{-2}			2, 116)
	GBW 11218	0.314×10^{-2}	0.010×10^{-2}			2, 117)
	GBW 11219	0.514×10^{-2}	0.015×10^{-2}			2, 118)
	GBW 11220	1.005×10^{-2}	0.027×10^{-2}			2, 119)
KRISS	111-10-554	727.1 mg/g ^{※1}	12.9 mg/g ^{※1}	Emulsion (Vitis vinifera (grape) seed oil)	KF 容量滴定	83)
	111-10-553	798.7 mg/g ^{※1}	8.1 mg/g ^{※1}			83)
	111-10-552	891.2 mg/g ^{※1}	10.8 mg/g ^{※1}			83)
NIS	※ 2	16.24 g/100 g	0.33 g/100 g	Honey	KF 滴定, 屈折率法	37)
NIST	RM 8506a	12.1 mg/kg ^{※1※3} 34.5 mg/kg ^{※1※4}	1.9 mg/kg ^{※1※3} 2.2 mg/kg ^{※1※4}	Transformer oil	KF 電量滴定・容量滴定	84, 120)
	RM 8507	76.8 mg/kg ^{※1※4}	2.3 mg/kg ^{※1※4}	Mineral oil	KF 電量滴定・容量滴定	121)
	SRM 2722	99 mg/kg ^{※1※5} 104 mg/kg ^{※1※6}	6 mg/kg ^{※1※5} 6 mg/kg ^{※1※6}	Crude Oil (Heavy-Sweet)	KF 電量滴定・容量滴定	84, 122)
	SRM 2721	134 mg/kg ^{※1※5} 941 mg/kg ^{※1※6}	18 mg/kg ^{※1※5} 16 mg/kg ^{※1※6}	Crude Oil (Light-Sour)	KF 電量滴定・容量滴定	84, 123)
LGC	VHG-KF-0.05P-100	729 µg/g	100 µg/g	10W30 Motor oil	KF 電量滴定・加熱気化法	124)
	VHG-KF-0.1P-100	1043 µg/g	50 µg/g			125)
	VHG-KF-0.5P-100	0.52 %	0.03 %			126)
	VHG-KF-1.0P-100	0.965 %	0.048 %			127)
	ERM-DZ002a	10.76 g/100 g	0.91 g/100 g	Electronic cigarette liquid	KF 電量滴定・加熱気化法	128, 129)
VNIIM	GSO 8999-2008	0.09 % to 0.11 %	8 %	Aqueous sodium lauryl sulphate solution with transformer oil	KF 電量滴定	87)
	GSO 9000-2008	0.27 % to 0.33 %	5 %			87)
	GSO 9001-2008	0.45 % to 0.55 %	4 %			87)
	GSO 9002-2008	0.63 % to 0.77 %	3 %			87)
	GSO 9003-2008	0.90 % to 1.10 %	3 %			87)
	GSO 9004-2008	1.8 % to 2.2 %	2 %			87)
	GSO 9005-2008	2.7 % to 3.3 %	1 %			87)
	GSO 9006-2008	3.6 % to 4.4 %	1 %			87)
	GSO 9007-2008	4.5 % to 5.5 %	1 %			87)
	GSO 9008-2008	5.4 % to 6.6 %	1 %			87)

※ 1 参考値

※ 2 不明

※ 3 KF 電量滴定の結果から, 妨害成分による影響を考慮した値

※ 4 NIST が ASTM 法に記載の容量滴定を最適化した方法で得られた値

※ 5 KF 電量滴定と容量滴定の結果から, 妨害成分による影響を考慮した値

※ 6 ASTM 法で得られた値

潤滑油などの油類が多く, その他にはエマルジョン, はちみつが供給されている (表 3.3). 原油や燃料中の水分の値付けには, 水分分析用標準物質と同様, KF 滴定法が用いられているが, 原油などには KF 反応の妨害成分となり得る硫黄化合物などを含む場合が多く, 後に概説するように幾つかの対策を施した KF 滴定法が使用され

ている. 水分分析用の組成標準物質についての水分値やマトリクスの種類については, NMI ごとに概説する.

