

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

容量滴定法

(直接)

規格

JIS K 0113
JIS K 0068
JIS K 2275-2ASTM E 203
ASTM D 1744
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 2275-2-2015 原油及び石油製品－水分の求め方に基づき、容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 2275-2-2015 原油及び石油製品－水分の求め方 第2部:カールフィッシャー式容量滴定法
- 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 E 203-16 Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration
- 7) ASTM D 1744-13 Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent

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) カールフィッシャー試薬の力価は、測定に使用する溶剤を用いて事前に求めておいてください。

4.分析終了後の処置

滴定フラスコ内の試薬を排液し電極を洗浄した後、滴定フラスコには脱水溶剤を加えた状態にしておいてください。

5.装置構成

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

6.試薬

滴定液 : ハイドラナール コンポジット5 (f=4.6670mg/mL) (RdH社製)
脱水溶剤 : 脱水溶剤CM (油類用) (林純薬工業株式会社製)

7.分析手順

—前処理—

- 1) 滴定セルに脱水溶剤約30mLを入れます。
- 2) 予備滴定を行い、滴定フラスコ内を無水状態にします。

—測定—

- 1) シリンジに試料を約1mL採取します。
- 2) 0.1mgの最小表示値を持つ天びんで1)項のシリンジ質量を測定します。
- 3) シリンジの試料を滴定フラスコに注入し、脱水溶剤に溶かします。
- 4) 水分計の滴定開始ボタンを押します。
- 5) 3)項のシリンジ質量を測定します。
- 6) 水分計のWt1に2)項の質量を、Wt2に5)項の質量を入力します。
- 7) 自動検出する終点の滴定量から、水分濃度を求めます。

8.計算式

$$\text{水分 (\%)} = ((\text{Data} \times F - \text{Blank}) / (\text{Wt1} - \text{Wt2})) \times 0.1$$

Data : 滴定量 (mL)
F : 滴定液の力価 (4.6670 mg H₂O /mL)
Blank : ブランク値 (0.00 mg)
Wt1 : 試料 + 容器の質量 (g)
Wt2 : 容器の質量 (g)

9.測定例

—測定環境—

室 温 : 22 °C	湿 度 : 37 %	天 気 : 晴れ
-------------	------------	----------

-滴定パラメータ-

[Titration]	
Method	Direct
Titration Speed	3
End Time	30 S
Final Vol.	0.01 mL
Detector Mode	Oil
t(stir)	0 s
t(max)	0 s
Drift Titr.	On
Max. Volume	20 mL
[Calculation]	
Method	Direct
Calc. Formula	g->%

-滴定結果-

*** Result ***	
Sample No.	01-01
Date	07/04/20 16:08
Method	Direct
Sample Name	
Sample ID	
Reagent Name	Composit5
Reagent Factor	
	4.6670 mg/mL
Calc. Formula	g->%
Wt1	9.4817 g
Wt2	8.5841 g
Net	<u>0.8976 g</u>
Blank	0.0 mg
Result	<u>0.1040 %</u>
	<u>0.200 mL</u>
	<u>0.9334 mg</u>
Titration Time	00:02:41

(上記滴定パラメータと滴定結果は MKS-500 の場合です)

《Titration:滴定パラメータ》

Method:測定方法の選択 / Titration Speed:使用する滴定液および試料との反応性により設定

End Time:終点待ち時間 / Final Vol.:最終滴加量 / Detector Mode:検出器のモード

t(stir):滴定前のかく拌時間 / t(max):滴定制御時間

Drift Titr.:ドリフト滴定 / Max Volume:最大滴定量 /

《Calculation:計算パラメータ》

Calc. Formula:計算式の選択

—測定結果—

n	採取量 (g)	滴定量 (mL)	水分量 (mg)	水分濃度 (%)
1	0.8976	0.200	0.9334	0.1040
2	0.8823	0.200	0.9334	0.1058
3	0.8791	0.200	0.9334	0.1062

水分濃度の統計計算結果	
平均値	0.1053 %
標準偏差	0.0012 %
相対標準偏差	1.1126 %

* 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1%と良好な繰り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。