アナリティカルレポート

水分分析用認証標準物質 NMIJ CRM 4228-a の開発

稲垣 真輔^{*1}, 岩澤 良子¹, 羽成 修康¹, 沼田 雅彦¹, 高津 章子¹

1 はじめに

食品や医薬品、石油化学をはじめとする様々な分野において、製品の適切な品質管理のため、水分の精確な分析が求められている。現在、最も広く利用されている水分分析法の1つとして、カールフィッシャー（KF）滴定法が挙げられる¹⁾²⁾。この方法は、非水溶媒系での酸化還元滴定の一種であり、水とヨウ素が1モルずつ反応するKF反応を利用して水分の定量を行うものである。KF滴定法は、大きくKF電量滴定法及びKF容量滴定法に分類されるが、いずれも、水への高い選択性を有すること、固体、液体、気体を問わず様々な試料に適用可能なこと、操作が比較的容易であること、短時間で分析できること、再現性が優れていること、広い濃度範囲で利用できることなど、様々な長所を有している。そのため、国内及び海外の数多くの公定法で採用されている^{3)~8)}。

このようなKF滴定法などによる水分分析において、分析の精度管理、分析方法や分析装置の妥当性確認を行うためにも、信頼性の高い標準物質が求められている。現在、水標準品などの名称で、試薬会社やKF水分計を製造するメーカーなどが開発したものが市販されており、国内で流通しているものだけでも、その種類は様々である。これらの水分の濃度レベルは 0.1 mg g^{-1} から 10 mg g^{-1} のものが一般的であるが、国際単位系（SI）へのトレーサビリティは必ずしも確保されていない。また、低濃度レベルのものの一部は水分の保証値から10%までの誤差を許容するなど、精度管理の観点においても改善の余地があるのが現状である。

このようなことから、水分分析における結果の信頼性を確保するためにも、SIへのトレーサビリティが確保された認証標準物質が求められている。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では、これまでに、NMIJ CRM 4222-a {水分分析用標準液 (0.1 mg g^{-1})、溶媒組成：メシチレン、認証値及び拡張不確かさ： $(134 \pm 4) \text{ mg kg}^{-1}$ }を開発し、供給してきた⁹⁾¹⁰⁾。この標準液のほかにも、

水分が認証値として付与された組成型の認証標準物質としてバイオ燃料の分析における精度管理などを目的としたNMIJ CRM 8301-a（バイオエタノール）¹¹⁾及びNMIJ CRM 8302-a {バイオディーゼル燃料（パーム油由来）}¹²⁾を開発している。

NMIJ CRM 4222-aは、主にKF電量滴定法において、分析の精度管理、分析方法や分析装置の妥当性確認、さらには、分析装置の校正に用いることを念頭に開発された標準液である。しかしながら、 0.1 mg g^{-1} と水分分析用標準液として比較的低い濃度レベルのものであることから、例えば、KF電量滴定法と比較して感度のやや劣るKF容量滴定法の精度管理のために用いることにはあまり適していない。また、このような水分分析用の標準物質は、希釈溶媒に含まれる水分や調製時の吸湿・乾燥による影響を受けるため、必要とされる濃度レベルごとに供給されることが望ましい。このようなことから、著者らは新たにKF電量滴定法及びKF容量滴定法の両者の精度管理に適用可能であり、より汎用される濃度レベルである 1 mg g^{-1} の水分分析用標準液の開発を行った。

認証値の値付け及び不確かさの評価は、国際標準化機構（International Organization for Standardization, ISO）が定めたISO Guideに基づいて行った¹³⁾¹⁴⁾。本報告では、2018年3月に認証され、頒布が開始されたNMIJ CRM 4228-a {水分分析用標準液 (1 mg g^{-1})}の認証値の付与方法について詳細に述べる。

