

シート No.

GT-200-PE-053

エネルギー

ASTM D1159 による臭素価の測定

1/7

関連規格: ASTM D1159

測定の概要

臭素価とは、試験条件下で試料 100 g と反応する臭素の質量 (g) を表す値です。即ち、臭素と反応する部位の量を示す指標です。試料の不飽和度にも依存しますが、その他の部位とも反応するため、不飽和度の指標とするには注意が必要な旨が、ASTM D1159 の ANNEX に記載されています。

石油留分と市販の脂肪族不飽和炭化水素の臭素価の測定規格である ASTM D1159 に従って、模擬サンプルであるイソオクタン中のシクロヘキセンの測定を行い、高い再現性が確認できました。

装置構成

自動滴定装置 GT-200

アナログパック PS 基板、自動ビュレット (20 mL × 2)、スターラー、
冷却ジャケット、冷却水循環装置 (循環冷却水の温度は 5 °C に設定)

電極: 双白金電極

使用試薬

[滴定液] ■ 臭素溶液 (0.25 M)

[滴定溶液] ■ 滴定溶剤 (酢酸、ジクロロメタン、メタノール、硫酸(1+5) の混合液)

(調製方法) 特級 酢酸 714 mL、特級 ジクロロメタン 134 mL、特級 メタノール 134 mL、硫酸(1+5) 18 mL
を調製。硫酸(1+5) は、特級 硫酸と純水を体積比 1:5 で混合。

[滴定液の標定] ■ 特級 酢酸 (規格では氷酢酸)

■ 特級 塩酸 (規格では relative density 1.19 のもの)

■ よう化カリウム溶液 (150 g/L)

■ 純水

■ チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1M)

[模擬試料] ■ シクロヘキセンをイソオクタンで希釈した 10 w/w % 溶液 (臭素価 約 20) を用いた。

測定結果

サンプル	サンプル量 / g	A1 / mL	臭素価	平均値 相対標準偏差 (%)
模擬サンプル	10.000	4.828	19.5	Ave. = 19.4 RSD (%) = 0.8
	10.000	4.772	19.3	
	10.000	4.840	19.5	

※本シートはご参考として提供するものであり、分析値を保証するものではありません。
分析環境などによる外的要因や試料の性状を考慮し、最適条件でご使用ください。

シート No.

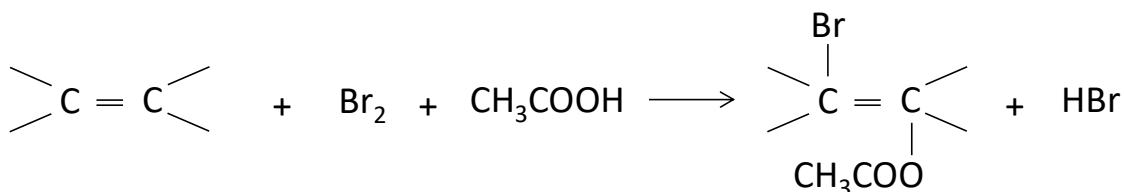
GT-200-PE-053

エネルギー

2/7

滴 定 原 理

臭素価の滴定では下記の式の様な反応が起きる。まず、サンプル中の不飽和結合と臭素が反応する。酢酸溶媒中では臭素が反応した後、酢酸イオンが反応する。生成した HBr も同様の反応をするため、臭素 1 分子に対し不飽和結合 2 つと反応する。そのため、この臭素価の測定における臭素の反応当量数は2となる。



実際の測定には、反応の終点を分極率の変化から測定する分極滴定を用いた。分極滴定の方法としては、一定の電圧を電極間に印加し、観測される電流の変化を測定する定電圧分極滴定と、一定の印加電流が流れるように電極間に印加する電圧を変化させる定電流分極滴定がある。本手法では後者を用いた。

滴定の進行に伴う系内の変化と終点が検出可能な理由を説明する。滴定開始前は、溶媒・(サンプル)の酸化・還元によってのみ電流が流れる。そのため、大きな印加電圧が必要になる。終点前では、滴下された臭素は溶液内に拡散しながらサンプル中の不飽和結合と反応する。臭素は溶媒よりも還元され易いので、臭素の滴下直後は必要な印加電圧が減少するが、臭素が不飽和結合との反応ですべて消費されると、必要な印加電圧は大きな値に戻る。当量点(系内の不飽和結合がすべて反応した状態)以降では、滴下した臭素は消費されなくなる。この状態では、臭素の還元が還元電流を担うので、必要な印加電圧は小さくなる。この点を検出し、終点とする。

