

アプリケーションノート

石油製品のチオール硫黄

関連業種	：	石油
使用装置	：	電位差自動滴定装置
測定手法	：	電位差滴定法/沈殿滴定
関連規格	：	ASTM D3227, JIS K2276

1. 概要

「ASTM D3227 Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosene, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method)」に基づき、トルエンにオクタンチオールを溶解させることで調製したメークアップ試料中のチオール硫黄の定量を行います。

試料を酢酸ナトリウム 2-プロパノール溶液に溶解させた後、電位差滴定法により0.01mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液で滴定します。滴定曲線上の変曲点を終点とし、硝酸銀 2-プロパノール溶液の終点までの滴定量からトルエン中のチオール硫黄濃度を算出します。

2. 測定上の注意点

- 1) 銀/硫化銀電極は「6. 分析手順, -銀/硫化銀電極の作製-」に示した方法で、試験日ごとに作製してください。
- 2) 測定終了後、硫化銀電極を滴定溶媒 100mL と 0.1mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液 0.5mL の混合液に 5 分以上浸漬してください。
- 3) ガラス電極は週に 1 回以上冷クロム酸で洗浄してください。
- 4) 0.1mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液は、標定濃度の変化が 0.0005mol/L 以上にならない間隔で時々標定を行います。
- 5) 0.01mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液は、分析日毎に 0.1mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液を 2-プロパノールで 10 倍希釈して調製してください。
- 6) 試料に硫化水素が含まれる場合は ASTM D3227 に記載された方法で除去する必要があります。

3. 分析終了後の処置

- 1) ガラス電極はアルコールで洗浄した後、水に浸漬して保管してください。
- 2) 銀電極はアルコールで洗浄した後、乾いた状態で保管してください。

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 : 銀電極 (硫化銀被膜付き)
pHガラス電極

5. 試薬

- 0.1mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液
- 0.01mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液 (滴定液)
- 酢酸ナトリウム 2-プロパノール溶液 (滴定溶媒)
酢酸ナトリウム無水物 1.6g を水 25mL に溶かした後、2-プロパノールを 975mL 加えて調製します。
- 10g/L 硫化ナトリウム水溶液
無水硫化ナトリウム 10g または 硫化ナトリウム九水和物 30.6g を水に溶かし 1L とします。

6. 分析手順

-銀/硫化銀電極の作製-

- 1) 銀電極の検出部を付属のポリッシングペーパーで磨きます。
- 2) 滴定溶媒 100mLと10g/L硫化ナトリウム水溶液8mLの混合液に銀電極を浸漬し、混合液を60℃*まで加温します。
- 3) 混合液の温度を60℃*に保った状態で0.1mol/L硝酸銀 2-プロパノール溶液 10mLを10～15分かけて滴下します。
- 4) 電極を純水で洗浄した後、検出部に付着した余剰の硫化銀を軽く拭き取ります。
*加温操作は規格に記載されておりませんが、この操作により良好な硫化銀被膜が形成されます。

-空試験-

- 1) 滴定溶媒 100 mLを200mLビーカーに採取します。
- 2) 0.01mol/L硝酸銀 2-プロパノール溶液で滴定を行い、空試験値を求めます。

-測定-

- 1) 試料20～50mLを200mLビーカーに採取します。
- 2) 滴定溶媒を100 mL添加します。
- 3) 0.01mol/L硝酸銀 2-プロパノール溶液で滴定を行い、チオール硫黄濃度を求めます。

7. 計算式

チオール硫黄濃度 (mass%) = $(EP1 - BL1) \times TF \times C1 \times K1 / S$

EP1	:	滴定量 (mL)
BL1	:	空試験値 = 0.0000mL
TF	:	滴定液のファクター = 0.9128
C1	:	濃度換算係数 = 0.32065mg/mL
K1	:	単位換算係数 = 0.1
S	:	試料採取量 (g)

8. 測定例

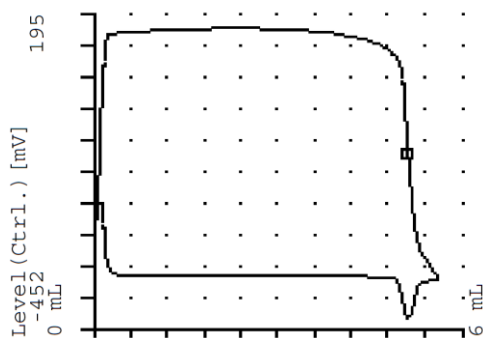
-滴定パラメータ-

<u><測定モード></u>	: 自動間欠	<u><制御パラメータ></u>	終点検出数	: 1
<u><測定様式></u>	: 自動終点停止		終点判断方法	: 自動
<u><測定パラメータ></u>			ゲイン	: 1
最大滴定量	: 20 (mL)		データ採取条件	: 自動
検出方法(制御用)	: Ch1, mV		制御速度モード	: 標準 (空試験, サンプル①)
検出方法(参照用)	: Off			: 遅い (サンプル②)
pH 入力電位	: 標準		その他の制御	: 標準
滴定の種類	: チェックしない		自動間欠モード	: ブランク (空試験)
終点検出方向	: 負方向			: 微量 (サンプル①, ②)
滴定前の待ち時間	: 30 (s)		微量最大滴定量	: 1 (mL)
定量注入モード	: しない		微量滴定終点判断値 (電位差)	: 50.0 (dE)
			微量滴定終点判断値 (微分差)	: 100.0 (dE/dmL)
			スターラースピード	: 3

(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ていたりする場合があります。)

サンプル①

-滴定曲線-

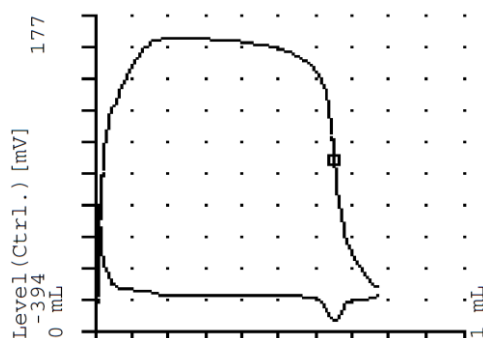


-測定結果-

	採取量*		滴定量 (mL)	チオール硫黄 (mass%)
	(mL)	(g)		
1	20	17.338	5.0813	0.00858
2	20	17.338	5.0865	0.00859
3	20	17.338	5.1184	0.00864
平均	-	-	-	0.00860
標準偏差	-	-	-	0.00003
RSD (%)	-	-	-	0.37364

サンプル②

-滴定曲線-



-測定結果-

	採取量*		滴定量 (mL)	チオール硫黄 (mass%)
	(mL)	(g)		
1	50	43.345	0.6242	0.00042
2	50	43.345	0.6317	0.00043
3	50	43.345	0.6430	0.00043
平均	-	-	-	0.00043
標準偏差	-	-	-	0.00001
RSD (%)	-	-	-	1.35316

*採取量:一定体積を採取し、試料密度を乗ずることで質量に換算

9. まとめ

チオール硫黄濃度が高い試料と低い試料を各3回測定し、いずれのサンプルにおいても良好な繰り返し性が得られました。

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

- 1) ASTM D3227-13 Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosene, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method)
- 2) JIS K2276:2003石油製品—航空燃料油試験方法