2 標準物質の調製及び値付け

2.1 標準物質の調製

アニソール（関東化学、特級）とジエチレングリコールジメチルエーテル（関東化学、特級）を90.5:9.5の比率で質量比混合したのち、水分を分析した。この水分が 1 mg g^{-1} になるように水を添加し、混合した。10 mL容量の褐色ガラスアンプルに8 mLずつ小分けし、熔封した順にNo. 1からNo. 256まで番号を付した。なお、調製は関東化学が行った。

2.2 均質性試験

調製した標準物質から、熔封始めのNo. 2及び熔封最後

^{*} E-mail: inagaki-shin@aist.go.jp

¹ 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：305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第3

のNo. 255のアンブルを取り出し、さらに無作為に8本を選び、計10本を取り出した(No. 1及びNo. 256は均質性試験に先がけて予備分析に使用した)。この10本のアンブルについてKF電量滴定法により水分を分析し、均質性を評価した。なお、アンブルを分析する順番は無作為に決定した。

KF電量滴定法による分析には、微量水分測定装置AQ-2200(平沼産業)を使用した。発生液にはアクアライトGRO-A(関東化学)、対極液にはアクアライトCN(関東化学)を用い、待ち時間:20秒、電解速度:Slow、バックグラウンド自動補正:On、最小電解量:1 µgの条件にて分析を行った。

標準物質のアンブルを開封したのち、直ちにバイアル用圧着ゴム栓(日電理化硝子)を開口部に取り付けた。5 mL容量のサンプルロックシリンジ(島津GLC)を用いて、標準物質約1 mLで共洗いしたのちに約3 mLの標準物質を気泡が混入しないように採取し、1回の分析あたり約0.5 mLの試料を注入した(アンブル1本につき5回分析)。なお、シリンジの共洗い及び試料採取の際にアンブル内が減圧にならないようにするため、圧着ゴム栓には別の注射針を刺した状態でこれらの操作を行った。試料注入量は注入前及び注入後のシリンジをJCSS校正された化学天秤^{ひん}AB204(メトラ・トレード)で秤量することにより算出した。

2・3 安定性試験

長期安定性の評価では、均質性の評価試験を安定性の評価試験0日目とし、室温(約25℃)にて遮光した条件で保管した本標準物質に含まれる水分を、1か月、3か月、5か月、9か月、11か月の時点で分析した。なお、分析法には均質性の評価(2・2)のときと同じものを用いた。また、9か月経過後の分析データは、値付け試験(2・5)の際のKF電量滴定法による結果(アンブル5本を各5回分析)を流用した。それら以外(1か月、3か月、5か月、11か月)の分析データは、本標準物質のアンブル1～2本を各5回分析したものである。

短期安定性の評価では、本標準物質のアンブルを40℃で1週間加熱し、水分の変化について検討を行った(アンブル2本を各5回分析)。

2・4 値付け試験

2・4・1 水の純度評価及び校正用標準液の調製 KF水分計の校正を行うための基準となる物質として、純度評価を行った水を用いた。水は超純水製造装置Milli-Q Integral 3(ミリポア)により精製したものを使用し(比抵抗>18 MΩ cm)、既報と同様に水の純度評価は凝固点降下法と差数法を組み合わせで行った¹¹⁾¹²⁾。

校正用標準液は、アニソールとジエチレングリコールジメチルエーテルの混合溶媒と純度評価を行った水を以下のように質量比混合することにより調製した。

水分が0(未添加)、0.5、1、1.5、3%となるように、ジエチレングリコールジメチルエーテルと水を質量比混合した。さらに、これらをアニソールと質量比混合(アニソール:ジエチレングリコールジメチルエーテル=90.5:9.5)することにより、本標準物質と溶媒組成が同一の約150、500、1000、1500及び3000 mg kg⁻¹の5水準の校正用標準液を調製した。なお、これらの調製は、ミニナートバルブ(ジールサイエンス)を取り付けたガラスバイアルを用いて行った。

