

シート No.

GT-310-PE-027

エネルギー

石油製品の酸価分析 (JIS K 2501)

1/6

参考規格: JIS K 2501: 2003 石油製品及び潤滑油—中和価試験方法 7. 電位差滴定法(酸価)

測定概要

石油製品及び潤滑油には、精製や変質の指標のひとつに酸価があり、品質管理、酸化劣化の指標に用いられます。酸価の定義は、「試料 1 g 中に含まれる酸性成分^{*1}を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム(mg)数」と規格に記載されており、酸価の中でも強酸成分を測定したものととして、強酸価があります。

規格の対象は、トルエンと2-プロパノールの混合液に溶解する広範囲の油種^{*2}に適用されます。

本シートでは自動滴定法を参考にして、ASTM D664 に基づいて値付けされた調製ホワイトミネラルオイル(CRM)の酸価を測定し、相対標準偏差 1 %程度の測定結果が得られました。強酸成分は検出されませんでした。

*1: 酸性を示す成分:「有機酸、無機酸、エステル類、フェノール化合物、ラクトン類、レジン類、重金属塩類、アンモニアの塩類及びその他の弱塩基成分の塩類、多塩基酸の塩類並びに酸化防止剤、清浄剤などの添加剤」

*2: 油種:「新油及び使用油並びに淡色油及び濃色油の広範囲の油種」

測定原理

試料中の酸(強酸)性物質を水酸化カリウムで中和する。滴定はガラス電極-参照電極間の電位差を記録しながら行う。滴定試薬を 0.05 mL ずつ滴下し、15 mV 以上の変化を示したとき、又は滴下前の目盛りよりも 30 % 以上の変化*を示したときを変曲点とし、その点を終点として検出する。変曲点が見られない場合は、所定の電位を終点とする。終点までに要した滴定試薬の量と試料の採取量より酸価と強酸価を算出する。

*: 本装置は、0.05 mL ずつ滴下し、15 mV 以上の変化を示す点で検出する。

【酸価】

変曲点が見られない場合は、非水塩基性緩衝液の電位を終点とする。空試験は 0.1 mol/L 水酸化カリウムの 2-プロパノール溶液で滴定し、溶媒に消費される 0.1 mol/L 水酸化カリウムの 2-プロパノール溶液の量を補正する。

【強酸価】

変曲点が見られない場合は、非水酸性緩衝液の電位を終点とする。空試験は 0.1 mol/L 塩酸の 2-プロパノール溶液で滴定し、溶媒に消費される強酸性物質に相当する量を補正する。

装置構成

自動滴定装置 GT-310 *10 mL ビュレットを使用

電極 ガラス電極 105

参照電極 105(スリ可動型)(内部液:3 mol/L 以上の塩化カリウム飽和溶液)

滴定容器 容量 250 mL、品質 硬質 1 級、外径 62±3 mm、高さ 116-120 mm を満たすビーカー
(今回は DURAN 社製 250 mL トールビーカーを使用)

シート No.

GT-310-PE-027

石油製品の酸価分析(JIS K 2501)

2/6

使用試薬

- [滴定試薬] ■ 0.1 mol/L 水酸化カリウムの 2-プロパノール溶液(石油中和価試験用) *以下 0.1 mol/L・KOH/IPA
 ■ 0.1 mol/L 塩酸の 2-プロパノール溶液(石油中和価試験用) *以下 0.1 mol/L・HCl/IPA
- [試薬] ■ 滴定溶剤・・・トルエン(特級)500 mL 及び純水 5 mL を 2-プロパノール(特級)495 mL に加えたものの。
 ■ 非水酸性緩衝液・・・緩衝貯蔵溶液 A 10 mL を滴定溶剤 100 mL に加えて混合したもの。調製後、1 時間以内に用いる。
 ■ 非水塩基性緩衝液・・・緩衝貯蔵溶液 B 10 mL を滴定溶剤 100 mL に加えて混合したもの。調製後、1 時間以内に用いる。
 ■ 飽和塩化カリウム溶液・・・純水に塩化カリウム(特級)が溶け残るまで加え、上澄みを使用した。

