

シート No.

GT-310-PE-042

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) 逆滴定

1/4

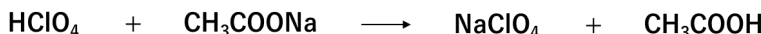
関連規格: ASTM D2896-15 Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration

測定概要

ASTM D2896 には、直接滴定した際に変曲点が検出できないもしくは不明瞭である場合、逆滴定を実施することが記載されています。試験方法は、滴定溶媒の量により手順 A (120 mL) と手順 B (60 mL) に分けられます。また、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、直接滴定で不明瞭な変曲点であった市販の作動油 (Hydraulic oil) を、手順 B の自動滴定で測定しました。

測定原理

試料中の塩基性成分を、0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液 4 mL と反応させた後、未反応の過塩素酸を 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液で中和する。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。変曲点を終点として検出する。一般的に逆滴定では、空試験と本試験の滴定量の差から分析値を算出するが、本規格では 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液の標定時の滴定量を空試験の滴定量として用いる。



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 酢酸ナトリウム・酢酸溶液 (非水滴定用)
- [試薬] ■ 酢酸 (特級)
- クロロベンゼン (特級)
- 0.1 mol/L 過塩素酸・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 (特級) を酢酸中に飽和させた。
- フタル酸水素カリウム (認証標準物質)

シート No.

GT-310-PE-042

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 (%)
	2.480	3.8434	0.27		
Hydraulic oil	2.490	3.8336	0.29	0.3	8.7
	2.490	3.8208	0.32		

実験手順

[電極のテスト]

- 酢酸 60 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。

[試料滴定]

- 表 1 を参考に 150 mL ビーカーへ試料を採取し、クロロベンゼン 40 mL で溶かし、酢酸 20 mL を加えた。
- GT-310BRT で 0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液 4 mL を加え、2 分攪拌した。^{*1}
- 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液で滴定した。^{*2}

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)
	5-10	0.02
	1-5	0.005
10 / 予期塩基価	0.25-1.0	0.001
	0.1-0.25	0.0005

*1: 今回は GT-310BRT を 2 台使用し、試料滴定の手順 2 を自動で実施しました。GT-310BRT 1 台の場合は、0.1 mol/L 過塩素酸・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。また、必要に応じて 4 mL 以上を加えられますが、同量の 0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液を使用し、0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液の標定を実施してください。

*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: 試料量は 2.5 g までとする。2.5 g で変曲点が見られない場合、1.5 g に減らす。

シート No.

GT-310-PE-042

エネルギー・石油製品

3/4

計 算 式

$$\text{塩基価 (mgKOH/g)} = (X1 - A1) \times Q \times f \times FW / W$$

温度補正時*1

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

- X1: 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液の標定で、終点までに要した0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液の量
(= 3.9621mL)*2
- A1: 試料滴定で終点までに要した 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液の量 (mL)
- Q: 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液の濃度 (= 0.1 mol/L)
- f: 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液のファクター (= 1.002)
- FW: 水酸化カリウムの式量 (= 56.1)
- W: 試料のはかり取り量 (g)
- X2: 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液の標定時の酢酸ナトリウム・酢酸溶液の温度 (°C)
- t: 滴定時の 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム・酢酸溶液の温度 (°C)

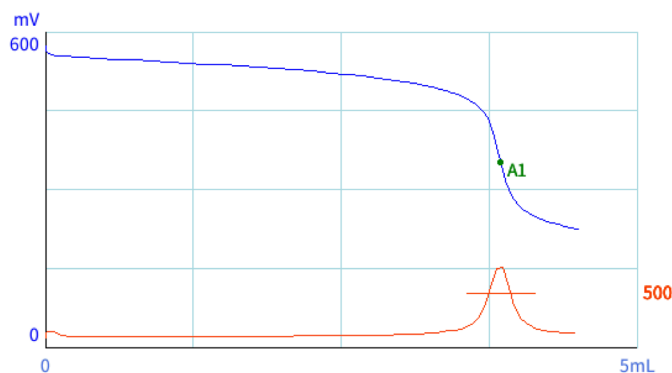
*1: 過塩素酸・酢酸溶液の標定時と試料滴定時で温度が 5 °C以上異なる場合に使用します。滴定時 TEMP コネクターには、酢酸ナトリウムの酢酸溶液用のビュレットセンサーを接続してください。また、標定時と試料滴定時で過塩素酸・酢酸溶液の温度が異なる場合には、さらに過塩素酸・酢酸溶液の温度差に由来する次の補正項を加える必要があります。

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

X3, X4 は標定時と試料滴定時での過塩素酸・酢酸溶液の温度、Qp1, fp1 は過塩素酸・酢酸溶液の濃度とファクター。今回は温度差がなかったので使用していません。

*2: ASTM D2896 に従い標定を行った(アプリケーションシート No.GT-310-PE-044 参照)

測 定 データ



サンプル名:	Hydraulic Oil	
滴定量:	3.8434 mL	352.7 mV
測定開始:	0.000 mL	563.7 mV
測定終了:	4.495 mL	226.4 mV
測定時間:	14分 15秒	
開始温度:	25.5 °C	

シート No.

GT-310-PE-042

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。

回転速度:	2.5
測定方法:	石油中和価(公定法)
検出器:	mV1
プリセット 1 *1:	容量
P1 滴定試薬:	0.1 M HClO4/AcOH
P1 ビュレット番号:	1
P1 注入量:	4 mL
滴定試薬:	0.1 M AcONa/AcOH
ビュレット番号:	2
滴定前待ち時間:	120 s
滴下制御方法:	設定
最大滴下量:	150
最小滴下量:	50 μ L
安定判断速度:	設定
安定判断基準電位差:	1 mV
安定判断時間:	12 s
終点 1:	変曲点/設定電位*2
終点 1 基準電位:	480 mV
終点 1 電位幅:	250 mV
終点 1 微分判定値*2:	500 mV/mL
終点 1 終点判定数:	5
最大滴定量:	20 mL
終了変化率:	50 mL/mV

*1: GT-310 BRT を 2 台使用して手順 2 を自動化しているため、設定しています。

*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、変曲点を検出できていないので終点 1 微分判定値を調整してください。

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めがね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。