

# 電位差自動滴定による、プラスチック製造の原材料の酸価、水酸基価、イソシアネート基含有量の測定

## 分野

一般分析化学；有機化学、化学；プラスチック、写真工業

## キーワード

滴定；電位差滴定；自動；DIS-COVER；酸度；酸価；水酸基度；水酸基価；イソシアネート基、食用油脂；プランチ 1；プランチ 3；プランチ 6；ASTM E1899-08；ASTM D 4662-93；ISO 14896/3

## 概要

酸価、水酸基価、イソシアネート基含有量の測定は、プラスチックの原材料分析で重要な役割を果たしています。本アプリケーションブルティンでは、電位差自動滴定を用いた、これらの特性値の測定について記述します。酸価および水酸基価は、それぞれ ASTM D4662 および ASTM E1899 に従って測定され、イソシアネート基含有量は ISO 14896 のメソッド A に従って測定されます。

## 酸価 (AV) の測定

### 概要

アルキル樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、およびその混合物においては、酸価はカルボキシル基の量に相当し、サンプル 1g 中に含まれる KOH (mg) で表されます。酸価はまた、可能なかぎり低く抑えなければならない可塑剤の評価にも用いられます。

### 装置類

- サンプルチェンジャー
- DET モード付き滴定装置
- 20 mL ビュレット
- スターラー

### 電極

Solvotrode easyClean

6.0229.020

## 試薬

- エタノール
- 過酸化物を含まないジエチルエーテル
- フェノールフタレイン

## 溶液

滴定剤	c (KOH) = 0.1 mol/L のエタノールまたはメタノール溶液できるかぎり、この溶液は試薬メーカーから購入すること。
混合溶媒	エタノール / ジエチルエーテル、 $\Phi$ (EtOH) = 50% (v/v) 100 mL の混合溶媒に対して 0.3 mL のフェノールフタレイン溶液を加え、使用直前に KOH で中和
フェノールフタレイン溶液	エタノールにフェノールフタレインを溶かす、 $\beta$ (フェノールフタレイン) = 1 g / 100 mL

## 標準物質

安息香酸	安息香酸をデシケーターでひと晩乾燥させます
------	-----------------------

## サンプル前処理

前処理は不要です。

## 分析

### 標定

安息香酸 100~120 mg を滴定容器に測り取り、50 mL のエタノールに溶かします。そのあと、溶かした溶液を、c(KOH) = 0.1 mol/L で、最初の当量点を過ぎるまで滴定します。

### サンプル

サンプルを適量 (下の表参照) 150 mL のビーカーに測り取ります。混合溶媒を 50~100 mL 加えて、サンプルを溶か

します。30 秒待ってから、c (KOH)= 0.1 mol/L のアルコール溶液を用いて、溶かした溶液を、最初の当量点まで滴定します。

### サンプル量

予測 AV / mg KOH / g	サンプル量 / g	正確さ / g
0 - 1	20	0.05
1 - 4	10	0.02
4 - 15	2.5	0.01
15 - 75	0.5	0.001
> 75	0.2	0.001

### パラメータ

#### 標定

モード	DET U
シグナルドリフト	50 mV/min
最大待ち時間	26 s
測定点密度	4
最小滴下量	10 µL
最大滴下量	off
終点の検出感度	5
終点の条件	すべて

#### サンプル

モード	DET U
シグナルドリフト	20 mV/min
最大待ち時間	38 s
測定点密度	4
最小滴下量	10 µL
最大滴下量	off
終点の検出感度	5
終点の条件	すべて

### 計算

#### 標定

$$f = \frac{m_s}{V_{EP1} \times c(\text{KOH}) \times M_s}$$

f: 滴定溶液のファクター

$m_s$ : 標準物質の重量 (mg)

$V_{EP1}$ : 最初の当量点までの滴定量 (mL)

c(KOH): 滴定溶液の濃度 (mol/L) ;