測定結果

試料	試料採取量 (g)	滴定量 A1 (mL)	滴定量 A2 (mL)	酸価 (mgKOH/g)	平均値 (mgKOH/g)	相対標準偏差 (%)
Oil Standard 1 (認証値:0.10±2%)	20.1	0	0.5191	0.09	0.09	1.2
	20.0	0	0.5173	0.09		
	20.2	0	0.5139	0.09		
Oil Standard 2 (認証値: 3.13±2%)	5.04	0	3.0339	3.11	3.13	0.8
	5.02	0	3.0671	3.16		
	5.02	0	3.0305	3.12		

実験手順

[電極検査]

- GT-310BRT で 0.1 mol/L・KOH/IPA 1.0-1.5 mL(今回は 1.25 mL)を滴定溶剤 100 mL へ加えて混合した。
- マルチコントローラーの電位モニター画面に切り替え、混合液に電極を浸漬後、電位の変動が 1 分間に 5 mV 以下となった電位を読み取った。
- 電極を洗浄後、非水酸性緩衝液中に浸漬させ、電位の変動が 1 分間に 5 mV 以下となった電位を読み取った。
- 2、3 の電位の差が 480 mV 以上であることを確認した。

[終点電位の決定]

滴定で明確な変曲点が得られないことがあるため、酸価と強酸価の終点に相当する電位を決定した。

- 非水塩基性緩衝液に電極を浸漬させ、電位の変動が 1 分間に 5 mV 以下となった電位を読み取り、酸価の終点電位とした(Oil Standard 1: -276.1 mV、Oil Standard 2: -275.6 mV)。
- 非水酸性緩衝液に電極を浸漬させ、電位の変動が 1 分間に 5 mV 以下となった電位を読み取り、強酸価の終点電位とした(Oil Standard 1: 184.1 mV、Oil Standard 2: 183.8 mV)。

シート No.

GT-310-PE-027

石油製品の酸価分析(JIS K 2501)

3/6

[空試験]

- 250 mL ビーカーに滴定溶剤 125 mL を分取した。
- 滴定試薬で滴定した*1。

*1: 酸価:0.1 mol/L・KOH/IPA

強酸価:0.1 mol/L・HCl/IPA、本滴定で強酸成分が検出されなかったため今回は実施しなかった。

[本滴定]

- 表 1 を参考に 250 mL ビーカーへ試料を採取し、滴定溶剤 125 mL を加え溶解した。
- 0.1 mol/L・KOH/IPA で滴定した*2。

*2: 滴定の都度、電極を洗浄し純水に 5 分間以上 浸漬させた。

表 1 試料のはかり採り量

酸価又は強酸価 (mgKOH/g)	試料のはかり採り量 (g)	はかり採り量最小目盛 (g)
0.05 超～1.0 以下	20.0±2.0	0.10
1.0 超～5.0 以下	5.0±0.5	0.02
5.0 超～20 以下	1.0±0.1	0.005
20 超～100 以下	0.25±0.02	0.001
100 超～250 以下	0.10±0.01	0.0005

計算式

$$\text{酸価 (mgKOH/g)} = \text{FW} \times \text{Q} \times \text{f} \times (\text{A2-B}) / \text{W}$$

FW : 水酸化カリウムの式量 (=56.1 g/mol)

Q : 0.1 mol/L・KOH/IPA の濃度(=0.1 mol/L)

f : 0.1 mol/L・KOH/IPA のファクター(= Oil Standard 1:1.000、Oil Standard 2:0.993) *1

A2 : 本滴定に要した 0.1 mol/L・KOH/IPA の量 (mL)

B : 空試験に要した 0.1 mol/L・KOH/IPA の量 (= Oil Standard 1:0.1920 mL、Oil Standard 2:0.21985 mL)

W : 試料のはかり取り量 (g)

シート No.

