

過酸化物価 自動測定技術の確立

中央技術研究所 試験分析センター

やはた ふみや
八端 文也



中央技術研究所 試験分析センター

しもごおり あやこ
下郡 綾子



1. はじめに

過酸化物価とは酸化劣化によって生成した過酸化物 (ROOH) の濃度を表すもので、燃料油の酸化劣化の指標となる重要な物性である。近年、原油の重質化に伴う分解系基材や、地球温暖化防止を目的としたバイオ系基材の燃料油への利用拡大により、一段とその値は重要性が増している。その理由は、分解系基材やバイオ系基材には酸化劣化しやすいオレフィンなどの成分が含まれているからである。過酸化物生成過程の例を図1に示す。

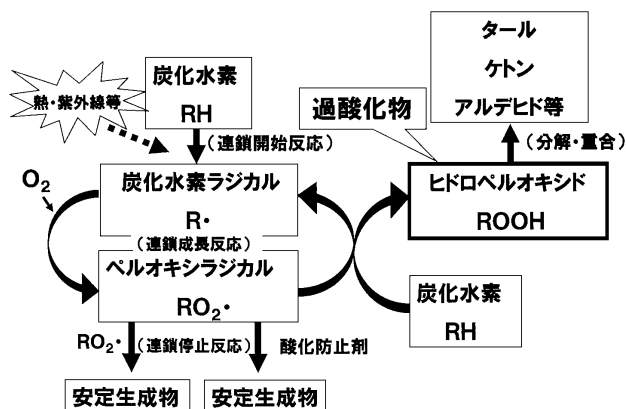


図1 過酸化物の生成過程

過酸化物価の測定は、石油学会規格 JPI-5S-46-96「灯油の過酸化物価試験方法」¹⁾、(指示薬を用いて滴定するため、以下、指示薬滴定法と略す)で実施するのが一般的であった。しかし、この試験法は、全てが手動操作で手間と時間がかかること、滴定の終点判断が目視で色の変化を確認するため個人差が大きいこと(特に着色剤については終点判断が困難)、さらに適用範囲が灯油に限定されているなどの問題がある。そのため、石油学会製品部会試験分析分科会で毎年実施しているアンケートには石油元売各社より、適用範囲を広げた精度の良い試験法の制定が要望されていた。そこで石油学会では専門委員会を立ち上げ、新たに2012年5月にJPI-5S-72-2012「灯油、軽油、脂肪酸メチルエステル混合軽油-過酸化物価試験方法-電位差滴定法」(以下、電位差滴定法と略す)を制定した。試験分析センターではこの専門委員会に幹事

として参加し、制定に協力した。また、電位差滴定法による自動測定技術の開発に独自に取り組み、確立した。本稿では石油学会で制定した試験法について、専門委員会の活動概要、および試験法を紹介するとともに、当試験分析センターで確立した自動測定技術について報告する。

2. 新試験法の概要

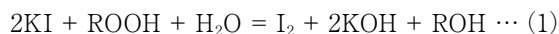
2.1 専門委員会の活動概要

石油学会の過酸化物価試験方法専門委員会はオブザーバーを含め10機関が参加し、2008年4月より活動を開始した。専門委員会では電位差滴定法により灯油以外の軽油、脂肪酸メチルエステル (Fatty Acid Methyl Ester. 以下、FAME) 混合軽油まで適用範囲を拡大した試験法の石油学会規格化を検討した。電位差滴定法は電位差計の読みと滴定量との関係から得られる変曲点を終点とするため、個人差によるばらつきがなくなり精度向上が期待された。試験方法の検討には、指示薬滴定法および、すでに電位差滴定による過酸化物価測定法として規格化されている「日本油化学会制定 基準油脂分析試験法 暫4-2000 過酸化物価」²⁾を参考とした。予備試験と数回の照合試験により、最適な測定条件を決定し、2012年5月に精度良好な試験法を制定することができた。

2.2 電位差滴定法の概要

試験方法の原理を簡単に説明する。

規定量の試料(1~50g)をトルエンに溶解する。酢酸を加え溶液を酸性にした後、ヨウ化カリウム溶液を加え一定時間かくはんし過酸化物を還元する。この時生成した遊離ヨウ素を、加えた蒸留水側へ溶解させ、最後にチオ硫酸ナトリウム標準液で酸化還元滴定する³⁾。結果は、滴定に用いたチオ硫酸ナトリウム標準液の量から、試料中の過酸化物の濃度を求め、mg/kgの単位で表す。



指示薬滴定法は、(2)の滴定で、でんぷん溶液を指示薬として加え紫色が消失した時点を終点とする。この終点判断を目視で行っているための個人差が大きく、さらに着色剤では判断が曖昧になるという問題を抱えていた。

