ブロムチモールブルー指示薬を用いた電気絶縁油 の全酸価迅速測定法の開発

正 員 角 田 章 (中部電気保安協会)

Development of a Rapid Method to Evaluate the Acid Value of Insulating Oil by Use of BTB

Akira Kakuda, Member (The Chubu Electric Safety and Inspection Association Inc.)

キーワード：BTB 指示薬，溶媒抽出，pH 領域，全酸価測定

1. ま え が き

変圧器中の電気絶縁油の保守管理に際して，その初期時には，酸化劣化の程度を知るため，JIS C 2101 に規定されたような分析法(中和滴定法)を用い，化学的手法に基づく全酸価値が測定されていた。しかし，この JIS 法は一定の設備をもった実験室を要し，しかも分析技術に習熟することが必要である。

そこで昭和 20 年代後半より，この JIS 法に代えて種々の簡易全酸価測定法が開発された。これらの方法では，まず試験管に 5 ml 試料油を採り，生成している有機酸をアルコール-トルエン系の溶媒により抽出し，この酸をあらかじめ濃度を調製したカセイカリの中和液で滴定して，直読式の注射式ピュレットにて，その目盛を読むことがなされる。すなわち，JIS 法を小形簡易化した方法が使われている。

しかるに本研究では，ブロムチモールブルー (BTB) 指示薬が広範囲な pH 領域で鮮明に色相の変化をすることを利用して全酸価の迅速測定法を開発した。

ここでは一液性の溶媒中に試料油を注入し，振盪することにより，油中の酸性成分を比重の軽い上層の溶媒中（主成分はアルコール）に抽出移行させる。このとき上層の溶液は弱酸性の程度に応じて，青色→緑色→黄色といった色相を呈する。次に，この溶液の色相と全酸価値を目盛ったメチルメタアクリレート素材とした判定板の色と対比させて全酸価を決定する。

この方法では滴定も必要とせず，20 ml のガラス管に赤く目盛られた線まで採油したスポイド（油 5 g，約 6 ml）で絶縁油を注入し，数回振盪するだけで，全酸価を測定することができる。

表 1 全酸価値と色相の対比表

Table 1. A comparative table of the acid value and their colors.

全酸価	0.10	0.13	0.15	0.18	0.20	0.23
色相	紺色	青色	濃い 緑色	薄い 緑色	うぐい す色	黄色

2. 本法の全酸価測定の実際と判定

本法による全酸価測定には，BTB 指示薬を用い，全酸価 0.20 にて指示薬の pH 変色域を示すように，あらかじめ本試験液（20 ml）の溶媒中のアルカリ当量が設定されている。

本試験液には，トルエン 10%，イソプロパノール 40%，エタノール 40%，水 8% 混合液 10 ml に，カセイカリ（規定量）と BTB 指示薬を溶解させてある。色相は，紺青（max 620 nm，吸光度 0.47）で，ガラス製（20 ml 容）スクリー管中に窒素ガス封入してある。

測定用ガラス管に絶縁油を注入した後，4，5 回振盪して酸性成分が抽出移行した上層の溶媒部分の色を全酸価値が目盛られた標準色と対比して全酸価を決定する。全酸価 0.10～0.23 に対して上層の溶液の色相は，紺青（<0.10）→青色（0.13）→濃い緑色（0.15）→薄い緑色（0.18）→うぐいす色（0.20）→黄色（0.23）と 6 色に変化する。また 6 色以外にも，例えば 0.13 と 0.15 の中間色という場合が起こったとき，その濃淡によって中間値も推測できる。うぐいす色より前の緑色，青色の色相を呈する絶縁油は，その劣化の程度は低く，通常冷却および絶縁性能は十分であると考えてよい。黄色を呈した油は要注意であり，早急に油の取替えを行わねばならない。

図 1 BTB 指示薬の変色過程

Fig. 1. A process in the change of color regarding BTB indicator.

図 2 本測定法の pH 曲線

Fig. 2. A decision of color, and extinction.

3. 本測定法の原理

この測定法に使われる BTB 指示薬は、分子量 624 で変色域が pH 6.0(黄色)~7.6(青色)にあり、図 1 中の 1.sultone(サルトン)型に見られるような構造式をもっている。この BTB 指示薬は、スルホンフタレイン類に属し、一般に弱酸性溶液中において黄色であって、溶液がアルカリ性となるときは、青あるいは紫色に変色する。従って、この美しい明輝なる変色は、広範囲にわたる pH の変化を明らかに知る手掛かりとなる。図 1 に見られるように、sultone(サルトン)型ならびにその加水物は紅色であるが、これが quinoid(キノイド)型となって黄色に変色し、アルカリを加えれば、フェノール根が解離して quinone-phenolate(キノン-フェノレイト)型となり青色に変色する。弱酸性溶液中における変色は、キノンのカルボニルが電離して陽イオンとなるためである。

この測定に用いられる BTB 指示薬入りの溶媒中にはあらかじめ、カセイカリにてアルカリを加えてあり、キノン-フェノレイト(青色)を形成しており、全酸価測定時に、酸性成分によりキノイド型に移行する途中に緑色を呈し、そして黄色へと変色していく。

4. 劣化程度が示す pH 曲線と吸光度 (呈色)

この全酸価測定により実際に本溶液中において、変色していくときの pH 曲線を次に示す。

表 2 判定色と吸光度

Table 2. A decision of color, and extinction.

全酸価	620 nm (吸光度)	390 nm	呈色
0.01	0.22	0.12	濃い紺青
0.10	0.19	0.23	紺青
0.13	0.16	0.26	青色
0.15	0.14	0.29	濃い緑色
0.18	0.12	0.33	薄い緑色
0.20	0.07	0.34	うぐいす色
0.23	0.05	0.37	黄色

また、次に判定色の吸光度の差を示す。

5. むすび

全酸価測定法の従来法は、試験管を開放状態で操作するため、大気中の炭酸ガスが混入し pH に影響を与え誤差の要因となる。本法では、抽出操作は蓋を施した密閉状態のガラス瓶の中で行われるため炭酸ガスの影響もなく、また操作手順も一段で設定されたアルカリ量を正確に溶媒中に溶かしておけば、特色ある BTB 指示薬の作用により、全酸価 0.10~0.23 の範囲において、簡便に測定することができる。

最後に、この測定法の開発に新日本理化(株)研究所 主席研究員 川島右次氏と主任研究員 大谷基彦氏に多大の御協力を賜ったことを深く感謝いたします。

(平成 3 年 7 月 11 日受付)

文 献

- (1) JIS C 2101 (電気絶縁油試験方法) 15, 全酸価試験, 日本工業標準調査会
- (2) 正路・吉村: pH の理論と測定法, p. 167 (昭 15) 丸善

角 田 章 (正員)

昭和 11 年 3 月 16 日生。39 年 3 月名古屋大学工学部応用化学科卒業。(財)中部電気保安協会入会。同協会技術センターにおいて、電気絶縁油の劣化とその判定に関する研究開発に携わり、現在に至る。