分 析 操 作

[滴定液の標定]

ASTM D1159 には分極滴定による滴定液の標定方法が記されていないため、ASTM D5776 を参考に、規格の方法を一部変更して行った。

- (1) 500 mL よう素フラスコに、酢酸 50 mL と塩酸 1mL を分取した。
- (2) 氷浴中で約 10 分間冷却した。
- (3) 5 mL の滴定液(臭素溶液)をビュレットの分注機能を用いて、よう素フラスコに添加した。規格では「add from a 10-mL calibrated buret, 1 or 2 drops per second.」で滴下することになっているが、滴定に用いた 20 mL ビュレットをそのまま使用した。また、ビュレットの速度を 50 $\mu\text{L/s}$ に設定した。
- (4) 滴下終了後、すぐに栓をして、振り混ぜた。
- (5) 再度、氷浴につけ、栓上部の液溜りよう化カリウム溶液 5 mL を加えた。
- (6) 5 分後、氷浴から取り出し、栓をゆっくりとあけて、よう化カリウム溶液を添加した。
- (7) 栓をして、激しく振り混ぜた。
- (8) 純水 100 mL を用いて、200 mL トールビーカーに洗い込み、この時、栓も洗い込んだ。
- (9) ビーカーに攪拌子を加え、冷却ジャケットに設置し、チオ硫酸ナトリウム溶液(0.1M)で滴定を行った。(冷却ジャケットに循環する水の温度は 5 $^{\circ}\text{C}$ に設定した。ビーカーと冷却ジャケット間に水を入れ、熱伝導を確保した。)

[サンプル測定]

- (1) 50 mL メスフラスコにジクロロメタンを 10 mL 程度分取した。
- (2) 試料を 10 g メスフラスコに量り取った。量り取り量は規格に次のような基準が示されている。

シート No.

GT-200-PE-053

エネルギー

3/7

Bromine Number	Sample Size, g
0 to 10	20 to 16
Over 10 to 20	10 to 8
Over 20 to 50	5 to 4
Over 50 to 100	2 to 1.5
Over 100 to 150	1.0 to 0.8
Over 150 to 200	0.8 to 0.6

- (3) 標線までジクロロメタンで定容した。今後、希釈溶液と呼ぶ。
- (4) 滴定溶媒 110 mL を 200 mL トールビーカーに入れた。規格には、「A jacketed glass vessel approximately 120 mm high and 45 mm in internal diameter and of a form that can be conveniently maintained at 0 to 5 °C (32 to 41 °F).」とあるが、入手性から 200 mL トールビーカーを用いた。
- (5) 希釈溶液を 5 mL ホールピペットで分取しトールビーカーに加えた。
(50 mL に希釈したうち 5 mL を分取するため、希釈倍率は 10 になる。)
- (6) 攪拌子を加え冷却ジャケットに設置した。(冷却ジャケットに循環する水の温度は 5 °C に設定した。ビーカーと冷却ジャケット間に水を入れ、熱伝導を確保した。)
- (7) 0.25 mol/L 臭素溶液で滴定した。終点は、電位差が大きく変化し 30 秒間維持される点とした。

[ブランク測定]

- (1) 滴定溶媒 110 mL を 200 mL トールビーカーに入れた。規格には、「A jacketed glass vessel approximately 120 mm high and 45 mm in internal diameter and of a form that can be conveniently maintained at 0 to 5 °C (32 to 41 °F).」とあるが、入手性から 200 mL トールビーカーを用いた。
- (2) ジクロロメタンを 5 mL 加え、攪拌子を入れ、冷却ジャケットに設置した。(冷却ジャケットに循環する水の温度は 5 °C に設定した。ビーカーと冷却ジャケット間に水を入れ、熱伝導を確保した。)
- (3) 0.25 mol/L 臭素溶液で滴定した。終点は、電位差が大きく変化し 30 秒間維持される点とした。

計 算 式

[滴定液の標定]

$$\text{臭素溶液のモル濃度} = \frac{A1 \times M \times f}{2 \times 5}$$

A1: 滴定量 (mL)

M: チオ硫酸ナトリウム溶液のモル濃度 (0.1 mol/L)

f: 滴定液のチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター (0.999)

2: 臭素溶液の当量数

5: 臭素溶液の添加量 (mL)

シート No.

