

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

**TCVN 6325 : 1997
(ASTM D664 - 89)**

**SẢN PHẨM DẦU MỎ – XÁC ĐỊNH TRỊ SỐ AXÍT –
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN THỂ**

*Petroleum products – Determination of acid number –
Potentiometric titration method*

HÀ NỘI – 1997

Lời nói đầu

TCVN 6325 : 1997 tương đương với ASTM D 664-89.

TCVN 6325 : 1997 do Ban Kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC28/SC1 "Nhiên liệu lỏng" biên soạn, dựa trên dự thảo đề nghị của Tổng công ty Xăng dầu Việt Nam, Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường - Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Sản phẩm dầu mỏ – Xác định trị số axit – Phương pháp chuẩn độ điện thế

Petroleum products – Determination of acid number – Potentiometric titration method

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định thành phần axit trong sản phẩm dầu mỏ và dầu bôi trơn (chú thích 1). Phương pháp này phân biệt được các nhóm có tính axit yếu, các nhóm có tính axit mạnh. Các thành phần axit mạnh hơn có hằng số phân li lớn ít nhất gấp 1000 lần các nhóm axit yếu hơn.

Chú thích 1 – Trong các dầu nhờn mới và dầu đã dùng, các thành phần có tính axit bao gồm các axit vô cơ và hữu cơ, các ester, các phenol, các lacton, các chất nhựa, muối của các kim loại nặng, muối amoni, và muối của bazơ yếu khác, các muối axit của các poliaxit và các phụ gia như các chất ức chế và các chất tẩy rửa.

1.2 Phương pháp này cũng được dùng để phát hiện sự thay đổi tương đối của dầu nhờn trong quá trình sử dụng dưới điều kiện oxy hoá mà không kể tới màu sắc và các tính chất khác của dầu đã bị oxy hoá. Mặc dù việc chuẩn độ được tiến hành dưới những điều kiện cân bằng xác định, phương pháp này không dự kiến để đo độ axit tuyệt đối dùng để dự đoán tính năng của dầu nhờn trong điều kiện sử dụng. Không có mối liên hệ chung nào giữa độ ăn mòn ổ đỡ với trị số axit.

1.3 Tiêu chuẩn này có sử dụng các vật liệu, thao tác và thiết bị nguy hiểm, nhưng không đề cập đến nội dung an toàn sử dụng chúng. Khi áp dụng tiêu chuẩn này, cần lưu ý các qui định về an toàn và bảo vệ sức khoẻ.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 2715 - 1995 Chất lỏng dầu mỏ - Lấy mẫu thủ công.

TCVN 6022 - 1995 (ISO 3171: 1988; ASTM D4177: 92) Chất lỏng dầu mỏ. Lấy mẫu tự động trong đường ống.

TCVN 6325 : 1997

TCVN 2695-95 (ASTM D974-87) Sản phẩm dầu mỏ – Xác định chỉ số trung hoà bằng phương pháp chuẩn độ với chỉ thị mẫu.

TCVN 4851-89 (ISO 3696:1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm. Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

TCVN 3167-1995 (ASTM D2896 - 88) Sản phẩm dầu mỏ – Trị số kiềm tổng – Phương pháp chuẩn độ điện thế bằng axit pecloric.

ASTM D3339 Phương pháp xác định trị số axit của các sản phẩm dầu mỏ bằng chuẩn độ bán vi lượng theo chỉ thị mẫu.

ASTM D4739 Phương pháp xác định trị số kiềm bằng chuẩn độ điện thế.

3 Thuật ngữ – khái niệm

3.1 Trị số axit: Trị số axit được biểu thị bằng số miligam kali hydroxit dùng để chuẩn độ 1 gam mẫu trong dung môi từ số đọc ban đầu tới số đọc của máy tương ứng với dung dịch đệm kiềm không nước mới được chuẩn bị hoặc tới điểm uốn được xác định rõ ràng như quy định trong phương pháp thử này.

3.2 Trị số axit mạnh: Trị số axit mạnh được biểu thị bằng số miligam kali hydroxit dùng để chuẩn độ 1 gam mẫu trong dung môi từ số đọc ban đầu tới số đọc của máy tương ứng với dung dịch đệm axit không nước mới được chuẩn bị hoặc tới điểm uốn được xác định rõ ràng như qui định trong phương pháp thử này.

