キレート分析法による重質石油 製品中の全イオウ分の定量*

古賀雄造** 梶川正雄** 野中欣一**

Determination of Total Sulfur in Heavy Petroleum Products by Chelatometry*

by Yūzō Koga**, Masao Kajikawa** and Kin-ichi Nonaka**

Total sulfur content in heavy petroleum products has been determined by the test methods according to JIS K-2263 or ASTM D-129 as follows.

An oil sample is perfectly burned in the bomb, and the generated sulfur oxides are absorbed in Na_2CO_3 solution, and then oxidized by Br_2 solution.

Thus, they are converted to sulfates, and total sulfur content is determined as BaSO_4 by gravimetric procedure.

These methods are accurate, but a long time is required for the determination; so they are not suitable for controlling process and are replaced by a more rapid method at present.

Under the above circumstances, the authors investigated on this problem, and established a rapid method almost as precise as the bomb method.

That is; oil sample is burned in the bomb, and a slight excess of Ba-EDTA is added to the sulfuric acid solution produced, and then, the isolated EDTA is back-titrated with standard BaCl_2 solution using PC-indicator.

1. 緒 言

重質石油留分中の全イオウ分は、JIS K-2263¹⁾ または ASTM D-129²⁾ の試験法に従って試料をポンプで燃焼し、発生するイオウ酸化物を炭酸ナトリウム溶液に吸収酸化させ、生成する硫酸ナトリウムを塩化バリウムによって硫酸バリウムとし、熟成後ろ別水洗して重量法により定量している。この方法は種々の試験法中精度がすぐれているので、石油中のイオウ分試験の標準法になっている。ところが同法は試験に長時間を要し、日常の管理試験としては不向きである。これらに対し滴定法は試験時間短かく融通性のある方法である。この試験法に属するもので従来より広く実施されている方法には、石英管燃焼法^{3), 4)} があるが、塩素またはリンを含む試料については、これらの干渉のため精度よく測定できない欠点がある。

電導度滴定法⁵⁾ は適当のようであるが、電導度測定用の高価な機器を要し一般的でない。

その他クロム酸バリウムあるいはモリブデン酸バリウムによる比色法^{6), 7)} もあるが、比色計を使用するので、前記同様一般的でない。

これらに対し硫酸イオンを含む溶液を EDTA で滴定するキレート滴定法が多数報告されている^{8)~11)}。この方法は高価な機器を使用せず操作が簡単に迅速正確に分析値が得られる点で、他の方法よりすぐれていると思われる。その一例としてアトマイザーバーナー法⁸⁾ が報告されているが、これは装置操作がやや複雑の感がする。そこで著者らは、ポンプ法により生成さ

れる硫酸イオンの定量に EDTA を用いて滴定するいわゆるキレート分析法の適用について調査した。キレート分析法の金属指示薬としては、エリオクロムブラック T を使用した報文も多いが、水溶液およびアルコール溶液のいずれにおいても案外不安定であり、終点の変色が不鮮明になるので、割合安定で使いやすいフタレインコンプレキソン指示液を用い、直接滴定と逆滴定の両法の精度、重質石油留分中に混入すると推察される共存イオンによる影響、ポンプ燃焼操作上の諸条件、測定操作上の諸条件を検討し、最適方法を確立した。

2. 装 置

1) ポンプ

JIS K-2263 規定の容量約 300 ml、ステンレス製ポンプにして、付属パッキンはネオプレン製のもの。

2) 試料ザラ

底部内径約 24 mm、上部内径約 27 mm、高さ約 12 mm の白金製のもの。

3) 点火線

直径約 0.4 mm の白金線および定量用無灰ロ紙（東洋ロ紙 No. 5 C）。

3. 試料および試薬

1) イオウ分合成試料

ジベンジルジサルファイド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)₂S₂ をホワイトオイルに溶解しイオウ分含有量 1.02 wt% のイオウ分既知の合成試料を調製した。ただしジベンジルジサルファイドの純度不明のため、JIS K-2263 法による多数回のくり返し試験値をもって既知量とした。その他最低 0.01 wt% 程度のイオウ分含有量まで

