

アプリケーションノート

石油製品中のけん化価の測定

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/中和滴定
関連規格	: ASTM D94

1. 概要

けん化価は試料1gを完全にけん化するのに必要とする水酸化カリウムのmg数として示されます。ASTM D94には電位差滴定によるけん化価の測定方法が規定されています。本報告では電位差自動滴定装置を用いる測定例を紹介します。

試料に含まれるエステル化合物を過剰量の水酸化カリウムを添加してけん化後、残った水酸化カリウムを塩酸で滴定して、けん化価を求めました。

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ズしてください。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。
- ・本測定では人体に有害な試薬を用いるため、測定は局所排気装置内で行い、適切な保護具を着用してください。

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	pHガラス電極 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	0.5 mol/L 塩酸標準溶液
添加試薬	0.5 mol/L 水酸化カリウム・エタノール溶液、2-ブタノン、ヘキサン

5. 分析手順

- 1) 試料を三角フラスコに採取し、精秤します。
- 2) 2-ブタノン 25 ± 1mLを加えて、試料を溶かします。^{注1}
- 3) 0.5mol/L 水酸化カリウム・エタノール溶液 25 ± 0.03mLを加えます。
- 4) 三角フラスコに冷却器を接続し、30分間還流します。^{注2}
- 5) 冷却器内の洗浄とフラスコ内の反応液の冷却のために、還流終了後ただちにヘキサン 50mLを冷却器の上部から注ぎます。
- 6) 反応液をビーカーに移し、10mLのヘキサンで三角フラスコ内を2回洗浄します。その洗浄液を反応液に合わせ、溶液が温かいうちに0.5mol/L 塩酸標準溶液で滴定します。^{注3}
- 7) 試料を添加せずに1)~6)の手順で空試験を行います。

注1 難溶性の試料はあらかじめ15~25mLのキシレンで溶解後、2-ブタノンを加えてください。

注2 試料により適切な還流時間を設定してください。

注3 特に試料の融点が高い場合は、反応液が固まりやすいため手早く分析してください。

6. 計算式

$$\text{けん化価(mgKOH/g)} = (\text{BL1}-\text{EP1}) \times \text{TF} \times \text{K1} \times \text{C1} / \text{S}$$

BL1 = 空試験の滴定量(mL)

EP1 = 終点滴定量 (mL)

TF = 滴定液のファクタ(0.9925)

K1 = 単位換算係数(0.5)

C1 = 濃度換算係数(56.1)

S = 試料採取量(g)

7. 測定例

—滴定装置の設定—

〈滴定モード〉	間欠・連続等速	〈制御パラメータ〉	
〈滴定様式〉	自動終点停止	終点検出数	1
		終点判断方法	自動
		ゲイン	1
〈滴定パラメータ〉		データ採取条件	設定する
最大滴定量(mL)	50	データ採取電位(mV)	999.0
検出方法	Ch1, mV	データ採取滴定量(mL)	0.1000
滴定前の待ち時間(s)	5	制御速度モード	設定する
定量注入モード	しない	間欠時間(s)	3
		1回の注入量(mL)	0.1000
		注入速度(s/mL)	1
		その他の制御	標準
		スターラスピード	4

(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。)

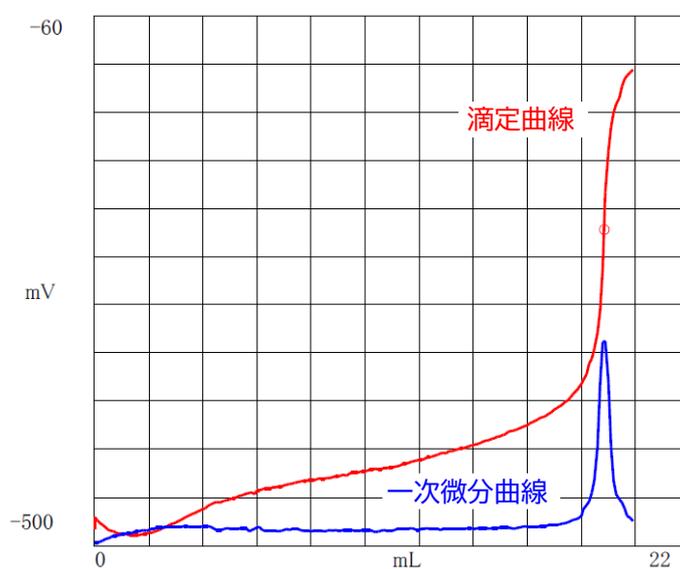
Table 1 空試験

	滴定量(mL)
1	26.4617
2	26.2286
3	26.3622
平均	26.3522
標準偏差	0.1172
RSD (%)	0.44

Table 2 試料測定

	採取量(g)	滴定量(mL)	けん化価(mgKOH/g)
1	1.0060	18.8511	207.58
2	1.0196	18.7254	208.25
3	1.0021	18.8448	208.57
平均	-	-	208.13
標準偏差	-	-	0.51
RSD (%)	-	-	0.25

— 滴定曲線の一例 —



8. 参考文献

ASTM D94-07 Standard Test Methods for Saponification Number of Petroleum Products