2・4・2 分析法の妥当性確認 KF電量滴定法による分析には、MKC-510N(京都電子工業)を使用した。発生液及び対極液には、それぞれ、HYDRANAL-クーロマットAG(ハネウェル)及びHYDRANAL-クーロマットCG(ハネウェル)を用いた。

2・4・3 値付け分析 値付け分析には、KF電量滴定法及びKF容量滴定法の2法を適用した。KF電量滴定法には、均質性(2・2)及び安定性(2・3)の評価のときと同じ分析条件を適用した。

KF容量滴定法による分析には、KF水分計(容量滴定方式)MKS-500(京都電子工業)を使用した。滴定剤にはHYDRANAL-コンボジット1(ハネウェル)、脱水溶剤にはHYDRANAL-メタノールドライ(ハネウェル)を用い、滴定速度:3、終点待ち時間:30秒、検出器モード:Normal、滴定前の攪拌時間:0秒、滴定制御時間:0秒、ドリフト滴定:Off、最大滴定量:10 mLの条件にて分析を行った。なお、試料の取り扱いにはKF電量滴定法による分析の際と同様であるが、シリンジへの採取量を5 mLとし、1回の分析あたり約1.5 mLの試料を注入した(アンブル1本につき3回分析)。

2・5 密度測定

本標準物質の密度測定には、振動式密度計DMA 5000 M(アントンパール)を使用した。純水により校正したのち、測定を15℃、20℃及び25℃で各2回行い、測定が終わるごとにアセトンで流路を洗浄・乾燥した。1回の測定には試料約3 mLを用いた。

3 結果と考察

3・1 均質性試験

KF電量滴定法により本標準物質のアンブル10本について分析を行い、その結果を分散分析することにより、均質性を評価した。Fig. 1に得られた分析結果(分析結果の総平均に対する相対値)を示す。ビン内及びビン間の平均平方(それぞれ MS_{within} 、 MS_{among})は、ISO Guide 35に従っ

Fig. 1 Results of homogeneity assessments

Fig. 2 Water contents (relative value) during a long-term stability assessment

Circles and bars represent the mean values and the standard deviations, respectively.

て算出した¹³⁾¹⁴⁾。瓶間均質性標準偏差 (s_{bb}) 及び測定のはらつきに由来する瓶間の標準不確かさ (u_{bb}) は以下の式より求めた。なお、 $\nu_{MS_{within}}$ は MS_{within} の自由度を表す。

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{among} - MS_{within}}{n}} \quad (1)$$

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \sqrt{\frac{2}{\nu_{MS_{within}}}} \quad (2)$$

一元配置の分散分析により解析した結果、ビン間のはらつきはみられず、均質性は極めて良好で、標準物質として問題ないものと考えられた。上式より、 $s_{bb} = 0 \%$ (相対値) 及び $u_{bb} = 0.100 \%$ (相対値) と算出され、両者のうちで大きな値を示した u_{bb} を均質性に関する標準不確かさ (u_{hom}) とした。

3.2 安定性試験

3.2.1 長期安定性の評価 長期安定性の評価に関して、得られた分析結果 (経過時間 0 日目の結果の平均値を 1 とした相対値) を Fig. 2 に示す。本標準物質に含まれる水分の変化を説明する物理的・化学的モデルは存在しないことから、経時変化を直線と仮定して評価を行った。

ISO Guide 35 に従ってこう配 (b_1)、切片 (b_0)、直線に沿った幾つかの点の標準偏差 (s)、こう配にかかわる不確かさ $\{s(b_1)\}$ を求めた¹³⁾¹⁴⁾。その結果、 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$ となったことから、こう配はゼロと有意に異ならず、約 11 か月の間、安定性に問題がないものと判断された。この結果を踏まえて、本標準物質の有効期限は、安定性が確認された期間の約 3 倍までの期間、すなわち、値付け試験の日から約 3 年間と設定した。