* 昭和 35 年 5 月 7 日受理

** 東亜燃料工業株式会社研究所 Tōa Nenryō Kōgyō K.K.
Research Lab.

の種々の合成試料を調製した。

2) 石油留分試料

原油, 軽油, 潤滑油留分 計 11 種を試料とした。

3) 0.01 M 塩化バリウム標準溶液

試薬特級塩化バリウム ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を再結晶して精製し, その 2.4431 g をはかり取り, 純水に溶解して 1 l とする。重量法によりその力価を求める。

4) 0.01 M および 0.02 M Ba-EDTA 溶液

試薬特級 Ba-EDTA 錯塩 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Ba} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 5.5 g および 11.0 g を純水に溶解して 1 l とする。

5) フタレインコンプレキソン (PC) 指示液

PC 0.2 g およびナフトールグリーン 0.02 g をメタノール 100 ml に溶解する。

6) 濃塩酸 (比重 1.18) および塩酸 (1:4)

7) 酸化剤

飽和臭素水および過酸化水素水 (30%)

8) 濃アンモニア水 (比重 0.90) およびアンモニア水 (1:1)

9) エタノール (95%)

10) 炭酸ナトリウム溶液

試薬特級無水炭酸ナトリウム 50 g を純水に溶解して 1 l とする。

4. 実 験

4.1 滴定終点における残色度

塩化バリウム標準溶液にアンモニア水を加えて pH 11 とし, フタレインコンプレキソン指示液 0.2 ml を加えて, コタキ光電比色計により 2 cm セルで Ba-PC の吸光帯を調査した。結果は第 1 図のごとく最大吸収波長は 580 mμ のところにあり, この溶液を EDTA 標準溶液で滴定すると, Ba-EDTA を生成し, 溶液中の Ba-PC の減少とともに紫赤色が薄くなるが, 終点においても無色にならない。これは pH の上昇とともに PC の解離が進み, 深紅色の色素イオンが当量点を越えても残るためと考えられる。しかしこの色素自身の呈色はアルコール溶液中では非常に弱くなるので, アルコール および PC 指示液添加量について検討した。

50 ml 中 13.4 mg のバリウム イオン濃度の塩化バリウム溶

第1図 Ba-PC の吸収曲線

第2図 エタノール添加による PC の残色消失曲線

液に PC 指示液 0.15~0.25 ml を加え, 0.01 M EDTA 標準溶液で滴定し当量点より 0.1 ml 過剰に加え, この残色溶液にエタノールを 5 ml ずつ加えて, 吸光度を測定した。結果は第 2 図のごとく滴定終了後の液量に対して, エタノールを 15 ml 加えたところより急激に色相が消失しているのので, エタノールは 20 ml 加えれば十分である。

また 50 ml 中 13.69~1.37 mg のバリウム イオン濃度の各塩化バリウム溶液をそれぞれ 50 ml とり, PC 指示液 0.15 ml および 0.25 ml 加えて, 0.01 M EDTA 標準溶液で滴定し, 終点における吸光度を測定し, 第 1 表に示した。終点における吸

第1表 終点における吸光度

測定条件 コタキ光電比色計 (電源電圧 105 V)
中心波長 570 mμ
2 cm セル

50 ml 中のバリウムイオン mg	エタノール/PC指示液添加量 ml/量 ml	終点の吸光度 $-\log T$	
		1 回	2 回
13.69	20/0.15	0.032	0.033
9.59	20/0.15	0.025	0.024
6.85	20/0.15	0.019	0.020
5.48	20/0.15	0.017	0.016
1.37	20/0.15	0.015	0.016
13.69	20/0.25	0.049	0.048
13.69	20/0.25	0.049	0.047
13.69	20/0.25	0.051	0.052

光度測定結果より干渉する共存イオンがなければ, 0.15~0.25 ml の PC 指示液添加によって, 終点の色相変化を明確に把握することができるので, 本実験においては 0.20 ml とすることにした。

