

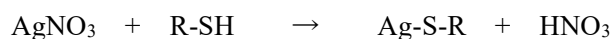
石油製品のチオール硫黄の測定

1. 測定の概要

石油製品のチオール硫黄の測定は、JIS K 2276「石油製品—航空燃料油試験方法」の「10.チオール（メルカプタン）硫黄分試験方法（電位差滴定法）」に記載されています。石油製品のチオール硫黄の測定は、製品品質の維持や安全性の確保、規制遵守などの観点から重要な測定項目となっています。

本データシートでは、上述の JIS に従い、チオール硫黄を測定した例を紹介します。試料としてソルベントナフサにチオール硫黄分を添加した模擬試料を調製しました。

本測定法は、試料を 2-プロパノール性酢酸ナトリウム溶媒に溶解したのち、銀-硫化銀電極、ガラス電極を用いて、2-プロパノール性硝酸銀標準液で電位差滴定を行う方法となります。硝酸銀とチオール（メルカプタン）は定量的に反応し、銀メルカプチドとして沈殿します。滴定曲線における変曲点を終点として検出し、チオール硫黄を定量します。



2. 装置構成および試薬

(1) 装置構成

本体	:	自動滴定装置	COM シリーズ
指示電極	:	銀電極	AG-312（硫化銀皮膜）
比較電極	:	ガラス電極	GE-101B

(2) 試薬

滴定液	:	0.01 mol/L 2-プロパノール性硝酸銀標準液 0.1mol/L 2-プロパノール性硝酸銀標準液 50mL を 500mL メスフラスコに入れ、2-プロパノールで希釈して調製したもの。
滴定溶媒	:	酢酸ナトリウム三水和物 2.7g を溶存酸素を含まない純水 25mL に溶解し、2-プロパノール 975mL に加えて調製したもの。
試薬①	:	0.1 mol/L 2-プロパノール性硝酸銀標準液 硝酸銀 8.5g を純水 50mL に溶解し、500mL メスフラスコに入れ、2-プロパノールで希釈して調製したもの。
試薬②	:	硫化ナトリウム九水和物 3.05g を純水に溶解して 100mL に調製したもの。

3. 測定手順

(1) 銀-硫化銀電極の作製

- ① AG-312 の検出部（銀面）を研磨紙（アルミナ質研削剤 P1000）で磨きます。
- ② 硫化ナトリウム溶液 8mL と滴定溶媒 100mL の混合液に①の電極を浸漬します。
- ③ 攪拌子を入れ、かき混ぜながら 0.1mol/L 2-プロパノール性硝酸銀標準液 10mL を 10 分間を要して徐々に加えます。
- ④ 純水で洗浄し、柔らかい布で拭きます。

- ① 試料をホールピペットで 20mL 採取し、200mL のトールビーカーに入れます。
- ② 滴定溶媒 100mL を加え、攪拌子を入れて攪拌して試料を溶解します。
- ③ 電極を浸漬し、0.01mol/L 2-プロパノール性硝酸銀標準液で滴定します。変曲点を終点として検出します。また、同様の操作で空試験を行ってブランクを求めます。

滴定条件例

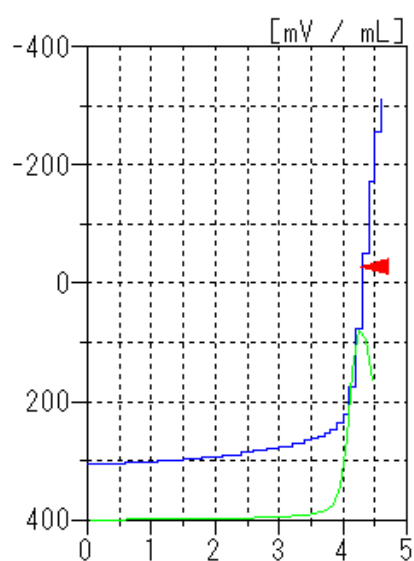
コンディション No.	1	メソッド	変曲点検出	コンスタント No.	1	制御モード No.	17
ビュレット No.	1	S : 試料量		0 g		山越えタイム	0 秒
アンプ No.	1	B : ブランク mL		0 mL		滴加係数	0
表示単位	mV	M : 滴定液濃度		0 mol/L		滴加感度	0 mV
スタートタイム	10 秒	F : ファクタ		0		待ち時間	10 秒
連続滴加 mL	0 mL	K : 係数 1		0		待ち感度	1 mV
反応タイム	0 秒	L : 係数 2		0		ビュレット速度	2
検出開始 mL	0 mL					最小滴加量	16
検出感度	500	結果単位	mL				
過滴加 mL	0.1 mL	計算式	D				
最大滴加 mL	1 mL	小数点以下桁数	3				

