

石油

バイオディーゼル燃料(BDF)の酸価

電位差自動滴定装置

Automatic Potentiometric Titrator

酸塩基滴定

(非水)

規格

JIS K 2501  
ASTM D 664  
ISO 6619IP 177  
GOST 29255

## 1.概要

バイオディーゼル燃料の酸価は、燃料が変質したとき、燃料が適正に製造されていないときに高くなりますので、品質管理上、酸価分析が必要です。

バイオディーゼル燃料の酸価分析は、JIS、ASTMおよびISOなどの国際的な規格に基づいて、電位差滴定法により、0.1mol/L水酸化カリウム標準2-プロパノール溶液で滴定し、滴定曲線上の変曲点を終点とします。

この水酸化カリウム標準2-プロパノール溶液の終点までの滴定量から、バイオディーゼル燃料の酸価を算出します。

## 2.参考文献

- 1) JIS K 2501-2003 石油製品及び潤滑油一中和価試験方法
- 2) ASTM D 664-11a Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
- 3) ISO 6619:1988 Petroleum products and lubricants—Neutralization number—Potentiometric Titration method

## 3.測定上の注意点

- 1) 繰り返し測定する場合は、測定終了後、ガラス電極の感度が悪くなるため、感度を復活させる操作(復極)が測定毎に必要となります。  
復極は、まず電極を一度アルコール溶液で洗浄し、次に電極を純水に最低10分から1時間程度浸して行います。(電極の汚れ度合いで浸漬時間が異なってきます)
- 2) 水酸化カリウム標準2-プロパノール溶液は、標定濃度が0.0005mol/L以内であるように時々標定してください。

## 4.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「3.測定上の注意点」で記載した電極の復極操作を行ってください。

## 5.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 : ガラス電極  
スリーブ型比較電極(内部液 3.33M-塩化カリウム溶液)  
温度補償電極

## 6.試薬

滴定液 : 0.1mol/L 水酸化カリウム標準2-プロパノール溶液 (f=1.000)  
混合溶剤 : トルエン:純水:2-プロパノール( 500 : 5 : 495 )

## 7.分析手順

—前処理—

- 1) 混合溶剤120mLを200mLビーカーに採取します。
- 2) ブランク測定を行ない、ブランク値を求めます。

—測定—

- 1) 試料約20gを200mLビーカーに採取します。
- 2) 混合溶剤を120mL加えます。
- 3) 0.1mol/L水酸化カリウム標準2-プロパノール溶液で滴定を行い、酸価を測定します。

## 8.計算式

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

EP1 : 滴定量(mL)

BL1 : ブランク値(0.00mL)

TF : 滴定液のファクター(1.00)

C1 : 濃度換算係数(56.1 g/mL)

(1mol/L水酸化カリウム標準2-プロパノール溶液1mLの水酸化カリウム相当量)

K1 : 単位換算係数(0.1)

SIZE : 試料採取量(g)

## 9.測定例

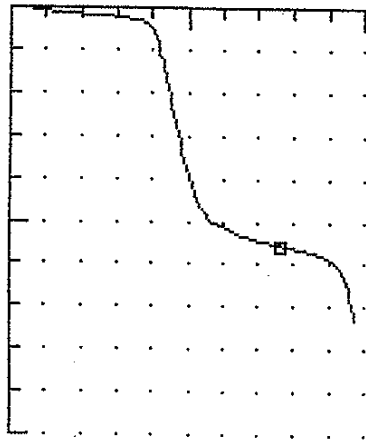
—測定環境—

室温 : 24 °C	湿度 : 78 %	天気 : 雨
------------	-----------	--------

-滴定パラメータ-

Model : AT-510	
Serial No. : NZB52534	
Method No. : 01	
Titr.mode : Auto	
Intermit	
Titr.form : EP Stop	
[Titration parameter]	[Result parameter]
Form : EP Stop	<Calculation>
APB No. : 1	Calc.Type : Sample
Unit No. : 1	Conc.1 : Set
Detector No. : 1	CO1=
Unit : pH	(EP1-BL1)*TF*K1*C1/SIZ
Max.Volume : 20.0mL	E
Wait Time : 0s	Unit : mg/g
Direction : Auto	EP No. : 1
	Temp.Comp. : Off
[Control parameter]	<Constant>
End Point No. : 1	C1(mg/mL) : 56.1
End sense : Auto	K1 : 0.1
End Point Area : Off	[Titr. constant]
Separation : Off	TF : 1.00
Over Titr.Vol. : 0mL	
Gain : 1	[Blank list]
Data samp.Pot. : 4.0mV	Blank1 : 0.00
Data samp.Vol. : 0.5mL	
Stability : 0.5mV/s	
Delay Time : 0s	
Limit Time : 30s	

-滴定曲線-

*** Result ***
Sample No. : 01-01
Date : 2007/06/25 14:34
Sample ID : Sample
Method No. : 01
< Auto Intermit >
Method Name : Auto Intermit
Titr.Reagent Name : 0.1M-KOH
Titr.time : 00:12:24
Size : <u>19.994 g</u>
Conc-1 : <u>0.6301mg/g</u>
End point-1
Volume : <u>2.2456mL</u>
Potential : 12.94pH
3.00 [pH] 16.00
0.000

4.000
[mL]

(上記測定パラメータと滴定曲線は AT-510 の場合です)

《Titration parameter: 滴定パラメータ》

Form: 滴定様式 / APB No.: 滴定電動ビュレットの装置番号 / Unit No.: 滴定に使用する APB Unit File の番号  
 Detector No.: 滴定に使用する検出器番号 / Max Volume.: 最大滴定量 / Wait Time: 滴定前の遅延時間  
 Direction.: 滴定方向

《Control parameter: 制御パラメータ》

End Point No.: 終点検出数 / End sense: 終点判断方法 / End Point Area: 終点の検出範囲機能  
 Separation: 分離電位機能 / Over Titr.Vol.: 滴定過剰量 / Gain: 検出信号の感度  
 Data samp.Pot.: 検出信号をサンプリングする電位変化量 / Data samp.Vol.: 検出信号をサンプリングする滴定量  
 Stability: 安定判断値 / Delay Time: 安定判断チェック前の遅延時間 / Limit Time: 安定判断の制限時間

《Result parameter: 計算結果パラメータ》

Calc.Type: 計算式の分類 / Conc.1: 計算式 1 の設定(計算式の入力) / Unit: 結果の単位  
 EP No.: 計算を実行する終点番号 / Temp.Comp.: 滴定液の温度補償機能 / C1(mg/mL): 濃度換算係数  
 K1: 単位換算係数 / TF: 滴定液ファクタ値 / Blank1: ブランク値

—測定結果—

n	採取量(g)	滴定量(mL)	酸価(mg/g)
1	19.994	2.246	0.6301
2	19.994	2.239	0.6281
3	19.996	2.232	0.6261
4	19.991	2.224	0.6240
5	19.995	2.243	0.6292

酸価の統計計算結果		
平均値	0.6275	mg/g
標準偏差	0.0025	mg/g
相対標準偏差	0.3921	%

\* 上記結果は同一サンプルを 5 回測定した結果です。

\*       赤のアンダラインのデータは 3/4 ページの測定結果のデータであることを示しています。

## 10.まとめ

酸価とは、油脂1gのなかに存在する遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムの量を、mgであらわした値です。

今回の試料においても、測定結果より相対標準偏差が0.4%以下と良好な再現性が得られています。

電位差自動滴定装置を使用することによって、より安定した測定が可能になります。