

アプリケーションノート

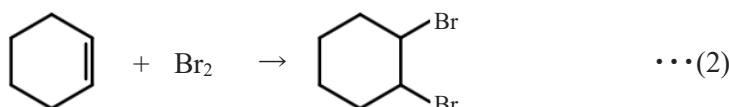
分極滴定による芳香族炭化水素の臭素指数の測定

関連業種	：	化学
使用装置	：	電位差自動滴定装置
測定手法	：	定電流分極滴定
関連規格	：	ASTM D5776-07

1. 概要

臭素指数は試料成分中の不飽和結合の量の指標です。試料 100g 中の炭素-炭素不飽和結合に付加する臭素のミリグラム数で定義され、 $\text{mgBr}_2/100\text{g}$ で表します。本アプリケーションでは ASTM D5776-07 に基づく、定電流分極滴定による臭素指数の測定例を紹介します。試料はシクロヘキセンをトルエンに溶解して調製した溶液を用いました。

臭素指数の測定では、強酸を含む試料溶液中に臭化カリウム-臭素酸カリウム溶液を滴下し、遊離した臭素を試料の炭素-炭素二重結合へ付加させます。臭素の遊離反応と付加反応を式(1)および(2)に示します。



滴定中は双白金電極間に一定電流を流し、電極間の電圧を測定します。当量点に達する以前は臭素はシクロヘキセンにより消費されるため、溶液中の臭素は極めて低濃度です。当量点に達して以降は溶液中の臭素濃度が増加し、電極で臭素が還元されるため、一定電流を流すために必要な電圧が急激に低下します。この電圧変化を観測し、終点までに要した滴定量から臭素指数を算出しました。

2. 測定上の注意点

- 1) 試薬の取り扱いには局所排気装置内で行ってください。
- 2) 1日の測定の開始前には滴定液濃度の均一化のために試薬びん-ビュレット間で滴定液のページを数回行った後、ビュレット-滴定ノズル間の滴定液を約10mL排出してください。

3. 分析終了後の処置

電極および滴定ノズルをエタノール、純水の順で洗浄し純水に浸漬してください。滴定ノズルは空气中に放置すると滴定液成分が析出しノズルが閉塞します。

4. 装置構成

本体：電位差自動滴定装置(分極滴定用プリアンプリファイア:POT)
電極：双白金電極

5. 試薬

滴定液 : 0.05mol/L 臭化カリウム臭素酸カリウム溶液

滴定溶媒 : 酢酸 714mL、トルエン 134mL、N-メチル-2-ピロリドン 134mL、硫酸(1+5) 18mL
を混合した溶液

6. 分析手順

-定電流値の設定-

- 1) [校正]ボタンを押します。
- 2) チャンネル/単位を”Ch3/Pol”に設定します。
- 3) [詳細]ボタンを押し、次のように設定します。
検出モード:定電流分極, 定電流値:5.00 μ A
- 4) 試料溶液を秤量し[※]、滴定溶媒150mLと混合し、双白金電極を浸して校正を実行します。

-空試験-

- 1) 滴定溶媒150mLをビーカーに採取します。
- 2) 0.05mol/L 臭化カリウム臭素酸カリウム溶液で滴定し、空試験値を求めます。

-試料測定-

- 1) 試料溶液を秤量し[※]、滴定溶媒150mLと混合します。
- 2) 0.05mol/L 臭化カリウム臭素酸カリウム溶液で滴定し、臭素指数を求めます。

※試料の臭素指数に応じてASTM D5776で規定されている量を採取します。

7. 計算式

$$\text{臭素指数(mgBr}_2\text{/100g)} = (\text{EP1} - \text{BL1}) \times \text{TF} \times \text{C1} \times \text{K1} / \text{S}$$

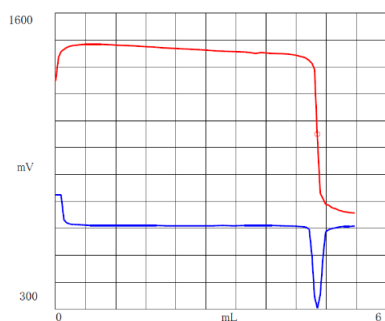
EP1	: 滴定量(mL)	C1	: 濃度換算係数 = 0.1
BL1	: 空試験値 = 0.08883(mL)	K1	: 単位換算係数 = 7990
TF	: 滴定液のファクター = 1.0704	S	: 試料量(g)

8. 測定例

-測定パラメータ-

〈測定モード〉	: 自動間欠	〈制御パラメータ〉	
〈測定様式〉	: 自動終点停止	終点検出数	: 1
		終点判断方法	: 自動(空試験)
〈測定パラメータ〉			: 設定する(試料測定)
最大滴定量(mL)	: 0.5(空試験)		電位差(dE):200
	: 20(試料)		微分差(dE/dmL):2000
検出方法(制御用)	: Ch3, mV	ゲイン	: 1
検出方法(参照用)	: Off	データ採取条件	: 自動
pH入力電位	: 標準	制御速度モード	: 標準
滴定の種類	: チェックしない	その他の制御	: 標準
終点検出方向	: 自動	自動間欠モード	: ブランク(空試験)
滴定前の待ち時間(s)	: 0		: 標準(試料)
定量注入モード	: しない	スターラスピード	: 4

(測定パラメータおよび滴定曲線は弊社電位差滴定装置の一例です。機種によってはパラメータ項目が異なったり、別の項目が追加される場合があります。)



滴定曲線の一例

臭素指数 測定結果			
	試料溶液 (g)	滴定量 (mL)	臭素指数 (mgBr ₂ /100g)
1	8.6180	4.7466	462.25
2	8.6142	4.7277	460.58
3	8.6123	4.6860	456.54
平均	-	-	459.79
標準偏差	-	-	2.40
相対標準偏差(%)	-	-	0.52

9. まとめ

本測定では相対標準偏差が0.52%と良好な繰り返し性が得られました。自動滴定装置により安定な臭素指数の測定が可能です。

一般試料の測定可否については検証が必要な場合がありますので、その際は弊社までご相談ください。

10. 参考文献

ASTM D5776-07 Standard Test Method for Bromine Index of Aromatic Hydrocarbons by Electrometric Titration