

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	ASTM	E 203
	JIS	K 0068	ASTM	D 1744
	JIS	K 2275-2	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=4.4328mg/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

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

Wt1 : 試料 + 容器の質量 (g)

Wt2 : 容器の質量 (g)

k : 単位換算係数 (1000)

Moisture: 水分量 (mg) (Data × TF - Drift × t - Blank)

Data : 滴定量 (mL)

TF : 滴定液の力価 (4.4328 mg H₂O /mL)

Drift : ドリフト値 (mg/s)

t : 滴定時間 (s)

Blank : ブランク値 (0.00 mg)

9.測定例

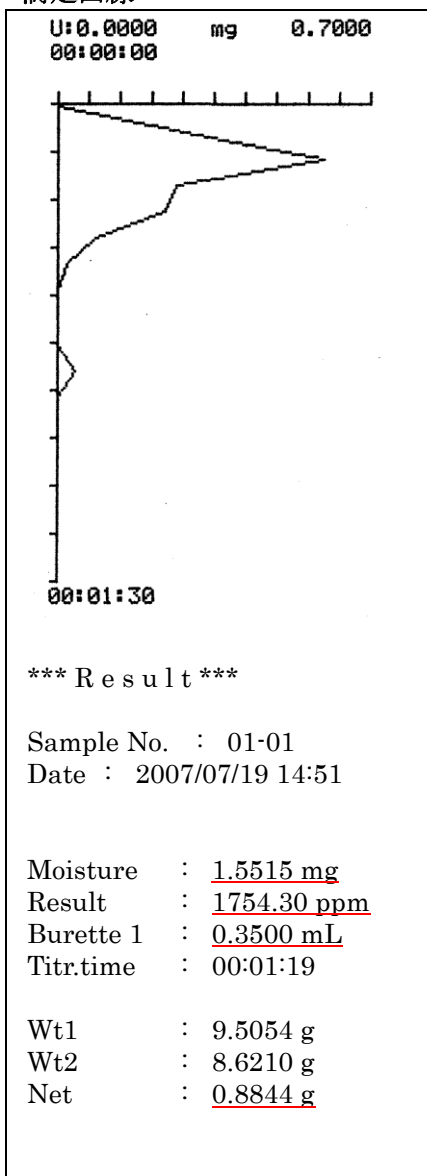
—測定環境—

室温 : 24 °C	湿度 : 67 %	天気 : くもり
------------	-----------	----------

-滴定パラメータ-

Model : MKA-610	
Method No./Name : 08/Method08	
[Titration]	[Report]
Titr.mode : Normal	Report format : Short
t(stir) : 0 s	Graph : On
t(wait) : 0 s	Data list : Off
t(max) : 0 s	
t(interval) : 0 s	[Reagent]
Max.volume : 10.00 mL	Reagent name :
Titr.bur.No. : 1	Composite 5
Dose mode : Off	Factor : 4.4328 mg/mL
[Control]	
End time : 30 s	
Final vol. : 0.01 mL	
Titr.speed : 3	
Detect.mode : 1	
Drift titr. : On	
Start mode : Manual	
End level : 75 mV	
Samp.time : 5 s	
Stir.speed : 4	
[Calculation]	
Calc.type : Sample	
Blank No. : 1	
Calc.No. : 2	
Unit : ppm	
Decimal : 2	
Fraction : Half adjust	
Drift comp. : Off	
Evaluation : Off	

-滴定曲線-



(上記測定パラメータと滴定曲線は MKA-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
t(interval):間欠時間 / Max.volume:最大滴定量 / Titr.bur.No.:滴定ビュレット / Dose mode:定量注入モード

《Control:制御パラメータ》

End time:終点判断時間 / Final vol.:最終滴加量 / Titr.speed:滴定スピード / Detect.mode:検出モード
Drift titr.:ドリフト滴定 / 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)	滴定量 (mL)	水分量 (mg)	水分濃度 (ppm)
1	<u>0.8844</u>	<u>0.350</u>	<u>1.5515</u>	<u>1754.30</u>
2	0.8538	0.340	1.5072	1765.28
3	1.0105	0.400	1.7731	1754.68

水分濃度の統計計算結果	
平均値	1758.09 ppm
標準偏差	6.237 ppm
相対標準偏差	0.3548 %

* 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%以下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。