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Các sản phẩm dầu mỏ mới và đã qua sử dụng chứa các axit có trong các phụ gia hoặc trong các sản phẩm sinh ra trong quá trình biến chất của dầu khi sử dụng như các sản phẩm oxy hoá. Lượng axit của các chất như vậy có thể xác định bằng chuẩn độ kiềm. Trị số axit là số đo lượng axit trong dầu dưới những điều kiện thử nghiệm. Trị số axit được dùng như hướng dẫn kiểm tra chất lượng khi pha chế dầu bôi trơn. Đôi khi nó được dùng như số đo mức độ giảm chất lượng của dầu bôi trơn trong quá trình sử dụng. Giới hạn để loại bỏ dầu cần được thiết lập theo kinh nghiệm.

4.2 Do sự đa dạng của các sản phẩm oxy hoá làm ảnh hưởng tới trị số axit và các axit hữu cơ lại rất khác nhau về tính chất ăn mòn cho nên phương pháp thử này không được dùng để phán đoán tính ăn mòn của dầu trong điều kiện sử dụng. Không có mối liên hệ chung nào giữa trị số axit và xu hướng ăn mòn của dầu đối với kim loại.

5 Phương pháp thử

5.1 Lấy mẫu: Theo TCVN 2715 : 1995 hoặc TCVN 6022 - 1995.

5.2 Nguyên tắc của phương pháp

5.2.1 Mẫu được hoà tan trong hỗn hợp toluen và rượu izo propylic có chứa một ít nước rồi được chuẩn độ điện thế với dung dịch rượu kali hydroxit. Sử dụng điện cực thủy tinh làm điện cực chỉ thị và điện cực calomen làm điện cực so sánh. Các số liệu hiển thị trên máy được vẽ thành đồ thị bằng tay hoặc ghi tự động theo thể tích dung dịch chuẩn độ tương ứng. Các điểm cuối chỉ được xác định bằng các điểm uốn nhận thấy rõ trên đường cong chuẩn độ. Nếu các điểm uốn không rõ ràng thì các điểm cuối được lấy theo số đọc tương ứng trên máy khi đo các dung dịch đệm không nước (axit hoặc kiềm) mới được chuẩn bị.

5.3 Phương tiện thử

5.3.1 Dụng cụ

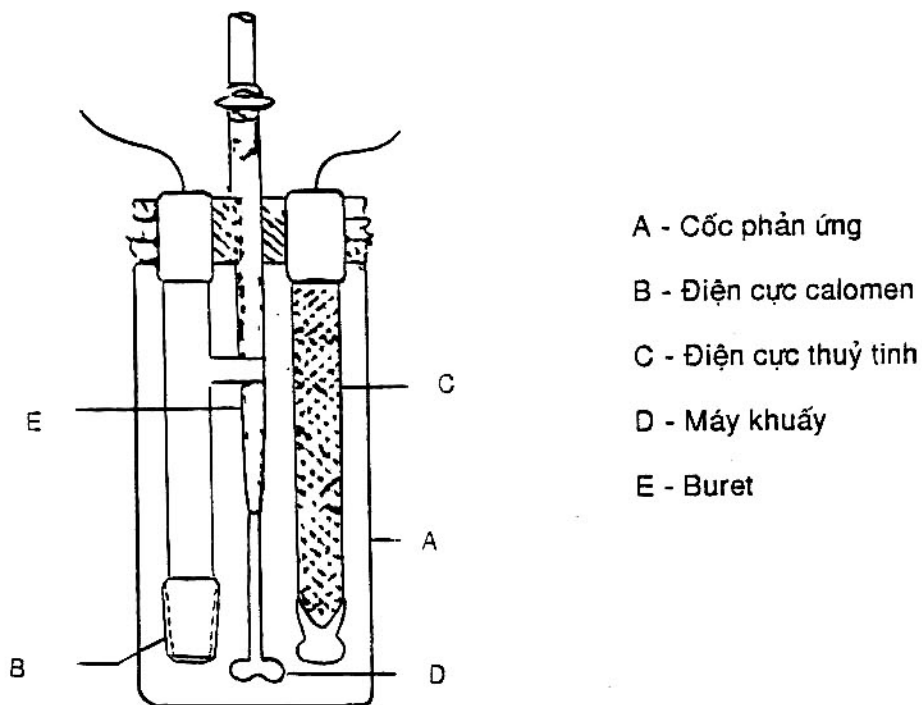
5.3.1.1 Máy chuẩn độ điện thế tự ghi hoặc loại ghi bằng tay.

