

# 食用植物油の水分（カールフィッシャー法）測定手順書

独立行政法人 農林水産消費安全技術センター

## 1. 適用範囲

この手順書は、食用植物油の日本農林規格に規定する食用植物油に適用する。

## 2. 測定方法の概要

測定は、カールフィッシャー法（容量滴定法）で行う。無水状態とした滴定溶媒に試料を加えて、溶解し、水分を抽出する。次に、あらかじめ力価を測定したカールフィッシャー試薬を用いて滴定し、その滴定量から水分を算出する。

## 3. 注意事項

- (a) カールフィッシャー試薬及び滴定溶媒は揮発しやすく、また引火性が非常に強く有毒なので、火気に注意し、局所排気が可能な場所で測定すること。また、これらを取り扱う際には、保護手袋、保護メガネ、有機ガス用マスク等を着用すること。
- (b) 室温はカールフィッシャー試薬の力価に影響を及ぼすため、その変動をできるだけ小さくすること。
- (c) カールフィッシャー試薬は日光によって分解する可能性があるため、褐色瓶に入れ、直射日光を避けた場所で保管すること。
- (d) 大気中の水分を増加させるウォーターバス等の機器を滴定装置の近くに置かないこと。
- (e) 大気中の水分の影響を避けるため、滴定槽の開閉操作は手早く行うこと。

## 4. 試料等の取扱方法

試料は、常温で日光が当たらないように保存する。

## 5. 器具及び装置

試験に用いる器具及び装置は次のとおりとする。

- (a) カールフィッシャー容量滴定装置： JIS K 0113 に規定する滴定部、制御部及び表示記録部で構成される装置の他、油脂の水分測定用にメーカーが製造したもの。なお、滴定槽及びビュレットについては次のとおり。

滴定槽： 試料注入口、検出器、滴定ノズル及びシリカゲル等の乾燥剤を入れた乾燥管を備えた容量 100 mL ～ 250 mL のガラス製平底フラスコの他、滴定装置メーカーが指定するもの。

ビュレット： 容量 10 mL ～ 20 mL のピストンビュレットとし、最小排出量が 0.01 mL ～ 0.02 mL のもの又はそれと同等以上のもの。

- (b) 電子天びん： 最小表示桁数が 0.1 mg のもの又はこれと同等以上のもの。ひょう量（正しく測定できる最大許容質量）が 200 g より大きいもの。

- (c) シリンジ（力価標定用）：針付きのガラス製シリンジで、針は滴定槽への注入が可能な長さのもの。容量は力価標定に用いる試薬に含む水の量に応じて選択すること。
- (d) シリンジ（試料採取用）：容量 5 mL ～ 20 mL のもので滴定槽の試料注入口より口径が小さいもの。
- (e) ガラスビーカー等：測定試料を小分けするための容器。シリンジ（試料採取用）で採取可能な口径を有するもの。
- (f) 回転子：長さ 2 cm 程度のもの。

## 6. 試薬

### 6.1 滴定試薬<sup>(1)</sup>

- (a) ピリジンを含むカールフィッシャー試薬：調製済みのもので、力価が 1 mg H<sub>2</sub>O/mL ～ 2 mg H<sub>2</sub>O/mL のもの。JIS K 0113 に規定されている方法で調製しても構わない。
- (b) ピリジンを含まないカールフィッシャー試薬：調製済みのもので、力価が 1 mg H<sub>2</sub>O/mL ～ 2 mg H<sub>2</sub>O/mL のもの。JIS K 0113 に規定されている方法で調製しても構わない。

### 6.2 滴定溶媒

- (a) ピリジンを含むカールフィッシャー試薬に対応した溶媒：調製済みのもので、主にクロロホルム及びメタノールで構成される油脂試料用の溶媒であるもの。JIS K 0113 に規定されている方法で調製しても構わない。
- (b) ピリジンを含まないカールフィッシャー試薬に対応した溶媒：調製済みのもので、主にクロロホルム及びメタノールで構成される油脂試料用の溶媒であるもの<sup>(2)</sup>。JIS K0113 に規定されている方法で調製しても構わない。

### 6.3 力価標定用試薬（以下のいずれかを選択すること）

- (a) 水：JIS K 0557 に規定されている A3 以上の水質を有するもの。
- (b) 酒石酸ナトリウム二水和物：JIS K8540 に規定されるもので、JIS K 0113 に規定されている方法で調製したもの。
- (c) 水-メタノール溶液：水の濃度が既知であるもの。

- (1) 一液型試薬もしくは二液型試薬を用いること。
- (2) メタノールの割合は25 %（体積分率）～50 %（体積分率）であることが望ましい。

## 7. 測定手順

カールフィッシャー容量滴定装置のメーカーが推奨する操作方法で測定する。測定順序は、カールフィッシャー試薬の力価を標定した後、試料の測定を行う。カールフィッシャー自動滴定装置による水分測定方法例を以下に示す。なお、採取量は 0.1 mg の桁まで記録する。

### 7.1 カールフィッシャー試薬の力価標定<sup>(3)</sup>

力価の測定方法は 7.2 の試料測定手順に準じる。その際、「試料」を「力価標定用試薬」に、「シリンジ（試料採取用）」を「シリンジ（力価標定用）」に読み替えること。なお、力価標定用試薬の含水量は、カールフィッシャー試薬の力価及びビュレットの容量に応じて、5 mg ～ 100 mg の範囲とする。