なお、 $s(b_1)$ よりも $|b_1|$ の方が大きな値を示していたことから、 $|b_1|$ に本標準物質の値付けから有効期限までの日数を乗じた値を、長期安定性に関する標準不確かさ (u_{ls}) とした。その結果、 $u_{ls} = 0.973 \%$ (相対値) と算出された。

3.2.2 短期安定性の評価 本標準物質の保管条件は、 15°C から 30°C の範囲とし、輸送温度も同じ条件に設定した。そこで、本標準物質のアンプルを輸送温度の上限より 10°C 以上高温である 40°C で 1 週間加熱し、水分の変化について評価を行った。その結果、分析値は、加熱処理なしのものが $(995.0 \pm 2.6) \text{ mg kg}^{-1}$ 、加熱処理ありのものが $(995.6 \pm 2.7) \text{ mg kg}^{-1}$ であり (平均値 $\pm$ 標準偏差, $n=5$)、有意な水分の変化は認められなかった。このことから、頒布の際における通常条件での輸送の影響により生じる水分の変動は、無視できるものと判断された。よって、安定性に関する不確かさとして、短期安定性に関する不確かさは考慮せず、長期安定性に関する不確かさのみを認証値の不確かさに含めることとした。

以上のことから、安定性に関する標準不確かさ (u_{stab}) は、 $u_{stab} = 0.973 \%$ (相対値) と算出した。

3.3 値付け試験

3.3.1 水の純度評価及び校正用標準液の調製 KF 水分計の校正を行うための基準となる物質として、純度評価を行った水を用いた。水の純度評価は既に報告したときと同様に、凝固点降下法と差数法を組み合わせで行った¹¹⁾¹²⁾。その結果、得られた純度とその標準不確かさは、 $(999.98 \pm 1.12) \text{ mg g}^{-1}$ であった。

値付けでは、これまでに開発を行った NMIJ CRM 8301-a {水の認証値及び拡張不確かさ: $(1688 \pm 28) \text{ mg kg}^{-1}$ } 及び NMIJ CRM 8302-a {同: $(393 \pm 25) \text{ mg kg}^{-1}$ } のときと同様に、校正用標準液を質量比混合法により調製し、多点検量を行った¹¹⁾¹²⁾。なお、検量線は KF 電量滴定法及び KF 容量滴定法の両法において、極めて良好な直線性を示した ($r^2 > 0.9999$)。

このように、認証値は一次標準測定法である凝固点降下法などにより純度を評価した純水を校正用標準液の調製に

Table 1 Water contents (mg kg^{-1}) obtained by coulometric and volumetric KF titration

Coulometric KF titration					
Ampoule No.	35	83	126	179	240
Run 1	991.6	997.0	999.3	990.1	990.7
Run 2	991.3	999.6	998.9	999.7	1000.9
Run 3	994.8	998.7	998.3	994.9	997.2
Run 4	995.4	994.9	999.7	1000.7	999.0
Run 5	999.9	1001.3	990.4	993.2	996.6
Mean	994.6	998.3	997.3	995.7	996.9
Total mean	996.6				
Volumetric KF titration					
Ampoule No.	21	70	116	167	235
Run 1	984.2	1007.6	1007.7	993.0	1001.0
Run 2	990.0	993.0	990.0	994.9	986.7
Run 3	992.1	992.8	992.0	1006.7	993.5
Mean	988.8	997.8	996.5	998.2	993.7
Total mean	995.0				

用いて、KF 電量滴定法及び KF 容量滴定法により求めた分析結果から算出したものであり、国際単位系 (SI) にトレサブルである。

3.3.2 分析法の妥当性確認 本標準物質の値付けには 2 種類の分析法を適用して分析値の信頼性を確保するようにしたが、さらに妥当性確認のため、以下のような検計を行った。