一方、電位差滴定法は白金複合電極による電位差で終点判断するため、個人差がなく着色試料での測定も可能となった。電位差滴定法では、加えたチオ硫酸ナトリウム標準液の量に対する電位の変化を示す滴定曲線の変曲点が終点となる。電位差滴定法の適用範囲は過酸化物質 0～300mg/kg の灯油・軽油、0～125mg/kg の FAME 混合軽油である³⁾。測定精度は室内併行精度および室間再現精度ともに指示薬滴定法と同等かそれ以上であり、特に低濃度の精度が向上した。表 1 に室内併行許容差および室間再現許容差を示す。

表 1 電位差滴定法の室内併行許容差・室間再現許容差^{1,3)}
mg/kg

| 適用油種 | 室内併行許容差 | 室間再現許容差 |
|-----------|----------------------|----------------------|
| 灯油 | 0.08X (0.9+0.07X) | 0.28X (1.4+0.34X) |
| 軽油 | 0.09X | 0.34X+1.4 |
| FAME 混合軽油 | 0.08X | 0.33X+1.4 |

() は指示薬滴定法の許容差

灯油に関しては指示薬滴定法と電位差滴定法での測定値が、ほぼ 1:1 の関係であることを確認した。指示薬滴定法と電位差滴定法との関係を図 2 に示す。

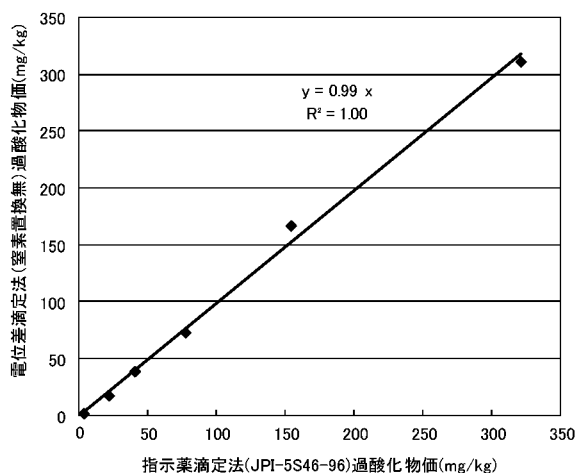


図 2 指示薬滴定法と電位差滴定法との関係—灯油試料³⁾

精度が良好であり、適用範囲が拡大した電位差滴定法は、作業時間も短縮され省力化の効果もある。今後多くの測定に活用されることが期待される。

3. 自動化の検討

3.1 自動化の背景

試験分析センターへの過酸化物質試験の依頼件数は、年々増加の傾向にある。この測定には、指示薬滴定法では 1 試料あたり約 30 分かかり、すべて手動のため負担が大きかった。新たに制定された電位差滴定法では、測定時間は約 10 分に短縮されたが、1 試料ごとに電極の洗浄

や試料の交換が必要であり、試験器から離れることができなかった。そこで自動化を検討し、さらなる省力化を図ることとした。

オートサンプルチェンジャーを備えた過酸化物質自動測定装置の写真を図 3 に示す。本装置では、写真左にある専用のターンテーブルに試験容器をセットすることで、試料の測定・洗浄を順次自動で行うことができる。容器は 12 個セットすることができるが、そのうち 2 個は電極の洗浄用に使用するため、一度に測定できる試料は最大 10 本で、試料 1 本あたりの測定時間は約 10 分である。



図 3 過酸化物質自動測定装置

3.2 自動化の課題

1 試料の測定は約 10 分で終了するが、オートサンプルチェンジャーを用いて自動で測定すると、最後の試料の試験を開始するのが、試料をセットしてから約 100 分後になる。

測定開始までの待ち時間が長いことから、解決しなければいけない課題がある。手動では試料を測定直前まで缶に入れて密封したり、密封されていた試薬を試験直前に取り出し調製するなどして、劣化を防いでいたが、自動化においては試料や試薬の酸化劣化をどのように防ぐかが課題となった。また、試料の分析待機時間を短くすることでの劣化防止、測定効率の向上の観点から、試料 1 本あたりの滴定時間を短縮することが必要であると考えた。

3.3 課題への対策と効果

試料の酸化については装置全体をアクリルカバーで覆い、その中を窒素雰囲気とすることで、試料の酸化を防止した。さらに、試験容器に褐色ビーカーを用いることで酸化反応の要因となる紫外線の影響を抑制した。

