

1. 測定の概要

石油製品の酸価は、その品質を評価するための大切な指標の一つです。酸価の測定は、"試料 1 g 中に含まれる全酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウム (KOH) のミリグラム (mg) 数"で示されます。酸価の成分は、石油製品、潤滑油等の有機酸、無機酸、エステル、フェノール化合物、ラクトン、レジン、重金属塩、酸化防止剤および洗浄剤などの添加物です。酸価の測定法には、電位差滴定法が記載されています。これらの滴定法に対応する国際規格を以下に示します。

- ・ ASTM D 664 : 電位差滴定法による酸価試験法
- ・ JIS K 2501 : 電位差滴定法による中和価試験法
- ・ ISO 6619 : 電位差滴定法 (酸価)

本データシートでは、ASTM D 664 (Test Method A トルエン、2-プロパノールに溶解する石油製品および潤滑油) に準拠した電位差滴定法をご紹介します。手順としては、酸価に対応した試料量を正確に秤量し、滴定溶剤に溶解してガラス電極および比較電極を浸漬し、2-プロパノール性水酸化カリウム標準液によって滴定します。変曲点 (0.05 mL 滴加時で 15 mV 以上の電位変化) が明瞭な試料については、変曲点を終点とします。変曲点が不明瞭な試料については、pH10 標準液が示す電位 mV を終点とします。本データシートでは、変曲点が明瞭な試料および不明瞭な試料についての酸価測定の例を示します。

2. 装置構成および試薬

(1) 装置構成

本体	:	自動滴定装置	COM シリーズ
電極	:	ガラス電極	GE-103B (非水滴定用)
	:	比較電極	RE-201
		(内部液: 1~3 mol/L 塩化リチウムエタノール溶液)	
	:	サーミスタ電極	TE-403

※ ガラス電極および比較電極の代わりに、以下のガラス-比較複合電極も使用可能です。

- : GR-513B (非水滴定用、可動スリーブ型)

(2) 試薬

滴定液	:	0.1 mol/L 2-プロパノール性水酸化カリウム標準液
滴定溶剤	:	トルエン 500 mL、2-プロパノール 495 mL および純水 5 mL を混合したもの。
pH10 標準液	:	変曲点が得られない場合の終点電位を決定するために使用。

3. 測定手順

(1) 終点 mV の決定

- ① サーミスタ電極の液温校正を行います。
- ② pH10 標準液へ攪拌子を入れて電極を浸漬し、5 分後の mV 値を読み取り、終点 mV とします。

(2) 酸価の測定

- ① トールビーカ 200 mL に試料を採取し、精秤します (0.1 mg の桁まで)。なお、試料の採取量は、予想酸価値により決定されます。
- ② 滴定溶剤 125 mL を加え、攪拌子を入れて攪拌して試料を完全に溶解します。攪拌の速度はトールビーカの内容物が飛散しないように、また、空気が入らない程度の強さに調整します。
- ③ 電極を浸漬し、0.1 mol/L 2-プロパノール性水酸化カリウム標準液で滴定します。変曲点または、pH10 標準液が示す電位 (本例では -204.3 mV) を終点として検出します。また、同様の操作で空試験を行ってブランクを求めます。

4. 測定条件例および測定結果

滴定条件例

終点電位の測定

コンディション No.	1
メソッド	pH 測定
アンプ No.	1
表示単位	mV
スタートタイマ	300 秒

ブランクの測定

コンディション No.	2	コンスタント No.	2	制御モード No.	41
メソッド	変/設検出	S: 試料量	0 g	最大待ち時間	60 秒
ビュレット No.	1	B: ブランク mL	0 mL	滴加係数	0
アンプ No.	1	M: 滴定液濃度	0 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F: ファクタ	0	待ち時間	10 秒
スタートタイマ	30 秒	K: 係数 1	0	待ち感度	10 mV
連続滴加 mL	0 mL	L: 係数 2	0	ビュレット速度	2
滴定方向	↑	結果単位	mL	最小滴加量	20
反応タイマ	0 秒	計算式	D		
検出開始 mL	0 mL	小数点以下桁数	3		
検出感度	300	滴定液名			
終点 mV	-204.3 mV				
過滴加 mV	-254.3 mV				
最大滴加 mL	2				

