

## 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	：	UOP Method 163

### 1. 概要

「UOP Method 163 Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons by Potentiometric Titration」に基づき、メークアップ試料中のチオール硫黄の定量を行いました。

トルエンにオクタンチオールを溶解させることで約 100 ppm および 1 ppm のメークアップ試料を調製しました。

2-プロパノールに濃アンモニア水および試料を溶解させた後、電位差滴定法により硝酸銀 2-プロパノール溶液で滴定しました。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) 測定後、電極を適切な溶剤および純水で洗浄してください。
- 3) 電極洗浄後、硫化銀電極を滴定溶媒 100 mL と 0.1 mol/L 硝酸銀溶液 0.5 mL の混合液に 5 分以上浸漬してください。
- 4) 銀/硫化銀電極の硫化銀被膜が荒れた場合や滴定曲線が乱れた場合は「6. 分析手順, - 銀/硫化銀電極の作製-」に示した方法で硫化銀被膜を形成し直してください。
- 5) 0.1 mol/L 硝酸銀溶液は、標定濃度の変化が 0.0005 mol/L 以上にならない間隔で標定を行ってください。

### 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 (標準プリアンプリファイア STD)  
電極 : 銀電極 (硫化銀被膜付き)  
pHガラス電極

### 5. 試薬

- 0.1 mol/L 硝酸銀溶液
- 0.01 mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液  
試験日毎に 0.1 mol/L 硝酸銀溶液を 2-プロパノールで希釈して調製
- 0.001 mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液  
試験日毎に 0.01 mol/L 硝酸銀 2-プロパノール溶液を 2-プロパノールで希釈して調製
- 濃アンモニア水 (28%)
- 1% 硫化ナトリウム溶液  
無水硫化ナトリウム 1 g または 硫化ナトリウム九水和物 3 g を水に溶かし 100 mL 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) 電極を純水で洗浄し拭き取ります。
- 2) 2-プロパノール96 mL、濃アンモニア水1 mL、1%硫化ナトリウム水溶液8 mLの混合液に銀電極を浸漬し、混合液を60°C\*に加熱します。
- 3) 混合液の温度を60°C\*に保った状態で0.01 mol/L硝酸銀 2-プロパノール溶液 10 mLを10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。

-100 ppm試料の測定-

- 1) 2-プロパノール100 mLを200 mLトールビーカーに添加します。
- 2) 濃アンモニア水を約1 mL添加します。
- 3) 試料を約50 g添加し、質量を測定します。
- 4) 0.01 mol/L硝酸銀 2-プロパノール溶液で滴定を行います。

-1 ppm試料の測定-

- 1) 2-プロパノール150 mLを300 mLトールビーカーに添加します。
- 2) 濃アンモニア水を約1 mL添加します。
- 3) 試料を約100 g添加し、質量を測定します。
- 4) 0.001 mol/L硝酸銀 2-プロパノール溶液で滴定を行います。

## 7. 計算式

$$\text{チオール硫黄 (mass-ppm)} = \text{EP1} \times \text{TF} \times \text{C1} \times \text{K1} / \text{S}$$

EP1	:	滴定量(mL)
TF	:	滴定液のファクター = 0.9990
C1	:	濃度換算係数 = 0.32 mg/mL (100 ppm試料) 0.032 mg/mL (1 ppm試料)
K1	:	単位換算係数 = 1000
S	:	試料採取量(g)

## 8. 測定例

-滴定パラメータ-

<滴定モード> : 自動間欠  
<滴定様式> : 自動終点停止

<制御パラメータ>

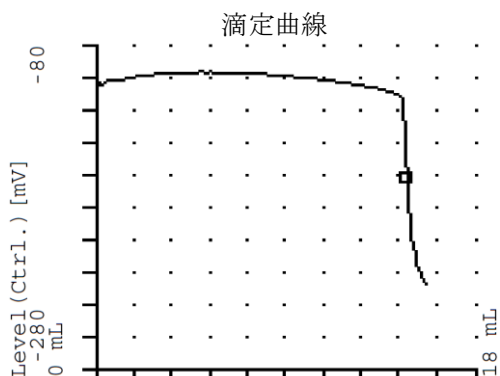
終点検出数 : 1  
終点判断方法 : 自動  
ゲイン : 1  
データ採取条件 : 自動  
制御速度モード : 標準  
その他の制御 : 標準  
自動間欠モード : 標準  
スターラスピード : 4

<滴定パラメータ>

最大滴定量 : 20 (mL)  
検出方法(制御用) : Ch1, mV  
検出方法(参照用) : Off  
pH 入力電位 : 標準  
滴定の種類 : チェックしない  
終点検出方向 : 負方向  
滴定前の待ち時間 : 30 (s)  
定量注入モード : しない

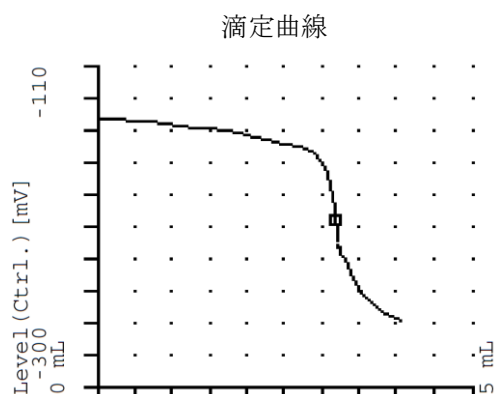
(測定パラメータおよび滴定曲線は弊社電位差滴定装置の一例です。機種によってはパラメータ項目が異なったり、別の項目が追加されていたりする場合があります。)

-測定結果-  
100 ppm試料



測定結果			
	採取量 (g)	滴定量 (mL)	チオール硫黄 (mass-ppm)
1	49.1585	14.4340	93.9
2	49.5134	14.6195	94.4
3	49.1704	14.5369	94.5
平均	-	-	94.3
標準偏差	-	-	0.3
RSD (%)	-	-	0.34

1 ppm試料



測定結果			
	採取量 (g)	滴定量 (mL)	チオール硫黄 (mass-ppm)
1	98.7940	3.1435	1.02
2	98.4737	3.1301	1.02
3	98.4903	3.1613	1.02
平均	-	-	1.02
標準偏差	-	-	0.00
RSD (%)	-	-	0.00

## 9. まとめ

2種の試料を各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) UOP Method 163-10 Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons by Potentiometric Titration