試薬のヨウ化カリウム溶液は試料中の過酸化物質と反応すると、反応したヨウ化カリウムの量だけヨウ素が遊離する。ところが、酸素や紫外線の影響で劣化したヨウ化カリウム溶液は、過酸化物質と反応する前から溶液内にヨウ素が遊離している。そのため、劣化したヨウ化カリウム溶液を試料に加えると滴定量が多くなる。それ故、ヨウ化カリウム溶液が劣化せずに安定した状態にあることが求められる。

ヨウ化カリウム溶液の劣化対策として、2つの対策を実施した。

ヨウ化カリウム溶液の容器にアルミ箔を巻いて紫外線を遮断する。窒素を吹き込んで容器内を窒素置換する。これらの対策により劣化の要因を除きヨウ化カリウム溶液の劣化を防ぐことができた。

試薬劣化対策を行った結果を図4に示す。横軸をヨウ化カリウム溶液の放置日数、縦軸を試料を入れない空試験の滴定量とし、対策なし、紫外線カットのみ、紫外線カットと窒素置換の3通りでヨウ化カリウム溶液の劣化度合いを比較した。評価の結果、対策無しは1週間放置すると、空試験の滴定量が大幅に上昇しているが、それに対し紫外線カットと窒素置換の対策を施したものは1週間放置しても、ほとんど変化が無かった。これにより紫外線カットと窒素置換を行ってれば、ヨウ化カリウムは測定終了までの100分程度では劣化しないことが確認できた。なお、試験法でもヨウ化カリウム溶液は、測定日毎に調製しなおすことになっている。

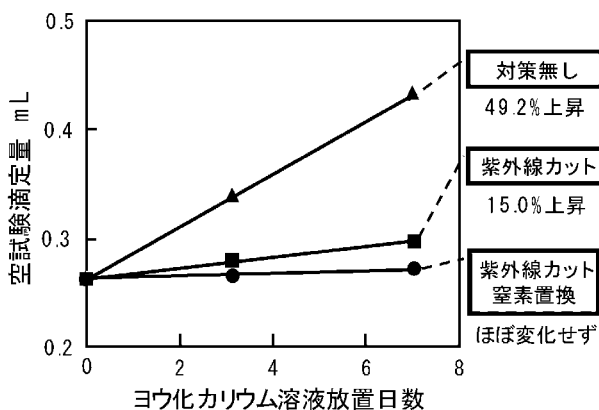


図4 ヨウ化カリウム溶液の劣化比較

次は滴定時間の短縮について記す。装置導入初期に使用していた測定条件は、電位変化が少ない部分は一滴あたり100~300μLで滴定を行い、電位変化が大きい部分では一滴あたり50μLで滴定を行っていた。この測定条件には滴定時間が短いというメリットがあった。

しかし、測定結果をみると、過酸化物価が2mg/kg以上の場合は良好な結果が得られるが、2mg/kg未満の場合は変曲点(滴定の終点)の位置に問題があった(図5 滴定曲線①)。これは、変曲点の位置、滴定曲線の形から一滴あたりの滴下量が過剰で反応が追いついていないのではないかと考えられた。

燃料油の品質管理の観点から2mg/kg未満の過酸化物価を正確に測定するニーズが高いため、精度を維持しながら滴定時間を短くすることができる、すなわち一滴あたりの滴定量を変曲点に問題がない範囲で多くすることができる条件を検討した。一滴あたり40μL、30μL、20μLと滴下量を減らして実験を行ったところ滴下量30μL以下から変曲点の位置が安定し、滑らかな滴定曲線が得られ

た(図5 滴定曲線③)。これより、一滴あたりの滴下量は30μLが最適であることがわかった。

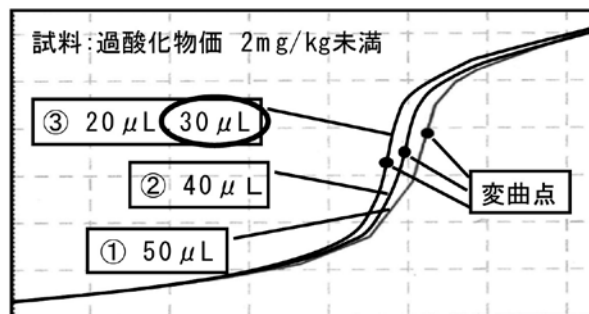


図5 一滴あたりの滴下量と滴定曲線

なお、一滴あたりの滴下量を30μLとしても10本測定が終了するまでの時間は滴下量50μLの場合に比べて8分程度しか増加せず、測定効率にも問題がないことを確認した。以上のようにして、最適な滴定条件を確立できた。