4.2 滴定方法の終点におよぼす影響

硫酸イオンを定量する場合, 当量よりやや過剰の Ba-EDTA を加えて, 遊離する EDTA を塩化バリウム標準溶液で滴定し, 無色から紫赤色への変色点を求める方法と, 硫酸イオンに当量よりやや過剰の塩化バリウム標準溶液を加えて, 残存するバリウムイオンを EDTA 標準溶液で滴定し, 紫赤色より無色への変色点を求める方法の 2 法があり, 両者のうちいずれが精度よく測定できるか検討した。

EDTA または塩化バリウムの標準溶液の一定量を取り 50 ml

第2表 EDTA 標準溶液の塩化バリウム標準溶液による滴定

当量バリウムに換算した EDTA 溶液採取量 mg (1)	塩化バリウム溶液の滴定量		差 (3) - (1)
	力価補正值 (2)	バリウム mg (3)	
12.73	9.27	12.73	0.00
12.73	9.26	12.72	-0.01
12.73	9.27	12.73	0.00
12.73	9.25	12.71	-0.02
12.73	9.25	12.71	-0.02
9.90	7.21	9.90	0.00
9.90	7.20	9.89	-0.01
9.90	7.20	9.89	-0.01
9.90	7.20	9.89	-0.01
7.07	5.15	7.07	0.00
7.07	5.14	7.06	-0.01
7.07	5.14	7.06	-0.01
7.07	5.14	7.06	-0.01
4.24	3.09	4.24	0.00
4.24	3.10	4.26	+0.02
4.24	3.08	4.23	-0.01
4.24	3.08	4.23	-0.01
1.41	1.03	1.41	0.00
1.41	1.02	1.40	-0.01

第3表 塩化バリウム標準溶液の EDTA 標準溶液による滴定

採取塩化バリウム溶液中のバリウム mg (1)	EDTA 溶液の滴定量		差 (3) - (1)
	力価補正值 (2)	当量バリウム換算 mg (3)	
13.69	9.97	13.69	0.00
13.69	9.98	13.70	+0.01
13.69	9.99	13.72	+0.03
12.69	9.96	13.68	-0.01
13.69	9.97	13.69	0.00
9.59	6.96	9.56	-0.03
9.59	6.98	9.59	0.00
6.85	4.98	6.84	-0.01
6.85	5.00	6.87	+0.02
6.85	4.97	6.83	-0.02
5.48	3.97	5.45	-0.03
5.48	3.99	5.48	0.00
1.37	0.99	1.36	-0.01
1.37	1.00	1.37	0.00

とし、pH 11 に調整してエタノール 20 ml を加え、塩化バリウムまたは EDTA の標準溶液で滴定し、結果は第2表および第3表に示した。

これらの結果から終点は、EDTA 標準溶液を塩化バリウム標準溶液で滴定する方法のほうが、やや精度よく測定できることがわかる。なお実際に適用するに当たって第3表の方法は、2種類の標準溶液を反復使用し操作が複雑で誤差を大きくしやすい。したがって本研究には第2表の方法を採用することとした。

4.3 共存イオンの影響

アルカリ性溶液で滴定定量する本法では、混入するアルカリ金属イオンおよび重金属イオンが共に妨害することは明瞭であるが、種々の添加剤を含まない純鉱油について検討する本研究においては、多量には共存しないと考えられる。それゆえ原油または石油精製過程より混入すると推察される種々のイオンの 10~500 μ g/ml の濃度範囲について、それらを分離またはシ

第4表 鉄イオン (Fe^{2+}) の影響

当量バリウムに換算した EDTA 溶液採取量 mg (1)	鉄溶液 (11.4 μ g/ml) 添加量 (2)		塩化バリウム溶液の滴定量		差 (4) - (1)
	ml	鉄含有量 μ g	力価補正值 ml (3)	バリウム mg (4)	
12.73	1	11.4	9.27	12.73	0.00
12.73	2	22.9	9.27	12.73	0.00
7.07	1	11.4	5.15	7.07	0.00
7.07	2	22.9	5.14	7.06	-0.01
7.07	5	57.2	5.05	6.94	-0.13
7.07	10	114.4	4.93	6.77	-0.30
7.07	25	286	4.60	6.32	-0.75
7.07	50	572	4.20	5.52	-1.55

