

1. 測定の概要

石油製品の塩基価は、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、無機塩基、アミノ化合物、弱酸の塩（せっけん）、多塩基の塩基性塩、重金属塩などが含まれます。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 D2896 : 電位差滴定法による塩基価の試験法（過塩素酸法）
- ・ ASTM D4739 : 電位差滴定法による塩基価の試験法（塩酸法）
- ・ 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、潤滑油の塩基価を過塩素酸・逆滴定法（ASTM D 2896）によって測定した例について紹介します。

本法は、塩基価に対応した試料量を正確に秤量し、酢酸、クロロベンゼン混合溶剤を加えて溶解します。次に、過塩素酸-酢酸標準液の規定量を正確に加えて試料の塩基価の成分と反応させたのち、反応せずに残った過塩素酸を酢酸ナトリウム-酢酸標準液で滴定します。なお、過塩素酸法には A 法（滴定溶剤 120 mL 使用）と B 法（滴定溶剤 60 mL 使用）の 2 通りの試験法がありますが、本データシートは B 法によって測定した例を紹介いたします。また、本例ではオプションビュレット 1 台を増設することにより、過塩素酸-酢酸標準液の分注と酢酸ナトリウム-酢酸標準液による滴定を連続的に行なっています。

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
オプション	: ビュレット 1 台	
電極	: ガラス電極	GE-103B（非水滴定用）
	: 比較電極	RE-201
	（内部液：飽和過塩素酸ナトリウム／酢酸溶液）	

※ 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	: 0.1mol/L 酢酸ナトリウム-酢酸標準液
滴定溶剤	: 酢酸とクロロベンゼンを容量比 1 : 2 で混合したもの。
添加液	: 0.1mol/L 過塩素酸-酢酸標準液

3. 測定手順

- ① ビーカ 100 mL に試料を採取し精秤します※ (0.1 mg の桁まで)。
 - ② 滴定溶剤 60 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、滴定を開始します。0.1 mol/L 過塩素酸-酢酸標準液が 4 mL 分注されたのち、0.1 mol/L 酢酸ナトリウム-酢酸標準液による滴定が行なわれます。また、同様の操作で空試験を行なってブランクを求めます。
- ※ 試料採取量は塩基価の値により変更します。ASTM D 2896 に従い採取量を決定します。

4. 測定条件例および測定結果

滴定条件例

(1) ブランクの測定

① 0.1 mol/L 過塩素酸-酢酸標準液の分注

コンディション No.	1
メソッド	分注
ビュレット No.	1
スタートタイマ	0 秒
分注量	4 mL

② 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム-酢酸標準液による滴定

コンディション No.	2	コンスタント No.	2	制御モード No.	19
メソッド	変曲点検出	S : 試料量	0 g	山越えタイマ	0 秒
ビュレット No.	2	B : ブランク mL	0 mL	滴加係数	0
アンプ No.	1	M : 滴定液濃度	0.1 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F : ファクタ	1.005	待ち時間	5 秒
スタートタイマ	10 秒	K : 係数 1	0	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L : 係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	0 秒	結果単位	mL	最小滴加量	40
検出開始 mL	0 mL	計算式	D		
検出感度	300	小数点以下桁数	3		
過滴加 mV	0.2 mL				
最大滴加 mL	20				

(2) 試料の測定

① 0.1 mol/L 過塩素酸-酢酸標準液の分注

コンディション No.	1
メソッド	分注
ビュレット No.	1
スタートタイマ	0 秒
分注量	4 mL

② 0.1 mol/L 酢酸ナトリウム-酢酸標準液による滴定

コンディション No.	3	コンスタント No.	3	制御モード No.	8
メソッド	変曲点検出	S : 試料量	0 g	山越えタイマ	0 秒
ビュレット No.	2	B : ブランク mL	0.025 mL	滴加係数	5
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	1.005	待ち時間	5 秒
スタートタイマ	10 秒	K : 係数 1	56.1	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L : 係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	0 秒	結果単位	mg/g	最小滴加量	40
検出開始 mL	0 mL	計算式	$(B-D) * K * F * M / S$		
検出感度	300	小数点以下桁数	3		
過滴加 mV	0.2 mL				
最大滴加 mL	20				

測定結果

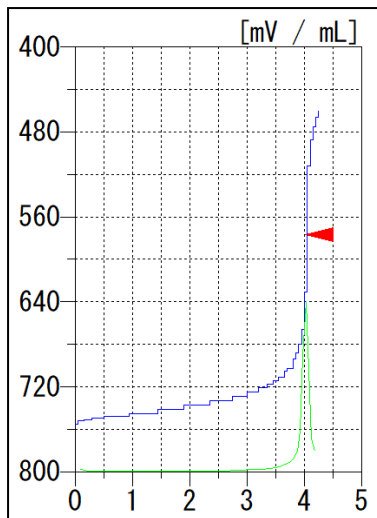
ブランクの測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)
1	—	4.022
2	—	4.022
平均値 :		4.022 mL

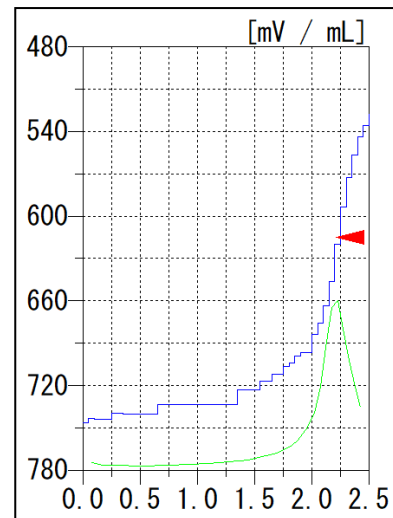
試料の測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	塩基価 (mgKOH/g)
1	0.9846	2.210	10.371
2	0.9564	2.257	10.400
		平均値	10.386 mgKOH/g
2 回の測定値差		:	0.029
許容差		:	0.519

室内繰り返し精度 (変曲点) = $X \times 0.05$ (平均の 5%以内)
 X : 2 回の測定平均値



ブランクの測定



試料の測定

滴定曲線例

5. 摘要

(1) 電極の管理

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、飽和過塩素酸ナトリウム酢酸溶液に入れ替えを行います。

本滴定では、ガラス電極と比較電極を用いた滴定ですが、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。

(2) 標準液の温度について

本測定は過塩素酸-酢酸標準液と酢酸ナトリウム-酢酸標準液を使用します。どちらも有機溶媒（酢酸）ですので、通常の水溶液の標準液に比べて温度変化にともなう体積変化が大きいため注意が必要です。なお、本測定は2種類の非水系標準液を使用しますので力価の標定、ブランクの測定ならびに試料の測定はすべて一定の温度（温度差として5°C以内）で測定することを推奨します。

(3) 過塩素酸滴定用比較電極の製法について

本測定に使用する比較電極は非水滴定用の電極が必要となります。本測定に使用する比較電極の製法は以下のようになります。

- ・ 比較電極 RE-201（または GR-513B）の内部液を抜き取り、内部を酢酸でよく洗浄します。次に過塩素酸ナトリウム（試薬特級品）を酢酸に飽和させた溶液を調製しておき電極の補充口より注入します。製作直後は電極電位が安定しないことがありますので一昼夜静置後に使用することを推奨します。

キーワード：ASTM D 2896、潤滑油、中和価試験、塩基価、電位差滴定、過塩素酸滴定、逆滴定