既存の認証標準物質であり、NMIJ CRM 4222-a の後継の第 3 ロットに相当する NMIJ CRM 4222-c {認証値及び拡張不確かさ: $(125 \pm 3) \text{ mg kg}^{-1}$ ¹⁵⁾ を今回の分析条件で KF 電量滴定法により分析した。得られた分析値は $(125.4 \pm 0.6) \text{ mg kg}^{-1}$ (平均値 $\pm$ 標準偏差, $n=3$) であり、認証値との間に有意な差がないことを確認した。

加えて、本標準物質 NMIJ CRM 4228-a の開発の際に使用した水分計とは異なる電量滴定方式の KF 水分計を用いた評価を行った。この水分計により、本標準物質を分析した結果、得られた分析値は $(1000.6 \pm 2.3) \text{ mg kg}^{-1}$ (平均値 $\pm$ 標準偏差, $n=3$) であり、後述の認証値との間に有意な差がないことを確認した。

3.3.3 KF 電量滴定法及び KF 容量滴定法による定量 KF 電量滴定法による定量値 (C_c , mg kg^{-1}) は以下の式から求めた。

$$C_c = \frac{W_{\text{detect}} - W_{\text{blank}} - a}{b M_{\text{sample}}} \quad (3)$$

$$y_c = a + b x_c \quad (4)$$

ここで、 a 及び b は、それぞれ、近似回帰分析 (Deming の

Table 2 Combining results obtained by the two methods

	Quantitative value (mg kg^{-1})	Standard uncertainty (mg kg^{-1})	Relative standard uncertainty
Coulometric KF titration	996.56	2.09	0.00210
Volumetric KF titration	995.02	4.85	0.00487
Weighted mean	996.10	2.07	0.00208

方法)¹⁶⁾による検量線の切片 (μg) 及び傾きである。 W_{detect} は本標準物質を分析した際に検出された水分量 (μg)、 W_{blank} は空試験を行った際に検出された水分量 (μg)、 M_{sample} は試料注入量 (g) である。 x_c は注入した水分量 (μg : 校正用標準液の調製濃度 $\times$ 試料注入量) であり、 y_c は校正用標準液を分析した際に水分計が示した水分量 (μg) である。

また、KF 容量滴定法による定量値 (C_v , mg kg^{-1}) は以下の式から求めた。

$$C_v = \frac{V_{\text{sample}} - V_{\text{blank}} - e}{f M_{\text{sample}}} \times 10^3 \quad (5)$$

$$y_v = e + f x_v \quad (6)$$

ここで、 e 及び f は、それぞれ、近似回帰分析による検量線の切片 (mL) 及び傾き (mL mg^{-1}) である。 V_{sample} は本標準物質を分析した際の KF 試薬の消費量 (mL)、 V_{blank} は空試験を行った際の KF 試薬の消費量 (mL)、 M_{sample} は試料注入量 (g) である。 x_v は注入した水分量 (mg : 校正用標準液の調製濃度 $\times$ 試料注入量) であり、 y_v は校正用標準液を分析した際の KF 試薬の消費量 (mL) である。なお、ここで検量線の傾きの逆数 (f^{-1}) は、滴定剤として使用した KF 試薬の力価 ($\text{mg mL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) に相当するものである。

本標準物質から無作為に各 5 本のアンプルを選び、KF 電量滴定法及び KF 容量滴定法による分析を行った。その結果を Table 1 に示す。両法により得られた分析値は、それぞれ、 996.6 mg kg^{-1} 及び 995.0 mg kg^{-1} であった。

両法による分析結果の違いについて評価するため、一元配置の分散分析による解析を行った。その結果、両法の分析結果に有意な差はなく、分析法間の標準偏差は 0 % (相対値) と算出された。

3.3.4 認証値と不確かさの算出 認証値は、KF 電量滴定法及び KF 容量滴定法における分析値を、その分析法ごとの不確かさの逆数で重み付けして平均することによって求めた (Table 2)。その結果、認証値は 996 mg kg^{-1} と算出された。

認証値の標準不確かさ (u_{CRM}) は、分析法に依存する項目の標準不確かさ (u_{anal})、方法間の標準不確かさ (u_{method})、均質性に関する標準不確かさ (u_{hom}) 及び安定

