

<b>HIRANUMA APPLICATION DATA</b>	滴定データ COMシリーズ	データNo	L1	12/06/30
潤滑油 石油製品	<b>潤滑油の酸価測定</b>			

## 1. 測定の概要

潤滑油の酸価は、潤滑油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、JIS K 2501:2003 にその測定法が規定されており"試料 1g 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、新油および使用油中の有機酸、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、酸化防止剤および清浄剤などの添加物です。酸価の測定法には、大別して指示薬法(p-ナフトールベンゼイン指示薬)と電位差滴定法があります。これらの滴定法に対応する国際規格を以下に示します。

- ・ ISO 6618-1997：指示薬滴定法による中和価試験法 → 指示薬滴定法(酸価)に対応
- ・ ISO 6619-1988：電位差滴定法(酸価) → 電位差滴定法(酸価)に対応

また、その他の関連規格としては以下のようなものがあります。

- ・ ASTM D664-1995：電位差滴定法による中和価試験法
- ・ 石油学会規格 JPI-58-48-97：指示薬光度滴定法(自動滴定法)

指示薬滴定法は、p-ナフトールベンゼイン指示薬を用い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、p-ナフトールベンゼイン指示薬の変色により終点を決定します。この指示薬滴定法では、短時間で測定できる特長を備えていますが、淡色油や比較的添加剤の少ない油に限定されます。

一方、電位差滴定法は測定に時間を要しますが、着色した油、使用油など測定対象油に限定されない特長を備えています。電位差滴定法は、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させ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、非水塩基性緩衝液が示すpHを終点とします。本項では、変曲点が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	：	平沼自動滴定装置	COM シリーズ
電極	：	ガラス電極	GE-101B
	：	比較電極	RE-201
	：	サーミスタ電極	TE-403 または TE-401

### (2) 試薬

滴定液： 0.1mol/L 2-プロパノール性水酸化カリウム標準液

滴定溶媒： トルエン 500mL、2-プロパノール 495m および純水 5mL を混合したもの。

非水塩基性緩衝液： トールビーカ 200mL に緩衝貯蔵液 B 10mL および滴定溶剤 100mL を混合したもの。調製後一時間以内に使用します。

### 3. 測定手順

#### (1) 終点 pH の決定

- ① 非水塩基性緩衝液へ攪拌子を入れて電極を浸漬します。
- ② pH 校正画面上で、電極指示値の変化が 1 分間に 5mV または 0.1pH よりも小さくなった後の pH 値を読み取って終点 pH とします。目安として電極浸漬 5 分後の pH を終点とします。

#### (2) 酸価の測定

- ① トールビーカ 200mL に試料約 5g を採取し精秤します(0.1mg の桁まで)。なお、試料の採取量は、酸価値により決定されます。
- ② 滴定溶剤 125mL 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 0.1mol/L 2-プロパノール性水酸化カリウム標準液で非水塩基性緩衝液によって決定した終点 pH まで滴定を行ないます。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

##### ブランクの測定

コンディション No.	1	コンスタント No.	1	制御モード No.	15
メソッド	設定点検出	S:試料量	0 mL	山越タイマ	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	0.1 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.006	待ち時間	60 秒
スタートタイマ	120 秒	K:係数 1	0	待ち感度	0 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	40
検出開始 mL	0 mL	計算式	D		0.05 mL
終点 pH	11.60	小数点以下桁数	3		
過滴加 mL	0.2 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加 mL	1 mL				

