

潤滑油
石油製品

シクロヘキセン、ジイソブテンの臭素価の測定

1. 測定の概要

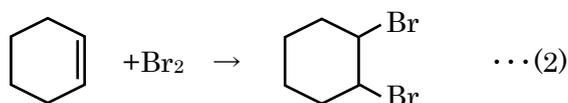
石油製品の臭素価測定は JIS K 2605 「石油製品－臭素価試験方法－電気滴定法」に規定されています。臭素価の測定は、石油製品に含まれる不飽和結合成分（二重、三重結合を持つ化合物）の濃度を示す指標であり、所定の条件下で反応させたとき“試料 100g に消費される臭素の g 数”で示されます。

JIS K 2605 には、測定結果に疑義が生じたときの点検方法として、シクロヘキセン、またはジイソブテン（別名：ジイソブチレン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン）を試料として測定し、検定する方法が記載されています。本データシートでは、JIS K 2605 に準じてシクロヘキセンおよびジイソブテンの臭素価測定を行った例について紹介します。

本滴定の原理は以下になります。まず、臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液が被滴定液に滴加されると、被滴定液中の酸と反応して臭素が生成されます(反応式 1)。



生成した臭素はシクロヘキセン(反応式 2)、ジイソブテン(反応式 3)の二重結合部に付加反応します。



臭素が付加する不飽和結合部が全て反応し、被滴定液中に臭素が過剰になると、双白金電極間の電流が流れやすくなるため分極電位が急激に低下します。その電位変化点を終点として検出し、それまでに要した滴定値より臭素価を求めます。

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
(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 μA」に設定します。
- 電極 : 双白金電極 TPT-351
※ 別途、滴定セルを 0～5℃に冷却するための装置・器具が必要です。

(2) 試薬

① 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。

② 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) シクロヘキセンおよびジイソブテンの臭素価の測定

- 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シクロヘキセンを 0.6~0.8g、またはジイソブテンを 0.8~1g 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°C 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。

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	コンスタント No.	1	制御モード No.	21
メソッド	変曲点検出	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	0.997	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

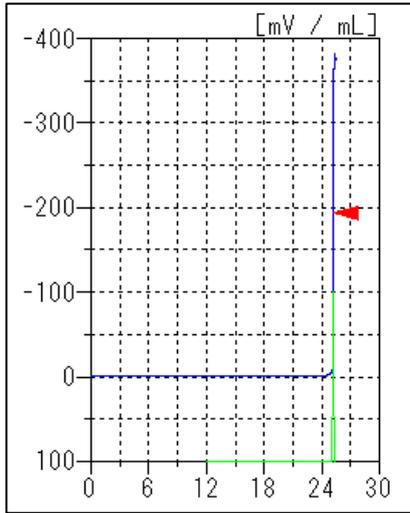
コンディション No.	2	コンスタント No.	2	制御モード No.	17
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0 mL	山越タイマ	0 秒
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0 mL	滴加係数	0
アンプ No.	2	M:滴定液濃度	0.2498 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	0	待ち時間	5 秒
スタートタイマ	10 秒	K:係数 1	0	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	0 秒	結果単位	mL	最小滴加量	16
検出開始 mL	0 mL	計算式	D		
検出感度	5000	小数点以下桁数	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	コンスタント No.	3	制御モード No.	22
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.8707 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	0.2498 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	2 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

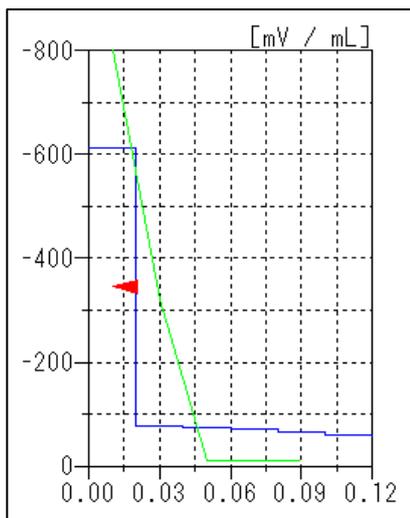
(1) 0.25mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液の標定



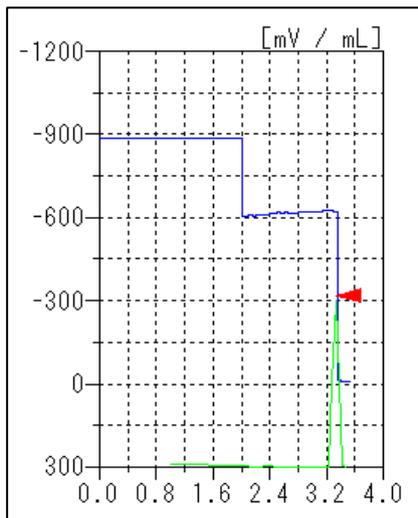
測定回数	採取量 (mL)	滴定値 (mL)	濃度 (mol/L)
1	5	25.072	0.2500
2	5	25.022	0.2495
平均値			: 0.2498mol/L

(2) 試料の臭素価の測定

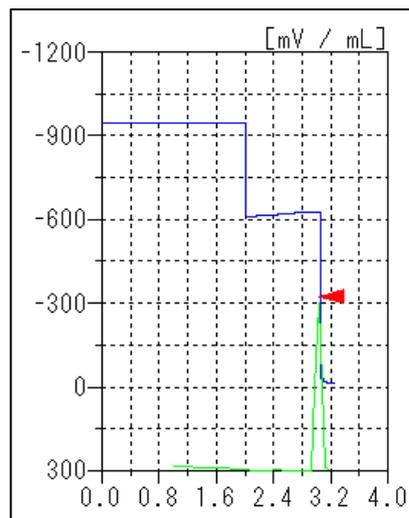
試料	測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	臭素価 (g/100g)	統計計算
ブランク	1	—	0.010	—	平均値 : 0.010 mL
	2	—	0.010	—	
シクロヘキセン	1	0.7011	3.324	188.687	平均値 : 188.7 g/100g
	2	0.7011	3.325	188.744	標準偏差 : 0.033 g/100g
	3	0.7011	3.325	188.744	変動係数 : 0.02 %
ジイソブテン	1	0.8707	3.025	138.225	平均値 : 139.0 g/100g
	2	0.8707	3.075	140.518	標準偏差 : 1.324 g/100g
	3	0.8707	3.025	138.225	変動係数 : 0.95 %



ブランク



シクロヘキセン



ジイソブテン

滴定曲線例

5. 摘要

JIS K 2605 には臭素価の範囲として、シクロヘキセンは 187~199gBr₂/100g、ジイソブテンは 136~144gBr₂/100g と記載されています。本測定ではいずれも JIS 記載の範囲内の測定値が得られました。

キーワード：臭素価、定電流電位差滴定、分極滴定、JIS K 2605、シクロヘキセン、ジイソブテン

※装置のオプション構成によっては、測定できない場合があります。