コンディション No.	2	コンスタント No.	2	制御モード No.	41
メソッド	変曲点検出	S：試料量	0 g	最大待ち時間	300 秒
ビュレット No.	1	B：ブランク mL	0 mL	滴加係数	5
アンプ No.	1	M：滴定液濃度	0.01 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F：ファクタ	1.000	待ち時間	10 秒
スタートタイマ	10 秒	K：係数 1	32.06	待ち感度	1 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			最小滴加量	40
検出開始 mL	0 mL	結果単位	ppm		
検出感度	500	計算式			
過滴加 mL	0.2 mL		$(D-B) \times K \times F \times M \times 1000 / S$		
最大滴加 mL	20	小数点以下桁数	3		

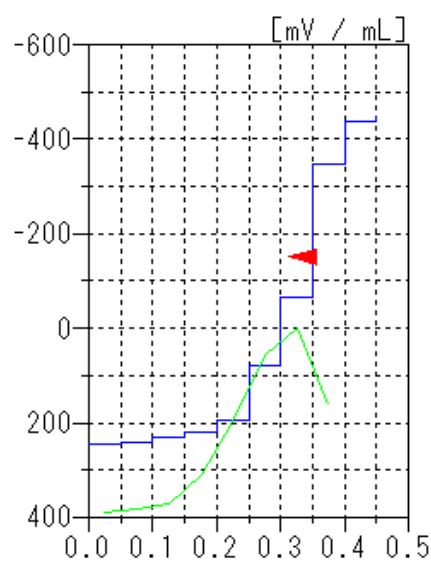
測定結果

試料	測定回数	試料量 (mL)	試料量※ (g)	滴定値 (mL)	チオール硫黄 (ppm)	統計計算結果	
ブランク	1	(初期電位の時点でサンプルの終点電位を超えていたため、ブランクは 0mL としました)					
試料①	1			4.283	79.372	平均値	79.298 ppm
	2	20	17.3	4.275	79.223	標準偏差	0.075 ppm
	3			4.279	79.298	変動係数	0.094 %
試料②	1			0.323	5.992	平均値	5.868 ppm
	2	20	17.3	0.313	5.806	標準偏差	0.107 ppm
	3			0.313	5.806	変動係数	1.83 %

※ 試料量(g)は、試料量(mL)と試料の密度より算出しました。



試料①の測定



試料②の測定

滴定曲線例

5. 摘要

(1) 電極について

本測定に使用した電極は JIS 記載の通り、指示電極として硫化銀を皮膜した銀電極を使用します。なお、溶媒として 2-プロパノールを使用しているため、非水溶媒に耐性のある AG-312 を使用しました。

一方、比較電極としてはガラス電極を使用します。ガラス電極は一般的に中和滴定用の指示電極として使用しますが、本測定では比較電極として使用しています。ガラス電極を比較電極として使用する場合は、被滴定液の pH が滴定開始から終了まで一定である必要があります。本測定では溶媒中の酢酸ナトリウムが pH 緩衝能を有するため、一定の pH が保たれると考えられます。なお、電極のアンプへの接続先は、下表のようになります。

機種	ガラス電極	銀電極
COM-A19／COM-1760	IE-1	RE-1
COM-28	AMP1	AMP2 (変換ケーブルの RE ジャックに 接続)

(2) 滴加制御について

JIS K 2276 によると、滴加毎の電位の安定判断として「毎分 6mV を超えなければ電位差は一定である」の記載があります。そのため、この制御にするためには、制御モードの「待ち時間」を 60 秒に、「待ち感度」を 6mV に設定することで達成されます。しかしながら、本条件では、1 滴加毎に必ず最低 60 秒間待たなければならないため、滴定時間が非常に長くなります。一方で同 JIS には、「一定の電位差になるまで待つことは重要であるが、大気中の酸素による硫黄化合物の酸化を避けるため、できるだけ全滴定所要時間を短くする」とも記載されています。本測定では、待ち時間を 10 秒、待ち感度を 1mV とすることで、実質的に毎分 6mV と同様の制御としつつ、測定時間の短縮を図りました。また、「最大待ち時間」を 300 秒に設定し、1 滴加ごとの待ち時間の上限を設定しました。（「最大待ち時間」は、制御モード No.41～50 を選択することで設定できるようになります）。その他、滴定値があらかじめ既知である場合は、「連続滴加 mL」を使用し、標準液を終点の 0.5～1mL 手前まで一度に滴加することも、測定時間短縮に有効です。

(3) 2-プロパノール性硝酸銀標準液について

本測定に使用している硝酸銀標準液は 2-プロパノール性になりますので、一般の水系標準液より温度変化に伴う体積変化が大きくなります（1℃の変化で体積は約 0.1%変化します）。そのため、より正確に測定を行うためには、標準液の力価標定から試料の測定まで、できるだけ一定温度環境で測定を行うことを推奨します。

キーワード：JIS K 2276、石油製品、チオール硫黄、メルカプタン、硝酸銀、電位差滴定