潤滑油および添加剤の中和価測定法の検討 (第1報)

氷酢酸逆滴定法による塩基価*

内沼一雄**, 戸井田文夫**, 野沢義一**, 松坂 実**

Studies on Determination Methods for Neutralization Number of Lubricating Oils and Additives (1)

Base Numbers by the Glacial Acetic Acid Back Titration Method*

by Kazuo Uchinuma**, Fumio Toida**, Yoshikazu Nozawa** and Minoru Matsuzaka**

Summary : The accuracy, precision and rapidness of several methods for determining base numbers of basic lubricating additives and blended oils were compared, since the widely used JIS K 2502 method (equivalent to the ASTM D 664) is not entirely satisfactory.

While sulfuric acid-potassium hydroxide back titration in the same solvent as the JIS method and perchloric acid titration in methyl isobutyl ketone solvent were better than the JIS method, the best method was found to be perchloric acid titration in glacial acetic acid solvent (the glacial acetic acid method) proposed by Abbott and Farley.

When the glacial acetic acid method was applied for used oils, the base numbers could not be determined frequently because of the lack of sharp inflection. A new technique has been developed to eliminate this defect by modifying the glacial acetic acid method to its back titration method with sodium acetate, which gave sharp inflection for used oils, thereby yielding essentially identical results with those by the forward titration method for additives and fresh oils. In order to obtain precise results by the above method, size of the sample should be so chosen that the back titration is from 30 to 70 percent of the blank.

1 ま え が き

石油製品の塩基価測定法として広く用いられている JIS K 2502 法 (ASTM D 664, IP 177 と同等)^{1)~3)}は、塩基性添加剤および潤滑油に対しては正確さがなく (一般に理論値より低い値を与える)⁴⁾、再現性が悪い⁵⁾などの欠点を持っている。この問題に関し、Abbott ら⁶⁾は氷酢酸溶媒中で過塩素酸を用いて滴定する方法 (以下氷酢酸法という) が、正確かつ迅速に理論値に近い結果を与え、エンジン摩耗データと正確な相関関係があると報告している。本研究はこの報告の追試から始め、信頼できる塩基価測定法を開発することを目的とした。

2 種々の測定法の比較

Abbott らの報告⁶⁾から興味あると思われる氷酢酸法および硫酸逆滴定法、ならびにこの報告とは別に Oronite Chemical Co. から提案されていたメチルイソブチルケトン法 (MIBK 法)⁷⁾の3法を選び、これらの方法と JIS 法とを比較した。なお、実験は Beckman Zeromatic pH メーターに Beckman Part No. 41260 ガラス電極と東洋理化 MR-13 型比較電極と

を組み合わせた装置を用いて行ない、同一人が同一試料について2回ずつ繰り返し測定した。試薬類はすべて特級品を用いた。

2.1 各測定法の概要

各測定法の概要を Table 1 に、滴定曲線の一例を Fig. 1

Sample : Marine lubricating oil B shown in Table 2.

Fig. 1 Titration Curves by Various Methods

* 昭和 44 年 2 月 27 日受理

** 日本石油株式会社中央技術研究所 (川崎市夜光 2-3-2) Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd. (2-3-2, Yako, Kawasaki)

Table 1 Summary of Methods

	JIS K 2502 Method (ASTM D 664)	Sulfuric Acid Back Titration Method	Methyl Isobutyl Ketone Method	Glacial Acetic Acid Method
Titration Solvents	Mixture of 49.5% isopropyl alcohol, 50.0% toluene and 0.5% water, 125 ml	Same as JIS K 2502 Method	Methyl isobutyl ketone 100 ml and toluene 10 ml	Glacial acetic acid 100 ml and toluene 10 ml
Titants	0.1 N HCl in isopropyl alcohol	0.1 N H ₂ SO ₄ in water and 0.1 N KOH in isopropyl alcohol	0.1 N HClO ₄ in glacial acetic acid	0.1 N HClO ₄ in glacial acetic acid
End Points	Inflection point, or pH reading corresponding to the nonaqueous acidic buffer solution*	Inflection point	Inflection point	Inflection point

* It is chosen if no sharp inflection appears. In any case of this study, the end points are determined by the pH reading.