- (3) FAMICでは測定に用いるカールフィッシャー試薬の力価を勘案の上、滴定の終点が滴定精度の高いビュレットの最大容量の約1/2量となるようあらかじめ算出した量の力価標定用試薬を用いて、カールフィッシャー試薬の力価を求めた。具体的には、力価1 mg H<sub>2</sub>O/mLのカールフィッシャー試薬の力価を10 mLのビュレット及び約5 mgの水を用いて標定した。3回測定し算出した力価のRSD %が5 %以下であることを確認し、その3回の平均値をカールフィッシャー試薬の力価とした。

## 7.2 測定手順

- (a) 滴定槽に滴定溶媒を適量<sup>(4)</sup>加え、カールフィッシャー試薬を滴加して無水状態とする。
- (b) 試料をガラスビーカー等に小分けし、シリンジ（試料採取用）で採取する<sup>(5)</sup>。
- (c) 採取した試料をシリンジ（試料採取用）ごと電子天びんで秤量し、その値を記録する。
- (d) 試料を滴定槽に注入し、かき混ぜ機を回転し、自動滴定を開始する。滴定に要したカールフィッシャー試薬量を記録する。
- (e) 注入後の空シリンジ（試料採取用）を電子天びんで計量し、その値を記録する。
- (f) (c)と(e)で記録した重量から、測定に用いた試料量を算出する。

(4) 滴定槽の容量や試料の溶解度を考慮し、20mL～50mLの範囲とする。

(5) 試料中の含水量は100 mg以下、かつ滴定に要するカールフィッシャー試薬が0.5 mL以上になるように、カールフィッシャー試薬の力価とビュレットの容量を勘案の上、試料量を決定する。FAMICでは、水分0.1 %程度と推定される試料の場合、約5 mLを測定に用いた。

## 8. 計算

### 8.1 カールフィッシャー試薬の力価

カールフィッシャー試薬の力価標定で測定した結果について、カールフィッシャー試薬の力価を算出する<sup>(6)</sup>。

$$\text{カールフィッシャー試薬の力価 (mg H}_2\text{O/mL)} = S_{\text{H}_2\text{O}} / V$$

$S_{\text{H}_2\text{O}}$  : 滴定に用いた力価標定用試薬の含水量 (mg)

$V$  : 滴定に要したカールフィッシャー試薬量 (mL)

### 8.2 食用植物油脂の水分含量

試料測定手順で測定した結果について、水分(%)を算出する<sup>(12)</sup>。

$$\text{水分(\%)} = F \times V \times 100 / (S \times 1000)$$

$F$ ：カールフィッシャー試薬の力価（mg H<sub>2</sub>O/mL）

$V$ ：滴定に要したカールフィッシャー試薬量（mL）

$S$ ：試料重量（g）

(6) 小数第4位を四捨五入し、小数第3位まで算出する。

## 9. JIS規格引用

JIS K 0113:2005 電位差・電流・電量・カールフィッシャー滴定方法通則

JIS K 8540:1995 酒石酸ナトリウム二水和物（試薬）

JIS K 0050:2011 化学分析方法通則

JIS K 0557:1998 用水・排水の試験に用いる水

### (参考) FAMICで検討した際の使用器具・試薬等

(器具) カールフィッシャー容量滴定装置のビュレット：容量 10 mL のピストンビュレット  
シリンジ（力価標定用）：容量 10  $\mu$  L のマイクロシリンジ  
測定試料を小分けするための容器：容量約 10 mL のガラス製バイアル  
シリンジ（試料採取用）：容量 6 mL の使い捨てのプラスチック製シリンジ

(試薬) 滴定試薬：一液型試薬

ピリジンを含む（含まない）カールフィッシャー試薬：力価が 1 mg H<sub>2</sub>O/mL のもの  
力価標定用試薬：水

## 食用植物油脂の水分の単一試験室における試験結果

### ○ピリジンを含むカールフィッシャー試薬を使用したもの

- (1) マテリアル数：6
- (2) 水分：0.01187 %（質量分率）～ 0.30727 %（質量分率）
- (3) 併行標準偏差（ $S_r$ ）：0.00015 %（質量分率）～ 0.00094 %（質量分率）
- (4) 併行相対標準偏差（ $RSD_r$ ）：0.11 %～ 5.2 %

### ○ピリジンを含まないカールフィッシャー試薬を使用したもの

- (1) マテリアル数：6
- (2) 水分：0.0127 %（質量分率）～ 0.3122 %（質量分率）
- (3) 併行標準偏差（ $S_r$ ）：0.00045 %（質量分率）～ 0.0024 %（質量分率）
- (4) 併行相対標準偏差（ $RSD_r$ ）：0.37 %～ 19 %

履歴

年月日	改訂内容等
2013/01/30	共同試験が実施されている ISO 8534 : 2008 の方法を基に、ピリジンを含む試薬を用いる方法の追加について単一試験室で検討した結果を妥当性確認調査検討・評価委員会で評価し、測定方法の妥当性が確認された。
2014/08/29	食用植物油の日本農林規格の水分測定方法改正。 (カールフィッシャー法について、手順を詳細に記載。)
2014/09/08	手順書 2014 公表。

ISO 8534 : 2008 Animal and vegetable fats and oils -- Determination of water content -- Karl Fischer method (pyridine free)