NIM からは水分値の異なる 5 つの軽質原油 CRM が頒布されており, 共沸蒸留 - KF 電量滴定により水分を測定したブランクの原油に純水を加えて調製され, 認証値はブランク原油の水分, 加えた純水の質量, 及びブラン

表 3.4 固体組成標準物質

供給機関	製品番号	認証値	拡張不確かさ	マトリクス	測定法	文献
NIMT	TRM-F-6003	14.08 %	0.20 %	Paddy	乾燥減量	23)
	Special Request	24.46 %	0.5 %	Rice	乾燥減量	24)
NIS	※ 1	16.98 %	0.30 %	Wheat flour	乾燥減量	25)
LGC	LGC7155	55.13 g/100 g	0.43 g/100 g	Processed meat	乾燥減量	26, 129)
	LGC7164	59.26 g/100 g	0.56 g/100 g	Crab paste	乾燥減量 (マイクロ波乾燥, 凍結乾燥, 熱風乾燥)	27, 130)
VNIIM	GSO 9563-2010	2.00 % to 5.00 %	0.15 %	Milk powder	※ 1	87)
	GSO 10148-2012	2.00 % to 4.00 % ※ ² 4.00 % to 10.00 % ※ ²	0.08 % ※ ² 0.12 % ※ ²	Dried milk product in powder	※ 1	87)
	GSO 9564-2010	7.0 % to 16.0	0.2 %	Processed cereal products	※ 1	87)
	GSO 8989-2008	7.0 % to 18.0 %	0.1 %	Crops of cereals, pulses and oilseeds	※ 1	87)
	GSO 8990-2008	7.0 % to 18.0 % ※ ² 18.0 % to 25.0 % ※ ²	0.2 % ※ ² 0.3 % ※ ²	Crops of cereals, pulses and oilseeds	※ 1	87) 87)
	GSO 9734-2010	7.0 % to 18.0 % ※ ² 18.0 % to 25.0 % ※ ²	0.2 % ※ ² 0.3 % ※ ²	Cereals and derived products	※ 1	87) 87)
	GSO 8837-2006	12 % to 18 %	0.8 %	Lumber moisture	※ 1	87)

※ 1 不明

※ 2 2 水準が 1 つの標準物質として開発されている

ク原油の質量から決定されている²⁾。また KRISS から KF 容量滴定法により値付けされた脂肪肝疾患の診断に用いられる MRI (Magnetic resonance imaging) 用の脂質エマルジョンが 3 種類頒布されている⁸³⁾。NIS から KF 滴定法と屈折率法により水分量が値付けされたはちみつ中の水分分析用標準物質が頒布されている³⁷⁾。NIST が開発した RM 8506a 変圧器油, SRM 2721 及び SRM 2722 の原油に関しては, ASTM 法に則った通常の KF 滴定による測定に加え, KF 試薬の二酸化硫黄を含まない試薬を用いて, よう素と反応する妨害成分を定量し, 通常の KF 滴定の結果から妨害成分の量を差し引くことで水分を算出している^{84), 85)}。LGC から加熱気化装置を用いた KF 電量滴定法の使用を想定したモーターオイルが 4 種類⁸⁶⁾、加熱気化法を用いた KF 電量滴定法により水分の認証値が付与された電子タバコリキッドの標準物質が頒布されており¹²⁸⁾、VNIIM からラウリル硫酸ナトリウム水溶液と変圧器油の混合物により, 石油 (トランス油) 中の水分含有量測定用として 10 種類の濃度が展開されている⁸⁷⁾。

水分の認証値が決定された固体の組成標準物質は, 食品が大半を占めている (表 3.4)。NIMT から乾燥減量

法により値付けされた籾米, 精米の標準物質が頒布されている。タイは世界でも主要な米の輸出国であり, 水分量 15 % の規定値を超えると 1 % 増えるごとに 1 トン当たり 1.5 % 価格が下がる⁸⁸⁾ ことから, タイにおける米の水分測定が重要であることが整備されている要因と考えられる。そして NIS から乾燥減量法により値付けされた小麦粉の標準物質が開発され²⁵⁾、LGC から乾燥減量法により認証値が値付けされた加工肉, カニペーストの標準物質も開発されている^{26), 27)}。さらに VNIIM から, 穀物や乾燥乳製品などの食品標準物質が供給されており, 建築材料である木材中の水分を値付けた標準物質も頒布されている⁸⁷⁾。

4 カールフィッシャー滴定法に関わる標準規格

標準物質の値付けにおいて, KF 滴定法が数多く用いられていた。そこで, 固体及び液体中の KF 滴定法に関する規格比較を目的として JIS, 国際的に広く用いられている ISO, さらに ASTM を調査した。代表的な水分分析技術である KF 滴定法に関する規格の比較として, まずは規格数を比較した (図 4.1)。JIS に関しては「カー

