

## アプリケーションノート オレフィンの臭素価

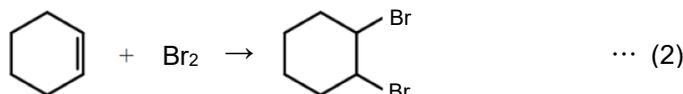
関連業種	：	石油
使用装置	：	電位差自動滴定装置
測定手法	：	電位差滴定法/酸化還元滴定
関連規格	：	UOP Method 304

### 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。

臭素価は試料成分中の不飽和結合の量の指標であって、試料 100g 中の炭素-炭素不飽和結合に付加する臭素量をグラム数で表した値です。本アプリケーションノートでは UOP Method 304 に基づく、臭素価の測定例を紹介しします。試料としてシクロヘキサンのトルエン溶液を用いました。定量の原理は、試料溶液に臭化カリウム-臭素酸カリウム溶液を滴下し、臭素を炭素-炭素二重結合へ付加させ、当量点以降の臭素過剰を白金電極で検出します。臭素の遊離反応と二重結合への付加を式(1),(2)に示します。



### 2. 測定上の注意点

最初の測定開始前に滴定液の均一化のため試薬びん-ビュレット間を滴定液で数回パージしてください。その後、ビュレット-滴定ノズル間の滴定液を約 10mL 排出してください。

### 3. 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	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

### 4. 試薬

滴定液	0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム溶液
滴定溶剤	下記の各試薬を混合して調製します。 酢酸 714mL、ジクロロメタン 134mL、メタノール 116mL、 3mol/L 硫酸 18mL、10% 塩化水銀(II)溶液 18mL

## 5. 分析手順

### 空試験

- 1) 100mLの滴定溶剤をビーカーに採取します。
- 2) 電極を滴定溶剤に浸漬させた際の電位が $-1000 \sim 1000$ mVの範囲で安定するまで待機します。
- 3) 0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム溶液で滴定します。

### 試料測定

- 1) ビーカーに試料を採取し、質量を測定します。採取する試料量はTable 1を参照してください。
  - 試料の臭素価が $24 \text{ gBr}_2/100\text{g}$ 以上の場合は、試料採取量の精度の確保のために試料を希釈後に分取してください。(注1または注2を参照)
- 2) 100mLの滴定溶剤をビーカーに加えます。
- 3) 電極を滴定溶剤に浸漬させた際の電位が $-1000 \sim 1000$ mVの範囲で安定するまで待機します。
- 4) 0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム溶液で滴定します。

Table 1 試料採取量

臭素価 (gBr <sub>2</sub> /100g)	試料採取量 (g)
0.8~3	4
3~6	2
6~12	1
12~24	0.5
24~120	0.1 <sup>注1</sup>
120~240	0.05 <sup>注2</sup>

注1 1gの試料を50mLメスフラスコに採取し、ジクロロメタンで標線まで希釈後、5mL分取。

注2 0.5gの試料を50mLメスフラスコに採取し、ジクロロメタンで標線まで希釈後、5mL分取。

## 6. 計算式

$$\text{臭素価 (gBr}_2/100\text{g)} = 15.9808 \times (\text{EP1} - \text{BL1}) \times 0.25 \times \text{TF} / \text{S}$$

EP1 = 試料測定時の滴定量 (mL)  
 BL1 = 空試験時の滴定量 (mL)  
 TF = 滴定液のファクター(1.012)  
 S = 試料採取量(g)

## 7. 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
〈滴定パラメータ〉		終点判断方法	自動
検出方法	chl, mV	ゲイン	1
滴定前の待ち時間	0(s)	データ採取条件	自動
定量注入モード	しない	制御速度モード	標準
最大滴定量(mL)	20(試料測定) 0.15(空試験)	その他の制御	標準
		自動間欠モード	標準(試料測定) ブランク(空試験)

(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

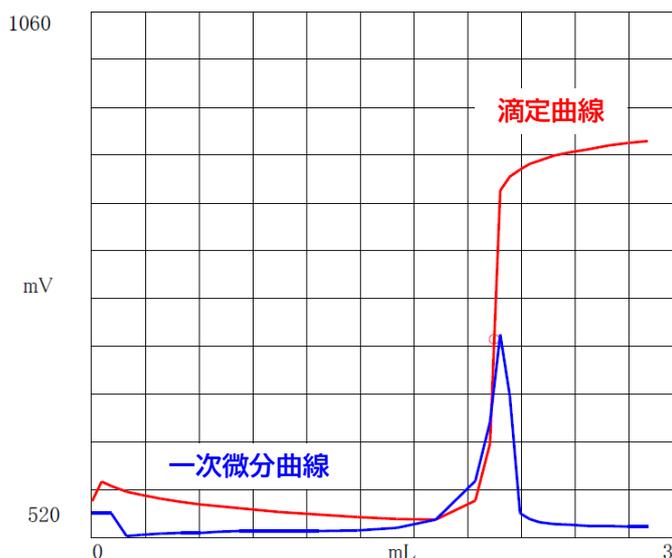


Table 2 空試験

滴定量 (mL)	
1	0.0067
2	0.0072
3	0.0070
平均	0.0070
標準偏差	0.0003
RSD(%)	4.3

Table 3 サンプル 1

	採取量(g)	滴定量(mL)	臭素価 (gBr <sub>2</sub> /100g)
1	4.0436	2.0457	2.04
2	4.0188	1.9965	2.00
3	4.0189	1.9776	1.98
平均	-	-	2.01
標準偏差	-	-	0.03
RSD(%)	-	-	1.5

Table 4 サンプル 2

	採取量(g)	滴定量(mL)	臭素価 (gBr <sub>2</sub> /100g)
1	1.2096	3.4762	11.59
2	1.0578	3.0454	11.61
3	1.0244	2.9122	11.46
平均	-	-	11.55
標準偏差	-	-	0.08
RSD(%)	-	-	0.7

## 8. 参考文献

UOP Method 304-90 BROMINE NUMBER AND BROMINE INDEX OF HYDROCARBONS BY POTENTIOMETRIC TITRATION