

アプリケーションノート 石油製品の全酸価

関連業種	：	石油
使用装置	：	電位差自動滴定装置
測定手法	：	電位差滴定法/中和滴定
関連規格	：	ASTM D664, JIS K2501

1. 概要

石油製品の全酸価の測定は上記規格に基づいて電位差滴定法により0.1mol/L水酸化カリウム2-プロパノール溶液で滴定することで行い、滴定曲線上に得られた変曲点を終点とします(変曲点が得られなかった場合は各規格で規定された緩衝液の示す電位に達した点を終点とします)。水酸化カリウム2-プロパノール溶液の終点までの滴定量から、石油製品の全酸価を算出します。

試料は、通常トルエン、2-プロパノール及び少量の水の混合溶媒に溶かします。この混合溶媒に溶ける石油製品中の酸性成分には、有機酸、無機酸、エステル、フェノール化合物、ラク톤、レジン、重金属塩、アンモニア塩及び他の弱酸成分、多塩基酸の酸塩などがあります。

2. 測定上の注意点

- 1) ガラス電極の感度低下を防止するため、電極をpH4.5-5.5の塩酸に5分程度浸し、感度を復帰させる操作が測定毎に必要です。
- 2) 水酸化カリウム2-プロパノール溶液は、標定濃度の変化が0.0005mol/L以上にならない間隔で時々標定を行います。
- 3) 測定結果の繰り返し性が悪い場合、変曲点が不明瞭な場合は空気中の二酸化炭素の影響が考えられるため窒素パージを行うことを推奨します。
- 4) 空気中の二酸化炭素の影響を除去するため溶媒は滴定の直前に容器に入れてください。
- 5) 空気中の二酸化炭素の影響を除去するためスターラーの攪拌スピードは"2"に設定してください。

3. 分析終了後の処置

すべての測定が終了した後はガラス電極の感度が悪くなっていますので、必ず「2. 測定上の注意点」で記載した電極の復帰操作を行ってください。

4. 装置構成

本体 : 電位差自動滴定装置(標準プリアンプリファイア STD-)
電極 : 非水滴定用複合ガラス電極(内部液:1mol/L塩化リチウムエタノール溶液)

5. 試薬

滴定液 : 0.1mol/L水酸化カリウム2-プロパノール溶液
滴定溶媒 : トルエン:純水:2-プロパノール = 500:5:495 (体積比)

6. 分析手順

-空試験-

- 1) 滴定溶媒 125 mLを200mLビーカーに採取します。
- 2) 試料溶液液面に流量200mL/minで窒素ガスを吹き付けた状態で0.1mol/L水酸化カリウム2-プロパノール溶液で滴定を行い空試験値を測定します。

-試料測定-

- 1) 各規格に準じた採取量で試料を200mLビーカーに採取します。
- 2) 滴定溶媒を125 mL添加します。
- 3) 試料溶液液面に流量200mL/minで窒素ガスを吹き付けた状態で0.1mol/L水酸化カリウム2-プロパノール溶液で滴定を行い全酸価を測定します。

7. 計算式

$$\text{全酸価 (mgKOH/g)} = (\text{EP1} - \text{BL1}) \times \text{TF} \times \text{C1} \times \text{K1} / \text{S}$$

EP1	:	滴定量(mL)
BL1	:	空試験値 = 0.1262mL (サンプル①) = 0.1039mL (サンプル②) = 0.1060mL (サンプル③)
TF	:	滴定液のファクター = 0.9606 (サンプル①) = 0.9340 (サンプル②) = 0.9324 (サンプル③)
C1	:	濃度換算係数 = 5.61mg/mL
K1	:	単位換算係数 = 1
S	:	試料採取量(g)

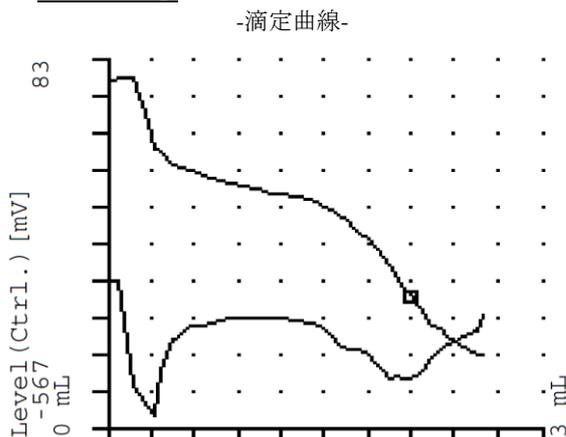
8. 測定例

-滴定パラメータ-

<u><滴定モード></u>	: 自動間欠	<u><制御パラメータ></u>	
		終点検出数	: 1
<u><滴定様式></u>	: 自動終点停止	終点判断方法	: 設定する
		電位差	: 125.0 (dE) (サンプル①, ②) : 100.0 (dE) (サンプル③)
<u><滴定パラメータ></u>		微分値差	: 100.0 (dE/dmL)
最大滴定量	: 20 (mL)	ゲイン	: 1
検出方法(制御用)	: Ch1, mV	データ採取条件	: 自動
検出方法(参照用)	: Off	制御速度モード	: 遅い (サンプル①) : 標準 (サンプル②, ③)
pH 入力電位	: 標準	その他の制御	: 標準
滴定の種類	: チェックしない	自動間欠モード	: ブランク (空試験) : 標準 (サンプル①~③)
終点検出方向	: 負方向	スターラースピード	: 2
滴定前の待ち時間	: 10 (s)		
定量注入モード	: しない		

(測定パラメータおよび滴定曲線は弊社電位差滴定装置の一例です。機種によってはパラメータ項目が異なったり、別の項目が追加されていたりする場合があります。)

サンプル①



-測定結果-

	採取量 (g)	滴定量 (mL)	全酸価 (mgKOH/g)
1	19.9999	2.0805	0.527
2	20.0075	2.0909	0.529
平均	-	-	0.528
2回の測定値の差	-	-	0.002
許容差(JIS)*	-	-	0.032
許容差(ASTM)**	-	-	0.067

サンプル②

-測定結果-

	採取量 (g)	滴定量 (mL)	全酸価 (mgKOH/g)
1	4.9964	1.1024	1.047
2	4.9874	1.0986	1.045
平均	-	-	1.046
2回の測定値の差	-	-	0.002
許容差(JIS)*	-	-	0.063
許容差(ASTM)**	-	-	0.090

サンプル③

-測定結果-

	採取量 (g)	滴定量 (mL)	全酸価 (mgKOH/g)
1	4.9583	5.1002	5.269
2	4.9679	5.0982	5.256
平均	-	-	5.263
2回の測定値の差	-	-	0.013
許容差(JIS)*	-	-	0.316
許容差(ASTM)**	-	-	0.276

* 許容差(JIS) = 0.06X : 室内併行許容差

**許容差(ASTM) = 0.044 (X + 1) : 室内併行許容差

X = 2回の測定値の平均値

9. まとめ

3種類のサンプルを各2回測定し、いずれのサンプルにおいても2回の測定値の差が各規格で規定された室内併行許容差以内となりました。

一般試料の測定可否については検証が必要な場合がありますので、その際は弊社までご相談ください。

10. 参考文献

- 1) ASTM D664-11a Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
- 2) JIS K2501:2003 石油製品及び潤滑油-中和価試験方法