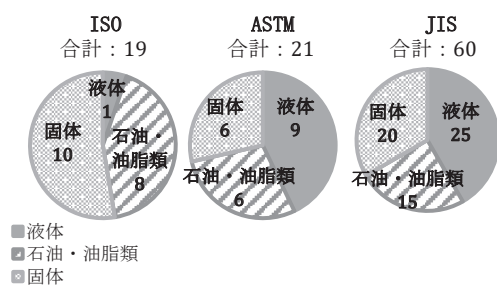


図 4.1 KF 滴定法による水分測定の標準規格の比較

ルフィッシャー」「水分」をどちらも含むものを検索し、これらのうち固体、液体を対象として水分測定を行う規格をピックアップした (60 件)。特に JIS では、メタノールやアセトンなど試薬単体、原油や石炭などの燃料、プラスチック、固体試薬に関して規格化されていた¹⁰⁾。ISO と ASTM では「Karl Fischer」で検索し、水分測定しているものを数えたところ、ISO では 19 件¹¹⁾、ASTM でも 21 件¹³⁾ピックアップされており、規格数は JIS が多かった。

次に、それぞれの規格に関し、KF 滴定により水分測定が行われているマトリクスを液体、石油・油脂類、固体の 3 つに分類したところ、ISO は石油・油脂類や固体が多く、ASTM と JIS は同程度の割合であった。ISO のみ傾向が異なる明確な理由は明らかではない。KF 滴定法は昔から存在する頑健な測定法であり、標準規格を通して見る傾向は今後も変化が少なくと思われる。そのため、他の水分測定技術の標準規格にも注目することで、新たな傾向の把握が可能になるかもしれない。なお ISO と JIS において、固体・液体両方について言及している水分測定の規格は 1 の半分である 0.5 としてカウントした (各 2 件ずつ)。

5 まとめ

本調査研究では、moisture (水分を含む揮発性成分) または water (水分そのもの) を測定する技術の概要を述べ、各国の NMI・DI から頒布されている標準物質を紹介し、さらに世界中で最も広く使用されている KF 滴定法を用いた水分測定についての規格を概説した。

水分測定技術の現状は、用途に応じて様々な技術が使用されており、特に乾燥減量法は簡便で安価な条件が求められる分野で、KF 滴定法は水分量を正確に求める分野で広く用いられている。言い換えれば、高精度な水分測定は KF 滴定法に依存しており、一般的に広く用いら

れている KF 滴定法であっても、試料中水分が微量の場合は試料を大量に消費してしまうこと、電極を汚染する試料、KF 試薬に溶解困難な試料は直接滴定による測定が困難なこと、固体試料を加熱気化装置に大量投入すると加熱ムラができる可能性があるといった課題がある。さらに、KF 試薬のよう素と反応する試料、副反応により水を生成する試料、加熱気化装置により解決できない加熱不可の試料は、原理的に測定できないという問題もある。また水分分析用標準物質では、純物質系、組成系ともに液体の標準物質は複数の国々から幅広い濃度範囲で頒布されているが、固体の標準物質は一部の国からの供給に偏っており種類も限られている。NMI 等により開発されている標準物質 (例えば IRMM-441, 442 や NMIJ CRM 8302 など) では、水分だけでなく、その他項目も認証値等としており、付加価値を高めるよう配慮されている^{80), 114)}。NIM により開発されたクエン酸カリウム一水和物と酒石酸ナトリウム二水和物の標準物質開発の際、乾燥中に蒸発する化合物を HS-GC-FID と HS-GC-MS により測定し、品質を評価している⁸²⁾。このように、水分だけでなくその他の成分を同時に測定する必要のある場面も多い。

本調査研究を踏まえ、水分測定技術において KF 滴定法では測定困難な対象試料に対し適用範囲を拡大していくこと、そして水分と他の成分を同時に測定可能な拡張性の高い水分測定技術を開発していくことが重要だと考えている。KF 滴定法では数十 mg/kg 程度の微量水分を正確に測定できるようにしていきたい。さらに拡張性の高い水分測定技術では、ガスクロマトグラフィーによりわずかな試料量で測定可能かつ水分と他の成分を同時に測定できる方法を開発していきたいと考えている。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、物質計測標準研究部門有機組成標準研究グループの羽成修康研究グループ長にご指導、ご助言を頂き、ならびに同グループの皆様にご助言を頂きましたことを心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) S. Inagaki, M. Numata, Y. Kitamaki, N. Hanari and R. Iwasawa. *Accreditation and Quality Assurance*, 21, 361-366 (2016).
- 2) H. Zheng, H.-F. Wang and J. Li. *ACS Omega*, 46, 43895-43902 (2023).