ここでは c (KOH) = 0.1 mol/L

$M_s$ : 標準物質の分子量 ; ここでは 122.12 g/mol

#### 酸価

$$AV = \frac{V_{EP1} \times f \times c(\text{KOH}) \times M_A}{m_s}$$

AV: サンプルの酸価 (mg KOH / g)

$V_{EP1}$ : 最初の当量点までの滴定量 (mL)

c(KOH): 滴定溶液の濃度 (mol/L) ;

ここでは c (KOH) = 0.1 mol/L

f: ファクター 単位なし

$M_A$ : KOH の分子量 ; 56.11 g/mol

$m_s$ : サンプルサイズ (g)

### 測定例

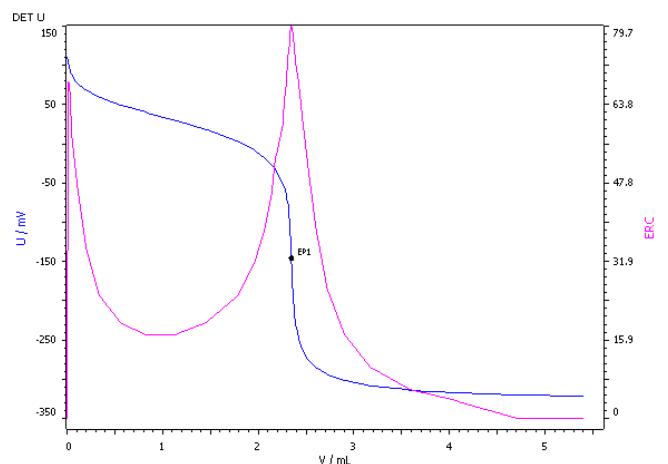


図 1: 酸価の測定  
(青 = 滴定曲線、ピンク = ERC)

### 注

- 溶けにくい物質の場合、体積比でエタノール 1 に対してメチル tert-ブチルエーテルまたはトルエン 3 の混合溶媒を推奨します。この混合溶媒も中和しておかなければなりません。

### 参考文献

- ASTM D4662  
ポリウレタン原材料の標準試験法：ポリオール酸価およびアルカリ度の測定

- ISO 2114  
プラスチック - 不飽和ポリエステル樹脂 - 部分酸価および全酸価の測定

ASTM E1899-08 に準拠した水酸基価 (OHV) の測定

#### 概要

水酸基価はサンプル 1g 中に含まれる KOH (mg) で表され、サンプルのエステル化の度合いを示す情報を提供してくれます。

#### 装置類

- サンプルチェンジャー
- DET モード付き滴定装置
- 50 mL ビュレット x 1 (アセトニトリル)
- 20 mL ビュレット x 2 (反応液、滴定剤)
- 2 mL ビュレット x 1 (蒸留水)
- サンプルチェンジャー用マグネチックスターラー
- DIS-COVER

#### 電極

Solvotrode easyClean	6.0229.010
----------------------	------------

#### 試薬

- アセトニトリル、HPLC グレード
- イソシアン酸-p-トルエンスルホニル (TSI)、高純度品
- フタル酸水素カリウム、KHP、標準品グレード

#### 溶液

滴定溶液	水酸化テトラブチルアンモニウム、c (TBAOH) = 0.1 mol/L のイソプロパノール/メタノール溶液、Φ (MeOH) = 50% (v/v) できるかぎり、この溶液は試薬メーカーから購入すること
TSI 溶液	約 250 mL のアセトニトリルを 500 mL のメスフラスコに入れ、TSI 20 mL を加えます。フラスコに印までアセトニトリルを入れて、よく混合させます。この溶液は水と激しく反応するので、作業はドラフトチャンバー内の、保護ガス存在下で行うことを推奨します。 反応液は約 1 カ月安定です。

