

アプリケーションノート

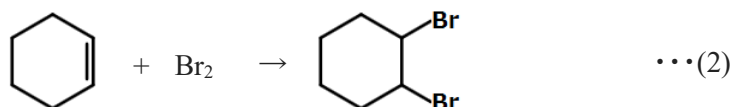
シクロヘキセンの臭素価

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	JIS K2605

1. 概要

「JIS K2605 石油製品－臭素価試験方法－電気滴定法」に基づき定電流分極滴定によりシクロヘキセンの臭素価を測定しました。

臭素価とは試料 100 g 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 $\text{gBr}_2/100\text{g}$ で表します。臭素価の測定では、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臭素を遊離させ、遊離した臭素を試料の炭素-炭素二重結合へ付加反応させます。臭素の遊離反応と付加反応の式を式(1) および (2) に示します。滴定中は、双極白金電極の電極間に一定の電流を流すのに必要な分極電位を観測し、分極電位の変化により当量点を求めます。滴定量が当量点に達するまでは、滴定液の滴下により遊離した臭素はシクロヘキセンにより順次消費されるため溶液中に臭素分子は存在しない状態となります。当量点を過ぎると溶液中の臭素分子の量が急激に増加します。溶液中の臭素の量が多い程分極電位が小さくなるので、当量点において分極電位の急激な変化が観測されます。この変化を検知して滴定の終点を求めます。



本測定では 0～5℃ に保った滴定溶媒中にシクロヘキセンのトルエン溶液を添加し 0.25 mol/L 臭化カリウム臭素酸カリウム溶液で滴定しました。滴定曲線上の変曲点を終点とし、終点までの滴定量から臭素価を求めました。

2. 測定上の注意点

- 1) 試薬の取り扱いには十分に換気できる場所かドラフト内で行ってください。
- 2) 滴定中は滴定溶媒を 0～5℃ に保ってください。
- 3) 測定前にビュレット-滴定ノズル間の滴定液を 1 回排出してください。

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。滴定ノズルは空気中に放置すると滴定液成分が析出しノズルが詰まってしまう。

4. 装置構成

- 本体 : 電位差自動滴定装置 (プリアンプリファイア:POT)
電極 : 双極白金電極
温度補償電極

5. 試薬

滴定液 : 0.25 mol/L臭化カリウム臭素酸カリウム溶液
 滴定溶媒 : 酢酸、トルエン、メタノール、硫酸(1+5)を714:134:134:18の体積比で混合したもの

6. 分析手順

-試料溶液の調製-

- 1) 50 mLメスフラスコにトルエン10 mLを添加します。
- 2) シクロヘキセン0.6～1.0 gを50 mLメスフラスコに採取し、質量を測定します。
- 3) トルエンを標線まで添加し、混合します。

-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) 双極白金電極を滴定溶媒に浸し、校正を実行します。

-空試験-

- 1) 滴定溶媒110 mLを200 mLトールビーカーに添加します。
- 2) 滴定溶媒を氷冷し0～5℃に保ちます。
- 3) トルエン5 mLを添加します。
- 4) 0.25 mol/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。

-測定-

- 1) 滴定溶媒110 mLを200 mLトールビーカーに採取します。
- 2) 滴定溶媒を氷冷し0～5℃に保ちます。
- 3) 試料溶液5 mLを添加します。
- 4) 0.25 mol/L臭化カリウム臭素酸カリウム溶液で滴定し、臭素価を求めます。

7. 計算式

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

EP1 : 滴定量(mL)	K1 : 単位換算係数 = 0.1
BL1 : 空試験値 = 0.01207 mL	R : 希釈係数 = 0.1
TF : 滴定液のファクター = 1.0065	S : 試料溶液50 mLに含まれる試料量(g)
C1 : 濃度換算係数 = 39.95 mg/mL	

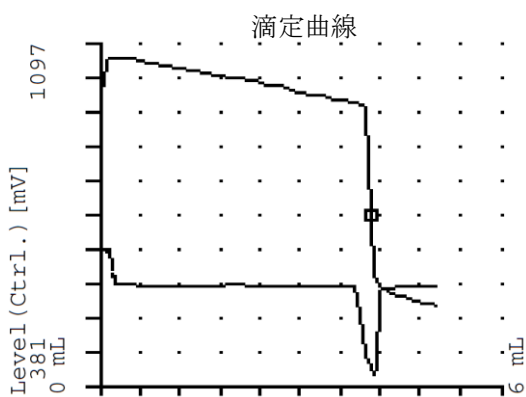
8. 測定例

-滴定パラメータ-

<u><滴定モード></u>	: 自動間欠	<u><制御パラメータ></u>	
<u><滴定様式></u>	: 自動終点停止	終点検出数	: 1
		終点判断方法	: 自動
<u><滴定パラメータ></u>		ゲイン	: 1
最大滴定量	: 0.25 (mL) (空試験)	データ採取条件	: 自動
	: 20 (mL) (試料)	制御速度モード	: 標準
検出方法(制御用)	: Ch3, mV	その他の制御	: 標準
検出方法(参照用)	: Off	自動間欠モード	: ブランク (空試験)
pH 入力電位	: 標準		: 標準 (試料)
滴定の種類	: チェックしない	スターラースピード	: 4
終点検出方向	: 自動		
滴定前の待ち時間	: 0 (s)		
定量注入モード	: しない		

(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。)

-測定結果-



臭素価測定値			
	試料溶液 50 mL 中の試料量 (g)	滴定量 (mL)	臭素価 (gBr ₂ /100g)
1	0.8292	4.0185	194.28
2	0.8292	4.0146	194.09
3	0.8292	4.0235	194.52
平均	-	-	194.30
標準偏差	-	-	0.22
RSD (%)	-	-	0.11

9. まとめ

本測定ではRSD(相対標準偏差)が0.11%と良好な繰り返し性が得られました。また臭素価の測定結果はJIS K2605で規定された範囲内(187~199 gBr₂/100g)となりました。

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) JIS K2605-1996 石油製品－臭素価試験方法－電気滴定法