にそれぞれ示す。なお JIS 法の場合、反応速度が一般に遅く、滴定中メーター読みが安定するまでにかなりの時間を要するが、試験法には「メーター読みの変化が毎分 0.1 pH より小さい場合は、メーター読みは一定とみなす」と注記があり、本研究ではこの注記に準じて滴定し、過大な待ち時間をとらないことにした。また滴定終点は、滴定曲線上の変曲点か、あるいは変曲点が得られない場合は非水酸性緩衝液の示すメーター読みを終点とするように規定されているが、本研究に用いた試料では、注記の滴定条件では明確な変曲点が得られなかったため、すべて非水酸性緩衝液による終点 (pH 読み約 3.7) を採用した。

2.2 結果および考察

各測定法の正確さの尺度として、実測塩基価の理論塩基価に対する割合 (%) を用いることにした。この場合、理論塩基価は金属およびスルホン酸 (スルフォネートの場合) の定量誤差に影響されるので、分析精度を考慮すると、実測値の対理論値 % が 100 ± 5% の範囲にあれば正確さは十分よいものと思われる。この基準で各測定法を比べると、Table 2 に示すように、正確さは氷酢酸法が最もよく、MIBK 法および硫酸逆滴定法がこれに次ぎ、JIS 法は大部分の試料で過小を示している。なお、Ba 系添加剤はどの方法でも低い値を示したが、JIS 法を除く 3 法ではいずれも明確な変曲点を示しており、低い原因は不明である。

ASTM の精度通則⁷⁾を準用して算出した繰返し精度および再現精度を Table 3 に示す。繰返し精度は MIBK 法が最もよく、氷酢酸法および硫酸逆滴定法がこれに次ぎ、JIS 法が最も悪い。また氷酢酸法の再現精度は非常によく、JIS 法の約 1/3 である。一般にこの試験では、繰返し精度 5%、再現精度 10% 以下であれば、試験法として使えると考えられる。この点、氷酢酸法は十分な精度を持っている。

滴定所要時間は Table 4 に示すとおり、氷酢酸法が最も短い。これは、氷酢酸法が他の 3 法に比べ、反応が迅速で滴定液滴下ごとの待ち時間をほとんど必要としないことによる。なお、滴定操作の難易は 4 法とも大差はない。氷酢酸法は酢酸の

Table 2 Comparison of Base Numbers by Various Methods

	Theoretical Base Number (mg KOH/g)	Percent of Theory			
		JIS K 2502 Method	Sulfuric Acid Back Titration Method	Methyl Isobutyl Ketone Method	Glacial Acetic Acid Method
Basic Calcium Sulfonate	19.9	92	90	94	95
High Basic Calcium Sulfonate	285	100	100	102	102
Basic Barium Sulfonate	47.5	70	80	78	81
Basic Calcium Phenate	128	94	97	96	102
High Basic Calcium Phenate	246	87	92	93	103
Basic Barium Phenate	79.2	86	83	83	95
Marine Lubricating Oil A	6.43	91	98	104	107
Marine Lubricating Oil B	10.2	90	98	102	103
Marine Lubricating Oil C	30.8	86	96	100	102
Marine Lubricating Oil D	49.5	86	92	93	100

Table 3 Precision^{a)} of Various Methods

	Repeatability ^{b)} (%)	Reproducibility ^{c)} (%)
JIS K 2502 Method	7.5	15
Sulfuric Acid Back Titration Method	3	—
Methyl Isobutyl Ketone Method	0.6	—
Glacial Acetic Acid Method	3	5

a) The greatest difference between the duplicate results that can be considered acceptable at the 95% probability level.

b) Results by the same operator using all samples shown in Table 2.

c) Results by four laboratories using marine lubricating oil B, C, D (Table 2) and DS grade diesel oil.

