

石油

バイオディーゼル燃料(BDF)の水分

カールフィッシャー水分計

Karl Fischer Moisture Titrator

電量滴定法

(直接)

規格	JIS	K 0113	ASTM	D 1533	ISO	760
	JIS	K 0068	ASTM	D 4928	ISO	12937
	JIS	K 2275-3				

1.概要

カールフィッシャー試薬による水分定量は、最も信頼できる水分定量法として、世界中で広く用いられています。国際規格のISOや各国の標準試験法のASTM等、国内ではJISをはじめとする多くの公定法に採用されています。

本測定例は、バイオディーゼル燃料の水分をJIS K 2275-3-2015 原油及び石油製品-水分の求め方に基づき、電量滴定方式で水分測定を行なった一例です。

2.参考文献

- 1) JIS K 0113-2005 電位差・電流・電量・カールフィッシャー滴定法通則
- 2) JIS K 0068-2001 化学製品の水分測定方法
- 3) JIS K 2275-3-2015 原油及び石油製品－水分の求め方－第3部：カールフィッシャー式電量滴定法
- 4) ハイドラナール マニュアル RdH社発行
- 5) ISO 760:1978 Determination of Water-Karl Fischer method (General method)
- 6) ASTM D 1533-12 Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration
- 7) ASTM D 4928-12 Standard Test Methods for Water in Crude Oils by Coulometric Karl Fischer Titration
- 8) ISO 12937 2000 Petroleum products – Determination of water - Coulometric Karl Fischer Titration method

3.測定上の注意点

- 1) 測定の際、雰囲気の水分子の影響を受けないように、空調の設備された部屋で測定を行ってください。
- 2) 質量を測定する場合は、0.01mgの最小分解能のある天秤が望ましいです。
- 3) 試料の水分量が微量な為、取扱いには十分注意してください。

4.分析終了後の処置

滴定セル及び内筒内の試薬を排液し、滴定セル、内筒及び電極をアルコールで洗浄してください。

5.装置構成

本体 : 電量滴定方式 カールフィッシャー水分計
電極 : 電解電極
KF用双白金電極

6.試薬

発生液 : ハイドラナール クーロマットA (RdH社製)
対極液 : ハイドラナール クーロマットCG (RdH社製)
添加試薬 : 安息香酸

7.分析手順

—前処理—

- 1) 滴定セルに発生液約100mLと安息香酸約20gを入れます。
- 2) 内筒に対極液約5mLを入れます。
- 3) スターラーを攪拌して安息香酸を溶解させます。
- 4) 予備滴定を行い、滴定セル内を無水状態にします。

—測定—

- 1) シリンジに試料を採取し、約1mLを滴定セルに投入します。
- 2) 測定を開始します。

8.計算式

水分(ppm) = $F \times (\text{Moisture} / (\text{Wt1} - \text{Wt2})) \times k$

F : 補正係数 (1)
Wt1 : 試料 + 容器の質量 (g)
Wt2 : 容器の質量 (g)
k : 単位換算係数 (1)
Moisture : 水分量 (Data - Drift × t - Blank) (µg)
Data : 総水分量 (µg)
Drift : ドリフト値 (µg/s)
t : 測定時間 (s)
Blank : ブランク値 (0.00 µg)

