

潤滑油
石油製品

冷凍機油の酸価測定

1. 測定の概要

冷凍機用の潤滑油（冷凍機油）は、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（ハイドロフルオロカーボン；HFC）などの冷媒と混合された状態で使用されます。冷凍機油の評価試験は、JIS K 2211 に規定されており、大切な試験項目となっています。酸価の値は、「試料 1g 中に含まれる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。JIS K 2211 では、JIS K 2501 に規定されている酸価測定法（指示薬滴定法または電位差滴定法）が採用されています。

本稿では、JIS K 2501 による指示薬滴定法を応用し、光度滴定測定ユニットを使用した自動滴定装置による光度滴定によって、冷凍機油の酸価を測定した例について紹介します。

JIS K 2501 に規定されている指示薬滴定法は、p-ナフトールベンゼイン指示薬を用いて色の変化によって終点を検出する方法です。冷凍機油の酸価は、最も劣化度の高いもので 0.2 mg/g 程度であり、目視による終点検出では、個人誤差が生じやすくなります。本稿では、目視による終点検出にかわり、光度滴定測定ユニットを使用した自動滴定装置によって冷凍機油の酸価を測定しました。本法は JIS K 2501 の附属書 1 として記載されています。

本法は、酸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。光度プローブを浸漬し、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。

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（光度滴定用測定ユニット Mタイプ）
使用フィルタ 650nm

(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。
指示薬 : p-ナフトールベンゼイン 1g を滴定溶剤 100mL に溶解したもの。

3. 測定手順

- ① トールビーカ 200mL に試料約 20g^{*}を採取し精秤します（0.1mg の桁まで）。
- ② 滴定溶剤 100mL 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 光度プローブを浸漬し、0.1mol/L 2-プロパノール性水酸化カリウム標準液で滴定を行いません。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。（大気中の二酸化炭素の影響によって明瞭な終点が得られない場合は、ソーダライムを通して二酸化炭素を除去した空気、または窒素ガスを被滴定液にパージしながら滴定します。）

※ 試料採取量は酸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.	41
メソッド	B交点検出	S:試料量	0 g	最大待ち時間	60 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.	2	M:滴定液濃度	0.1 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	T%	F:ファクタ	0.9775	待ち時間	10 秒
スタートタイム	60 秒	K:係数 1	56.1	待ち感度	20 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	8
検出開始 mL	0 mL	計算式	D		0.010 mL
検出感度	1000	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.3 mL	滴定液名	0.1M KOH		
最大滴加 mL	1 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.	42
メソッド	B交点検出	S:試料量	20.0084 g	最大待ち時間	60 秒
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0.123 mL	滴加係数	0
アンプ No.	2	M:滴定液濃度	0.1 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	T%	F:ファクタ	0.9775	待ち時間	10 秒
スタートタイム	60 秒	K:係数 1	56.1	待ち感度	20 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	20
検出開始 mL	0 mL	計算式	$(D-B)*K*M/S$		0.025 mL
検出感度	1000	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.5 mL	滴定液名	0.1M KOH		
最大滴加 mL	20 mL	電極名			
		自動入力先パラメータ	無し		

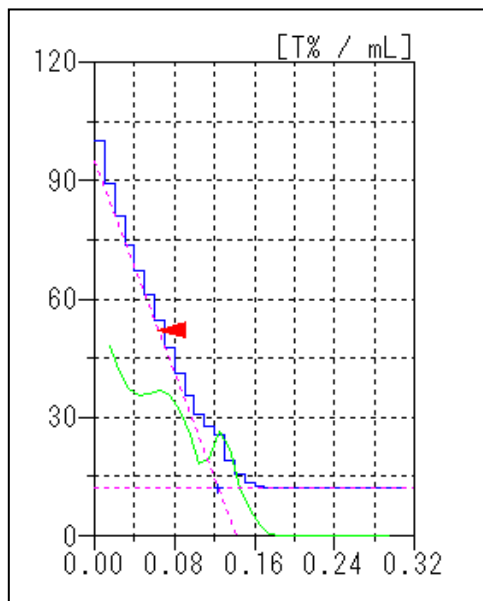
測定結果

ブランクの測定

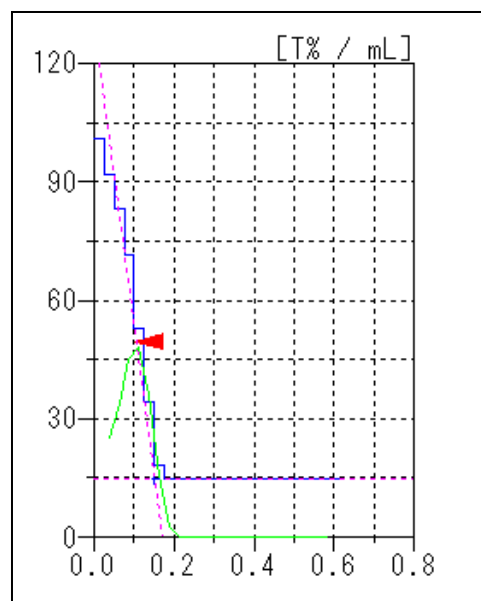
測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)
1	—	0.123
2	—	0.122
	平均値	0.123

試料の測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	塩基価 (mgKOH/g)
1	20.0590	0.151	0.0077
2	20.0084	0.157	0.0093
	平均値	平均値	0.0085 mgKOH/g



ブランクの測定



試料の測定

滴定曲線例

5. 摘要

測定精度を改善するには、下記の点に注意して測定するとよい結果が得られます。

① 光度プローブの管理

光度プローブは、繰り返し使用していると、次第に指示薬などがレンズおよびミラーなどに付着し、透過率の変化が小さくなります。したがって、柔らかい紙などで定期的に付着物を拭き取ることが肝要です。

② ビュレットのメンテナンス

酸価測定用滴定液は、アルコール性水酸化カリウムを用いていますので、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ャの摺動部に結晶が付着します。したがって、定期的に水洗することが大切です。長期間使用しないときは、滴定液を抜いてよく洗浄してから保存します。

③ 温度変化による滴定液の力価への影響について

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(℃)

④ 測定時の二酸化炭素の影響

酸価の測定は、水酸化カリウム標準液による滴定のため、被滴定液の pH が常に塩基性となっています。したがって、大気中の二酸化炭素を吸収し測定値が増大する傾向を示します。本測定のように低濃度の酸価の測定や、長時間の測定となる場合は、ソーダライムを通して二酸化炭素を除去した空気、または窒素ガスを被滴定液にパージしながら滴定するなどの対策が必要です。

キーワード：JIS K 2211、JIS K 2501、冷凍機油、酸価、指示薬滴定、光度滴定