GT-310-PE-027

石油製品の酸価分析(JIS K 2501)

4/6

$$\text{強酸価 (mgKOH/g)} = \text{FW} \times (\text{A1} \times \text{Q} \times \text{f} + \text{X1} \times 0.1 \times \text{X2}) / \text{W}$$

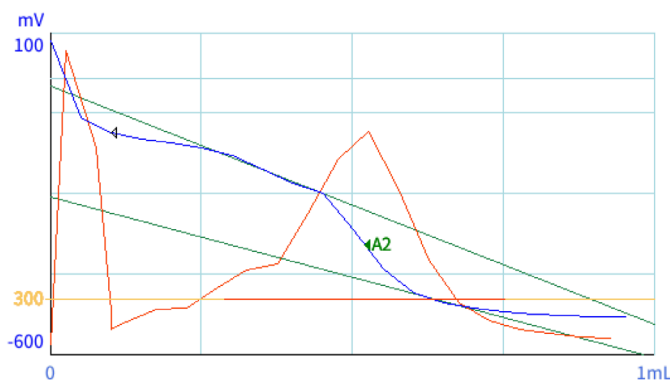
- FW : 水酸化カリウムの式量 (=56.1 g/mol)
- A1 : 本滴定に要した 0.1 mol/L・KOH/IPA の量 (mL)
- Q : 0.1 mol/L・KOH/IPA の濃度(=0.1 mol/L)
- f : 0.1 mol/L・KOH/IPA のファクター(= Oil Standard 1:1.000、Oil Standard 2:0.993) *1
- X1 : 空試験に要した 0.1 mol/L・HCl/IPA の量 (mL)
- 0.1 : 0.1 mol/L・HCl/IPA の濃度(mol/L)
- X2 : 0.1 mol/L HCl/IPA のファクター*2
- W : 試料のはかり取り量 (g)

*1: JIS K 2501 7.電位差滴定法(酸価) に従い標定を行った(アプリケーションシート GT-310-PE-029 参照)

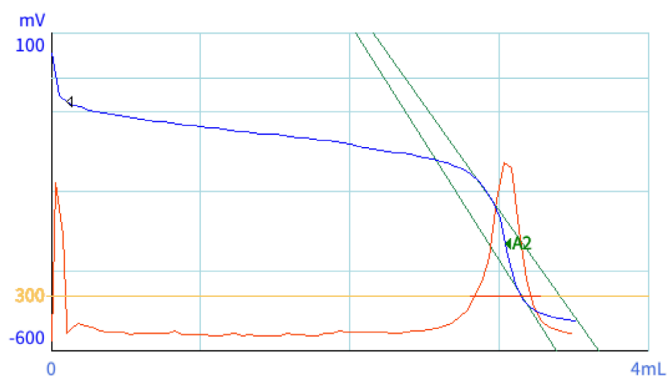
*2: JIS K 2501 7.電位差滴定法(酸価) に従い標定を行う(アプリケーションシート GT-310-PE-028 参照)

今回は強酸成分が検出されなかったため、ファクターは測定しなかった。

測定データ



サンプル名	: Oil Standard 1		
滴定量(A1)	: NOT DETECTED		
滴定量(A2)	: 0.5191 mL		-361.3 mV
測定開始	: 0.100 mL		-116.6 mV
測定終了	: 0.950 mL		-517.4 mV
測定時間	: 33分 50秒		



サンプル名	: Oil Standard 2		
滴定量(A1)	: NOT DETECTED		
滴定量(A2)	: 3.0339 mL		-364.1 mV
測定開始	: 0.100 mL		-52.7 mV
測定終了	: 3.500 mL		-531.8 mV
測定時間	: 86分 54秒		

シート No.