第5表 リン酸イオン (PO_4^{3-}) の影響

当量バリウムに換算した EDTA 溶液採取量 mg (1)	リン溶液 (8.8 μ g/ml) 添加量 (2)		塩化バリウム溶液の滴定量		差 (4) - (1)
	ml	リン含有量 μ g	力価補正值 ml (3)	バリウム mg (4)	
12.42	0	0	9.05	12.43	+0.01
12.42	1	8.8	9.04	12.42	0.00
12.42	2	17.5	9.04	12.42	0.00
12.42	5	43.8	9.05	12.43	+0.01
12.42	10	87.5	9.04	12.42	0.00
12.42	25	219	9.05	12.43	+0.01
12.42	50	438	9.04	12.42	0.00

第6表 銅イオン (Cu^{2+}) の影響

当量バリウムに換算した EDTA 溶液採取量 mg (1)	銅溶液 (10.6 μ g/ml) 添加量 (2)		塩化バリウム溶液の滴定量		差 (4) - (1)
	ml	銅含有量 μ g	力価補正值 ml (3)	バリウム mg (4)	
12.42	1	10.6	9.05	12.43	+0.01
12.42	2	21.2	9.05	12.43	+0.01
12.42	5	53.0	9.04	12.42	0.00
12.42	10	106.0	9.00	12.36	-0.06
12.42	25	265	8.69	11.95	-0.47
12.42	50	530	8.25	11.33	-1.09

第7表 亜鉛イオン (Zn^{2+}) の影響

当量バリウムに換算した EDTA 溶液採取量 mg (1)	亜鉛溶液 (11.0 μ g/ml) 添加量 (2)		塩化バリウム溶液の滴定量		差 (4) - (1)
	ml	亜鉛含有量 μ g	力価補正值 ml (3)	バリウム mg (4)	
12.42	1	11.0	9.04	12.42	0.00
12.42	2	22.0	9.04	12.42	0.00
12.42	5	54.9	9.03	12.40	-0.02
12.42	10	109.8	8.93	12.27	-0.05
12.42	25	274	8.70	11.94	-0.48
12.42	50	549	8.23	11.30	-1.12

第8表 カルシウムイオン (Ca^{2+}) の影響

当量バリウムに換算した EDTA 溶液採取量 mg (1)	カルシウム溶液 (11.3 μ g/ml) 添加量 (2)		塩化バリウム溶液の滴定量		差 (4) - (1)
	ml	カルシウム含有量 μ g	力価補正值 ml (3)	バリウム mg (4)	
12.42	1	11.3	9.04	12.42	0.00
12.42	2	22.6	9.02	12.38	-0.04
12.42	5	56.6	8.99	12.34	-0.08
12.42	10	113.3	8.80	12.09	-0.33
12.42	25	283	8.36	11.49	-0.93
12.42	50	567	—	—	—

ゃヘイすることなく滴定した場合の、測定値に及ぼす影響を調査した。

実験結果は第4~8表のとおりであり、リン酸イオン以外の種々の共存イオンの影響を受けることがわかる。これらのうち

亜鉛、鉄、銅イオンは、シアン化カリウムでシャヘイして干渉を防ぐことができるが、カルシウム、マグネシウムイオンは多量に存在すれば分離しなければならない。しかし既述のごとく試料中にはこのような共存イオンはごく微量程度しか含まれないと考えられ、分析操作中においても、これらのイオンが混入しないような方法を採用しているため、これらの共存イオンの影響は無視できる。

4.4 燃焼操作の検討

試料油の燃焼および吸収液採集の装置、操作は石油精製会社で一般に使用されているポンプ法 (JIS K-2263, ASTM D-129) の規定に従い、ポンプ内吸収液の種類とポンプ洗浄水量について検討した。

