

シート No.

GT-310-PE-030

エネルギー

石油製品の塩基価分析・過塩素酸法 (JIS K 2501)

1/4

関連規格: JIS K 2501: 2003 石油製品及び潤滑油—中和価試験方法 9. 電位差滴定法(塩基価・過塩素酸法)

測定概要

石油製品や潤滑油の清浄分散剤の量の目安等として、塩基価があります。

塩基価の定義は、「試料 1 g 中に含まれる塩基性成分*を中和するのに要する塩酸又は過塩素酸と当量の水酸化カリウムのミリグラム(mg)数」と規格に記載されています。対象は、石油製品及び潤滑油中に含まれる塩基性成分で、酢酸とクロロベンゼンに溶解して測定するもの。試験方法は、使用する滴定溶剤の量により、A 法 (120 mL) と B 法 (60 mL) に分けられ、本シートでは、B 法を自動滴定法で市販の潤滑油を測定し、相対標準偏差 1 % 程度で測定できました。

* 塩基性を示す成分: 「有機塩基, 無機塩基, アミノ化合物, 弱酸塩(石けん), 多酸塩基の塩基性塩, 重金属塩, 酸化防止剤, 清浄剤のような添加剤など」

測定原理

試料中の塩基性成分を過塩素酸で中和する。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(0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液)を毎分 1.0 mL 以下で滴下し、変曲点を終点として検出する。試料の採取量と、終点までに要した滴定試薬の量より塩基価を算出する。明確な変曲点が見られない場合は、逆滴定法により終点を検出する(アプリケーションシート No. GT-310-PE-031)。

装置構成

自動滴定装置 GT-310

電極 ガラス電極 105

参照電極 105(スリ可動型) (内部液: 過塩素酸ナトリウム電極液)

温度センサー付ビュレットカセット 20 mL

滴定容器 容量約 150 mL のもの *今回は 150 mL トールピーカーを使用

使用試薬

- [滴定試薬] ■ 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液(非水滴定用)
- [試薬] ■ 滴定溶剤・・・酢酸(特級) 1 容とクロロベンゼン(特級) 2 容とを混合したもの。
- 過塩素酸ナトリウム電極液・・・過塩素酸ナトリウム一水和物(特級)を酢酸中に飽和したもの。
- フタル酸水素カリウム(認証標準物資)・・・120℃で 2 時間乾燥後、デシケータ中で室温まで放冷したもの。

シート No.

GT-310-PE-030

石油製品の塩基価分析・過塩素酸法(JIS K 2501)

2/4

測定結果

試料	試料採取量 (g)	滴定量 (mL)	塩基価 (mgKOH/g)	平均値 (mgKOH/g)	相対標準偏差 (%)
乗用車用エンジン オイル	0.948	1.7292	10.2	10.3	0.8
	0.941	1.7327	10.3		
	0.957	1.7748	10.3		
4 サイクル二輪車 用エンジンオイル	1.810	1.8794	5.79	5.78	0.4
	1.805	1.8785	5.80		
	1.820	1.8797	5.76		

実験手順

〔電極検査〕

- 酢酸 50 mL にフタル酸水素カリウム 0.1 g を溶解した。マルチコントローラーの電位モニター画面に切り替え、溶液に電極を浸漬して、電位を読み取った(今回は 1 分間に 5 mV 以下となった電位を読み取った)。
- 電極をクロロベンゼンで洗浄後、酢酸 50 mL に GT-310BRT で 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液を 0.75 mL 加え、電極を浸漬後、電位を読み取った(今回は 1 分間に 5 mV 以下となった電位を読み取った)。
- 1、2 の電位の差が 300 mV 以上であることを確認した。

〔空試験〕

- 150 mL ビーカーに滴定溶剤 60 mL を分取した。
- 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液で滴定した。^{*1}

〔本滴定〕

- 表 1 を参考に 150 mL ビーカーへ試料を採取し、滴定溶剤 60 mL を加え溶解した。^{*2}
- 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液で滴定した。^{*1}

表 1 試料のはかり採り量 (B 法)

試料量の算出 (g)	試料はかり採り量 ^{*3} (g)	はかり採り最小目盛 (g)
10 / 予期塩基価 ^{*4}	0.10 超～0.25 以下	0.0005
	0.25 超～1.0 以下	0.001
	1.0 超～5.0 以下	0.005
	5.0 超～10 以下	0.02

*1: 滴定の都度、電極を洗浄し純水に 5 分間以上 浸漬させた。

*2: 試料が溶けにくいときは、初めにクロロベンゼン 40 mL を加えて溶かし、次に酢酸 20 mL を加える。

*3: 規格では、B 法の最大はかり採り量は 10 g。

*4: 予期塩基価が未知の場合は、0.1-0.2 g の測定試料をはかり採り、終点を 570 mV として滴定する。
この値より塩基価を計算し、概略のはかり採り量を求める。

シート No.