- 3) N. L.T. Padivitage, J. P. Smuts and D. W. Armstrong. *Specification of Drug Substances and Products*, Elsevier, 223-241 (2007).
- 4) APLMF. APLMF Guide Document on Rice Moisture Measurement. https://www.aplmf.org/uploads/5/7/4/7/57472539/aplmf_guide_6_-_rice_moisture_measurement_-_may_2017.pdf (2017). Online; accessed 01 August 2024.
- 5) JIS K8891:2006, メタノール (試薬)
- 6) JIS K8099:2018, ジエチレングリコール (試薬)
- 7) JIS K 1501: 2005, メタノール .
- 8) 第十八改正日本薬局方通則～一般試験法 . (令和 3 年 6 月 7 日告示).
- 9) JAS 0017, 精米 (2021 年 12 月 7 日制定).
- 10) 日本産業標準調査会 . <https://www.jisc.go.jp/index.html> Online; accessed 04 October 2024
- 11) ISO. International Organization for Standardization. ISO: Global standards for trusted goods and services, <https://www.iso.org/home.html> Online; accessed 29 November 2024.
- 12) JIS Q17034:2018, 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項 .
- 13) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター . NMIJ 認証標準物質 (NMIJ CRM) , <https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/> Online; accessed 29 January 2025.
- 14) 天野みなみ . 産総研計量標準報告 , 8, 3, 311-331 (2011).
- 15) 橋口幸治 . 産総研計量標準報告 , 9, 2, 185-205 (2015).
- 16) 黒崎和夫, 村野二郎 . 高分子化学 , 29, 326, 411-415 (1972).
- 17) W.K. O'Keefe, F. T. T. Ng and G.L. Rempel. *Journal of Chromatography A*, 1182, 113-118 (2008).
- 18) C. A. Weatherly, R. M. Woods and D. W. Armstrong. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 8, 1832-1838 (2014).
- 19) L. Shear. *LCGC*, 13, 2, 9-13 (2017).
- 20) P. Miao, S. A. Bell, M. Rujan, G. Mugurel and C. McIlroy. Report on literature review of recent development in loss on drying method for moisture determination, NPL Report, Eng 52 (2014).
- 21) JIS K0067:1992, 化学製品の減量及び残分試験方法 .
- 22) R. L. Bradley, Jr. *Food Analysis (Fourth Edition)*, Springer, 85-104 (2010).
- 23) National Institute of Metrology (Thailand), Certificate of Analysis Moisture Content in Paddy TRM-F-6003 Certificate No.: TH-24-0070.
- 24) National Institute of Metrology (Thailand), Certificate of Analysis Moisture Content in Rice special Request Certificate No. TH-24-0024.
- 25) R. I. Mahmoud and N. S. Abdelaziz. *Accreditation and Quality Assurance*, 25, 253-257 (2020).
- 26) LGC, Certificate of measurement Processed meat - Proximates, chloride, hydroxyproline & metals Certified Reference Material LGC7155, https://assets.lgcstandards.com/sys-master%2Fpdfs%2Fh28%2Fhae%2F10538530832414%2FCOA_LGC7155_ST-WB-CERT-4861627-1-1-1.PDF Online; accessed 04 August 2025.
- 27) LGC, Certificate of measurement Crub paste - Proximates and Elements Certified Reference Material LGC7164, https://assets.lgcstandards.com/sys-master%2Fpdfs%2Fh7d%2Fhc2%2F10419029278750%2FCOA_LGC7164_ST-WB-CERT-3736371-1-1-1.PDF Online; accessed 04 August 2025.
- 28) 日本熱測定学会, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善出版 (1998).
- 29) 桃澤洋三, 中澤裕之, 吉村吉博 . わかりやすい機器分析学, 廣川書店 (2004).
- 30) J. K. Towns. *Journal of Chromatography A*, 705, 1, 115-127 (1995).
- 31) P. A. Carroll and S. A. Bell, Needs for NMS support for measurements of moisture in materials, NPL Report Eng 7 (2008).
- 32) S. Veillet, V. Tomao, F. Visino and F. Chemat. *Analytica Chimica Acta*, 632, 2, 203-207 (2009).
- 33) J. U. Shamuratov. *Texas Journal of Engineering and Technology*, 1, 1, 24-29 (2021).
- 34) JIS K0068:2001, 化学製品の水分測定方法 .
- 35) D. Zhao, B. Zhu, L. Li, X. Liu, L. Wen, Y. Song, H. Shen, M. Li, X. Li and D. Wu. *Measurement*, 217, 113119 (2023).
- 36) 慶田雅洋, 白鳥つや子, 川城巖 . 食品衛生学雑誌, 10, 1, 47-49 (1969).
- 37) I. F. Tahoun and A. B. Shehata. *MAPAN-Journal of Metrology Society of India*, 31, 1, 25-29 (2016).
- 38) 44.4.04 AOAC Official Method 969.38, Moisture in Honey.
- 39) O. Flor, H. Palacios, F. Suárez, K. Salazar, L. Reyes, M. González and K. Jiménez. *Agriculture*, 12, 3, 386 (2022).
- 40) V. A. Huck-Pezzei, I. Seitz, R. Karer, M. Schmutzler, L. D. Benedictis, B. Wild and C. W. Huck. *Food Research*