GT-200-PE-053

エネルギー

4/7

[臭素価]

$$\text{臭素価} = \frac{(A1 - BL) \times K1 \times 15.98 \times R}{S}$$

A1 : 滴定量 (mL)

BL : ブランク測定の滴定量 (mL)

K1 : 滴定液(臭素溶液)のファクターを含むモル濃度 (0.2534 mol/L)

15.98 : 臭素分子 (Br₂) の分子量 159.8 mol/g と試料 100 g 中の 100 の積を mL→L に変換するための 1000 で割った値

R : 希釈倍率 (10)

S : 試料量 (g; 希釈溶液を作る際に量り取った質量)

その他

- 測定後は電極を適切な溶剤で洗浄してください。
- 双白金電極の先端の白金線は、曲がりやすいので使用時にご注意ください。
- 冷却ジャケット使用時には、水漏れにご注意ください。
- 測定に使用する薬品のラベル表示や安全データシートを必ず確認し、充分注意して取り扱ってください。
- 試薬の取り扱い時には保護メガネや手袋等の保護具を着用ください。

装置の設定方法

- 双白金電極は、PS 基板の「P」に接続してください。
- PS 基板の「P.SELECT」を IPOL に設定してください。
- 取り扱い説明書に従い、PS 基板の「P.STD」で印過電流を調整してください。

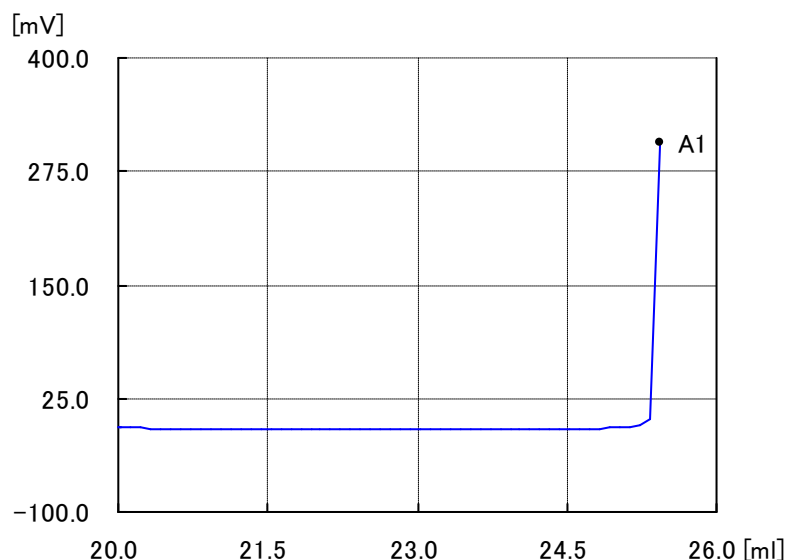
シート No.

GT-200-PE-053

エネルギー

5/7

Date : 9/21/2018 11:11 AM Titr Mode : Sample Titr
Sample name : 0.25 Br2 Sample size(S) : 5 [ml]



C1 : 0.254006 [mol/L]

A1 : 25.426 307 [mV]
[ml]

P-Initial : -6.12 [mV]
Start : 20 [ml] -6.86 [mV]
End : 25.426 [ml] 307 [mV] Measurement Time : 8'4"

Run File No. : 5
Titr File No. : 10 Br Standarization
Mode : R-TIME End1 100 [mv]
Detector(Detect) : mV(P)
BRT No. : 2
Reagent : 4 P1 mode: V Buret: 2
WTint : 30 [sec] Vol: 20 [ml] Wait: 10 [sec]
Vup : 100 [μL]
Vlow : 10 [μL]
Gain : 10
Cont : 6
Vmax : 30 [ml]
End time : 30 [sec]

C1 : $A1 \cdot M \cdot f / 5 / 2$ [mol/L]

Reagent : 0.1M-Na2S2O3 Equiv(E) : 1 Mol(M) : 0.1 [Mol/l]
f : 0.999
Buret injection speed: 500 [ul/sec]