Table 4 Titration Time of Various Methods

	Time (min)
JIS K 2502 Method	30~40
Sulfuric Acid Back Titration Method	50~60
Methyl Isobutyl Ketone Method	50~60
Glacial Acetic Acid Method	15~20

においが強く、吸入量によっては人体に有害という欠点はあるが、滴定中ふたをするなど簡単な予防措置で大幅に軽減できるので、実用上の障害にはならないと思われる。

2.3 小 結

以上の結果、試験法の主眼である正確さ、精度および迅速さを総合的にみて、氷酢酸法が最もすぐれており、JIS 法の諸欠点を補っていることを認めた。これは、Abbott らの結論と一

致する。

3 氷酢酸法による使用油の塩基価測定

潤滑油の使用中の劣化程度あるいは更油時期の判定などにおいて、残存有効添加剤の目安として塩基価測定が要求される。そこで、添加剤および新油に対して最もよいと認められた氷酢酸法がそのまま使用油にも使えるかどうかを検討した。結果は **Table 5** に要約したとおり、使用油の約半数は明確な変曲点が得られないため、信頼できる塩基価を測定できなかった。**Fig. 2** に新油と対比してそれらの滴定曲線の一例を示したが、このように使用油で変曲点が得られにくいのは、使用油中に混在する半ば中和された添加剤、酸化生成物、ダストなど、それぞれ塩基性の異なる無数の物質が、滴定曲線上に微弱な変曲点

Table 5 Base Numbers of New and Used Oils

	Base Number (mg KOH/g)			
	JIS K 2502 Method	Glacial Acetic Acid Method	Glacial Acetic Acid Back Titration Method	
DM Grade Diesel Oil				
New	8.22	8.48	8.50	8.42
Used in Metropolitan Bus				
1,251 km	5.66	7.13	7.23	7.24
2,507 km	4.44	△6.76	×	6.25
3,393 km	4.30	△6.87	△6.59	5.32
4,017 km	4.12	×	×	4.71
Marine Cylinder Oil				
New	46.6	48.9	48.2	47.9
Used in Bolnes Engine Test				
Mix. of 1:1 New and Used	27.6	33.3	33.6	34.5
36 hr	7.40	×	×	21.5
Marine Cylinder Oil				
New	45.6	48.4	48.3	48.0
Used in Bolnes Engine Test				
Mix. of 1:1 New and Used	28.1	33.8	34.1	34.6
36 hr	10.5	×	×	23.8
Used Marine Lubricating Oil				
Service Sample No. 1	2.38	△5.05	×	4.14
No. 2	1.36	×	×	2.43

△ Uncertain inflection.

× Inflection not observed.

Fig. 2 Titration Curves of New and Used Oils by Glacial Acetic Acid Forward and Back Titration Methods

のつながりとなって現れるためと考えられる。

以上により、氷酢酸法はそのままでは使用油の塩基価測定には不適当なことがわかった。なお、一部の使用油で測定された塩基価は、JIS 法よりかなり高い値を示した（この問題については第2報⁹⁾で述べる）。

4 氷酢酸逆滴定法の検討

試料を直接滴定する氷酢酸法は、使用油に対しては明確な変曲点が得られにくいことがわかったので、この欠点を解決するため逆滴定を試みた。すなわち、氷酢酸法と同じ溶媒（氷酢酸 100 ml + トルエン 10 ml）を用い、あらかじめ過剰となるように 0.1 N 過塩素酸氷酢酸溶液 8 ml を加え、試料中の全塩基と反応させる。この反応に要する時間はメーター読みが安定するまでとし、約 1~2 min である。ついで残りの過塩素酸を 0.1 N 酢酸ナトリウム氷酢酸溶液で滴定し、試料を用いない空白試験との差から消費された過塩素酸量を求める。以下この方法を氷酢酸逆滴定法という。なお、逆滴定に酢酸ナトリウムを用いたのは類似の報告例⁹⁾によるものであるが、本実験では酢酸ナトリウムそのものを用いず、JIS の標準試薬炭酸ナトリウム（無水）¹⁰⁾を氷酢酸に溶かしたものを用いた。炭酸ナトリウムは氷酢酸に容易に溶解し、二酸化炭素を発生して酢酸ナトリウムになるため結果的には同じであるが、炭酸ナトリウムの採取量から直接規定度を算出でき、標定を省略できる。