9.測定例

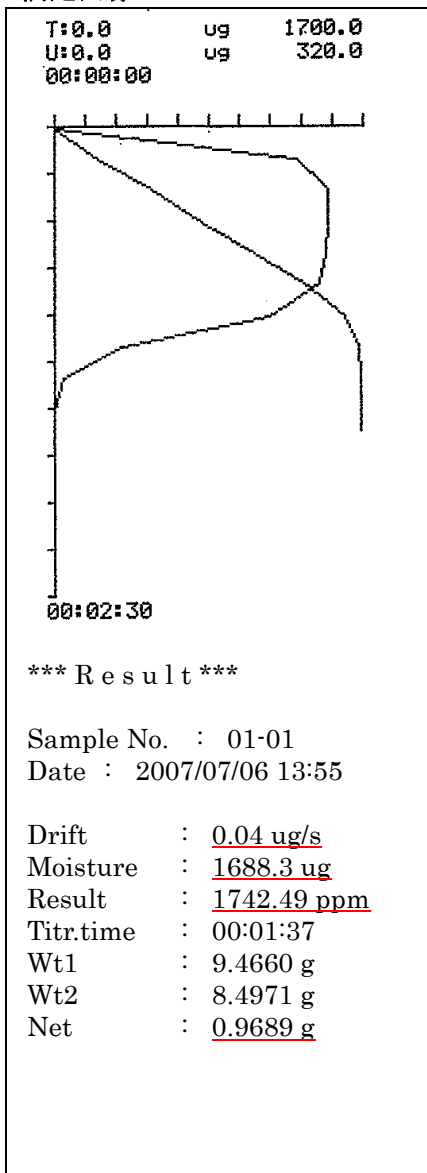
—測定環境—

室温 : 24 °C	湿度 : 67 %	天気 : 晴れ
------------	-----------	---------

-滴定パラメータ-

Model : MKC-610	
Method No./Name : 09/Method09	
[Titration]	
Titr.mode : H2O	[Report]
t(stir) : 0 s	Report format : Short
t(wait) : 15 s	Graph : On
t(max) : 1800 s	Data list : Off
Drift stop : Rel.	[Reagent]
Drift : 0.10 ug/s	Analyte : A
[Control]	Catholyte : CG
Cell type : 2-Comp.	
Stable : 0.1 ug/min	
Ctrl.gain : 5.0	
E.speed : Standard	
Start mode : Manual	
End level : 200 mV	
Stir.speed : 3	
[Calculation]	
Calc.type : Sample	
Blank No. : 1	
Calc.No. : 2	
Unit : ppm	
Decimal : 2	
Fraction : Half adjust	
Drift comp. : Auto	
Evaluation : Off	

-滴定曲線-



(上記測定パラメータと滴定曲線は MKC-610 の場合です)

《Titration:滴定パラメータ》

Titr.mode:滴定モード / t(stir):滴定開始遅延時間 / t(wait):終点判断禁止時間
t(max):滴定制限時間 / Drift stop:ドリフト停止モード / Drift:相対ドリフト値

《Control:制御パラメータ》

Cell type:滴定セルタイプ / Stable:安定判断値 / Ctrl.gain:電解速度係数
E.speed:電解モード / Start mode:滴定開始モード / End level:終点電位
Stir.speed:スターラースピード

《Calculation:計算パラメータ》

Calc.type:滴定内容 / Blank No.:ブランクNo. / Calc.No.:計算式No.
Unit:単位 / Decimal:小数点以下桁数 / Fraction:端数処理方法
Drift comp.:ドリフト補正 / Evaluation:計算結果の判定

—測定結果—

n	採取量 (g)	ドリフト値 ($\mu\text{g/s}$)	水分量 (μg)	水分濃度 (ppm)	水分濃度の統計計算結果	
					平均値	標準偏差
1	0.9689	0.04	1688.3	1742.49	1752.92 ppm	
2	0.7546	0.05	1324.7	1755.50	9.4097 ppm	
3	0.9050	0.06	1593.5	1760.77	0.53680 %	

* 上記結果は同一サンプルを3回測定した結果です。

* 赤のアンダラインのデータは3/4ページの測定結果のデータであることを示しています。

10.まとめ

熱して水分が取り除かれた廃食油などからバイオディーゼルが精製されます。よって精製されたバイオディーゼルは水分量が少ないことが予想されます。

今回の試料においても水分量は少なく、また測定結果は相対標準偏差が0.5%と良好な繰返し再現性が得られています。

カールフィッシャー水分計を使用することによって、より安定した水分測定が可能になります。