

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
(気化法)

規格

JIS K 0113
JIS K 0068
JIS K 2275-3ASTM D 1533
ASTM D 6304

ISO 760

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。

なお、本測定では油用水分気化装置を使用し、間接法にて測定を行いました。

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 6304-16e1 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration

3.測定上の注意点

- 1) 測定の際、雰囲気の水分的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

測定が終了した試料及びベースオイルは高温になっていますので、排液の際は取扱いに注意してください。

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
オプション : 油用水分気化装置

6.試薬

発生液 : ハイドラナール クーロマットAG (RdH社製)
対極液 : ハイドラナール クーロマットCG (RdH社製)

7.分析手順

—前処理—

- 1) 油用水分気化装置にベースオイルを充填し、キャリアガスの流量を約200mL/minに調整します。
- 2) 油用水分気化装置の加温温度を150℃に設定し、温度が安定するのを待ちます。
- 3) 加温配管を気化びんに接続します。
- 4) 滴定セルに発生液約150mL、内筒に対極液約5mLを入れます。
- 5) 滴定セルにバブラー管、排気管を取付けます。
- 6) 予備滴定を行い、滴定セル内を無水状態にします。

—測定—

- 1) 注射器に試料を採取し、約1mLを気化びんに注入します。
- 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

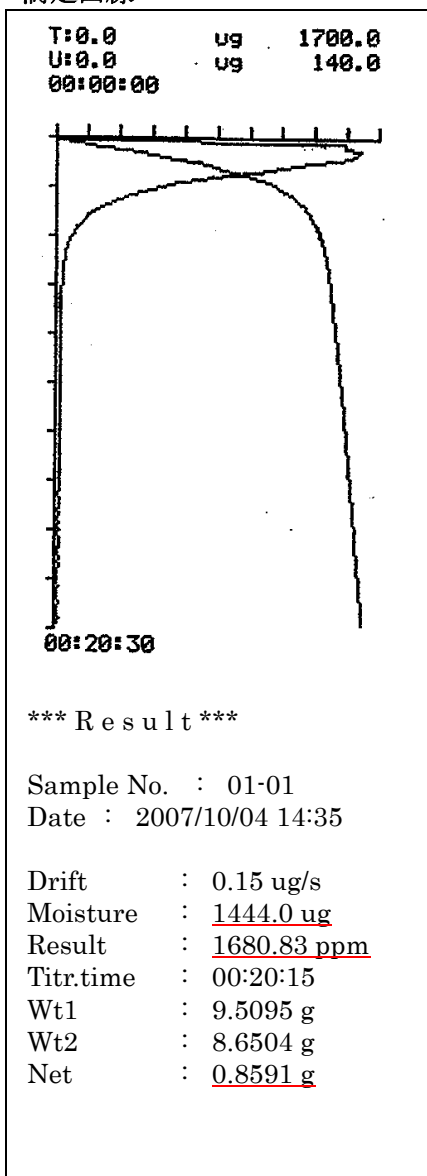
—測定環境—

室 温 : 26.0 °C	湿 度 : 53 %	天 気 : 晴れ
---------------	------------	----------

-滴定パラメータ-

Model : MKC-610	
Method No./Name : 04/Evaporation(Sample)	
[Titration]	[Report]
Titr.mode : H2O	Report format : Short
t(stir) : 0 s	Graph : On
t(wait) : 15 s	Data list : Off
t(max) : 1200 s	
Drift stop : Off	
[Control]	[Reagent]
Cell type : 2-Comp.	Anolyte
Stable : 0.1 ug/min	AG
Ctrl.gain : 5.0	Catholyte
E.speed : Standard	CG
Start mode : Manual	
End level : 200 mV	
Samp.time : 10 s	
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 と ADP-513 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

《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
samp.time:データ採取時間 / Stir.speed:スターラー速度

《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)	水分量 (μ g)	水分濃度 (ppm)
1	<u>0.8591</u>	<u>1444.0</u>	<u>1680.83</u>
2	0.8732	1465.5	1678.31
3	0.8355	1389.6	1663.20
4	0.9589	1586.6	1654.60
5	<u>0.9623</u>	<u>1579.8</u>	<u>1641.69</u>

水分濃度の統計計算結果	
平均値	1663.73 ppm
標準偏差	16.3874 ppm
相対標準偏差	0.98498 %

* 上記結果は同一サンプルを 5 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1%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。