4.1 予備実験

はじめに **Table 5** に示した試料について測定した結果、氷酢酸法では変曲点が決めにくい試料でも、**Fig. 2** に示したように、明確な変曲点が得られた。滴定は迅速に進行し 15~20 min で終了した。測定された塩基価は **Table 5** に示したように、氷酢酸法でも測定できた場合の値に近かった。

これらのことは他の日常試験試料によっても確認されたが、劣化の著しい試料において、**Fig. 3** に示すように試料採取量を極端に多くすると変曲点が出にくくなり、低い塩基価を与えるものがあつた。この原因としては、滴定系に不純物が多くなること、および見かけの溶解性不良などが考えられる。実際に試料 10 g では、滴定中かなり強くかきまぜても、油が溶解あるいは分散しきれずに溶媒表面に浮き出ている。

氷酢酸溶媒を用いる滴定では、水分によって変曲点が不明りょうになり、水分 10% ではほとんど変曲点が消失するという報告¹¹⁾があるので、氷酢酸逆滴定法でもこの影響があるかどうかを調べ、**Fig. 4** に示すような結果を得た。水分の増加によ

Fig. 3 Effect of Sample Size on Titration Curves in the Glacial Acetic Acid Back Titration Method

Fig. 4 Effect of Water on Glacial Acetic Acid Back Titration Method

Table 6 Comparison of Glacial Acetic Acid Forward and Back Titration Methods

	Base Number (mg KOH/g)		Ratio (Back/Forward)
	Forward	Back	
Basic Calcium Sulfonate	19.0	19.4	1.02
High Basic Calcium Sulfonate	290	294	1.01
Basic Barium Phenate	38.5	39.2	1.02
Basic Calcium Phenate	126	126	1.00
High Basic Calcium Phenate	254	254	1.00
Marine Lubricating Oil A	6.88	6.97	1.01
Marine Lubricating Oil B	10.5	10.8	1.03
Marine Lubricating Oil C	31.4	32.8	1.04
Marine Lubricating Oil D	49.3	51.6	1.05

て変曲部における電位飛躍は若干小さくなるが、水分 30% でもとくに変曲点が決められないようなことはなく、事実上水分の問題はないことがわかる。

添加剤および新油について、氷酢酸法と氷酢酸逆滴定とを比較すると Table 6 に示すとおり、両法は再現性（この実験は氷酢酸法とは別の試験者および装置により行なわれた）の範囲内で一致することを認めた。

4.2 試料採取量によるばらつきの検討

予備実験の結果、試料採取量によって結果がばらつく試料があったので、この問題について検討した。ばらつきの原因として、溶媒（氷酢酸 100 ml + トルエン 10 ml）中のトルエン量の不足による見かけの溶解性不良が考えられたので、試料採取量およびトルエン量を変えた実験を試みた。見かけの溶解性不良は、試料採取量を最も多い 20 g としても、トルエンを 30 ml 以上に増すことによりほとんど解消することがわかったが、Fig. 5 に示すように依然ばらつきがみられた。このことから、ばらつきのおもな原因は見かけの溶解性不良にあるのではなく、ほかにあるものと思われる。

Fig. 5 Effect of Sample Size and Amount of Toluene on Base Number

Fig. 6 Effect of Sample Size on Base Number (New Oils)

しかし、別に可能性の大きい原因が想定されなかったので、ばらつきの範囲を小さくするため、最適試料採取量について検討した。Fig. 6 は数種のタイプの異なった添加剤を調査した試料について得られた結果であるが、試料採取量の影響は添加剤のタイプによって異なること、とくに酸化防止剤の存在によって複雑に変化することを示している。これまでの経験では、試料採取量が小さいほう、すなわち空試験滴定量に対する試料滴定量の割合（対空試験率）が大きいほうが高い塩基価を与えていたが、この検討により逆の傾向を示す試料もあることがわかった。とくにこれまで問題としていた試料が、Fig. 6 (c) に示した混合型添加剤+酸化防止剤Bと組成的に類似する試料であったことから、ばらつきの傾向は塩基性添加剤および酸化防止剤のタイプとそれらの組合せに関係するものと思われる。