5.3.1.2 Điện cực chỉ thị : loại điện cực thủy tinh.

5.3.1.3 Điện cực so sánh calomen, kiểu tay áo lộn ngược (xem chú thích 2).

5.3.1.4 Máy khuấy, buret, giá, cốc chuẩn độ như quy định ở phụ lục A.2. Một tổ hợp chuẩn độ điển hình được giới thiệu trên hình 1.

Chú thích 2 – Các điện cực tổ hợp vì phản ứng chậm nên không thích hợp cho phương pháp này.



Hình 1 - Sơ đồ cụm cốc chuẩn độ điện thế

5.3.2 Thuốc thử

5.3.2.1 Các thuốc thử loại TKHH sẽ được dùng trong tất cả các phép thử. Nếu không có chỉ dẫn nào khác thì tất cả các thuốc thử này phải là loại tinh khiết cho phân tích có thể dùng những loại thuốc thử có cấp tinh khiết khác, nhưng phải chắc chắn rằng chúng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

5.3.2.2 Độ tinh khiết của nước : Nếu không có chỉ dẫn nào khác thì khi nói đến nước sẽ được hiểu là nước theo TCVN 4851 - 89 (ISO 3696:1987).

5.3.2.3 Dung dịch đệm axit không nước : Thêm 10 ml dung dịch đệm gốc A vào 100 ml dung môi chuẩn độ. Dùng dung dịch pha trong vòng 1 giờ.

5.3.2.4 Dung dịch đệm kiềm không nước : Thêm 10 ml dung dịch đệm gốc B vào 100 ml dung môi chuẩn độ. Dùng dung dịch pha trong vòng 1 giờ.

5.3.2.5 Dung dịch đệm gốc A : Cân chính xác $24,2 \text{ g} \pm 0,1\text{g}$ 2,4,6 trimethyl piridin(γ - collidine) rồi chuyển vào bình định mức 1 lít có chứa 100 ml rượu iso propylic. Trong khi lắc liên tục, dùng ống đong 1 lít có chia độ thêm vào bình chứa $150/N_1 \pm 5$ ml dung dịch rượu axit clohydric 0,2 N (N_1 là độ nguyên chuẩn chính xác của HCl đã được xác định bằng chuẩn độ). Thêm rượu iso propylic tới vạch 1000 ml của bình định mức rồi lắc kỹ. Dùng dung dịch này trong vòng 2 tuần.

5.3.2.6 Dung dịch đệm gốc B : Cân chính xác $27,8 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ m-nitrophenol rồi chuyển vào bình định mức 1 lít có chứa sẵn 100 ml rượu iso propylic. Dùng ống đong 250 ml có chia độ thêm vào bình định mức (vừa thêm vừa khuấy) một lượng dung dịch rượu kali hydroxit 0,2 N là $50/N_2 \pm 1$ (N_2 là độ nguyên chuẩn chính xác của dung dịch rượu kali hydroxit được xác định bằng chuẩn độ). Thêm rượu iso propylic đến vạch 1 000 ml của bình định mức rồi lắc kỹ. Sử dụng dung dịch này trong vòng 2 tuần.

5.3.2.7 Dung dịch rượu axit clohydric 0,1 N dùng để chuẩn độ : Trộn 9 ml dung dịch axit HCl (tỷ trọng HCl là 1,19) với 1 lít rượu iso propylic khan. Chuẩn hoá thường xuyên để phát hiện những sự thay đổi từ 0,005 độ chuẩn. Chuẩn bằng phép chuẩn độ điện thế với khoảng 8 ml (ghi lại số mililit chính xác) dung dịch rượu kali hydroxit 0,1 N đã được pha loãng với 125 ml nước không có CO₂.