## 標準物質

KHP	KHP はオープンに入れて 120°C で 2 時間乾燥させ、デシケーターに移して 1 時間以上放置し、冷めるのを待ちます。
-----	--

## サンプル前処理

前処理は不要です。

## 分析

### 標定

約 180 mg の KHP に対して、蒸留水 60 mL を加え、懸濁液を約 1 分攪拌して KHP を溶かします。その後、溶かした溶液を、 $c(\text{TBAOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  で、最初の当量点まで滴定します。

### サンプル

サンプルを適量（下の計算参照）滴定容器に測り取り 10 mL のアセトニトリルに溶かして、溶液を 30 秒攪拌します（攪拌速度 8）。TSI 溶液 10.0 mL を加え、サンプルにふたをして、この混合溶液を攪拌します（攪拌速度 4）。5 分経ったら、蒸留水 0.5 mL を加えて、ふたたびふたをして、さらに 60 秒、溶液を攪拌します（攪拌速度 4）。アセトニトリル 40 mL を加えて、溶液を、2 つ目の終点を過ぎるまで、 $c(\text{TBAOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  で滴定します。滴定が終わったら毎回必ず、ビュレットと容器はまずアセトニトリルで洗浄し、次に純水で洗浄して、それから電極を純水中で 1 分間調整します。

$$m_s = \frac{40}{\text{OHV}_{\text{expected}}}$$

$m_s$ : サンプルサイズ (g)

$\text{OHV}_{\text{expected}}$ : 予測水酸基価

## パラメータ

### 標定

モード	DET U
ポーズ	30 s
シグナルドリフト	50 mV/min
最長 最大待ち時間	26 s
測定点密度	4
最小滴下量	10 $\mu\text{L}$
最大滴下量	off
終点の検出感度	5
終点の条件	最大

## サンプル

モード	DET U
ポーズ	30 s
シグナルドリフト	50 mV/min
最大待ち時間	26 s
測定点密度	4
最小滴下量	10 $\mu\text{L}$
最大滴下量	off
終点の検出感度	5
終点の条件	すべて

## 計算

### 標定

$$f = \frac{m_s}{V_{\text{EP1}} \times c(\text{TBAOH}) \times M_s}$$

$f$ : 滴定液溶液のファクター

$m_s$ : 標準物質の重量 (mg)

$V_{\text{EP1}}$ : 最初の当量点までの滴定量 (mL)

$c(\text{TBAOH})$ : 滴定溶液の濃度 (mol/L) ; ここでは  $c(\text{TBAOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$

$M_s$ : 標準物質の分子量 ; ここでは 204.22 g/mol

### サンプル

$$\text{OHV} = \frac{(V_{\text{EP2}} - V_{\text{EP1}}) \times f \times c(\text{TBAOH}) \times M_A}{m_s}$$

$\text{OHV}$ : サンプルの酸基価 (mg KOH / g)

$V_{\text{EP1}}$ : 最初の当量点までの滴定量 (mL)

$V_{\text{EP2}}$ : 2 つ目の当量点までの滴定量 (mL)

$c(\text{TBAOH})$ : 滴定液溶液の濃度 (mol/L) ; ここでは  $c(\text{TBAOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$

$f$ : ファクター 単位なし

$M_A$ : KOH の分子量 ; ここでは 56.11 g/mol

$m_s$ : サンプルサイズ (g)

## 測定例

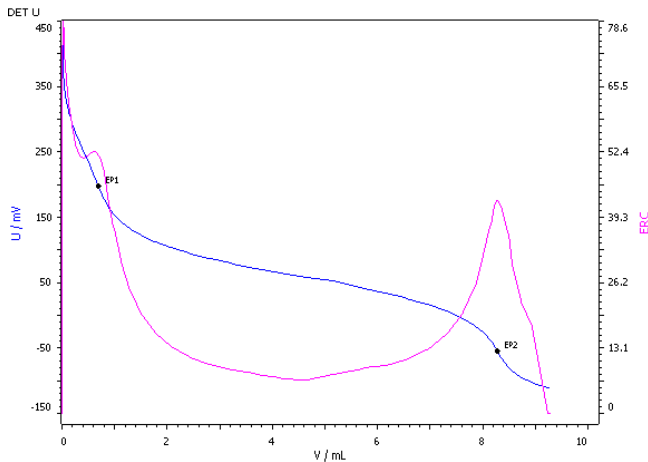


図 1: 水酸基価の測定  
(青 = 滴定曲線、ピンク = ERC)