ここで扱っている酸化防止剤は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（Fig. 6 では、アルキル基の種類により A, B と区別した）で、これら単独の氷酢酸逆滴定法塩基価は 0.4 ないし 1.5 mg KOH/g 程度であった。したがって、実際の潤滑油に対する添加量である 1% 前後では、ほとんど無視できるはずであるが、実際には Fig. 6 に示したように、塩基性添加剤との組合せによっては加成性の範囲を越えた影響を与えている。この原因については不明であるが、金属スルフォネートやフェネートおよびジアルキルジチオリン酸亜鉛はいずれも界面活性剤であり、非水溶媒中でミセル形成あるいは会合することが知られており^{12)~14)}、氷酢酸溶媒中でもこのような現象があると推定すれば、この面からの界面化学的な検討を要するものと思われる。

上述の影響を考慮して、対空試験率が 30~70% の範囲におさまるように試料採取量を制限すれば、ばらつきはかなり小さくなり、実用上とくに問題にはならないと考えられる。また、使用油についてもこの制限を適用すれば問題ないことが、Fig. 7 に示すサービス試験試料の結果からいえる。ただし、塩基価の低い劣化油では、対空試験率が 70% 近くなるように試料を少なくととも、変曲点が出にくい場合があることが予想される（Fig. 3 参照）。このような試料では、試料採取量をさらに

Fig. 7 Effect of Sample Size on Base Number (Used Oils)

減らして変曲点を求めやすくしなければならないので, 若干精度が悪くなることが予想されるが, 数値的にみてとくに問題にはならないと思われる。

5 結 論

以上の検討を要約すると次のとおりである。

(1) 氷酢酸法は, JIS 法, 硫酸逆滴定法および MIBK 法と比べて, 正確さ, 精度および迅速性などを総合して最もすぐ

れている。しかしこの方法は, 使用油に対しては明確な変曲点が得られにくいことが多い。

(2) この欠点を補ない使用油にも適用できる方法として, 氷酢酸逆滴定法を開発した。この方法によれば使用油でも明確な変曲点が得られ, 添加剤および新油については氷酢酸法と同等な値が得られる。試料採取量によって結果がばらつくことがあるが, 試料採取量を対空試験%として 30~70% に制限することによって解決され, 実用上問題にならないと考えられる。

文 献

- 1) JIS K 2502-1961; 石油製品中和価試験方法(電位差滴定法)。
- 2) ASTM D 664-58; "Standard Method of Test for Neutralization Number by Potentiometric Titration".
- 3) IP 177/64; "Standard Method of Test for Neutralization Number by Potentiometric Titration".
- 4) Abbott, A.D., Bowman, L.O., 石油誌, 9, (3), 184 (1966).
- 5) 森本, 松本, 木村, 石油誌, 8, (10), 794 (1963).
- 6) Oronite Chemical Co., "Procedure for the Determination of the Alkalinity Value of Additives and Blended Lubricating Oils".
- 7) 1966 Book of ASTM Standards, Part 18; "Proposed Recommended Practices for Applying Precision Data Given in ASTM Method of Test for Petroleum Products and Lubricants".
- 8) 内沼, 戸井田, 二宮, 石油誌, 12, (8), 632 (1969).
- 9) Ficken, G.E., Lane, E.S., *Anal. Chem. Acta.*, 16, 207 (1957); *Chem. Abst.*, 51, 11933 h.
- 10) JIS K 8005; 容量分析用標準試薬。
- 11) Pifer, C.W., Wollish, E.G., *Anal. Chem.*, 24, 300 (1952).
- 12) Waarden, M.V., *J. Colloid Sci.*, 5, 448 (1950).
- 13) Peri, J.B., *Am. Oil Chemists Soc.*, 35, 110 (1958).
- 14) Helwell, I.J., *Am. Chem. Soc., Div. of Petrol. Chem.*, Preprint, Atlantic Meeting, Sept. 12-7, D-19 (1965).