

HIRANUMA APPLICATION DATA	滴定データ COMシリーズ	データNo	L12	14/03/27
潤滑油 石油製品	石油の臭素価の測定			

1. 測定の概要

石油製品の臭素価測定は JIS K 2605 に規定されています。臭素価の測定は、石油製品に含まれる不飽和結合成分（二重、三重結合を持つ化合物）の濃度を示す指標であり、所定の条件下で反応させたとき“試料 100g に消費される臭素の g 数”で示されます。

本稿では、JIS K 2605 に準じて石油の臭素価測定を行い、終点検出法として定電流電位差滴定法を用いて測定した例について紹介します。

2. 装置構成および試薬

(1) 装置構成

- 本体 : 平沼自動滴定装置 COM シリーズ
(分極滴定用測定ユニット P タイプ)
※ 測定法を「定電流」に、分極電流を「 $1\mu\text{A}$ 」に設定します。
- オプション : ビュレットヘッド 1 台
- 電極 : 双白金電極 TPT-351

(2) 試薬

臭素価測定用試薬

- 滴定液 : 0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液
臭化カリウム 51.0g および臭素酸カリウム 13.92g を純水に溶解して 1L に調製します。

- 滴定溶剤 : 酢酸 714mL、トルエン 134mL、メタノール 134mL、硫酸(1+5)18mL を混合して調製します。

0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液標定用試薬

- 滴定液 : 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液
- 添加液 : 酢酸
塩酸
ヨウ化カリウム溶液
ヨウ化カリウム 15 g を純水に溶解して 100mL に調製します。

3. 測定手順

(1) 0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液の標定

- ① よう素フラスコに酢酸 50mL と塩酸 1mL を入れ、氷を入れた水浴中で 10 分間冷却します。
- ② よう素フラスコを水浴から取り出し、0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液をホールピペットを使用して 5mL 加えます。
- ③ 直ちに栓をして振り混ぜたのち、再び氷を入れた水浴中に浸し、よう素フラスコの試薬受部によう化カリウム溶液 5mL を入れ、5 分間冷却します。
- ④ よう素フラスコを水浴から取り出し、栓を緩めて徐々によう化カリウム溶液をよう素フラスコ内に流し込みます。
- ⑤ 栓をして激しく振り混ぜてから水 100mL をよう素フラスコの栓、試薬受部、内壁を洗いながら加えて、再び 1 分間振り混ぜます。
- ⑥ 電極を浸漬し、0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定を行ないます。

(2) 試料の臭素価の測定

- ① 50mL のメスフラスコにトルエン 10mL を入れて天秤に乗せます。風袋を消去したのち試料を約 4g[※]入れ、質量を精秤します。標線までトルエンを加え、よく混合して試料溶液を調製します。
 - ② 200mL ビーカーに滴定溶剤を 110mL 入れ、0~5℃に冷却します。(滴定中はこの温度に保ちます。)
 - ③ ①で調製した試料をホールピペットを使用して 5mL 加えます。
 - ④ 電極を浸漬し、0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液で滴定を行ないます。
 - ⑤ 同様の操作で試料の代わりにトルエン 5mL を加え、空試験を行なってブランクを求めます。
- ※ 試料採取量は臭素価の値により変更します。JIS K 2605 に従い採取量を決定します。

4. 測定条件例および測定結果

滴定条件例

(1) 0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液の標定

コンディション No.	1	変曲点検出	コンスタント No.	1	制御モード No.	21
メソッド			S:試料量	0 g	山越タイマ	0 秒
ビュレット No.	1		B:ブランク mL	0 mL	滴加係数	0
アンプ No.	2		M:滴定液濃度	0.1 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV		F:ファクタ	1.007	待ち時間	5 秒
スタートタイマ	5 秒		K:係数 1	0	待ち感度	5 mV
連続滴加 mL	24 mL		L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	10 秒		結果単位	mol/L	最小滴加量	40
検出開始 mL	0 mL		計算式	$D * F * M / 10$		
検出感度	500		小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.3 mL		滴定液名			
最大滴加 mL	30 mL		電極名			
			自動入力先パラメータ	無し		

(2) 試料の臭素価の測定

ブランクの測定

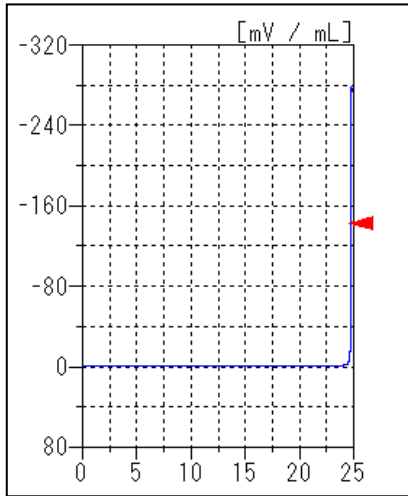
コンディション No.	2	変曲点検出	コンスタント No.	2	制御モード No.	17
メソッド			S:試料量	0 mL	山越タイマ	0 秒
ビュレット No.	1		B:ブランク mL	0 mL	滴加係数	0
アンプ No.	2		M:滴定液濃度	0.2482 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV		F:ファクタ	0	待ち時間	5 秒
スタートタイマ	10 秒		K:係数 1	0	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL		L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	0 秒		結果単位	mL	最小滴加量	16
検出開始 mL	0 mL		計算式	D		
検出感度	5000		小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.1 mL		滴定液名			
最大滴加 mL	1 mL		電極名			
			自動入力先パラメータ	無し		