1) 洗浄水量の検討

JIS K-2263 に従えば洗浄水量は通常 300 ml 程度になるが、操作を迅速に行なうためこの量をできるだけ減少させる実験をした。

すなわち炭酸ナトリウム溶液 5 ml を吸収液とし、ポンプ中でイオウ分既知試料 (イオウ分: 1.02 wt%) を燃焼し、ポンプの圧力を抜いてフタをはずし、ポンプ内各部を 50~500 ml のおのおの純水量で洗い、洗液を 600 ml ビーカーに集める。以下 JIS K-2263 に従って亜硫酸の酸化、硫酸バリウム沈殿の生成、ろ過、乾燥、ヒュウ量を行なって、イオウ分を定量した。

結果は第 9 表に示すごとく、試験法規定の洗浄水量より少なくとも精度よく測定できることがわかった。

第 9 表 洗浄水量に関する実験

試料採取量 mg	洗浄水量 ml	沈殿量 mg	イオウ分 wt%	既知量との差
786.4	50	59.5	1.02	0.00
796.5	100	59.9	1.01	-0.01
775.2	150	59.2	1.02	0.00
790.5	200	59.7	1.01	-0.01
779.2	250	59.4	1.02	0.00
772.7	300	59.2	1.03	+0.01
787.6	400	59.7	1.02	0.00
794.7	500	60.2	1.02	0.00
ブランク	300	1.3	—	—

2) 吸収液の検討

キレート分析法によって吸収液中の硫酸イオンを定量する場合、炭酸ナトリウム溶液を吸収液として使用すると、アルカリ性で行なうため炭酸バリウムを生成して、誤差を生ずると、多量のナトリウムイオンが硫酸バリウムの沈殿生成を妨害する欠点がある¹⁰⁾ので、吸収液として純水の使用可否を検討した。

吸収液のみ純水 5~10 ml として、前記実験と同一試料、同一操作によって、試料の燃焼、器具の洗浄、イオン含有溶液の採集、亜硫酸の酸化を行なった。

硫酸バリウムの沈殿熟成は pH 2~3 で 30 min 以上放置すれば十分であると報告されている¹⁰⁾ので、上記溶液はアンモニア水 (1:1) および塩酸 (1:4) で pH を 2~3 に調整したのち、前記実験と同一方法によって、イオウ分を定量した。

結果は第 10 表に示すごとく、イオウ酸化物の吸収には 5~10 ml の純水でよく、沈殿熟成時間も短時間の加温放置でよい結果が得られた。

4.5 測定操作の検討

第 10 表 吸収液および沈殿熟成時間に関する実験

試料採取量 mg	洗浄水量 ml	沈殿量 mg	イオウ分 wt%	既知量との差
798.2	50	60.7	1.02	0.00
785.9	100	59.4	1.01	-0.01
782.9	150	60.9	1.04	+0.02
791.6	200	61.2	1.03	+0.01
797.6	250	60.5	1.02	0.00
793.7	300	60.9	1.03	+0.01
791.5	400	60.0	1.02	0.00
800.0	500	60.2	1.01	-0.01
ブランク	300	1.4	—	—

Ba-EDTA 溶液の添加量、滴定時の沈殿の処理、酸化剤の種類および添加量について検討した。

3.1) の試料 0.7~0.8 g をはかり取り、純水 10 ml を用いて 4.4 の実験と同一方法で試料を燃焼する。ポンプ内および試料ザラは全洗浄液量が 100~150 ml になるように純水で洗浄し、洗液は 200 ml ビーカーに集め、塩酸 (1:4) を加えて pH 1~2 の酸性とし、酸化剤を加えて熱板上で 30 min 沸騰 (酸化剤を完全に追い出す) する。つぎにアンモニア水 (1:1) および塩酸 (1:4) で pH 2.5~3.5 に調整して、Ba-EDTA 溶液を加え、静かにかきまぜながら 1~2 hr 放置する。生成した沈殿は東洋ロ紙 No. 7 でろ別し、ろ液は他の 200 ml ビーカーに集め、濃アンモニア水を加えて pH 11~11.4 とし、ただちにエタノール 20 ml、フタレインコンプレキソン指示液 0.20 ml を加えて、0.01 M 塩化バリウム標準溶液で滴定した。