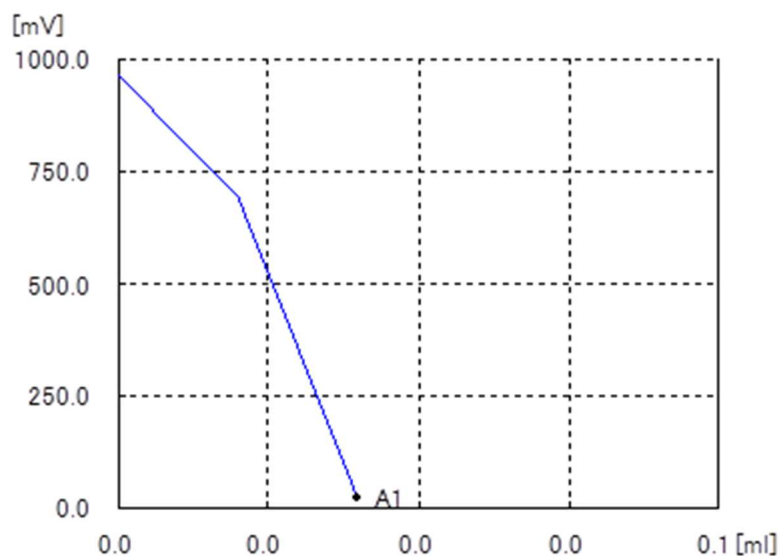
シート No.

GT-200-PE-053

エネルギー

6/7

Date : 9/20/2018 7:19 PM Titr Mode : Sample Titr
Sample name : BL Sample size(S):110 [ml]



C1 : 0.02 [mol/L]

A1 : 0.02 [ml] 21 [mV]

P-Initial	:	966	[mV]	
Start	:	0	[ml]	966 [mV]
End	:	0.02	[ml]	21.5 [mV]

Measurement Time : 0'44"

Run File No.	:	5		
Titration File No.	:	14	ASTM D1159	BL
Mode	:	R-TIME	End1	500 [mv]
Detector(Detect)	:	mV(P)		
BRT No.	:	1		
Reagent	:	6		
WTint	:	60	[sec]	
Vup	:	10	[μL]	
Vlow	:	10	[μL]	
Gain	:	10		
Cont	:	12		
Vmax	:	20	[ml]	
End time	:	30	[sec]	

C1 : A1 [mol/L]

Reagent	:	0.25M Br2	Equiv(E)	:	2	Mol (M)	:	0.25 [Mol/l]
f	:	1.0139						

Buret injection speed: 50 [ul/sec]

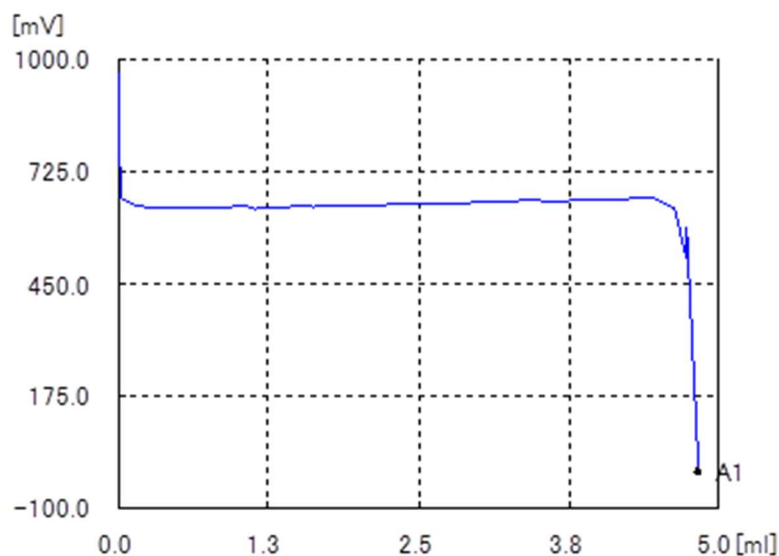
シート No.

GT-200-PE-053

エネルギー

7/7

Date : 9/20/2018 7:40 PM Titr Mode : Sample Titr
Sample name : Sample Sample size(S):10 [g]



C1 : 19.474 [mol/L]

A1 : 4.828 [ml] -11 [mV]

P-Initial : 966 [mV]
Start : 0 [ml] 966 [mV]
End : 4.828 [ml] -11.2 [mV] Measurement Time : 12'22"

Run File No. : 5
Titr File No. : 13 ASTM D1159 BL
Mode : R-TIME End1 500 [mv]
Detector(Detect) : mV(P)
BRT No. : 1
Reagent : 5
WTint : 60 [sec]
Vup : 100 [μL]
Vlow : 10 [μL]
Gain : 10
Cont : 12
Vmax : 20 [ml]
End time : 30 [sec]

C1 : (A1-BL)*K1*15.98/S*R

[]

Reagent : 0.1N-Bromine Equiv(E) : 2 Mol(M) : 0.25 [Mol/l]
f 1.0139 BL : 0.02 K1 0.253467
[ml]

Buret injection speed: 50 [ul/sec]