- International*, 62, 984-990 (2014).
- 41) 夏賀元康, 川村周三, 伊藤和彦. 農業機械学会誌, 63, 1, 93-99 (2001).
 - 42) S. Lonardi, R. Viviani, L. Mosconi, M. Bernuzzi, P. Corti, E. Dreassi, C. Murratzu and G. Corbini. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 7, 3, 303-308 (1989).
 - 43) 広沢春任. 日本リモートセンシング学会誌, 6, 3, 257-266 (1986).
 - 44) J. W. Pyper, *Analytica Chimica Acta*, 170, 159-175 (1985).
 - 45) T. Hauschild, *Electromagnetic Aquametry*, Springer, 193-215 (2005).
 - 46) 虫明功臣, 沖大幹, 小池雅洋. 生産研究, 43, 4, 198-201 (1991).
 - 47) K. Fischer, *Angewandte. Chemie.*, 48, 26, 394-396 (1935).
 - 48) 大塚利行. *Review of Polarography*, 63, 2, 101-107 (2017).
 - 49) E. Scholz. Karl Fischer Titration, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, (1984).
 - 50) 永尾寿浩, 小林敬, 田中重光, 中野博文. 科学と工業, 88, 2, 77-85 (2014).
 - 51) P. Rivera-Quintero, G. S. Patience, N. A. Patience, D. C. Boffito, X. Banquy and D. Schieppati. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 102, 2, 2980-2997 (2024).
 - 52) JIS K0113:2005, 電位差・電流・電量・カールフィッシャー滴定方法通則.
 - 53) A. Cedergren and S. Jonsson. *Analytical Chemistry*, 73, 22, 5611-5615 (2001).
 - 54) 加藤弘真, 片山尚子, 金子敏男. 分析化学, 48, 7, 711-715 (1999).
 - 55) 保母敏行, 古野正浩. ガスクロ自由自在 Q&A 準備・試料導入編, 丸善 (2007).
 - 56) 代島茂樹, 保母敏行, 前田恒明. 役に立つガスクロ分析, みみずく舎 (2010).
 - 57) 蟻川芳子, 小熊幸一, 角田欣一. ベーシックマスター分析化学, オーム社 (2013).
 - 58) G. D. Christian, P. K. Dasgupta, K. A. Schug, クリスタン分析化学Ⅱ. 機器分析編, 原著7編, 丸善出版 (2017).
 - 59) 保母敏行, 古野正浩. ガスクロ自由自在 Q&A 分離・検出編, 丸善 (2007).
 - 60) X. Zhou, P. A. Hines, K. C. White and M. W. Borer. *Analytical Chemistry*, 70, 2, 390-394 (1998).
 - 61) C. D. Mowry, A. S. Pimentel, E. S. Sparks, M. W. Moorman, K. E. Achyuthan and R. P. Manginell. *Analytical sciences*, 32, 2, 177-182 (2016).
 - 62) F. F. Andrawes. *Journal of Chromatography A*, 290, 65-74 (1984).
 - 63) L. A. Frink and D. W. Armstrong. *Analytical Chemistry*, 88, 16, 8194-8201 (2016).
 - 64) J. Zheng, C. Huang and S. Wang. *Journal of Chromatography A*, 1567, 14, 185-190 (2018).
 - 65) B.-Q. Xu, C.-Q. Rao, S.-F. Cui, J. Wang, J.-L. Wang and L.-P. Liu. *Journal of Chromatography A*, 1570, 109-115 (2018).
 - 66) S. Inagaki, N. Morii and M. Numata. *Analytical Methods*, 7, 11, 4816-4820 (2015).
 - 67) H. Todt, G. Guthausen, W. Burk, D. Schmalbein and A. Kamlowksi. *Food Chemistry*, 96, 3, 436-440 (2006).
 - 68) T. Rudi, G. Guthausen, W. Burk, C.T. Reh and H.-D. Isengard. *Food Chemistry*, 106, 4, 1375-1378 (2008).
 - 69) A. Castell-Palou, C. Rosselló, A. Femenia and S. Simal. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 2685-2694 (2013).
 - 70) 合田幸広. 化学と教育, 61, 6, 300-305 (2013).
 - 71) H. Wang, K. Ma, W. Zhang, J. Li, G. Sun and H. Li. *Food Chemistry*, 134, 4, 2362-2366 (2012).
 - 72) JIS K2275-4:2015, 原油及び石油製品－水分の求め方－第4部：水素化物反応法
 - 73) 大山陽介. 色材協会誌, 91, 1, 17-23 (2018).
 - 74) H. S. Jung, P. Verwilt, W. Y. Kim and J. S. Kim. *Chemical Society Reviews*, 45, 1242-1256 (2016).
 - 75) 久保田正明. 化学分析・試験に役立つ標準物質活用ガイド, 丸善出版, 2009.
 - 76) W. Richter, *Accreditation and Quality Assurance*, 2, 354-359 (1997).
 - 77) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所. 計量標準総合センター 標準物質認証書 認証標準物質 NMIJ CRM 4228-b, https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/crm/cert/4228b_J.pdf (2024) Online; accessed 23 December 2024.
 - 78) BAM, comar, https://www.comar.bam.de/apex/r/eptiscomar/f_103106107107200990333500400/startpage, Online; Accessed 23 July 2024.
 - 79) J. M. Rodrigues, E. F. Guimarães, M. V. B. Sousa, V. F. Silva, I. C. S. Fraga and V. Souza and V. S. Cunha. *Quimica Nova*, 35, 5, 1011-1015 (2012).
 - 80) J. Pauwels, B. Sejerroe-Olsen, H. Schimmel, A. Walther, S.

