

HIRANUMA APPLICATION DATA		滴定データ COMシリーズ	データNo	L19	25/03/05
潤滑油 石油製品	灯油の臭素指数の測定				

1. 測定の概要

石油製品の臭素指数測定は JIS K 2605（付属書）に規定されています。臭素指数の測定は、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、試料 100g の不飽和結合に付加された臭素の質量（ミリグラム数）に相当します。本規定は、直留ナフサ、水素化分解ナフサ、リフオメート、灯油、航空タービン燃料油など、臭素価が $1\text{gBr}_2/100\text{g}$ 以下の製品に適用されます。

本データシートでは、JIS K 2605 に準じて灯油の臭素指数測定を行い、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 : 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 1 台
- 電極 : 双白金電極 TPT-351
- ※ 別途、滴定セルを $0\sim 5^\circ\text{C}$ 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 : 0.025mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液
 臭化カリウム 5.1g および臭素酸カリウム 1.4g 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 0.025mol/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 : 0.05mol/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 15g を純水に溶解して 100mL に調製します。

3. 測定手順

(1) 0.025mol/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、0.025mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液をビュレットを使用して 40mL 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り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、0.05mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定を行ないます。

(2) 試料の臭素指数の測定

- ① 200mL のビーカーに試料を 8~10g[※]入れ、質量を精秤します。
 - ② 滴定溶剤を 110mL 入れ、0~5℃に冷却します。滴定中はこの温度を維持します。
 - ③ 電極を浸漬し、0.025mol/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。
 - ④ 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。
- ※ 試料採取量は臭素指数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) 0.025mol/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	40 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	0.05 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	0.997	待ち時間	8 秒
スタートタイマ	5 秒	K:係数 1	2	待ち感度	5 mV
連続滴加 mL	35 mL	L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	30 秒	結果単位	mol/L	最小滴加量	80
検出開始 mL	0 mL	計算式	$D \cdot F \cdot M / (K \cdot S)$		
検出感度	1000	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.3 mL	滴定液名			
最大滴加 mL	60 mL	電極名			
		自動入力先パラメータ	無し		

(2) 試料の臭素指数の測定

ブランクの測定

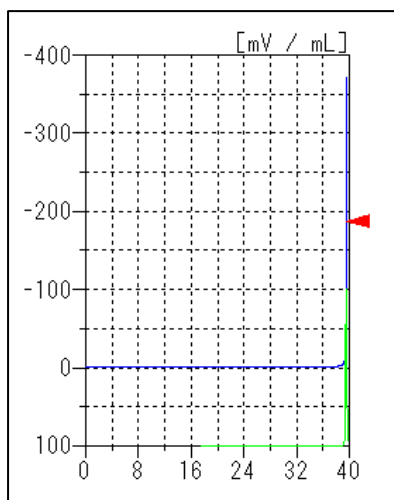
コンディション No.	2	コンスタント No.	2	制御モード No.	17
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0 mL	山越タイマ	0 秒
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0 mL	滴加係数	0
アンプ No.	2	M:滴定液濃度	0.0246 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	0	待ち時間	5 秒
スタートタイマ	10 秒	K:係数 1	0	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	0 秒	結果単位	mL	最小滴加量	16
検出開始 mL	0 mL	計算式	D		
検出感度	3000	小数点以下桁数	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	9.0065 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	0.0246 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	1	待ち時間	5 秒
スタートタイマ	0 秒	K:係数 1	15980	待ち感度	5 mV
連続滴加 mL	1.5 mL	L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	240 秒	結果単位		最小滴加量	40
検出開始 mL	0 mL	計算式	$(D - B) \cdot K \cdot F \cdot M / S$		
検出感度	3000	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.3 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

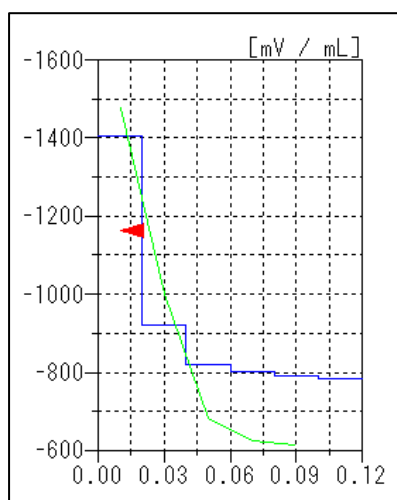
(1) 0.025mol/L 臭化カリウム-臭素酸カリウム標準液の標定



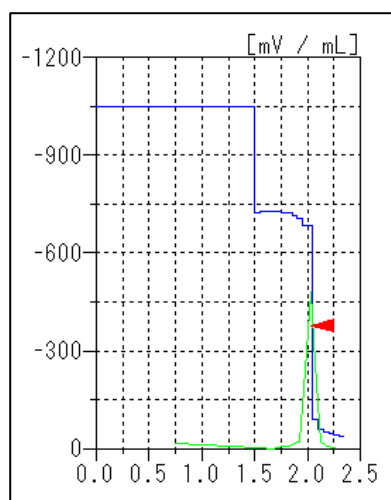
測定回数	採取量 (mL)	滴定値 (mL)	濃度 (mol/L)
1	40	39.444	0.0246
2	40	39.445	0.0246
平均値			: 0.0246mol/L

(2) 試料の臭素指数の測定

試料	測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	臭素指数	統計計算
ブランク	1	—	0.010	—	平均値 : 0.010 mL
	2	—	0.010	—	
灯油	1	9.0065	2.026	87.9926	平均値 : 89.1
	2	9.0579	2.075	89.6199	標準偏差 : 0.919
	3	9.0697	2.076	89.5466	変動係数 : 1.03 %



ブランク



灯油

滴定曲線例

5. 摘要

臭素指数の測定における臭素付加反応は反応速度が遅いため、滴定はややゆっくりと行ったほうが好結果が得られます。本測定では、「連続滴加 mL」（本測定例では 1.5mL）を使用して滴定時間を短縮しつつ、連続滴加後の臭素付加反応時間として、「反応タイマ」を 240 秒設けました。また、本測定は終点で急激な電位変化を示す測定のため、最小滴加量ごと（本測定例では 0.05mL）の一定量滴加を行うことで、精度の良い結果が得られやすくなります。この滴加制御を行うためには、「滴加係数」を 0 に設定します。

キーワード：臭素指数、定電流電位差滴定、分極滴定、灯油、JIS K 2605