

潤滑油
石油製品

潤滑油の塩基価測定（過塩素酸法）

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 1g 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、潤滑油の塩基価を過塩素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、酢酸:クロロベンゼン混合溶剤に加えて溶解します。電極を浸漬し、過塩素酸-酢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、逆滴定法によって測定します。なお、過塩素酸法には A 法（滴定溶剤 120mL 使用）と B 法（滴定溶剤 60mL 使用）の二通りの試験法がありますが、本稿は B 法によって測定した例を紹介します。

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（内部液：飽和過塩素酸ナトリウム／酢酸溶液）

(2) 試薬

滴定液	:	0.1mol/L 過塩素酸-酢酸標準液
滴定溶剤	:	酢酸 1 容とクロロベンゼン 2 容を混合したもの。
	:	備考) クロロベンゼンの代わりにトルエンを用いてもよい。

3. 測定手順

- ① ビーカ 100mL に試料約 1g*を採取し精秤します（0.1mg の桁まで）。
- ② 滴定溶剤 60mL 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 過塩素酸-酢酸標準液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.	19
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0 g	山越タイム	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	mV	F:ファクタ	1.003	待ち時間	5 秒
スタートタイム	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
反応タイム	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	500	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.1 mL	滴定液名	0.1M HClO4		
最大滴加 mL	2 mL	電極名			
		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.	8
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0 g	山越タイム	0 秒
ビュレット No.	1	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	1.003	待ち時間	5 秒
スタートタイム	30 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
反応タイム	0 秒	結果単位	mg/g	最小滴加量	40
検出開始 mL	0 mL	計算式	$(D-B)*K*F*M/S$		
検出感度	200	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.3 mL	滴定液名	0.1M HClO4		
最大滴加 mL	20 mL	電極名			
		自動入力先パラメータ	無し		

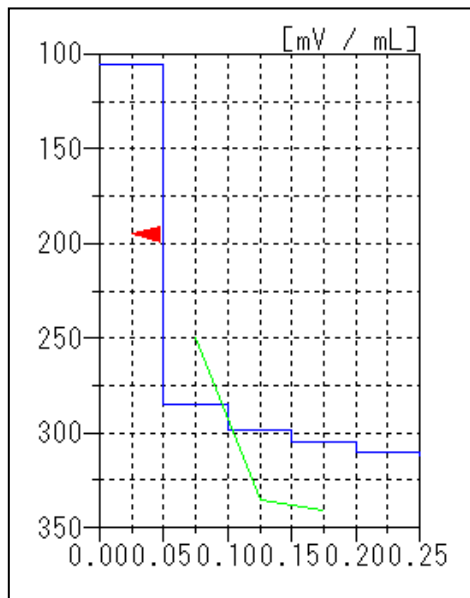
測定結果

ブランクの測定

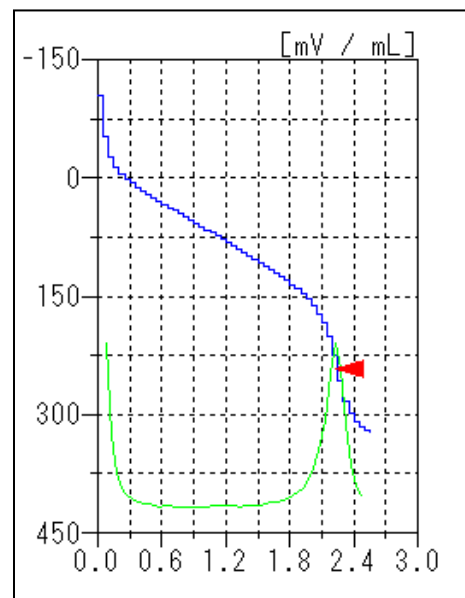
測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)
1	—	0.025
2	—	0.025
平均値 (ブランク)		0.025 mL

試料の測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	塩基価 (mgKOH/g)
1	1.0126	2.227	12.236
2	0.9114	1.998	12.181
3	1.0073	2.218	12.250
平均値			: 12.2 mgKOH/g
統計計算			標準偏差 : 0.0366 mgKOH/g
			変動係数 : 0.30 %



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) 0.1mol/L 過塩素酸-酢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（酢酸）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 : 標準液の体膨張係数
(酢酸 = 1.07 × 10⁻³)

t : 試料滴定時の温度(°C)

t₀ : 力価標定時の温度(°C)

(3) 過塩素酸滴定用比較電極の製作法について

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作法は以下のようになります。

- ・ 比較電極 RE-201 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放置後に使用することを推奨します。

キーワード : JIS K 2501、潤滑油、中和価試験、塩基価、電位差滴定、過塩素酸滴定