Table 3 Uncertainty budget

Uncertainty source	Symbol	Unit	Value	Relative standard uncertainty
Certified value	C_{cert}	mg kg ⁻¹	996.10	
Analytical method	u_{anal}	(relative value)		0.00208
Between-method	u_{method}	(relative value)		0
Homogeneity	u_{hom}	(relative value)		0.00100
Stability	u_{stab}	(relative value)		0.00973
Combined standard uncertainty	u_{CRM}	(relative value)		0.0100
	u_{CRM}	mg kg ⁻¹		9.96

性に関する標準不確かさ (u_{stab}) を合成することにより算出した (式(7)).

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{anal}}^2 + u_{\text{method}}^2 + u_{\text{hom}}^2 + u_{\text{stab}}^2} \quad (7)$$

なお, u_{anal} には, Table 2 に示す重み付け平均した不確かさを用いた. u_{method} には, KF 電量滴定法による分析と KF 容量滴定法による分析結果の違いに関する不確かさとして, 3・3・3 で算出した分析法間の標準偏差を用いた ($u_{\text{method}} = 0\%$ (相対値)). また, u_{hom} 及び u_{stab} については, それぞれ 3・1 及び 3・2 で求めた値を用いた.

不確かさについてまとめた結果を Table 3 に示す. 包含係数 (k) を 2 として算出した拡張不確かさは 20 mg kg⁻¹ であった. これらの結果から, 本標準物質の認証値及びその拡張不確かさとして, (996 ± 20) mg kg⁻¹ が得られた¹⁷⁾.

3・4 密度測定

振動式密度計により求めた本標準物質の密度は, 25 °C, 20 °C 及び 15 °C において, それぞれ, 0.9848 g cm⁻³, 0.9895 g cm⁻³ 及び 0.9942 g cm⁻³ であった. この結果から, 本標準物質の水分は, 25 °C において (0.981 ± 0.020) mg cm⁻³, 20 °C において (0.986 ± 0.020) mg cm⁻³, 15 °C において (0.990 ± 0.020) mg cm⁻³ と換算された.

4 結 言

本研究では, 水分分析用標準液 (1 mg g⁻¹) (NMIJ CRM 4228-a) を新たに開発した. 本標準物質は, KF 電量滴定法及び KF 容量滴定法において, 分析の精度管理, 分析方法や分析装置の妥当性確認の他, 分析装置の校正に用いることが可能である.

均質性の評価では, 本標準物質から無作為に選んだ 10 本の分析結果を分散分析により解析した.ビン間のばらつきは見られず, 均質性は極めて良好であった. 長期安定性に関しては, 認証まで約 11 か月間の評価を行った. ISO Guide 35 に従い, 経時変化を直線と仮定した評価を行ったところ, 水分の有意な変化は観測されず, 安定性に問題はないものと判断された. また, 短期安定性に関する評価も

実施し, 輸送の影響により生じる水分の変動は無視できるレベルであることを確認した.

本標準物質の値付けには, KF 電量滴定法及び KF 容量滴定法を適用した. なお, その際には, 一次標準測定法である凝固点降下法により純度を評価した水を校正用標準液の調製に用い, 外部標準法により定量を行った. このことから, 得られた分析値は SI へのトレーサビリティが確保されている. また, 両法により得られた分析値は, 分析法に関する不確かさの範囲内で一致していた.

認証値は, 両法により得られた分析値を, その分析法ごとの不確かさの逆数で重み付けして平均することにより求めた. また, 認証値の不確かさは, 分析法, 方法間, 均質性, 安定性に関する不確かさについて評価し, これらを合成することにより算出した. その結果, 本標準物質の認証値は 996 mg kg⁻¹ であり, 拡張不確かさは 20 mg kg⁻¹ であった (包含係数 $k = 2$).