これらのほかにも自動化の課題について対策を行った。自動化の課題・対策とその結果について表2にまとめて示す。

表2 自動化の課題・対策と結果

| 課題 | 対策 | 結果 |
|----------------|--------------------------------------|--|
| 試料の揮発 | ビーカーにアルミ箔をかぶせる | アルミ箔の有無に関わらず、灯油・軽油試料を10~12回連続測定した結果が、ほぼ室内併行精度内で問題なし。 |
| 試料の酸化(酸素) | Boxに入れて、窒素吹き込み | 10回の連続測定で問題なし。 |
| 試料の酸化(光) | ① Boxに遮光フィルム貼付 ② 褐色ビーカーを使用 | 10回の連続測定で問題なし。 |
| 飽和ヨウ化カリウム溶液の酸化 | ① 容器を遮光した上、窒素吹き込み ② 使用日毎に新たに調製 | 10回の連続測定で全く問題なし。1週間後もブランク値がほとんど変化しないことを確認。 |
| 飽和ヨウ化カリウムの析出 | 結晶析出の心配が少ないペリスタポンプ(しごき送液式)を使用 | 20試料程度の測定では測定中のヨウ化カリウムの析出なし。 |
| 攪拌子の暴走(制御不能) | ① 棒状(テーパーなし)の攪拌子を使用 ② 底の平らなビーカー使用 | 数百回の測定で、暴走したことがない。中和価試験でも実績あり。 |

3.4 試験精度の確認

自動測定装置を用いて灯油について同じ試料を10回連続で測定し、精度を確認した。結果を図6に示す。横軸は試験開始からの経過時間、縦軸は過酸化物価を表したものである。また、2種の破線はそれぞれ指示薬滴定法の室内併行許容差と新たに制定された電位差滴定法の室内併行許容差を表したものである。

表1から明らかのように過酸化物価が低い場合の電位差滴定法の精度は、非常に厳しくなっている。しかし、その厳しい精度に対しても、必要な対策を施した結果、オートサンプルチェンジャーを使用し連続測定した全ての測定値が、室内併行許容差を満たすという良好な結果であった。

－ 参考および関連文献 －

- 1) JPI-5S-46-96 灯油の過酸化物価試験方法
- 2) 基準油脂分析試験法 暫4-2000 過酸化物価
- 3) JPI-5S-72-2012 灯油, 軽油, 脂肪酸メチルエステル混合軽油-過酸化物価試験方法-電位差滴定法

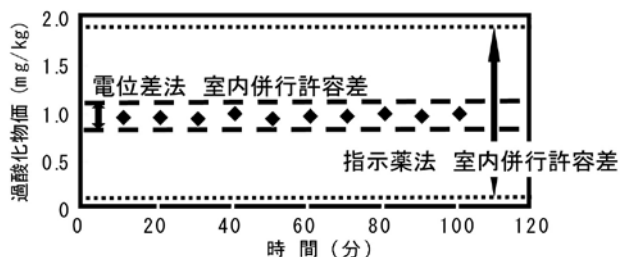


図6 灯油の連続測定精度

次に軽油について灯油と同様に同じ試料をオートサンプルチェンジャーを使用し、10回連続測定を行った。結果を図7に示す。軽油についても全ての測定値が試験法の室内併行許容差を満たすことが確認できた。

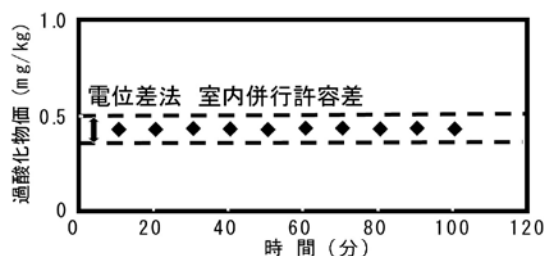


図7 軽油の連続測定精度

3.5 自動化の効果

過酸化物価試験に関して電位差滴定法を制定したことにより、試験の作業時間が30分から10分に短縮された。さらに、オートサンプルチェンジャーを使用した自動測定技術を確立したことにより、測定開始前の試薬調製と試料採取、測定終了後の片付けだけで済むようになり、作業効率が大幅に向上した。

4. 終わりに

過酸化物価試験について石油学会の専門委員会に参加し、新たな試験法の制定に協力した。また、オートサンプルチェンジャーを用いた自動測定技術を独自に確立した。自動化の対象は現段階では灯油に留めているが、今後はガソリン等の揮発性の高い試料への対応についても検討していく予定である。

試験分析センターでは、これからも試験法の制定や、試験技術の向上、試験の効率化などを検討し、正確かつ迅速に試験結果を提供することで研究開発や品質保証に貢献していきたい。