

アプリケーションノート

電位差滴定によるオレフィンの臭素指数測定

関連業種	石油
使用装置	電位差自動滴定装置
測定手法	電位差滴定
関連規格	UOP Method 304

1. 概要

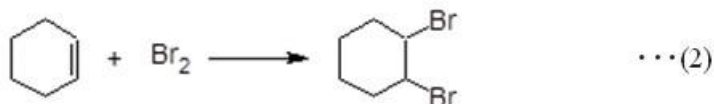
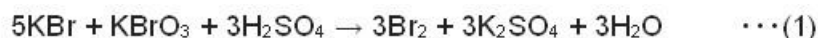
【注意】

本測定では人体に有害な試薬を使用します。各操作は局所排気装置内で保護具を着用して実施してください。測定後の廃液は適切に処理してください。

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、mgBr₂/100g で表します。

本アプリケーションでは UOP Method 304 に基づき、複合白金電極を用いる電位差滴定による臭素指数の測定例を紹介します。試料はシクロヘキサンのトルエン溶液としました。

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。)



2. 測定上の注意点

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-シリンダ間で滴定液のパーージを数回行った後、シリンダ-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純水で洗浄し、純水に浸漬してください。滴定ノズルは空気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(標準プリアンプファイアSTD)
電極	白金電極 ダブルジャンクション型比較電極 内部液:3.3mol/L 塩化カリウム溶液

5. 試薬

滴定液	0.01mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム溶液
滴定溶剤	酢酸 704mL、ジクロロメタン 134mL、メタノール 98mL、3mol/L 硫酸 18mL、10% 塩化水銀溶液 36mL、30% 臭化カリウム溶液 10mLを混合した溶液

6. 分析手順

-空試験-

- 1) 滴定溶剤100mLをビーカーに採取します。
- 2) 0.01mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム溶液で滴定し、滴定量を空試験値とします。

-測定-

- 1) ビーカーに試料溶液を採取し秤量した後、滴定溶剤100mLを加え、混合します。
採取する試料量はTable 1を参照してください。
- 2) 0.01mol/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。

Table 1 試料採取量

臭素指数 (mgBr ₂ /100g)	試料採取量 (g)
1~10	20~40
10~100	10~20
100~500	1
500~800	0.5

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)
BL1	空試験値 = 0.0334 (mL)
TF	滴定液のファクター = 1.0443
C1	濃度換算係数 = 0.01 (mg/mL)
K1	単位換算係数 = 15980.8
S	試料量 (g)

8. 測定例

—滴定装置の設定—

〈滴定モード〉	自動間欠	〈制御パラメータ〉	
〈滴定様式〉	自動終点停止	終点検出数	1
		自動間欠モード	標準(試料測定)
〈滴定パラメータ〉			ブランク(空試験)
最大滴定量	4.0(試料測定)	終点判断方法	自動
	0.5(空試験)	ゲイン	1
検出方法	chl, mV	データ採取条件	自動
滴定前の待ち時間	0s	制御速度モード	標準
定量注入モード	しない	その他の制御	標準

(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—

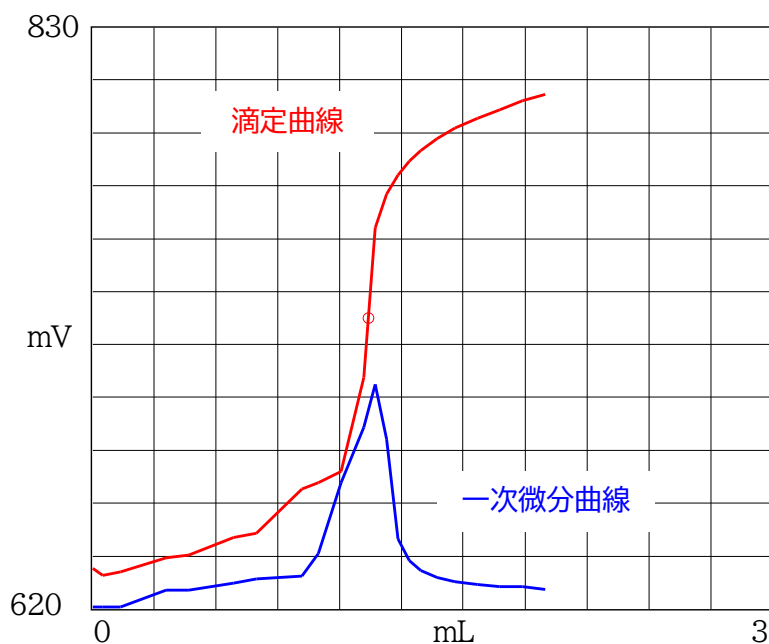


Table 2 空試験

滴定量(mL)	
1	0.0359
2	0.0317
3	0.0327
平均	0.0334

Table 3 サンプル

	試料溶液(g)	滴定量(mL)	臭素指数 (mgBr ₂ /100g)
1	1.0207	1.2225	194.42
2	1.0102	1.2200	196.02
3	1.0239	1.2484	198.03
平均	-	-	196.16
標準偏差	-	-	1.81
RSD(%)	-	-	0.92

9. 参考文献

UOP Method 304 Bromine Number and Bromine Index of Hydrocarbons by Potentiometric Titration