- Rückold, K.H. Grobecker, Certification of n-Heptane (IRMM-441) and Isooctane (IRMM-442): Reference Fuels (2000).
- 81) X. Zhi, H. Wang, Z. Wu and J. Li. *Quimica. Nova*, 41, 50, 41-50 (2020).
- 82) W. Liu, H. Wang, X. Gu, C. Quan and X. Dai. *Analytical Methods*, 8, 2845-2851 (2016).
- 83) S. Lee, S. Hwangbo, C. Hong, C. Lee and H.-M. Cho. *Metrologia*, 61, 2, 025003 (2024).
- 84) S. A. Margolis and C. Hagwood. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 260-269 (2003).
- 85) S. A. Margolis, J. Paulsen and E. Park, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374, 1274-1281 (2002).
- 86) LGC. Certified Reference Materials (CRMs) and Standards for Petroleum Analysis, [https://documents.lgcstandards.com/MediaGallery/catalogues/US_Catalog%20of%20Certified%20Reference%20Materials%20\(CRMs\)%20and%20Standards%20for%20Petroleum%20Analysis%202019.pdf](https://documents.lgcstandards.com/MediaGallery/catalogues/US_Catalog%20of%20Certified%20Reference%20Materials%20(CRMs)%20and%20Standards%20for%20Petroleum%20Analysis%202019.pdf) (2019) Online; accessed 02 May 2024.
- 87) D.I. Mendeleev Institute for Metrology. CERTIFIED REFERENCE MATERIALS CATALOG, <https://www.vniim.org/files/catalog-ss2021.pdf> (2021) Online; accessed 11 April 2024.
- 88) Metrology Asia Pacific. Measuring the moisture content of rice, https://metrologyasiapacific.com/assets/Case-Studies/Case-Study-_Oijai_NIMT-Rice-_FINALPDF.pdf Online; accessed 01 August 2024.
- 89) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 . 計量標準総合センター 標準物質認証書 認証標準物質 NMIJ CRM 4229-a, https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/crm/cert/4229a_J.pdf (2020) Online; accessed 23 December 2024.
- 90) S. Inagaki, T. Suzuki, T. Asakai, M. Numata, N. Hanari, K. Kitanaka, M. Hagiwara and S. Kotaki, *Metrologia*, 56, 3, 034004 (2019).
- 91) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 . 計量標準総合センター 標準物質認証書 認証標準物質 NMIJ CRM 4222-e, https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/crm/cert/4222e_J.pdf (2022) Online; accessed 23 December 2024.
- 92) S. Inagaki, T. Asakai, M. Numata, N. Hanari, K. Ishikawa, K. Kitanaka, M. Hagiwara and S. Kotaki. *Analytical Methods*, 8, 6, 2785-2790 (2014).
- 93) 稲垣真輔, 岩澤良子, 羽成修康, 沼田雅彦, 高津章子. *BUNSEKI KAGAKU*, 67, 10, 619-624 (2018).
- 94) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 . 計量標準総合センター 標準物質認証書 認証標準物質 NMIJ CRM 8301-a, https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/crm/cert/8301a_J.pdf (2020) Online; accessed 24 January 2025.
- 95) S. Inagaki, M. Numata, N. Hanari, R. Iwasawa, M. Matsuo and K. Kato. *Analytical Sciences*, 28, 1089-1095 (2012).
- 96) National Institute of Metrology of China. GBW 13514 Reference Material Certificate CRMs for water content of liquid, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/30d198e7-4490-4fa4-b9c7-8f129f209e5b.pdf> Online; accessed 02 May 2024.
- 97) H. Wang, K. Ma, W. Zhang, T. Huang, X. Dai, J. Li, G. Sun and H. Li. *Accreditation and Quality Assurance*, 17, 589-596 (2012).
- 98) National Institute of Metrology of China. GBW 13513 Reference Material Certificate CRMs for water content of liquid, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/22f4cf7d-3a9e-44e6-b65b-3401c206f9fa.pdf> Online; accessed 02 May 2024.
- 99) National Institute of Metrology of China. GBW 13512 Reference Material Certificate CRMs for water content of liquid, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/db0386bf-5129-470a-bf25-554418b6555f.pdf> Online; accessed 02 May 2024.
- 100) National Institute of Metrology of China. GBW 13511 Reference Material Certificate CRMs for water content of water saturated octanol, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/e59aa0d0-34d2-44eb-9356-2cff61f615af.pdf> Online; accessed 02 May 2024.
- 101) National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Material 2890 Water Saturated 1-Octanol, <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2890.pdf> (2021) Online; accessed 26 April 2024.
- 102) S. A. Margolis and M. Levenson. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 367, 1-7 (2000).
- 103) National Institute of Standards and Technology. Reference Material 8509 Moisture in Methanol, <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/8509.pdf>. Online; accessed 26 April 2024.
- 104) National Institute of Standards and Technology. Reference Material 8510 Moisture in Methanol, <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/archives/8510.pdf> Online; accessed 26 April 2024.