結果は第 11 表に示すごとく、Ba-EDTA 溶液の添加量は試

第 11 表 測定操作検討に関する実験

試料採取量 mg	酸化剤		Ba-EDTA 溶液		塩化バリウム 溶液滴定 量 ml	イオウ分 wt%
	種類	添加量 ml	モル濃度	添加量 ml		
ブランク	Br	5	0.01	25	0.31	—
759.6	Br	5	0.01	25	11.38	0.496
755.6	Br	5	0.01	25	11.36	0.497
ブランク	Br	5	0.01	50	0.59	—
780.0	Br	5	0.01	50	11.56	0.500
776.1	Br	5	0.01	50	11.54	0.501
783.4	Br	10	0.01	25	11.78	0.498
788.8	Br	10	0.01	25	12.08	0.504
781.0	Br	10	0.01	50	11.63	0.502
798.7	Br	10	0.01	50	11.62	0.492
ブランク	H ₂ O ₂	1	0.02	10	0.08	—
766.9	H ₂ O ₂	1	0.02	10	11.89	0.500
788.0	H ₂ O ₂	1	0.02	10	12.27	0.503

料溶液中の硫酸イオンと反応する当量より少過剰に加えれば十分であり、硫酸バリウムの沈殿はろ過分離したので、滴定終点を明確に測定できた。酸化剤としては飽和臭素水と過酸化水素水のいずれでもよく、前者は 5~10 ml、後者は 1 ml 添加すればよいことがわかった。

4.6 石油留分中のイオウ分の定量

イオウ分合成試料および各種石油留分試料について、キレート法と JIS K-2263 法の両方でイオウ分を分析し、比較検討した結果、キレート法は JIS K-2263 法に匹敵する精度および正確さで適用できることが判明した。

1) イオウ分合成試料中のイオウ分の定量

第 13 表 石油留分試料油中の全イオウ分分析結果

試料油名	全イオウ分分析値 (wt%)					
	キレート法			JIS K-2263 法		
	1 回	2 回	差	1 回	2 回	3 回
原油 A	1.74	1.71	0.03	1.66	1.72	1.73
原油 B	1.97	2.04	0.07	2.05	2.06	2.10
原油 C	1.09	1.10	0.01	1.10	1.06	1.15
原油 D	2.93	2.92	0.01	3.02	2.93	3.01
原油 E	1.38	1.34	0.04	1.35	1.31	1.39
軽油留分	1.11	1.08	0.03	1.12	1.06	1.14
軽質潤滑油留分	2.01	2.06	0.05	2.09	2.05	2.14
中質潤滑油留分 A	2.24	2.26	0.02	2.39	2.30	2.35
中質潤滑油留分 B	2.42	2.44	0.02	2.42	2.41	2.47
重質潤滑油留分 A	2.96	2.97	0.01	2.91	2.92	2.93
重質潤滑油留分 B	2.63	2.69	0.06	2.64	2.63	2.69

3.1) のイオウ分合成試料について検討し, 結果は第 12 表に示した。

第 12 表を用い, 両法の差の検定を行なったところ,

$$\bar{d} = (-3/10) \times 1000^{-1} = -0.0003$$

$$d \text{ の偏差 2 乗和 } S_d = \sum d^2 - \frac{(\sum d)^2}{n}$$

$$= \frac{1}{1000} \left\{ \sum (1000 d)^2 - \frac{(\sum 1000 d)^2}{n} \right\}$$

$$= \frac{1}{1000} \left(285 - \frac{-3^2}{10} \right) = \frac{284.1}{1000^2}$$

$$d \text{ の不偏分散 } V_d = \frac{S_d}{n-1} = \frac{284.1}{9 \times 1000^2}$$

$$t_0 = \frac{\bar{d}}{\sqrt{V_d/n}} = \frac{-0.0003}{\sqrt{\frac{284.1}{9 \times 1000^2 \times 10}}} = -0.17$$