謝 辞

本研究の遂行及び本標準物質の開発にあたり, ご指導及びご助言をいただきました国立大学法人茨城大学農学部鎗田孝 准教授に深く感謝いたします.

文 献

- 1) K. Fischer : *Angew. Chem.*, **48**, 394 (1935).
- 2) E. Scholz : “*Karl Fisher titration determination of water, Chemical Laboratory Practice*”, (1984), (Springer, Berlin).
- 3) ISO 760 : 1978, Determination of water-Karl Fischer method (General method) (1978).
- 4) ASTM E1064-16, Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration (2016).
- 5) ASTM E203-16, Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration (2016).
- 6) JIS K 0113, 電位差・電流・電量・カールフィッシャー滴定方法通則 (2005).
- 7) JIS K 0068, 化学製品の水分測定方法 (2001).
- 8) 第十七改正日本薬局方, 一般試験法 2.48 水分測定法 (カールフィッシャー法), p. 57 (2016).
- 9) S. Inagaki, T. Asakai, M. Numata, N. Hanari, K. Ishikawa, K. Kitanaka, M. Hagiwara, S. Kotaki : *Anal. Methods*, **8**, 2785 (2014).

- 10) National Metrology Institute of Japan : Reference Material Certificate, Certified Reference Material NMIJ CRM 4222-a (2014).
- 11) S. Inagaki, M. Numata, N. Hanari, R. Iwasawa, M. Matsuo, K. Kato : *Anal. Sci.*, **28**, 1089 (2012).
- 12) S. Inagaki, M. Numata, Y. Kitamaki, N. Hanari, R. Iwasawa : *Accred. Qual. Assur.*, **21**, 361 (2016).
- 13) ISO Guide 35 : 2017, Reference materials-Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability (2017).
- 14) T. Yarita, A. Takatsu, K. Inagaki, M. Numata, K. Chiba, K. Okamoto : *Accred. Qual. Assur.*, **12**, 156 (2007).
- 15) National Metrology Institute of Japan : Reference Material Certificate, Certified Reference Material NMIJ CRM 4222-c (2017).
- 16) W. E. Deming : Statistical Adjustment of Data (1943), (Wiley, New York).
- 17) National Metrology Institute of Japan : Reference Material Certificate, Certified Reference Material NMIJ CRM 4228-a (2018).

Development of a Certified Reference Material “NMIJ CRM 4228-a” for the Determination of Water Content in Liquids

Shinsuke INAGAKI^{*1}, Ryoko IWASAWA¹, Nobuyasu HANARI¹, Masahiko NUMATA¹ and Akiko TAKATSU¹

^{*} E-mail : inagaki-shin@aist.go.jp

¹ National Metrology Institute of Japan/National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Central 3, 1-1-1, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8563

(Received March 29, 2018; Accepted May 15, 2018)

The National Metrology Institute of Japan (NMIJ) has developed and issued a certified reference material (CRM), NMIJ CRM 4228-a, having water content of 1 mg g⁻¹, in a mixed solution of anisole and diethylene glycol dimethyl ether. The water content of the CRM was determined by coulometric and volumetric Karl Fischer titrations. Standard solutions for calibrations were prepared by the gravimetric mixing of water and the solvents. Both titration methods had valid precision, and the results obtained by them were statistically equivalent. The uncertainties arising from the analytical method, between-method, homogeneity, and stability were evaluated and reflected in the uncertainty of the certified value. The certified value of the CRM was 996 mg kg⁻¹, its expanded uncertainty, calculated using a coverage factor of $k = 2$, was 20 mg kg⁻¹. We have described the measurement procedures and assays of the water contents in relation to the International System of Units (SI) and the technical details of the characterization in this CRM. The newly developed CRM is particularly suitable for quality assurance and method validation for the measurement of water content, especially by coulometric and volumetric Karl Fischer titrations.

Keywords: certified reference material; water content; Karl Fischer titration; quality assurance; traceability.