5.3.2.8 Dung dịch rượu axit clohydric 0,2 N dùng để chuẩn độ; chuẩn bị và chuẩn hoá như đã được hướng dẫn ở mục 5.3.2.7 nhưng sử dụng 18 ml HCl (tỷ trọng 1,19).

5.3.2.9 Rượu iso propylic khan (có dưới 0,1 % nước) (chú ý xem chú thích 3). Nếu không có rượu khan thì có thể làm khan rượu bằng cách chưng cất với cột có nhiều đĩa. Loại bỏ 5% phần cất đầu và dùng 95 % còn lại. Cũng có thể làm khô bằng cách cho rượu chảy qua cột rây phân tử như loại rây kiểu 4 A. Dùng 1 phần rây phân tử với 10 phần rượu.

Chú thích 3 – Chú ý rượu iso propylic dễ cháy.

5.3.2.10 2,4,6 trimetyl piridine (γ - collidine) (CH₃)₃C₅H₂N (khối lượng phân tử 121,18) phù hợp các yêu cầu sau (Chú ý: xem chú thích 4) :

Nhiệt độ sôi, °C	:	168 ÷ 170
Chỉ số khúc xạ n_D^{20}	:	1,4982 ± 0,000 5
Màu sắc	:	không màu.

Chú thích 4 – 2,4,6 trimetyl piridine có thể gây ra nguy hiểm khi hít phải, hít phải, đánh rơi lên da hoặc bắn vào mắt. Chú ý : đeo kính an toàn, dùng găng tay, tạp dề bằng cao su neopren. Chỉ dùng chất này ở nơi có tủ hút tốt hoặc đeo mặt nạ phòng hơi độc loại phù hợp để làm việc với khí độc hữu cơ hoặc dùng mặt nạ có bơm khí. Không cho chất này thâm nhập vào cơ thể.

5.3.2.10.1 Thuốc thử này được lưu giữ trên nhôm hoạt tính và trong chai thủy tinh màu nâu.

5.3.2.11 m-nitrophenol $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (khối lượng phân tử 139,11), đáp ứng những yêu cầu sau (Chú ý : xem chú thích 5) :

Điểm nóng chảy	:	96 ÷ 97 °C
Màu sắc	:	vàng nhạt.

Chú thích 5 – m-nitrophenol có thể gây nguy hiểm nếu hít hoặc hít phải, rơi lên da hoặc vào mắt. Chú ý đeo kính an toàn. Dùng tạp dề hoặc găng tay cao su thường hoặc cao su neopren. Chỉ dùng chất này nơi có tủ hút tốt hoặc dùng mặt nạ phù hợp để làm việc với hơi độc hữu cơ hoặc dùng mặt nạ có bơm cấp khí. Không cho chất này thâm nhập cơ thể.

5.3.2.11.1 Cất trữ thuốc thử trong chai thủy tinh màu nâu.

5.3.2.12 Chất điện giải KCl : Pha dung dịch KCl bão hòa trong nước.

5.3.2.13 Dung dịch chuẩn rượu kali hydroxit 0,1 N : Thêm 6 g KOH vào khoảng 1 lít rượu iso propyllic khan. Đun sôi nhẹ trong 10 phút để hoà tan rồi để lắng dung dịch trong 2 ngày, sau đó, lọc dung dịch này qua phễu lọc xốp. Giữ dung dịch trong chai chịu được hoá chất. Để tránh cho dung dịch khỏi sự xâm nhập của CO_2 có trong không khí, người ra nút chai với ống chứa vôi - xút (sodalime) hoặc chất hấp phụ natri silicat không có sợi. Không cho dung dịch tiếp xúc với lie, cao su, mỡ bôi nút nhám gốc xà phòng. Chuẩn hoá thường xuyên để phát hiện sự thay đổi độ chuẩn từ 0,000 5 bằng chuẩn độ điện thế với một lượng cân kali-biphtalat hoà tan trong nước không chứa CO_2 .

5.3.2.14 Dung dịch chuẩn rượu kali hydroxit 0,2 N : Chuẩn bị, tồn chứa và chuẩn hoá như hướng dẫn ở điều 5.3.2.13 nhưng dùng từ 12 g đến 13 g KOH cho vào khoảng 1 lít rượu iso propyllic.