## 注

- ASTM に従ったメソッド (12 分) のほうが、DIN に従ったメソッド (40 分) より速いので、ここではそちらを紹介しています。
- アルコールは TSI とも反応するので、洗浄にエタノールなどを使用すると、測定結果の数値が高めに出来ます。したがって、溶媒にはアセトニトリルを推奨します。そのほか、アセトンも溶媒にしてもいいでしょう。
- 電極の先端は決してティッシュで触らないでください。これをすると、電極を傷めてしまいます。
- 予測水酸基価が 2 以下のサンプルの場合、15~20 g のサンプルを使用してください。
- 前処理後には、電極を完全に覆うよう、30 mL ではなく 40 mL のアセトニトリルを添加してください。
- DIN に準拠した水酸基価の自動測定メソッドについては、メトロームのアプリケーションブルティン No. 332 を参照ください。

## 参考文献

- ASTM E1899  
イソシアネート p-トルエンスルホニル (TSI) との反応およびテトラブチルアンモニウムヒドロキシドによる電位差滴定を利用した水酸基の標準試験法
- DIN 53240-2  
水酸基価の測定 - パート 2: 触媒法  
イソシアネート基含有量 (NCO) の測定

## 概要

イソシアネート基含有量は、サンプル 100 g 中に含まれるイソシアネート基の含有量 (g) で与えられます。この値は、サンプル中に含まれる活性 NCO 基の濃度を示します。

## 装置類

- サンプルチェンジャー
- DET モード付き滴定装置
- 50 mL ビュレット x 2 (トルエン、メタノール)
- 20 mL ビュレット x 2 (反応液、滴定剤)
- サンプルチェンジャー用マグネチックスターラー
- DIS-COVER

## 電極

Solvotrode easyClean

6.0229.010

## 試薬

- トルエン (モレキュラーシーブを用いて乾燥)
- アセトン
- ジブチルアミン

## 溶液

滴定溶液	c (HCl) = 1 mol/L 水溶液 できるかぎり、この溶液は業者から購入すること
反応液	c (ジブチルアミン) = 1 mol/L トルエン溶液 (モレキュラーシーブを用いて乾燥)

## 標準物質

TRIS	TRIS はオープンに入れて 105°C でひと晩乾燥させ、デシケーターに移して 1 時間以上放置し、冷めるのを待ちます。
------	---

## サンプル前処理

前処理は不要です。

## 分析

### 標定

TRIS を約 420 mg、滴定容器に測り取ります。  
純水 20 mL とアセトン 50 mL を加えます。

20 秒待ってから、溶液を  $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$  で最初の当量点まで滴定します。測定間に、電極膜を 1 分間脱イオン水（純水）に浸けて潤します。

### ブランク

実際のサンプルとまったく同じ方法で、サンプル抜ききのブランクサンプルを調製し、滴定します。

### サンプル

サンプルを適量（～2g）測り取ります。

トルエン 30 mL を加えて溶かします。

反応液 18.0 mL を加えて容器にふたをし、マグネチックスターラーにかけて 10 分間反応させます。その後、アセトン 30 mL を加えて、余分なジブチルアミンを  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$  で逆滴定します。

### パラメータ

#### 標定

モード	DET U
ポーズ	20 s
シグナルドリフト	20 mV/min
最大待ち時間	38 s
測定点密度	4
最小滴下量	50 $\mu\text{L}$
最大滴下量	off
終点の検出感度	5
終点の条件	最大