GT-310-PE-030

石油製品の塩基価分析・過塩素酸法(JIS K 2501)

3/4

計 算 式

$$\text{塩基価 (mgKOH/g)} = (A1-B) \times Q \times f \times FW / W$$

温度補正時*1

$$\text{塩基価 (mgKOH/g)} = [A1 \times \{1+0.001 \times (X1-t)\} - B \times \{1+0.001 \times (X1-X2)\}] \times Q \times f \times FW / W$$

A1 : 本滴定の終点まで要した 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液の量 (mL)

B : 空試験の終点まで要した 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液の量 (=0 mL)

Q : 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液の濃度 (=0.1 mol/L)

f : 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液のファクター (=0.994) *2

FW : 水酸化カリウムの式量 (=56.1 g/mol)

W : 試料のはかり取り量 (g)

X1 : 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液の標定時の温度 (°C)

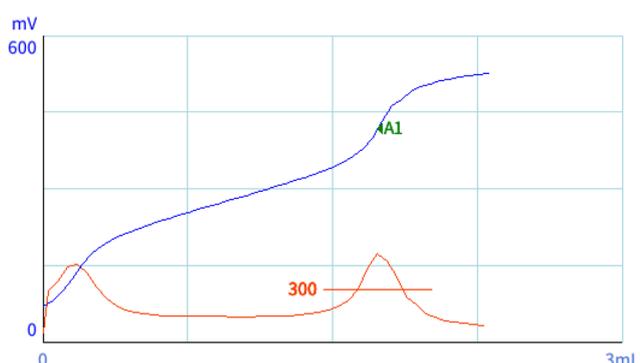
t : 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液の本滴定時の温度 (°C)

X2 : 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液の空試験時の温度 (°C)

*1: 標定時と使用時で滴定剤の温度差が 5 °C を超える場合に使用します。今回は 5 °C 以内のため、使用していません。

*2: JIS K 2501 に従い 標定を行った(アプリケーションシート No.GT-310-PE-032 参照)。

測 定 データ



サンプル名	: 乗用車用エンジンオイル		
滴定量	: 1.7292 mL	418.4	mV
測定開始	: 0.000 mL	71.6	mV
測定終了	: 2.306 mL	527.2	mV
測定時間	: 19 分 59 秒		
開始温度	: 22.4 °C		

シート No.

GT-310-PE-030

石油製品の塩基価分析・過塩素酸法(JIS K 2501)

4/4

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		本滴定	
回転速度	: 2.5	: 2.5	
検出器	: mV1	: mV1	
測定方法	: 石油中和価(公定法)	: 石油中和価(公定法)	
滴定前待ち時間	: 60 s	: 90 s	
滴下制御方法	: 設定	: 設定	
最大滴下量	: 50 μ L	: 150 μ L	
最小滴下量	: 10 μ L	: 50 μ L	
安定判断速度	: 設定	: 設定	
安定判断基準電位差	: 1 mV	: 1 mV	
安定判断時間	: 12 s	: 12 s	
終点 1	: 変曲点/設定電位*1	: 変曲点/設定電位*1、*2	
終点 1 基準電位	: 500 mV	: 500 mV	
終点 1 電位幅	: 250 mV	: 130 mV	
終点 1 微分判定値	: 300 mV/mL	: 300 mV/mL	
終点 1 終点判定数	: 3	: 5	
最大滴定量	: 10 mL	: 20 mL	
終了変化率	: 50 mV/mL	: 50 mV/mL	

*1 変曲点が検出できない場合、終点 1 基準電位が終点として検出されます。滴定量(A1)の電位が終点 1 基準電位と同値の場合、滴定量を 0 としてください。

*2 予期塩基価を求める際には、終点 1 基準電位:570 mV、終点 1 電位幅:0 mV に設定して測定してください。

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めがね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。
- 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。
- 使用前に温度センサー付ビュレットの正確度が 20mL \pm 0.02 mL であることを確認しました。