

アプリケーションノート

石油留分および脂肪族オレフィンの臭素価の測定

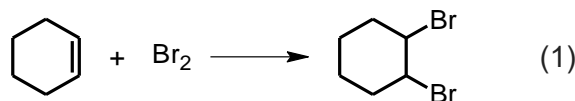
関連業種	石油
使用装置	電位差自動滴定装置
測定手法	定電流分極滴定
関連規格	ASTM D1159-07

1. 概要

【注意】

測定には、有機溶媒および強酸を使用します。局所排気ができる場所で、保護具を着用して測定を行ってください。

臭素価とは石油留分 100g 中の炭素-炭素不飽和結合に付加する臭素のグラム数であり、 $\text{gBr}_2/100\text{g}$ で表し、石油製品に含まれている不飽和成分の量を示す値として測定します。本アプリケーションでは ASTM D1159-07 に基づく、臭素価の測定例を紹介いたします (Note 1)。測定試料としてシクロヘキセンを既知濃度 (約 $30\text{gBr}_2/100\text{g}$ 付近) になるようにジクロロメタンに溶解し、調製したものを用いました (反応式 1)。



2. 測定上の注意点

- 1) 滴定時の副反応を抑制するために、測定中の溶液は、 5°C 以下に冷却してください。
- 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パーズを数回行った後、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. 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 空試験、試料測定 双白金電極 (M-511)、温度補償電極 (T-171)

4. 試薬

滴定液 0.25mol/L 臭化物-臭素酸溶液
 105°C で 30 分間乾燥した 51.0g の臭化カリウムと 13.92g の臭素酸カリウムを純水に溶かして全量を 1L にします。

滴定溶媒 酢酸 714mL 、ジクロロメタン 134mL 、メタノール 134mL 、硫酸 (1+5) 18mL の混合溶液

5. 分析手順

-試料溶液の調製-

- 1) 50 mLメスフラスコにジクロロメタン10 mLを添加します。
- 2) シクロヘキセン、4~5g(30gBr₂/100g付近を調製)を50 mLメスフラスコに採取し、質量を測定します。
- 3) ジクロロメタンを標線まで添加し、混合します。

-定電流値の校正-

- 1) 溶液を0~5°Cに冷却後、[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 10.00 μA
- 4) 双白金電極を滴定溶液に浸して校正を実行します。

-空試験-

- 1) 5mLのジクロロメタンに、滴定溶媒110mLを混合します。
- 2) 溶液を0~5°Cに冷却後、0.25mol/L 臭化物-臭素酸溶液で滴定します。

-試料測定-

- 1) 試料溶液5mLを採取し^{※1}、滴定溶媒110mLと混合します。
- 2) 溶液を0~5°Cに冷却後、0.25mol/L 臭化物-臭素酸溶液で滴定します。

※1 二相分離を避けるため滴定量は、20mL以下になるようにサンプル採取量を調節してください。

6. 計算式

$$\text{臭素価(gBr}_2\text{/100g)} = (\text{EP1}-\text{BL1}) \times \text{TF} \times \text{C1} \times \text{K1} \times \text{R/S}$$

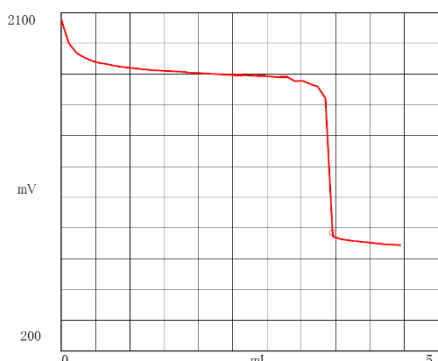
EP1	= 試料測定時の滴定量 (mL)
BL1	= 空試験時の滴定量(0.0375mL)
TF	= 滴定液のファクタ(1.005)
C1	= 濃度換算係数(39.95)
K1	= 単位換算係数(0.1)
S	= 試料採取量(4.6716g)
R	= 希釈係数(10)

7. 測定例

-測定パラメータ-

<測定モード>	間欠・連続等速	<制御パラメータ>	
<測定様式>	終点電位設定	終点検出数	1
<測定パラメータ>		第1終点電位(mV)	1110.0
最大滴定量(mL)	0.1500(空試験) 4.5000(試料)	ゲイン	1
検出方法(制御用)	Ch3, mV	データ採取条件	設定する
検出方法(参照用)	Off	データ採取電位(mV)	999.0
pH入力電位	標準	データ採取滴定量(mL)	0.0050(空試験) 0.1000(試料)
滴定の種類	チェックしない	制御速度モード	設定する
終点検出方向	自動	間欠時間(s):10	1回の注入量(mL)
滴定前の待ち時間(s)	0(空試験) 30(試料)	0.0050(空試験) 0.1000(試料)	注入速度(s/mL):1
定量注入モード	しない	その他の制御	設定する
		滴定過剰量(mL)	2.00
		終点判断時間(s):30	
		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

臭素価 測定結果			
	試料採取量 (g)	滴定量 (mL)	臭素価 (gBr ₂ /100g)
1	4.6716	3.4699	29.50
2	4.6716	3.5615	30.29
3	4.6716	3.5653	30.32
平均	-	-	30.04
標準偏差	-	-	0.38
RSD(%)	-	-	1.26

8. 補足

Note 1) 硫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、生成した臭素(反応式 2)が、試料の炭素-炭素不飽和結合へ付加します(上記式 1)。



滴定の終点は、規格に基づき、当量点での急激な電位変化後に滴定を 30 秒間停止し、電位の安定が確認されたところを終点としました。

9. 参考文献

ASTM D1159-07 Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration