

潤滑油
石油製品

石油製品の塩基価測定（塩酸法）

1. 測定の概要

石油製品の塩基価の測定は、品質を評価するための大切な指標の一つです。塩基価の測定は、“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特定の酸の量を、当量の水酸化カリウム (KOH) のミリグラム (mg) 数”で示します。塩基価の成分は、有機塩基、アミノ化合物を含む無機塩基、阻害剤、清浄剤などの添加物です。塩基価の測定法には、塩酸法と塩基価・過塩素酸法（以下過塩素酸法と略記）とがあります。以下に、関連する測定法を列記します。

- ASTM D 4739 : 電位差滴定法による塩基価の試験法（塩酸法）
- ASTM D 2896 : 電位差滴定法による塩基価の試験法（過塩素酸法）
- JIS K 2501 : 塩基価（塩酸法／過塩素酸法）
- ISO 3771 : 電位差滴定法による塩基価の試験法（過塩素酸法）

本データシートでは、石油製品の塩基価を塩酸法 (ASTM D 4739) によって測定した例について紹介します。

本測定法は、まず塩基価に対応した試料量を正確に秤量し、クロロホルム、トルエンおよび 2-プロパノール混合溶剤を加えて溶解します。電極を浸漬し、2-プロパノール性塩酸標準液によって滴定します。滴定終点における変曲点 (0.1 mL 滴加時 5 mV 以上の電位変化) が明瞭に現われる試料については変曲点を終点としますが、変曲点が不明瞭な試料については、pH3 標準液が示す 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塩基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-プロパノール性塩酸標準液
- 滴定溶媒 : クロロホルム 500 mL、トルエン 500 mL、2-プロパノール 500 mL および純水 15 mL を混合したもの。
- pH3 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 pH3 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) 塩基価の測定

- 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、予想塩基価値により決定されます。
- ② 滴定溶剤 75 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-プロパノール性塩酸標準液で滴定します。pH3 標準液が示す電位 (本例では 212.3 mV) から +100 mV の間に現れた変曲点または、pH3 標準液が示す電位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.	20
メソッド	変/設検出	S: 試料量	0 g	山越えタイマ	0 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	12 秒
スタートタイマ	0 秒	K: 係数 1	0	待ち感度	0 mV
連続滴加 mV	-2000 mV	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	8
反応タイマ	0 秒	計算式	D		
検出開始 mV	212.2 mV	小数点以下桁数	3		
検出感度	50	滴定液名			
終点 mV	212.3 mV				
過滴加 mV	332.3 mV				
最大滴加 mL	2 mL				

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.	21
メソッド	変/設検出	S : 試料量	0.9508 g	山越えタイマ	0 秒
ビュレット No.	1	B : ブランク mL	0.005 mL	滴加係数	0
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	0.985	待ち時間	90 秒
スタートタイマ	0 秒	K : 係数 1	56.1	待ち感度	0 mV
連続滴加 mV	-2000 mV	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	80
反応タイマ	0 秒	計算式	(D-B)*K*M/S		
検出開始 mV	212.2 mV	小数点以下桁数	3		
検出感度	50	滴定液名			
終点 mV	212.3 mV				
過滴加 mV	332.3 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	—	0.005
2	—	0.005
平均値 (ブランク)		0.005 mL

試料 No.1 の測定

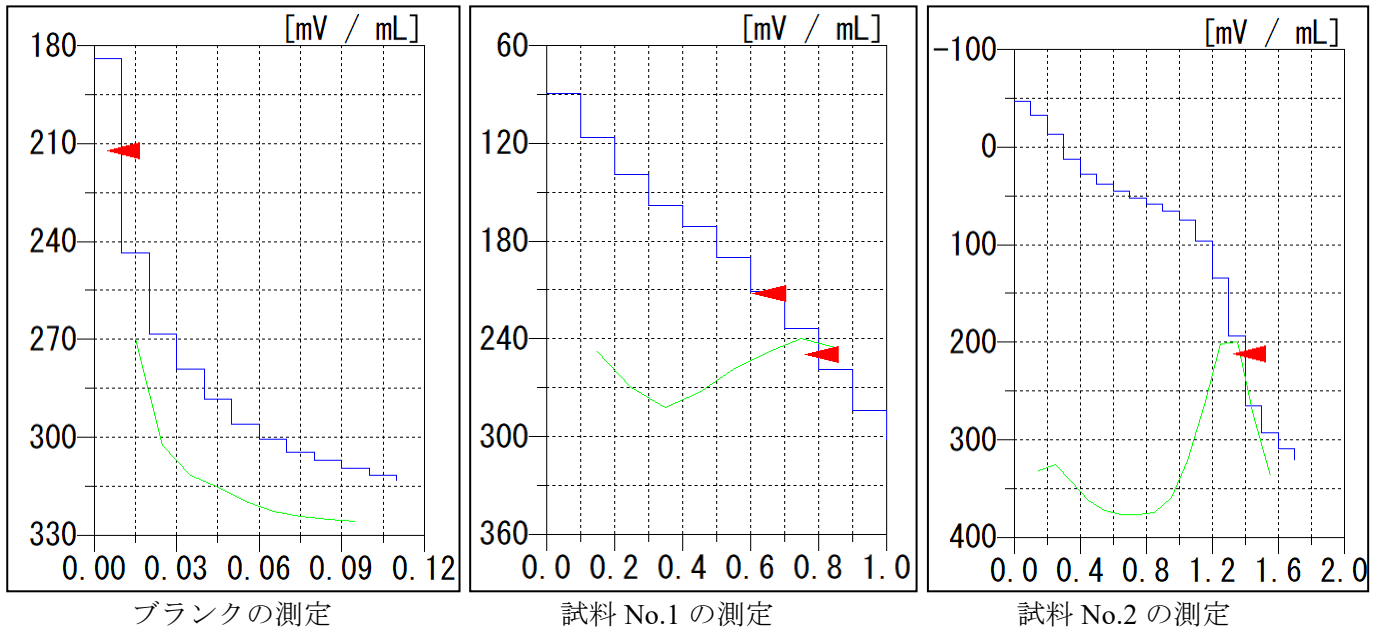
測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	塩基価 (mgKOH/g)
1	4.9738	0.762	0.842
2	4.9852	0.777	0.856
平均値			0.849 mgKOH/g
2回の測定値差		:	0.014
許容差		:	0.099

室内繰り返し精度 (変曲点) = $0.11(X+0.0268)^{0.79}$
 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)	塩基価 (mgKOH/g)
1	0.9508	1.303	7.548
2	0.9610	1.327	7.606
平均値			7.577 mgKOH/g
2回の測定値差		:	0.058
許容差		:	0.570

室内繰り返し精度 (設定点) = $0.22X^{0.47}$
 X : 2回の測定平均値



滴定曲線例

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、pH3 標準液が示す電位から+100 mV の間で、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

一般に、ASTMD 4739 における滴加制御はブランク測定の場合、滴定液 0.01 mL を 12 秒間隔で滴加します。また、試料測定の場合、滴定液 0.1 mL を 90 秒間隔で滴加を行います。上記の滴加制御を行うために、先に示した滴定条件例中の制御モードのようにパラメータを設定します。

(3) 電極について

本滴定は、低抵抗ガラス膜を採用したガラス電極（型式：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、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うと、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) 2-プロパノール性塩酸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-プロパノール性塩酸標準液は、温度でファクタ変化する可能性があるため、定期的に2-プロパノール性水酸化カリウム標準液（フタル酸水素カリウムで標定済みのも）を用いて力価標定を実施してください。

キーワード：ASTM D 4739、潤滑油、中和価試験、塩基価、塩酸法、電位差滴定、非水中和滴定