#### ブランク

モード	DET U
シグナルドリフト	20 mV/min
最大待ち時間	38 s
測定点密度	4
最小滴下量	10 $\mu\text{L}$
最大滴下量	off
終点の検出感度	5
終点の条件	すべて

### サンプル

モード	DET U
シグナルドリフト	20 mV/min
最大待ち時間	38 s
測定点密度	4
最小滴下量	10 $\mu\text{L}$
最大滴下量	off
終点の検出感度	5
終点の条件	すべて

### 計算

#### 標定

$$f = \frac{m_s}{V_{EP1} \times c(\text{HCl}) \times M_s}$$

f: 滴定溶液のファクター

$m_s$ : 標準物質の重量 (mg)

$V_{EP1}$ : 最初の当量点までの滴定量 (mL)

$c(\text{HCl})$ : 滴定溶液 ;  
ここでは  $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$

$M_s$ : 標準物質の分子量 ; ここでは 121.14 g/mol

#### サンプル

$$\text{CNO} = \frac{(V_{\text{BLANK}} - V_{EP1}) \times f \times c(\text{HCl}) \times M_A}{10 \times m_s}$$

NCO: サンプル中のイソシアネート基含有量  
(g イソシアネート基 / 100 g)

$V_{EP1}$ : 最初の当量点までの滴定量 (mL)

$V_{\text{blank}}$ : ブランク逆滴定で使用した滴定剤の量 (mL)

$c(\text{HCl})$ : 滴定溶液 ;  
ここでは  $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$

f: ファクター 単位なし

$M_A$ : NCO の分子量 ; ここでは 42.02 g/mol

$m_s$ : サンプルサイズ (g)

10: 換算係数 (%)

## 測定例

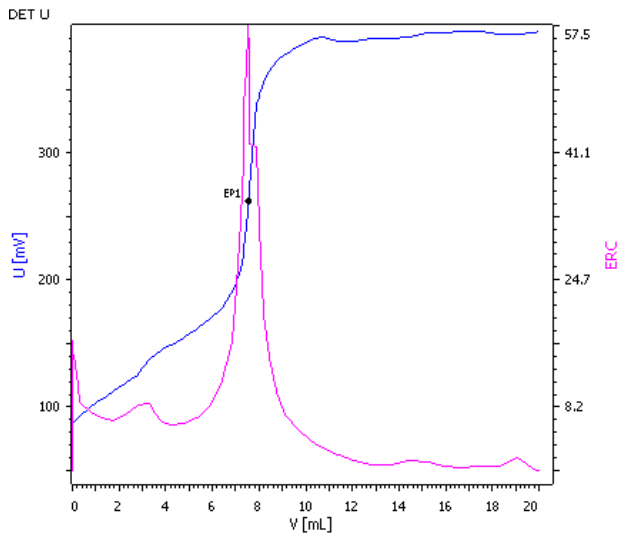


図 2: ソシアネート基含有量の測定  
(青 = 滴定曲線、ピンク = ERC)

## 注

- 有機イソシアン酸は大気中の水分と反応するので、サンプル調製の際には特別な注意が必要です。通常のサンプル調製方法では、急いで調製を行っても、サンプル中に不溶性の尿素が混入してしまう可能性があります。したがって、サンプルは乾燥した不活性ガス（窒素、アルゴン、または乾燥空気など）で常時覆っておかなければなりません。
- 警告 - 有機イソシアン酸は皮膚を通して体内に吸収されたり、蒸気を吸い込んだりすると危険です。適切な換気措置を施し、保護グローブと保護メガネを着用してください。
- 滴定の際には溶液に濁りが生じます。混合溶液を激しく攪拌した場合の不均一さが測定結果に悪影響を及ぼすことはないので、気にしなくてかまいません。あるいは、HCl のメタノール溶液を滴定溶液に使用することもできます。

## 参考文献

- ISO 14896  
プラスチック - ポリウレタン原材料 - イソシアネート基含有量の測定

## 作成

Competence Center Titration

メトローム・インターナショナル本社