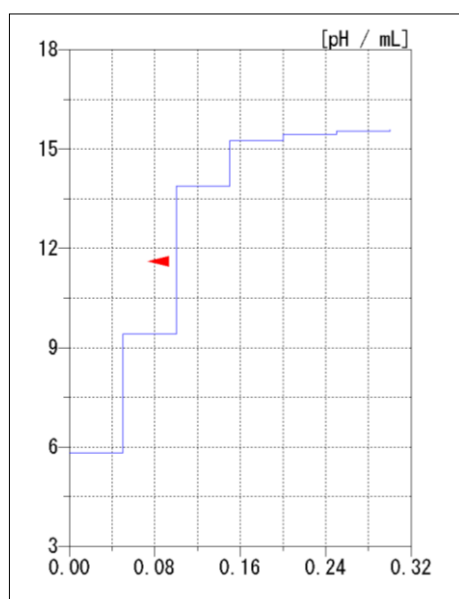
##### 試料の測定

コンディション No.	2	コンスタント No.	1	制御モード No.	1
メソッド	中和価 1	S:試料量	0 g	滴加量 1	0.2 mL
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0.075 mL	待ち時間 1	60 秒
アンプ No.	1	M:滴定液濃度	0.1 mol/L	移行時間	120 秒
表示単位	pH	F:ファクタ	1.006	滴加量 2	0.05 mL
スタートタイマ	120 秒	K:係数 1	56.1	待ち時間 2	60 秒
連続滴加	10.5 pH	L:係数 2	0	待ち時間	0 秒
反応タイマ	30 秒	結果単位	mg/g	待ち感度	0 mV
検出開始	10.5 pH	計算式			
終点 pH	11.60 pH		(D-B)*K*F*M/S		
過滴加 mL	0.10 mL	小数点以下桁数	3		
最大滴加 mL	20 mL	自動入力先パラメータ	無し		

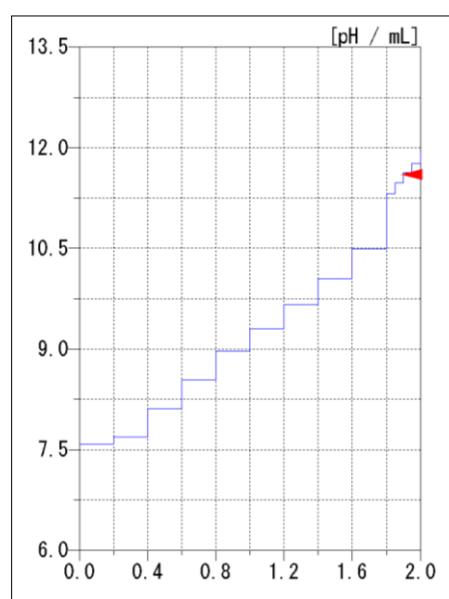
## 測定結果

ブランクの測定		
測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)
1	—	0.074
2	—	0.076
平均値 (ブランク)		<b>0.075</b> mL

試料の測定			
測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	酸価 (mg)
1	4.9901	1.923	2.0900
2	4.9989	1.890	2.0490
3	5.0012	1.892	2.0500
平均値			<b>2.06</b> mg KOH/g
標準偏差			0.02 mg KOH/g
変動係数			1.13 %



ブランクの測定



試料の測定

## 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 pH（非水塩基性緩衝液が示す pH）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。一般に、使用油の酸価の測定では、明瞭な変曲点を示さない試料が多く、後者の測定法が使用されます。

#### (2) 滴加制御について

一般に、油の電位差滴定法による酸価の測定は、反応速度と電極応答速度が遅いため、滴定開始初期は早く、終点近傍ではゆっくり滴定する必要があります。測定時間の短縮を目的として、滴定初期は 0.1~0.2mL（滴加量 1）を一定間隔（待ち時間 1）で滴定し、電位の変化が大きくなった時点で滴加を中断し、これまでに加えられた標準液と試料との反応が終了するまでの間、一定時間（移行時間）待機します。この移行時間の経過後に再び滴定を開始し、滴定終点まで滴加量 0.05~0.1mL（滴加量 2）を一定間隔（待ち時間 2）で滴定する制御となります。

### (3) 電極の管理

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きますので、定期的に水に浸せきして活性化する必要があります。また、比較電極については液絡部に内部液の塩化カリウムが析出して、電位のふらつきの原因となりますので、ガラス電極と同様な活性化を行う必要があります。

### (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ので、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) 0.1mol/L 2-プロパノール性水酸化カリウム標準液の温度補正について

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標準液の力価標定は定期的にフタル酸水素カリウムを用いて実施してください。また、2-プロパノール性水酸化カリウム標準液は有機溶媒を使用しているため、通常の水溶液の滴定液に比べて温度変化にともなう体積変化が大きい（1℃で約 0.11%変化）ため注意が必要です。できるだけ力価標定時の温度付近での測定を心がけることが大切です。

滴定液の力価標定時と試料の滴定時の温度が異なる場合は下記の力価補正式を濃度計算式に代入することによって補正が可能です。

$$F = \frac{F_0}{1 + \alpha(t - t_0)}$$

F : 試料滴定時の力価（補正後）

F<sub>0</sub> : 力価標定時の力価

α : 滴定液の体膨張係数

(2-プロパノール=1.06×10<sup>-3</sup>)

t : 試料滴定時の温度(℃)

t<sub>0</sub> : 力価標定時の温度(℃)

キーワード : JIS K2501、潤滑油、中和価試験、酸価、電位差滴定、非水中和滴定