

シート No.

GT-310-PE-045

エネルギー・石油製品

石油製品の塩基価分析・過塩素酸法 (ASTM D2896) 直接滴定 代替溶媒

1/4

関連規格: ASTM D2896-15 Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration

測定概要

ADTM D2896 はクロロベンゼン・酢酸混合溶媒に試料を溶かして塩基価を測定する規格ですが、その Appendix にはクロロベンゼンの代わりにキシレンを使用する代替溶媒が記載されています。また、アセトン代替溶媒に約 10% 添加することにより、電極のノイズを低減される旨も記載されています。

試験方法は、手順 A (120 mL) に従い、ビュレットを用いる手動滴定と、電動ビュレットを用いる自動滴定があります。本シートでは、代替溶媒を用いて自動滴定により市販の潤滑油を測定しました。

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・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。変曲点が見られない、もしくは不十分である場合は、逆滴定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-046 参照)

装置構成

自動滴定装置 GT-310

電極 ガラス電極 105

スリ可動参照電極 105 (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

使用試薬

- [滴定試薬] ■0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液(非水滴定用)
- [試薬] ■滴定溶媒・・・キシレン(特級) 2 容と酢酸(特級) 1 容を混合したもの
- アセトン(特級)
- 過塩素酸ナトリウム電極液・・・過塩素酸ナトリウム(特級)を酢酸に飽和させたもの
- フタル酸水素カリウム(認証標準物質)

シート No.

GT-310-PE-045

エネルギー・石油製品

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 (%)
Automotive engine oil	2.725	5.1092	10.4	10.3	1.2
	2.745	5.0858	10.3		
	2.730	5.0014	10.2		

実験手順

[電極のテスト]

- 酢酸 100 mL にフタル酸水素カリウム 0.2 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)。
- 電極をキシレンで洗浄後、酢酸 100 mL に GT-310BRT で 0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液 1.5 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]

- 250 mL ビーカーに滴定溶媒 120 mL を分取し、アセトン 10 mL を加えた。
- 0.1 mol/L 過塩素酸・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、滴定溶媒 120 mL を加え溶解させアセトン 10 mL を加えた。^{*2}
- 0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液で滴定した。^{*1}

表 1 試料のはかり採り量 (手順 B)^{*3}

試料量の算出 (g)	試料はかり取り量 (g)	はかり取り精度 (g)
28 / 予期塩基価	10-20	0.05
	5-10	0.02
	1-5	0.005
	0.25-1.0	0.001
	0.1-0.25	0.0005

*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: 試料の溶解が困難な場合、キシレン 80 mL を加えて溶かし、次に酢酸 40 mL を加える。

*3: A 法の最大はかり採り量は 20 g。

シート No.

GT-310-PE-045

エネルギー・石油製品

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

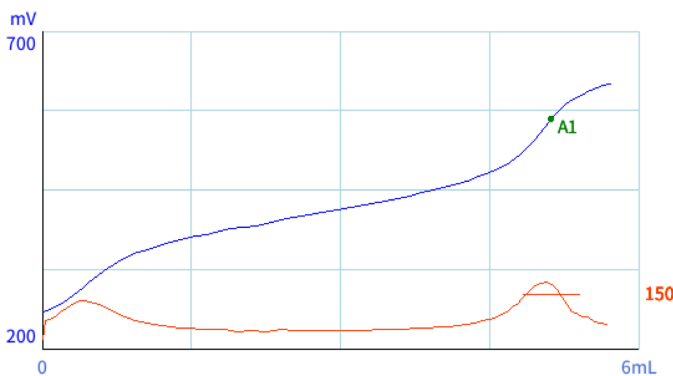
$$\text{塩基価 (mgKOH/g)} = [A1 \times \{1+0.001 \times (X1-t)\} - B \times \{1+0.001 \times (X1-X2)\}] \times Q \times f \times FW / W$$

- A1: 本滴定の終点まで要した 0.1 mol/L 過塩素酸・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・酢酸溶液の量 (= 0.0117 mL)
 Q: 0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液の濃度 (= 0.1 mol/L)
 f: 0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液のファクター (= 0.992)
 FW: 水酸化カリウムの式量 (= 56.1)
 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: 標定時と使用時の滴定剤の温度差が 5 °C を超える場合に使用します。今回は 5 °C 以内のため、温度補正時の計算式は使用していません。

*2: ASTM D2896 に従い標定を行いました(アプリケーションシート No:GT-310-PE-047 参照)

測 定 データ



サンプル名: Automotive Engine Oil
 滴定量: 5.1092 mL 561.4 mV
 測定開始: 0.000 mL 259.1 mV
 測定終了: 5.709 mL 617.8 mV
 測定時間: 24 分 26 秒
 開始温度: 25.6 °C

シート No.

GT-310-PE-045

エネルギー・石油製品

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
測定方法:	石油中和価(公定法)	石油中和価(公定法)
検出器:	mV1	mV1
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	200 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:	1.0 mV	1.0 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*2
終点 1 基準電位:	本滴定の終点電位*1	490 mV
終点 1 電位幅:	0 mV	140 mV
終点 1 微分判定値:	2000 mV/mL	150 mV/mL*3
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 mL/mV

*1: ブランク滴定量の定義が「volume corresponding to E (HClO_4 solution used to titrate the sample to the inflection point on the titration curve) for blank titration at same potential as sample」のため。

*2: 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、変曲点で検出していないため、滴定量 0 としてください。

*3: 必要に応じて適時調整してください。

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。
- 定期的に参照電極の内部液の交換を行ってください。
- 使用前に温度センサー付ビュレットが規格内である ± 0.02 mL の正確度であることを確認しました。
- 規格には、代替溶媒を用いた場合、繰り返し精度が悪くなる旨が記載されています。ただし、アセトンを添加した場合の精度については記載がありません。