

アプリケーションノート

電気滴定による石油系炭化水素類の臭素指数の測定

関連業種	:	石油
使用装置	:	電位差自動滴定装置
測定手法	:	定電圧分極滴定
関連規格	:	ASTM D 2710

1. 概要

臭素指数は不飽和結合を有する成分の量を表す指標であり、試料 100g と反応する臭素の mg 数と定義されます。ASTM D 2710 では、288°C(550°F)以下の石油留分中に含まれる微量の不飽和化合物量の指標として、臭素指数の測定が規定されています。この規格は、以下の条件をすべて満たす試料にのみ適用可能です。

- ・臭素指数が 1000 未満
- ・イソブタンよりも密度の低い物質を含まない
- ・288°C(550°F)以下の石油留分
- ・主成分としてはオレフィンを含まない炭化水素類または混合物

本アプリケーションでは、シクロヘキセンをイソオクタンに溶解させた溶液を試料とし、ASTM D 2710 に従って測定した事例について紹介します。

2. 装置構成

装置: 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、温度補償電極

3. 試薬

滴定液: 0.05mol/L臭素溶液
(臭化カリウム5.1g、臭素酸カリウム1.4gを純水に溶解し、全量1Lとしたもの)
滴定溶媒: 酢酸714mL、1,1,1-トリクロロメタンまたはジクロロメタン134mL、メタノール134mL、
硫酸(1+5)18mLを混合した溶液

4. 分析手順

—校正—

- 1) 試料約8gをビーカに採取し、滴定溶媒110mLを加えます。
- 2) 攪拌しながら5°C以下になるまで氷浴により冷却します。
- 3) 双白金電極の印加電圧を300mVに設定します。
- 4) 双白金電極を試料溶液に浸漬し、校正を実行します。

—空試験—

- 1) 滴定溶媒110mLをビーカーに加えます。
- 2) 攪拌しながら5℃以下になるまで氷浴により冷却します。
- 3) 0.05mol/L 臭素溶液で滴定します。

—試料測定—

- 1) 試料約8gをビーカーに精秤します。
- 2) 滴定溶媒110mLをビーカーに加えます。
- 3) 攪拌しながら5℃以下になるまで氷浴により冷却します。
- 4) 0.05mol/L 臭素溶液で滴定します。

5. 計算式

$$\text{臭素指数 (mgBr}_2\text{/100g)} = (\text{EP1} - \text{BL1}) \times \text{TF} \times 0.05 \times 7990 / \text{S}$$

EP1	・・・第一終点滴定量(mL)
BL1	・・・空試験滴定量(0.0645mL)
TF	・・・滴定液のファクタ(1.0265)
S	・・・試料採取量(g)

6. 測定例

—滴定装置の設定—

〈滴定モード〉	: 間欠・連続等速	〈制御パラメータ〉	
〈滴定様式〉	: 自動交点検出	終点検出数	: 1
〈滴定パラメータ〉		終点判断方法	: 自動
		ゲイン	: 1
		データ採取条件	: 設定する
最大滴定量	: 20mL	データ採取電位	: 999.0mV
検出方法	: ch3, μ A	データ採取滴定量	: 0.05mL
滴定前の待ち時間	: 0s	制御速度モード	: 設定する
定量注入モード	: しない	間欠時間	: 10s
		1回の注入量	: 0.05mL
		注入速度	: 1s/mL
		その他の制御	: 標準
		スターラスピード	: 4

(上記の設定は一例です。機種によっては設定項目が異なる場合があります。)

— 滴定曲線の一例 —

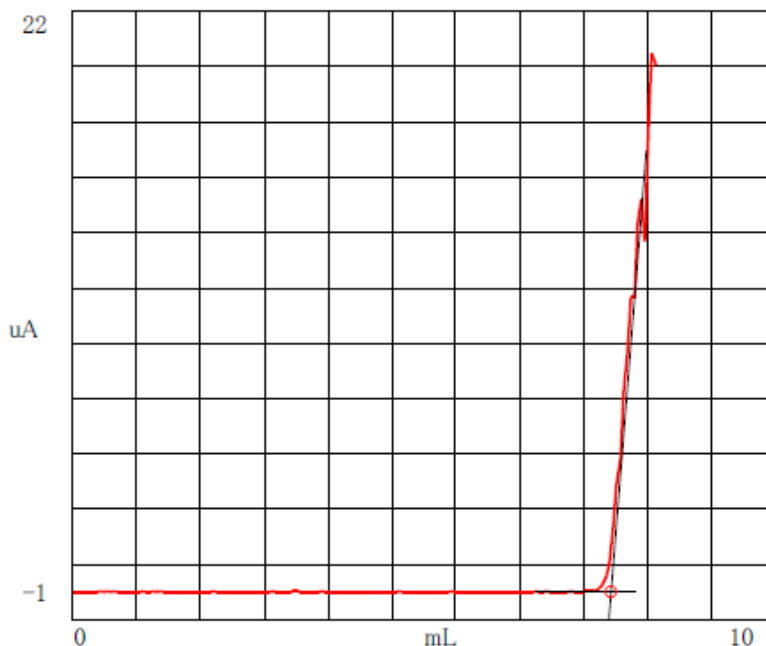


Table 1 測定結果

	採取量 (g)	滴定量 (mL)	臭素指数 (mgBr ₂ /100g)
1	8.1746	7.6665	381.4
2	8.1535	7.6065	379.3
3	8.3814	7.8517	381.0
平均	-	-	380.6
標準偏差	-	-	1.1
RSD(%)	-	-	0.3

7. まとめ

繰り返し性はRSD値で1%未満となり、良好な精度が得られました。
 ASTM D 2710では、定電圧分極滴定による測定方式が規定されています。この測定方式は双白金電極間に一定の電圧を印加し、滴定の進行に伴う電流の変化をモニタするものです。終点以前においては臭素が不飽和結合に付加することで消費されるため、ほとんど電流が流れず、一定の電流値を示します。滴定反応が完結し、わずかでも臭素が過剰になると、双白金電極の陰極において臭素の還元による電流が流れるため、急激な電流値の上昇が観測されます。臭素の濃度が高くなるほど電流値の上昇が続くため、滴定曲線に変曲点は現れません。本稿では、終点検出方法として”自動交点検出”を適用しました。これは滴定曲線の屈曲部に2接線を引き、その交点を終点として自動検出する機能です。自動での終点検出が不可能な場合は手動で2接線を引き、その交点を終点とする機能もあります。弊社の滴定装置により、ASTM D 2710に適合した測定が可能です。