

シート No.

GT-200-PE-048

エネルギー

潤滑油の塩基価分析（塩素酸/逆滴定法）^{1/3}

関連規格：ASTM D2896-15

測定概要

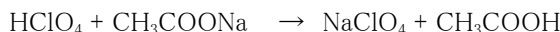
ASTM D2896-15 による石油製品の塩基価を逆滴定法にて分析しました。逆滴定法は、本来、通常の滴定では明確な変曲点が得られない特定の試料に対して適用されますが、市販のエンジンオイルを模擬試料として用いたところ、 $n=3$ の測定で相対標準偏差 0.1 % と高い再現性が確認されました。

新しい油の塩基価は一般的に高く、通常の滴定で明確な変曲点を与えるため逆滴定を行う必要はありません。ここでは、使用済みの油など塩基価が低くなったサンプルを想定し、逆滴定法にて測定しました。

測定原理

塩基価とは、試料 1 g を中和するのに要する過塩素酸と当量の水酸化カリウムの mg 数をいいます。

試料をクロロベンゼン、酢酸に溶解し、0.1N 過塩素酸・酢酸溶液を一定量添加後、攪拌して試料中の塩基性成分と反応させる。反応後、過剰の過塩素酸を 0.1N 酢酸ナトリウム・酢酸溶液で以下の反応により逆滴定し、終点（中和点）付近で起きる電位変化をガラス電極で検出する。終点までに消費した 0.1N 酢酸ナトリウム溶液の消費量から塩基価を求めます。



装置構成

自動滴定装置 GT-200

電極：スリ可動型参照電極、ガラス電極

使用試薬

- [滴定試薬]
- 0.1N 過塩素酸・酢酸溶液（非水滴定用、以下「 HClO_4 溶液」と略す）
 - 0.1N 酢酸ナトリウム・酢酸溶液（非水滴定用、以下「酢酸ナトリウム溶液」と略す）
- [試薬]
- 過塩素酸ナトリウム・酢酸飽和溶液（参照電極内部液）
 - クロロベンゼン（特級試薬）
 - 酢酸（特級試薬）
 - フタル酸水素カリウム（容量分析用標準物質）

測定結果

試料名	試料量 (g)	終点電位 (mV)	滴定量 (mL)	塩基価 (mg KOH/g)	平均値 (mg KOH/g)	相対標準偏差 (%)
エンジンオイル	1.5041	594	2.1201	7.02	7.02	0.1
	1.5067	596	2.1151	7.02		
	1.5071	595	2.1127	7.03		

※本シートはご参考として提供するものであり、分析値を保証するものではありません。

分析環境などによる外的要因や試料の性状を考慮し、最適条件でご使用ください。

シート No.

G T-200-PE-048

潤滑油の塩基価分析(塩素酸/逆滴定法)

2 / 3

分析操作

[電極のテスト]

- (1) 酢酸 60 mL にフタル酸水素カリウム 0.1 g を加えて溶解した。この溶液に電極を浸漬して 5 分後に電位モニター画面で電位を読みとった。
- (2) 次にクロロベンゼンで電極を洗浄後、酢酸 50 mL に 0.1N HClO₄ 溶液 を 0.75 mL 加えた溶液に電極を浸漬し、5 分後に電位モニター画面で電位を読みとった。
- (3) (1)と(2)の電位の差が 0.3 V (300 mV)以上あることを確認した。

[試料測定]

- (1) 試料の予期塩基価から以下の計算式を用いて試料採取量を決定した。

$$\text{試料採取量 (g)} = 10 / \text{予期塩基価}$$

- (2) 試料を 100 mL ビーカーにはかり取り、クロロベンゼン 40 mL を加えて試料を溶解した。
- (3) 酢酸 20 mL を加えて装置にセットし、プリセット機能を用いて 0.1N HClO₄ 溶液 を 4.00 mL 添加した。
- (4) 滴定前待ち時間を 2 分に設定して攪拌した後、0.1N 酢酸ナトリウム溶液で滴定した。
- (5) 同様に空試験を行なった。

計算式

$$\text{塩基価 (mg KOH/g)} = (\text{BL} - \text{A1}) \times \text{M} \times \text{K1} / \text{S}$$

BL: 空試験での 0.1N 酢酸ナトリウム溶液の滴定量 (mL)