試料の測定

コンディション No.	3	変曲点検出	コンスタント No.	3	制御モード No.	22
メソッド			S:試料量	4.1158 g	山越タイマ	0 秒
ビュレット No.	1		B:ブランク mL	0.01 mL	滴加係数	0
アンプ No.	2		M:滴定液濃度	0.2482 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV		F:ファクタ	0	待ち時間	15 秒
スタートタイマ	10 秒		K:係数 1	15.98	待ち感度	15 mV
連続滴加 mL	1.5 mL		L:係数 2	0.1	ビュレット速度	2
反応タイマ	60 秒		結果単位	g/100g	最小滴加量	40
検出開始 mL	0 mL		計算式	$(D - B) * M * K / (S * L)$		
検出感度	1500		小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.2 mL		滴定液名			
最大滴加 mL	20 mL		電極名			
			自動入力先パラメータ	無し		

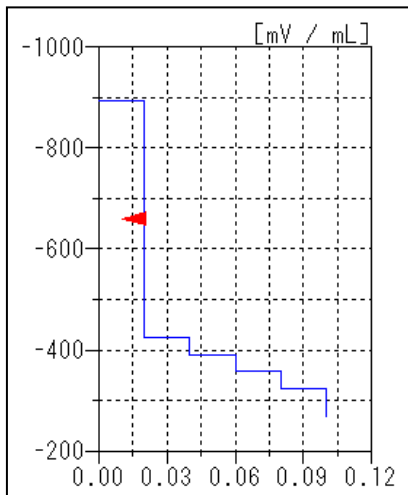
測定結果

(1) 0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液の標定



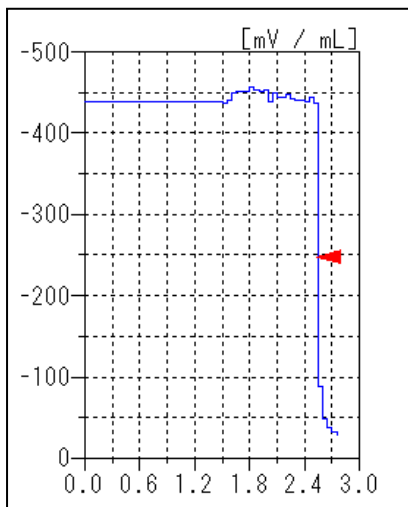
測定回数	採取量 (mL)	滴定値 (mL)	濃度 (mol/L)
1	5	24.647	0.2482
2	5	24.673	0.2485
3	5	24.624	0.2480
統計計算		平均値	: 0.2482mol/L
		標準偏差	: 0.0003mol/L
		変動係数	: 0.12%

(2) 試料の臭素価の測定



ブランクの測定結果

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)
1	—	0.010
2	—	0.010
平均値		0.010mL
(ブランク)		



臭素価の測定結果

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	臭素価 (g/100g)
1	4.1158	2.580	24.766
2	4.1158	2.528	24.265
3	4.1158	2.578	24.747
統計計算		平均値	: 24.59g/100g
		標準偏差	: 0.284g/100g
		変動係数	: 1.15%

滴定曲線例

5. 摘要

臭素の付加反応速度について

一般に、臭素価測定は終点近傍に滴定が進行すると、電位の往復動作が頻繁に起こることから、臭素付加反応は比較的遅いものと推測されます。したがって、このことが終点検出を困難にしていると同時に、終点近傍における滴定液の滴加制御によって滴定値が前後に変動することがあります。これらの対策として、終点近傍における臭素の揮散防止および滴定溶媒などへの臭素付加を防止する目的において、被滴定液の冷却が効果的です。また、化学的構造が明確で比較的純度の高い試料であっても、本試料のように、臭素付加反応が遅い化合物も存在します。臭素価測定の検定用として、JIS K 2605 にはシクロヘキセン（理論臭素価 187～199）およびジイソブテン（理論臭素価 136～144）が記載されています。シクロヘキセンは比較的臭素付加反応が速いですが、ジイソブテンは遅いです。そのため終点条件（制御モード）が測定結果に大きく影響します。特に試料に不純物（臭素付加反応の速いものと遅いものが共存する試料）が存在する場合は、測定条件によって臭素価の値が変動することは避けられないため、品質管理分析などでは常時同一条件での測定を行うことが大切です。

キーワード：臭素価、定電流電位差滴定、分極滴定、石油、JIS K 2605