

シート No.

GT-310-PE-031

エネルギー

石油製品の塩基価分析・過塩素酸法 (JIS K2501) 逆滴定法

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

JIS K2501 の塩基価・過塩素酸法では、直接滴定した際に明確な変曲点が得られない場合、逆滴定法で測定します。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) に分けられます。本シートでは、直接滴定法で明確な変曲点が得られなかった市販の作動油に関して、B 法を自動滴定法で逆滴定により塩基価を測定しました。

測定原理

試料中の塩基性成分を、過剰量の過塩素酸を加えて反応させた後、未反応の過塩素酸を酢酸ナトリウムで中和する。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。

試料に 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液 4 mL を加えて反応させた後、滴定試薬(0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液)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。試料と 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液の採取量、終点までに要した滴定試薬の量より塩基価を算出する。



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 トールビーカーを使用

使用試薬

- [滴定試薬] ■ 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液(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 容を混合した。
■ 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液(非水滴定用)
■ 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(認証標準物質)・・・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-031

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 (%)
	2.480	3.8252	0.31		
油圧作動油	2.480	3.8415	0.27	0.30	7.2
	2.470	3.8253	0.31		

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 ビーカーへ滴定溶剤 60 mL を採取した。
- GT-310BRT で 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液 4 mL を加え、2~3 分攪拌した。^{*1}
- 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液で滴定した。^{*2}

[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 を加えた。^{*3}
- GT-310BRT で 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液 4 mL を加え、2~3 分攪拌した。^{*1}
- 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液で滴定した。^{*2}

表 1 試料のはかり採り量 (B 法)^{*4}

試料量の算出 (g)	試料はかり採り量 (g)	はかり採り最小目盛 (g)
	0.10 超~0.25 以下	0.0005
10/予想塩基価	0.25 超~1.0 以下	0.001
	1.0 超~5.0 以下	0.005

*1: 今回は GT-310BRT を 2 台使用し、空試験と本滴定の手順 2 を自動で実施しました。

GT-310 BRT1 台の場合は、手順 2 は 0.1 mol/L 過塩素酸の酢酸溶液を GT-310BRT の分注操作で 4 mL 加えた後、0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液のカセットと交換する等して実施してください。

*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。

*3: 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。

*4: 最大試料量は 2.5 g までとし、2.5 g で変曲点が見られない場合は 1.25 g に減らす。

シート No.

GT-310-PE-031

石油製品の塩基価分析・過塩素酸法(JIS K 2501)

3/4

計 算 式

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

温度補正時*1

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

B : 空試験の終点まで要した 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液の量(=3.9625mL)

A1 : 本滴定の終点まで要した 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液の量(mL)

Q : 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液の濃度(=0.1 mol/L)

f : 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液のファクター(=1.003)*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 酢酸ナトリウムの酢酸溶液の標定時の温度(°C)

X2 : 空試験時の 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液の温度(°C)

t : 本滴定時の 0.1 mol/L 酢酸ナトリウムの酢酸溶液の温度(°C)

*1: 酢酸ナトリウムの酢酸溶液の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。滴定時 TEMP コネクターには、酢酸ナトリウムの酢酸溶液用のビュレットセンサーを接続してください。また、空試験と本滴定で過塩素酸の酢酸溶液の温度が異なる場合には、さらに過塩素酸の酢酸溶液の温度差に由来する次の補正項を加える必要があります。

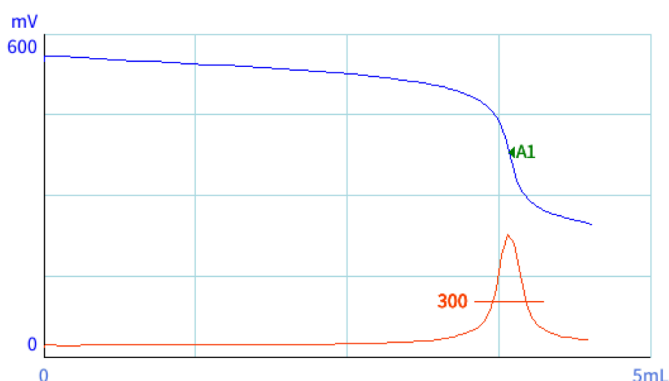
$$4 \times 0.001 \times (X3-X4) \times Qp1 \times fp1 \times FW / W$$

X3, X4 は空試験と本滴定での過塩素酸の酢酸溶液の温度、Qp1, fp1 は過塩素酸の酢酸溶液の濃度とファクター

今回は、5 °C 以内のため、温度補正時の計算式は使用していません。

*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-033 参照)。

測 定 データ



サンプル名	: 油圧作動油		
滴定量	: 3.8252 mL	381.0	mV
測定開始	: 0.000 mL	559.6	mV
測定終了	: 4.510 mL	248.1	mV
測定時間	: 18 分 09 秒		
開始温度	: 22.6 °C		

シート No.

GT-310-PE-031

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)
プリセット 1*	: 容量	: 容量
P1 滴定試薬	: 0.1 mol/L HClO ₄ /AcOH	: 0.1 mol/L HClO ₄ /AcOH
P1 ビュレット番号	: 1	: 1
P1 注入量	: 4 mL	: 4 mL
滴定試薬:	: 0.1 mol/L AcONa/AcOH	: 0.1 mol/L AcONa/AcOH
ビュレット番号	: 2	: 2
滴定前待ち時間	: 120 s	: 120 s
滴下制御方法	: 設定	: 設定
最大滴下量	: 200 μ L	: 150 μ L
最小滴下量	: 50 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	: 変曲点/設定電位
終点 1 基準電位	: 480 mV	: 480 mV
終点 1 電位幅	: 250 mV	: 250 mV
終点 1 微分判定値	: 300 mV/mL	: 300 mV/mL
終点 1 終点判定数	: 5	: 5
最大滴定量	: 20 mL	: 20 mL
終了変化率	: 50 mV/mL	: 50 mL/mV

*GT-310 BRT を 2 台使用して空試験と本滴定の手順 2 を自動化しているため、設定しています。

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。
- 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。