

潤滑油
石油製品

潤滑油の塩基価測定（塩酸法）

1. 測定の概要

潤滑油の塩基価は、潤滑油の品質を評価するための大切な指標の一つです。塩基価の測定は、JIS K 2501 にその測定法が規定されており、“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塩酸または過塩素酸と当量の水酸化カリウム (KOH) のミリグラム (mg) 数” で示されます。塩基価の成分は、有機塩基、無機塩基、アミノ化合物、弱酸塩（せっけん）、多塩基の塩基性塩、重金属塩、酸化防止剤および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。

- ・ JIS K 2501 : 塩基価（塩酸法／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）
- ・ ISO 3771 : 電位差滴定法による塩基価の試験法（過塩素酸法）
- ・ ASTM D2896 : 電位差滴定法による塩基価の試験法（過塩素酸法）

本稿では、潤滑油の塩基価を塩酸法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、トルエン：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、非水酸性緩衝液が示す pH を終点とします。

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-プロパノール性塩酸標準液

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

非水酸性緩衝液 : トールビーカ 200mL に緩衝貯蔵溶液 A 10mL および滴定溶剤 100mL を混合したもの。

3. 測定手順

(1) 終点 pH の決定

- ① 非水酸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) 塩基価の測定

- 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)。
 - 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-プロパノール塩酸標準液で非水酸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。JIS K 2501 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

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 g	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	0.9985	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
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		
終点 pH	3.71 pH	滴定液名	0.1M HCl		
過滴加 mL	0.1 mL	電極名			
最大滴加 mL	20 mL	自動入力先パラメータ	無し		

試料の測定

コンディション No.	2	コンスタント No.	2	制御モード No.	11
メソッド	中和価1	S:試料量	5.0291 g	滴加量 1	0.2 mL
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0.018 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	0.9985	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 pH	4.5 pH	L:係数 2	0	待ち時間	0 秒
滴定方向	↓	結果単位	mg/g	待ち感度	0 mV
反応タイマ	0 秒	計算式	$(D-B)*K*F*M/S$		
検出開始 pH	4.5 pH	小数点以下桁数	3		
終点 pH	3.71 pH	滴定液名	0.1M HCl		
過滴加 mL	0.2 mL	電極名			
最大滴加 mL	20 mL	自動入力先パラメータ	無し		

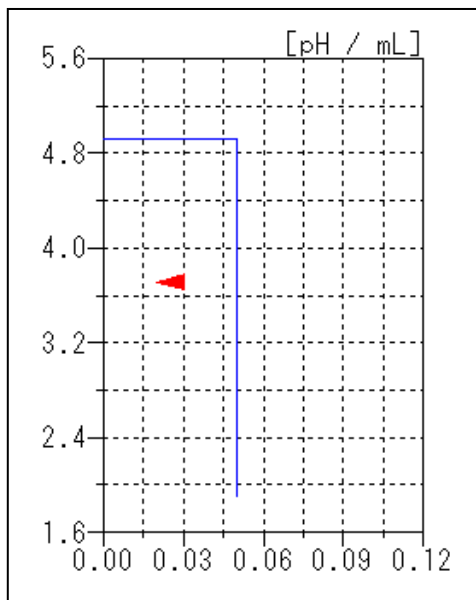
測定結果

ブランクの測定

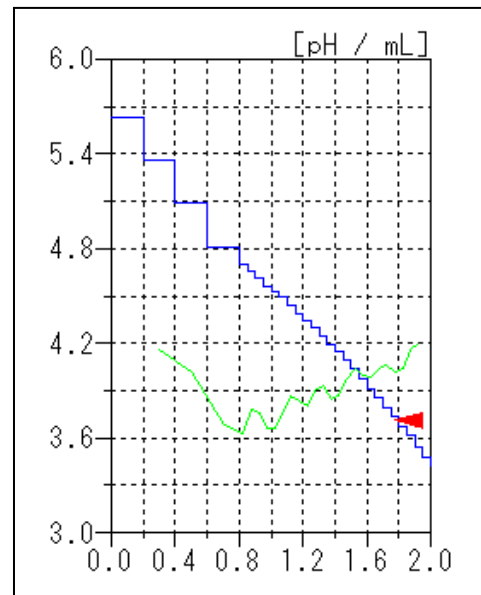
測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)
1	—	0.020
2	—	0.015
平均値 (ブランク)		0.018 mL

試料の測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	塩基価 (mgKOH/g)
1	5.0066	1.786	1.978
2	5.0291	1.770	1.951
3	5.0086	1.747	1.934
		平均値 :	1.95 mgKOH/g
統計計算		標準偏差 :	0.022 mgKOH/g
		変動係数 :	1.14 %



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（非水酸性緩衝液が示す 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塩基価の測定は、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、電位の変化の大きくな

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、定期的に水に浸漬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）0.1mol/L 2-プロパノール性塩酸標準液の温度補正について

本測定の標準液は有機溶媒（2-プロパノール）を使用しているため、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（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）

F₀ : 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=1.06×10⁻³）

t : 試料滴定時の温度(℃)

t₀ : 力価標定時の温度(℃)

キーワード : JIS K 2501、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