したがって t 分布表より, これら両法の試験値の間には差があるとはいえず, かつキレート法試験値の反復性も JIS K-2263 規定の精度内に十分入っていることがわかる。

2) 石油留分試料中のイオウ分の定量

3.1) の原油, 軽油, 潤滑油留分の各種試料について検討し, 結果は第 13 表に示した。

これらの分析値においても, キレート法の精度はほとんど JIS K-2263 に匹敵していることがわかる。

5. 試験法の確立

以上の実験より次のとき全イオウ分定量法を確立した。

JIS K-2263 法に従いポンプ内に試料ザラを取りつけ (ただし吸収液は純水 10 ml とする), 酸素を圧入し試料を燃焼する。つぎにイオウ含有溶液の採集, 同溶液の酸化, pH の調整は 4.5 の操作に従って行ない, 0.02 M Ba-EDTA 溶液 10 ml を加え, 4.5 の操作によって硫酸バリウムの沈殿をろ過し, 0.01 M 塩化バリウム標準溶液による滴定を行なう。無色から紫赤色への変色点までに要した同溶液の消費量を記録する。

試薬または希釈剤の新しいものを用いるごとに試料なしで上記同一操作でブランクテストを行ない, 次式によって全イオウ

第 12 表 合成試料油中の全イオウ分分析結果

試料	全イオウ分分析値 (wt%)		差 (d) × 1,000	(d × 1,000)*
	キレート法	JIS K-2263 法		
A	0.501	0.492	+9	81
	0.497	0.488	+9	81
B	0.171	0.179	-8	64
	0.169	0.176	-7	49
D	0.050	0.050	0	0
	0.049	0.050	-1	1
D	0.035	0.036	-1	1
	0.036	0.038	-2	4
E	0.006	0.008	-2	4
	0.007	0.007	0	0
計			-3	285

ウ分を算出する。

$$\text{全イオウ分 (wt\%)} = \frac{(P-B) \times F \times 0.032}{W}$$

P: 試料の滴定に要した 0.01 M 塩化バリウム標準溶液の量 (ml)

B: ブランクテストに要した 0.01 M 塩化バリウム標準溶液の量 (ml)

F: 0.01 M 塩化バリウム標準溶液の力価

W: 試料の重量 (g)

6. 結 語

JIS K-2263 で得られた硫酸イオンに Ba-EDTA 錯塩を加え, 塩化バリウムで逆滴定して, 重質石油留分中の全イオウ分を定量する方法について述べた。実験の結果 JIS K-2263 に匹敵する精度と正確さで分析できることがわかった。従来は簡便法として, 石英管燃焼法 (JIS K-2273, ASTM D-1551) により迅速に行なっており, 塩素イオンが共存すればそれを定量して補正を行わなければならない, またリン酸イオンがあれば干渉して分析できないなどの欠点があったが, 本法によればこれらの問題が解消され, 石油精製工場の日常管理の試験法として適当と思われる。

引用文献

- 1) 日本工業規格, K-2263 (1959).
- 2) *Am. Soc. Testing Materials*, Philadelphia, Pa., "Standards on Petroleum Products and Lubricants", 81 (1958).
- 3) 日本工業規格, K-2273 (1959).
- 4) *Am. Soc. Testing Materials*, Philadelphia, Pa., "Standards on Petroleum Products and Lubricants", 894 (1958).
- 5) J.A. Hidy and R.D. Mair, *Anal. Chem.*, **27**, 802 (1955).
- 6) 武藤, 比色分析法, 共立社, 144 (1955).
- 7) 菅野, 分析化学, **8**, 180 (1959).
- 8) O.N. Hinsvark and F.J. O'Hara, *Anal. Chem.*, **29**, 1318 (1957).
- 9) T.J. Manns, M.U. Reschovsky and A.J. Certa, *ibid.*, **24**, 908 (1952).
- 10) 入谷, 田中, 分析化学, **7**, 42 (1958).
- 11) 入谷, 田中, 同上, **8**, 30 (1959).