GT-310-PE-027

石油製品の酸価分析(JIS K 2501)

5/6

滴定条件

■ 下記に記載のないパラメーターは初期設定の数値を使用しています。

空試験(強酸価)		空試験(酸価)	
回転速度	: 2.5	回転速度	: 2.5
検出器	: mV1	検出器	: mV1
測定方法	: 石油中和価格(公定法)	測定方法	: 石油中和価格(公定法)
滴定前待ち時間	: 240 s ^{*1}	滴定前待ち時間	: 240 s ^{*1}
滴下制御方法	: コンスタント	滴下制御方法	: コンスタント
滴下量	: 50 μ L	滴下量	: 50 μ L
安定判断速度	: 設定	安定判断速度	: 設定
安定判断基準電位差	: 5 mV	安定判断基準電位差	: 5 mV
安定判断時間	: 60 s	安定判断時間	: 60 s
終点 1	: 変曲点/設定電位	終点 1	: 変曲点/設定電位
終点 1 基準電位	: 非水酸性緩衝液	終点 1 基準電位	: 非水塩基性緩衝液
終点 1 電位幅	: 200 mV	終点 1 電位幅	: 350 mV
終点 1 微分判定値	: 300 mV/mL	終点 1 微分判定値	: 300 mV/mL
終点 1 終点判定数	: 3	終点 1 終点判定数	: 3
最大滴定量	: 20 mL	最大滴定量	: 20 mL
終了変化率	: 50 mV/mL	終了変化率	: 50 mL/mV

本滴定

回転速度	: 2.5	滴下量制御方法	: コンスタント
検出器	: mV1	滴下量	: 50 μ L
測定方法	: 石油中和価格(公定法)	安定判断時間	: 設定 s
プリセット 1	: 変化率 ^{*2}	安定判断基準電位差	: 5 mV
P1 前待ち時間	: 120 s ^{*1}	安定判断時間	: 60 s
P1 終了変化率	: 0.1 mV/mL	終点 1	: 変曲点/設定電位
P1 滴下量制御	: コンスタント	終点 1 基準電位	: 非水酸性緩衝液
P1 滴下量	: 50 μ L	終点 1 電位幅	: 200 mV ^{*4}
P1 安定判断速度	: 設定	終点 1 微分判定値	: 300 mV/mL
P1 安定判断基準電位差	: 5 mV	終点判定数	: 4
P1 安定判断時間	: 60 s	終点 2	: 変曲点/設定電位
プリセット 2	: 変化率 ^{*3}	終点 2 基準電位	: 非水塩基性緩衝液
P2 終了変化率	: 300 mV/mL ^{*3}	終点 2 電位幅	: 350 mV ^{*4}
P2 滴下量制御	: 設定	終点 2 微分判定値	: 300 mV/mL
P2 最大滴下量	: 200 μ L	終点 2 終点判定数	: 4
P2 最小滴下量	: 100 μ L	最大滴定量	: 30 mL
P2 安定判断速度	: 設定	終了変化率	: 50 mV/mL
P2 安定判断基準電位差	: 5 mV		
P2 安定判断時間	: 60 s		

シート No.

GT-310-PE-027

石油製品の酸価分析(JIS K 2501)

6/6

- *1: 電極を浸漬後、電位モニターで 1 分あたりの電位変化が 5 mV 未満となる時間を測定して入力しました。
- *2: 規格に合わせて滴定開始時に 0.05 mL ずつ加えるため、設定しています。強酸価が含有され、かつ強酸価の滴定量が少量の場合は、プリセットを使用せず測定してください。
- *3: 規格では時間短縮のため、電位変化率が大きくなる(30 mV/0.1 mL)まで粗く滴下します。本シートでも時間短縮のため、プリセット 2 を使用しますが、電位変化率が一度も P2 終了変化率を超えない場合は、終点を検出しないまま滴定が終了します。設定の目安としては、測定結果を R+S+P+G+I で出力し、終点と考えられる点における微分値(deriv)の約 2/3 の値を P2 終点変化率に設定してください。測定実績のない試料等では、一先ずプリセットを使用せずに測定する事を推奨します。
- *4: 終点位置に合わせて適時変更してください。

その他

- 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。
- 定期的(少なくとも週 1 回)に参照電極の内部液の交換を行ってください。
- この規格で得られる酸価は、他の規格や分析手法で得られる値と一致するとは限りません。
- 試料によっては、採取方法や調製方法について規定されているものもあります。詳細は規格を参照ください。
- 滴定試薬が大気中の二酸化炭素を吸入するため、ソーダ石灰等の吸収剤を付属の吸収剤充填管に入れ、試薬瓶キャップに付けて使用してください。