試料の測定

コンディション No.	3	コンスタント No.	3	制御モード No.	42
メソッド	変/設検出	S : 試料量	19.9974 g	最大待ち時間	60 秒
ビュレット No.	1	B : ブランク mL	0.097 mL	滴加係数	2
アンプ No.	1	M : 滴定液濃度	0.1 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F : ファクタ	0.987	待ち時間	10 秒
スタートタイマ	30 秒	K : 係数 1	56.1	待ち感度	10 mV
連続滴加 mL	0 mL	L : 係数 2	0	ビュレット速度	2
滴定方向	↑	結果単位	mg/g	最小滴加量	40
反応タイマ	0 秒	計算式	(D-B) * K * F * M / S		
検出開始 mL	0 mL	小数点以下桁数	3		
検出感度	300	滴定液名			
終点 mV	-204.3 mV				
過滴加 mV	-254.3 mV				
最大滴加 mL	20				

測定結果

ブランクの測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)
1	—	0.097
2	—	0.096
平均値 (ブランク)		0.097 mL

試料 No.1 の測定

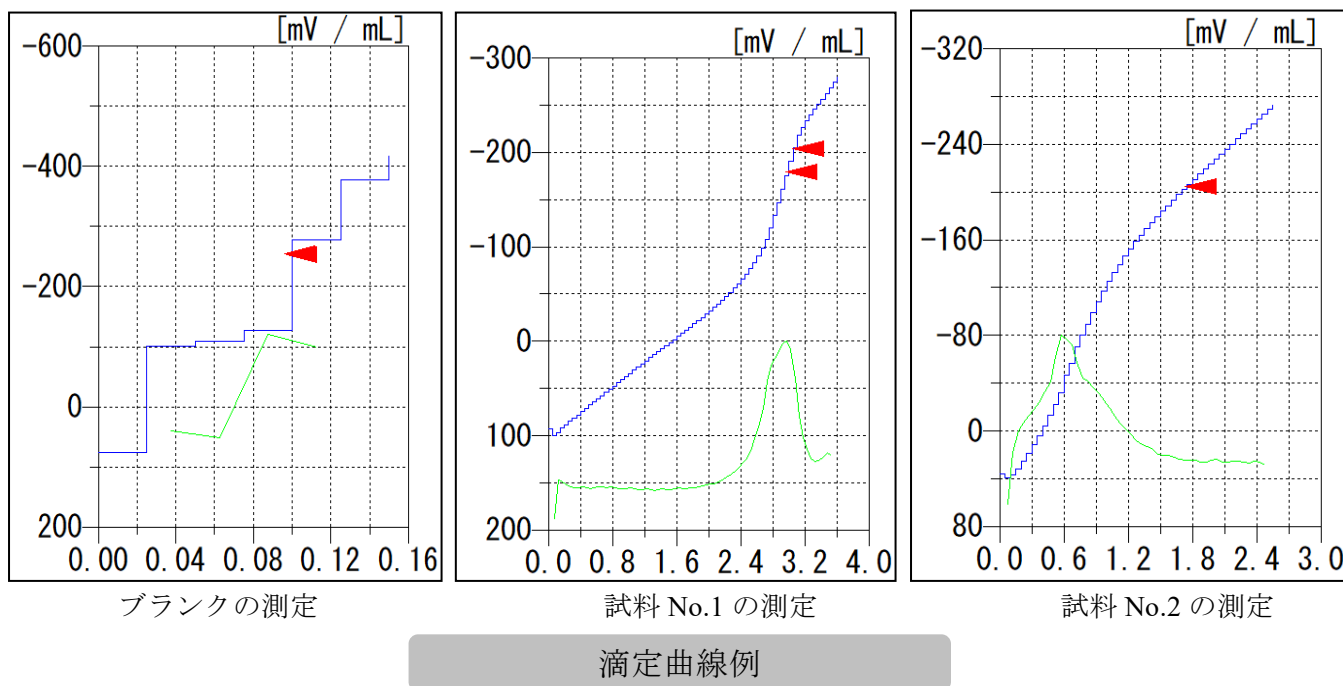
測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	酸価 (mgKOH/g)
1	19.9892	2.963	0.794
2	20.0074	2.963	0.793
平均値			0.794 mgKOH/g
2 回の測定値差		:	0.001
許容差		:	0.079