- 105) INMETRO, Material de Referência Certificado (MRC) de Etanol Combustível - Teor de água e teor de ethanol, <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mrc-descricao/mrc-8314-certificado.pdf> Online; accessed 25 December 2024.
- 106) European Commission Directorate General Joint Research Centre. CERTIFIED REFERENCE MATERIALS 2025, https://crm.jrc.ec.europa.eu/graphics/cms_docs/rm_catalogue.pdf (2025) Online; accessed 20 January 2025.
- 107) European Commission. CERTIFIED REFERENCE MATERIAL IRMM-442, <https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/40454/40469/By-application-field/Industry-and-engineering/IRMM-442-ISOOCTANE-purity/IRMM-442&lang=GB> Online; accessed 27 January 2025.
- 108) National Institute of Metrology of China. GBW 13520 Reference Material Certificate Water Content of Solid, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/07f05dec-9f8f-4138-9e6c-80b44e91aa35.pdf> Online; accessed 25 April 2024.
- 109) National Institute of Metrology of China. GBW 13519 Water Content of Solid, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/f697547e-f018-41e1-8354-c27a400ddef3.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 110) National Institute of Metrology of China, GBW 13518 Reference Material Certificate Water Content of Solid, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/fd674cf1-95ca-4861-89d2-7f9ce275900e.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 111) National Institute of Metrology of China, GBW 13517 Reference Material Certificate Water Content of Lactose Monohydrate, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/5d1c8bd1-4cee-4e2e-b333-31e19c5cbb5f.pdf>. Online; accessed 26 April 2024.
- 112) National Institute of Metrology of China, GBW 13516 Reference Material Certificate Water Content of Potassium Citrate Monohydrate, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/1562b003-2af9-41ee-8f40-ee980490583e.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 113) National Institute of Metrology of China, GBW 13515 Reference Material Certificate Water Content of Sodium Tartrate Dihydrate, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/b466d0fa-d65a-4b74-8ec6-f8e62340fa8e.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 114) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 . 計量標準総合センター 標準物質認証書 認証標準物質 NMIJ CRM 8302-a, https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/crm/cert/8302a_J.pdf (2020) Online; accessed 24 May 2024.
- 115) National Institute of Metrology of China. National Certified Reference Material (NCRM) GBW 11216 Reference Material Certificate CRMs of light crude oil for water content, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/4347adbb-cd7a-4d2e-af08-b8e49fefb26b.pdf> Online; accessed 25 April 2024.
- 116) National Institute of Metrology of China, National Certified Reference Material (NCRM) GBW 11217 Reference Material Certificate CRMs of light crude oil for water content, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/393a997d-e4e8-4586-bd4e-1e4f4ffeb6dd.pdf> Online; accessed 23 December 2024.
- 117) National Institute of Metrology of China, National Certified Reference Material (NCRM) GBW 11218 Reference Material Certificate CRMs of light crude oil for water content, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/fa8b150d-4ab8-41df-b1d4-32a126715826.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 118) National Institute of Metrology of China, National Certified Reference Material (NCRM) GBW 11219 Reference Material Certificate CRMs of light crude oil for water content, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/78df69e0-e69c-468e-b4eb-63a74f175907.pdf> Online; accessed 25 April 2024.
- 119) National Institute of Metrology of China, National Certified Reference Material (NCRM) GBW 11220 Reference Material Certificate CRMs of light crude oil for water content, <https://www.ncrm.org.cn/Repository/42d71b96-3d87-4ada-a2d5-ad6fc4646d3c.pdf> Online; accessed 25 April 2024.
- 120) National Institute of Standards and Technology. Reference Material 8506a Moisture in Transformer Oil, <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/archives/8506a.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 121) National Institute of Standards and Technology. Reference Material 8507 Moisture in Mineral Oil, <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/archives/8507.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 122) National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Material 2722 Crude Oil (Heavy-Sweet), <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2722.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 123) National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Material 2721 Crude Oil (Light-Sour),