2 回の空試験の平均値 4.0010 (mL) を用いた。

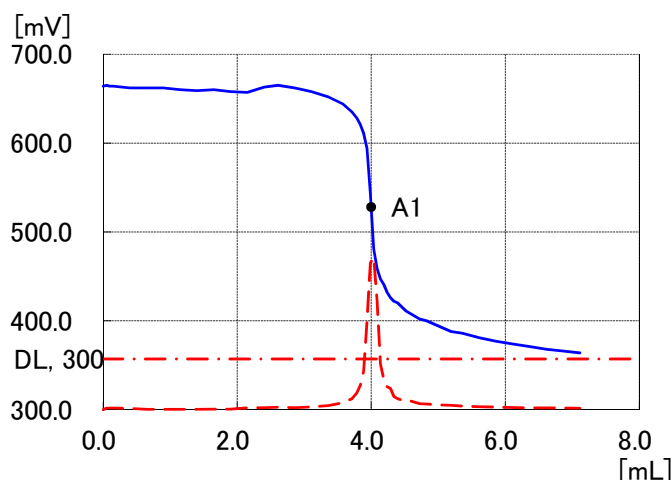
A1: 本滴定での 0.1N 酢酸ナトリウム溶液の滴定量 (mL)

M: 0.1N 酢酸ナトリウム溶液のモル濃度 = 0.1 mol/L

K1: 水酸化カリウムの式量 = 56.1 g/mol

S: 試料採取量 (g)

測定データ



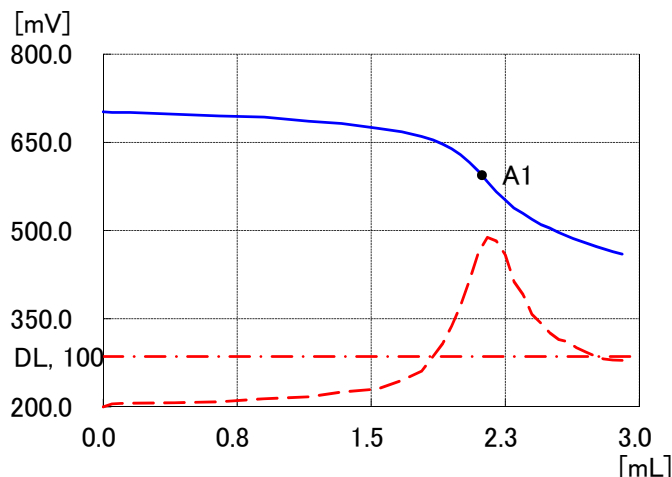
サンプル名	:	BLANK
試料採取量 (S)	:	- [g]
塩基価	:	- [mg KOH/g]
滴定量 (A1)	:	528 [mV] 4.0001 [mL]
測定開始電位 (Pi)	:	664 [mV]
滴定開始 (Start)	:	664 [mV] 0 [mL]
滴定終了 (End)	:	364 [mV] 7.114 [mL]
測定時間 (Time)	:	6' 2"

シート No.

G T-200-PE-048

潤滑油の塩基価分析(塩素酸/逆滴定法)

3 / 3



サンプル名	: Engine oil
試料採取量 (S)	: 1.5041 [g]
塩基価	: 7.0154 [mg KOH/g]
滴定量 (A1)	: 594 [mV] 2.1201 [mL]
測定開始電位 (Pi)	: 237 [mV]
滴定開始 (Start)	: 702 [mV] 0 [mL]
滴定終了 (End)	: 460 [mV] 2.904 [mL]
測定時間 (Time)	: 5' 55"

滴 定 条 件

	塩基価測定 (空試験)	塩基価測定 (本滴定)
滴定モード (Mode)	: INF	INF
検出器 (Detect)	: mV1	mV1
滴定前待ち時間 (WT _{int})	: 120 [s]	120 [s]
最大滴下量 (V _{up})	: 250 [μL]	250 [μL]
最小滴下量 (V _{low})	: 50 [μL]	50 [μL]
安定待ち感度 (dE)	: 3 [mV]	3 [mV]
安定待ち時間 (dT)	: 3 [s]	3 [s]
微分判定値 (DL)	: 300 [mV/mL]	100 [mV/mL]
終点判定数 (DetCnt)	: 20	6
最大滴定量 (V _{max})	: 20 [mL]	20 [mL]
過剰滴定量 (V _{over})	: 0.5 [mL]	0.5 [mL]
終点 1 (End1)	: 600 [mV]	600 [mV]
電位幅 (End1 Width)	: 500 [mV]	500 [mV]

そ の 他

- 参照電極はスリ可動型を用いました。石油製品などはスリ内部に入り込むため、スリをはずして洗浄可能なスリ可動型を推奨します。また、内部液として酢酸溶液を用いましたが、水溶液の内部液を用いる場合よりも電極の劣化が早くなります。
- 有機溶媒中でガラス電極を長時間使用すると感度が下がるため、測定の間一定時間水に浸漬する復極作業が必要になります。今回は 5 分間復極を行いました。
- 測定に使用する薬品のラベル表示や安全データシートを必ず確認し、充分注意して取扱ってください。
- 試薬の取扱い時には保護メガネや手袋などの保護具を着用ください。