

アプリケーションノート

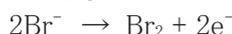
電量滴定式カールフィッシャー水分計を用いる 臭素指数の測定

関連業種	:	化学
使用装置	:	カールフィッシャー水分計
測定手法	:	電量滴定法/直接法
関連規格	:	

1. 概要

臭素指数は、石油製品成分中の不飽和結合の量の指標です。臭素指数は、試料 100g に付加する臭素のミリグラム数と定義され、 $\text{mgBr}_2/100\text{g}$ で表します。

本アプリケーションでは、電量滴定式カールフィッシャー水分計による臭素指数の測定例を紹介いたします。電量滴定式カールフィッシャー水分計はクーロメトリーによって試料の水分を測定する装置ですが、陽極液および陰極液を変更することでクーロメトリーによる臭素指数の測定を行うことが可能です。この方法では、電気分解によって生成した臭素を試料と反応させ、滴定終点までに要した電気量から臭素指数を求めます。下記反応式のように、陽極において臭化物イオンが電解酸化されることにより、臭素が発生します。



電子 1mol の電気量は 96485C であるため、臭素 1mol の生成に要する電気量は $96485 \times 2\text{C}$ です。したがって、臭素 1mg の生成に必要な電気量は、1.2C となります。このように、臭素生成量と電気量の関係が既知であるため、電気分解に要した電気量を測定することによって、臭素指数を求めることができます。

2. 測定上の注意点

電解電極(内筒)は臭素指数測定専用とし、水分測定時には用いないでください。
陽極液および陰極液は測定日毎に新しいものを使用してください。
陽極液が白濁した場合は、陽極液を交換してください。

3. 分析終了後の処置

陽極液および陰極液を排液した後、滴定フラスコ、双白金電極をメタノールで洗浄してください。
電解電極は純水で洗浄してください。

4. 装置構成

本体: 電量滴定式カールフィッシャー水分計
電極: 双白金電極、2液型電解電極

5. 試薬

陽極液: 酢酸600mL、メタノール260mL、1mol/L 臭化カリウム水溶液140mLを混合した溶液

陰極液: 0.2mol/L 塩化カリウム水溶液

チェック液: 0.05wt% シクロヘキセントルエン溶液

チェック液の臭素指数($\text{mgBr}_2/100\text{g}$)

$$= 159.83 \times \text{シクロヘキセン}(\text{g}) / 82.15 \times 100 / (\text{トルエン}(\text{g}) + \text{シクロヘキセン}(\text{g})) \times 1000$$

6. 分析手順

—準備—

- 1) 滴定フラスコに陽極液を約100mL充填します。
- 2) 電解電極内に陰極液を約5mL充填します。
- 3) シリンジを用いてチェック液20～100 μ Lを投入した後、予備滴定を行います。

—測定—

- 1) シリンジを用いて試料を採取し、質量を測定します。
- 2) 注射器用側栓より試料を投入し、測定を行います。
- 3) 試料投入後のシリンジの質量を測定します。
- 4) 試料投入前後のシリンジの質量差を採取量とします。

試料投入量は下表に従ってください。

臭素指数 (mgBr ₂ /100g)	採取量 (g)
10 未満	10～15
10～50	5～10
50～100	3～5
100～200	1～3
200 以上	～1

7. 計算式

$$\text{臭素指数 (mgBr}_2\text{/100g)} = \text{FA} \times (\text{Data} - \text{Drift} \times t - \text{Blank}) / (\text{Wt1} - \text{Wt2}) \times \text{D} \times 0.1$$

FA	・・・補正係数
Data	・・・総臭素量(μ g)
Drift	・・・初期ドリフト値(μ g/s)
t	・・・測定時間(s)
Blank	・・・空試験値(0 μ g)
Wt1	・・・試料投入前のシリンジの質量(g)
Wt2	・・・試料投入後のシリンジの質量(g)
D	・・・希釈係数

8. 測定例

—装置の設定—

<滴定パラメータ>

滴定モード	: 臭素価
滴定開始遅延時間	: 0s
終点判断禁止時間	: 30s
滴定制限時間	: 0s
ドリフト停止モード	: 相対値
相対ドリフト値	: 1.0 μ g/s

<制御パラメータ>

滴定セルタイプ	: 2液セル
安定判断値	: 0.5 μ g/s
電解速度係数	: 5.0
電解モード	: 標準
終点電位	: 300mV
滴定開始モード	: 自動
データ採取時間	: 5s
スターラスピード	: 3

(上記の設定は一例です。機種によって設定項目が異なる場合があります。)

—滴定曲線の一例—

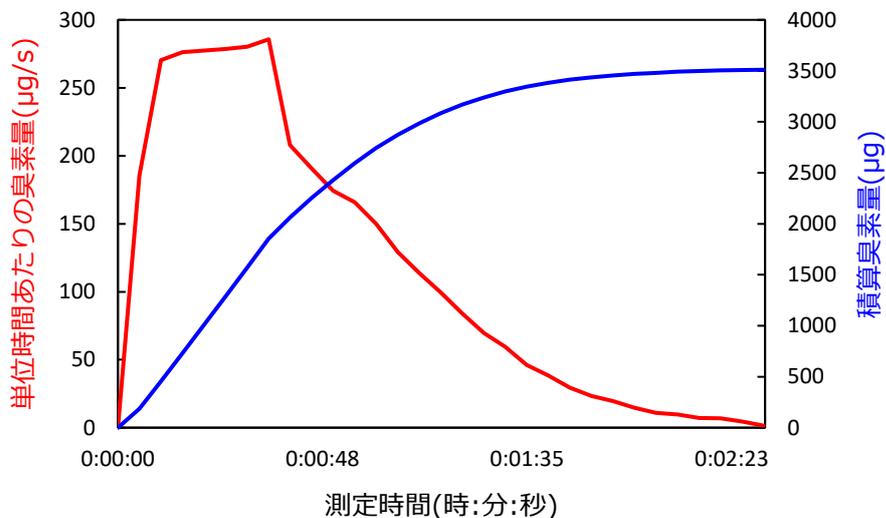


Table1 臭素指数の測定結果

	採取量(g)	臭素(μg)	臭素指数 ($\text{mgBr}_2/100\text{g}$)
1	3.3917	3428.6	101.09
2	3.4643	3498.9	101.00
3	3.4218	3467.1	101.32
平均	-	-	101.14
標準偏差	-	-	0.17
RSD(%)	-	-	0.17

9. まとめ

本稿では、シクロヘキセンをトルエンに溶解して調製した溶液を試料としました。試料の臭素指数の調製値は $99.21\text{mgBr}_2/100\text{g}$ です。試験結果と調製値は良好な一致を示しました。また、繰り返し性はRSD値で1%未満となり、良好な精度が得られました。弊社の電量滴定式水分計により、臭素指数の測定が可能です。