- <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2721.pdf> Online; accessed 26 April 2024.
- 124) LGC, Petrochemical Test CRM Karl Fischer Reference Material - 0.05% H₂O, https://assets.lgcstandards.com/sys-master%2Fpdfs%2Fha6%2Fha3%2F10131738394654%2F_COA_VHG-KF-0.05P-100_ST-WB-CERT-3061979-1-1-1.PDF Online; accessed 22 July 2024.
- 125) LGC, Petrochemical Test CRM Karl Fischer Reference Material - 0.1% H₂O, https://assets.lgcstandards.com/sys-master%2Fpdfs%2Fhd%2Fhb%2F10172202287134%2F_COA_VHG-KF-0.1P-100_ST-WB-CERT-2697566-1-1-1.PDF Online; accessed 02 December 2024.
- 126) LGC, Petrochemical Test Certified Reference Material Karl Fischer Reference Material - 0.5% H₂O, https://hybris-static-assets-production.s3-eu-west-1.amazonaws.com/sys-master/pdfs/ha7/ha1/10170655506462/COA_VHG-KF-0.5P-100_ST-WB-CERT-2698291-1-1-1.PDF Online; accessed 29 January 2025.
- 127) LGC, Petrochemical Test CRM Karl Fischer Reference Material - 1.0% H₂O, https://assets.lgcstandards.com/sys-master%2Fpdfs%2Fhca%2Fhbf%2F10411743477790%2F_COA_VHG-KF-1.0P-100_ST-WB-CERT-3666209-1-1-1.PDF Online; accessed 22 July 2024.
- 128) LGC, CERTIFICATE OF ANALYSIS ERM-DZ002a, https://hybris-static-assets-production.s3-eu-west-1.amazonaws.com/sys-master/pdfs/h8f/hc9/10132194197534/COA_ERM-DZ002_ST-WB-CERT-2826059-1-1-1.PDF Online; accessed 04 August 2025.
- 129) LGC. Reference Materials Catalogue 2024, https://documents.lgcstandards.com/MediaGallery/Catalogues_Publications/NML_2024_RM_Product_Catalogue.pdf (2024) Online; accessed 24 December 2024.
- 130) LGC. Reference Materials Catalogue SPRING EDITION 2022, https://www.nevareaktiv.ru/system/files/lgc_katalog_2022_.pdf (2022) Online; accessed 15 October 2024.
- 131) ASTM International. ASTM International, <https://www.astm.org/> Online; accessed 29 November 2024.