室内繰り返し精度 (変曲点) = 0.044(X+1)
X : 2 回の測定平均値

試料 No.2 の測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	酸価 (mgKOH/g)
1	0.9372	1.609	8.937
2	1.0030	1.726	8.997
平均値			8.967 mgKOH/g
2 回の測定値差		:	0.060
許容差		:	1.049

室内繰り返し精度 (設定点) = 0.117X
X : 2 回の測定平均値



5. 摘要

(1) 終点の検出法について

終点の検出法については、滴定曲線の変曲点を終点とする場合と、あらかじめ決められた滴定曲線上の設定点 mV を終点とする方法があります。前者は、滴定曲線に明瞭な変曲点を示す試料に適用されます。後者は、滴定曲線に変曲点を示さない試料に適用されます。

(2) 滴加制御について

ASTMD 664 による滴加毎の安定基準は、電位が 10 秒間に 10 mV 以下の変化の場合に、安定と判断し、次滴加を行います。なお、安定待ち時間の最大は 60 秒間と記載があります。上記よりコンディションの設定例としては、まず、制御モード No. を 41~50 に設定することで、「山越えタイム」が「最大待ち時間」に変更され、60 秒に設定します。また、「待ち時間」を 10 秒、「待ち感度」を 10mV と設定します。

滴加係数は、ブランク測定は 0 (最小滴加量ごとの滴加)、試料測定は実サンプルに応じて 0~9 (数値が大きいほど、次滴加量が多くなります) に設定します。

最小滴加量は、ブランク測定で 0.025 mL、試料測定で 0.05 mL となります。20 mL シリンジ使用の場合、滴定条件例のように設定します。

(3) 電極について

本滴定では、低抵抗ガラス膜を採用したガラス電極 (GE-103B、2023 年 7 月発売) を使用しました。本電極は、内部抵抗が低下したことにより応答性が向上し、特に非水中和滴定に対してより安定した結果が得られることが期待されます。

また、本滴定はガラス電極と比較電極の代わりに、可動スリーブ型のガラス-比較複合電極 (型

式：GR-513B、2023年7月発売）も使用可能です。なお、内部液は1～3 mol/Lの塩化リチウムエタノール溶液に入れ替えを行う必要があります、入れ替え後は1昼夜静置することを推奨いたします。

長時間滴定を繰り返し行くと、ガラス電極については応答性の低下や起電力の低下が起こりますので、定期的に水に浸漬して活性化する必要があります。

（4）ビュレットのメンテナンス

酸価測定用滴定液は、2-プロパノール性水酸化カリウム標準液を用いているため、ビュレットシリンダ内またはビュレットシリンダとプランジヤの摺動部に結晶が付着します。定期的に水洗することが大切です。長期間使用しない場合には、滴定液を抜いてよく洗浄してから保管してください。

（5）2-プロパノール性水酸化カリウム標準液の力価標定について

本測定は、試料の純度を正確に測定するもので、測定にあたっては試料の秤量、滴定液の力価、ブランクなどの測定に十分な注意を払って測定する必要があります。特に、2-プロパノール性水酸化カリウムは、温度や大気中の二酸化炭素によってファクタが変化しやすいため、定期的にフタル酸水素カリウムを用いて力価標定を実施してください。

キーワード：ASTM D 664、潤滑油、中和価試験、酸価、電位差滴定、非水中和滴定