5.3.2.15 Dung môi chuẩn độ : Thêm 500 ml toluen (chú thích 6) và 5 ml nước vào trong 495 ml rượu iso propyllic khan. Nên chuẩn bị dung môi chuẩn độ này với những lượng lớn và xác định mẫu trắng hàng ngày bằng chuẩn độ trước khi dùng.

Chú thích 6 – Chú ý: Toluene dễ cháy.

5.4 Chuẩn bị thử

5.4.1 Chuẩn bị hệ điện cực

5.4.1.1 Bảo dưỡng các điện cực: Làm sạch điện cực thuỷ tinh (chú thích 7) thông xuyên (ít nhất mỗi tuần 1 lần khi dùng liên tục) bằng cách nhúng trong dung dịch nguội của axit cromic (chú thích 8). Tháo khô điện cực calomen ít nhất mỗi tuần một lần rồi nạp lại chất điện giải KCl mới cho đến tận nút xả dịch. Phải đảm bảo sao cho có tồn tại tinh thể KCl trong điện cực. Duy trì mức chất điện giải trong điện cực calomen trên mức chất lỏng trong cốc chuẩn độ trong mọi thời gian. Khi không dùng điện cực thì nhúng nửa dưới điện cực vào trong nước. Không cho phép nhúng các điện cực trong dung môi chuẩn độ khi không chuẩn độ. Vì các điện cực hết sức mỏng nên phải thận trọng khi cầm chúng.

Chú thích 7 – Rửa điện cực cẩn thận, giữ khớp nối nhám không bị các chất bẩn lạ bám vào. Kiểm tra điện cực thường xuyên là rất quan trọng để thu được kết quả đo thể lặp lại bởi vì các chất bẩn có thể tạo ra những thế tiếp xúc lỏng không ổn định và không rõ ràng. Điều này sẽ là thứ yếu nếu điểm cuối định phân được chọn là điểm uốn của đường cong chuẩn độ, hoặc cũng có thể trở nên rất nghiêm trọng nếu điểm cuối được chọn là một thế đo tự qui định.

Chú thích 8 – Chú ý dung dịch axit cromic gây ra cháy nghiêm trọng, là chất dễ gây ung thư. Chất oxi hoá mạnh. Tiếp xúc với chất khác có thể gây cháy. Hút ẩm.

5.4.1.2 Chuẩn bị điện cực : Trước và sau khi dùng, rửa điện cực bằng nước cất, lấy khăn sạch hoặc giấy thấm mềm lau điện cực thuỷ tinh kỹ. Dùng vải hoặc giấy mềm lau điện cực calomen. Cẩn thận tháo khớp nối nhám thuỷ tinh rồi lau kỹ cả 2 bề mặt nhám. Lắp trở lại một cách lỏng lẻo khớp nối nhám thuỷ tinh (chú thích 7) cho vài giọt chất điện giải chảy qua để tẩm ướt các bề mặt nhám. Lắp khớp nối chắc chắn lại rồi dùng nước tráng điện cực. Trước mỗi lần chuẩn độ, ngâm các điện cực đã chuẩn bị vào nước ít nhất là 5 phút ngay trước khi dùng rồi áp các đầu điện cực vào vải hoặc giấy thấm khô để loại hết nước dư.

5.4.1.3 Kiểm tra các điện cực : Kiểm tra tổ hợp điện cực - đồng hồ đo (chú thích 6) khi đưa vào sử dụng lần đầu, khi lắp đặt các điện cực mới và khi kiểm tra dụng cụ theo định kỳ. Nhúng các điện cực vào trong hỗn hợp 100 ml dung môi chuẩn độ và từ 1,0 ml đến 1,5 ml dung dịch rượu kali hydroxit 0,1 N được khuấy đều. Tổ hợp điện cực - đồng hồ đo được coi là thích hợp cho sử dụng khi thế giữa các điện cực này thay đổi trên 480 mV đối với thế của chính các điện cực ấy khi chúng được nhúng trong dung dịch đệm axit không nước (chú thích 9).

Chú thích 9 – Các điện cực được coi là nhạy hơn nếu sự thay đổi thế ít nhất là 590 mV theo những điều kiện như trên và nên sử dụng loại điện cực này.

5.4.2 Chuẩn hoá dụng cụ

5.4.2.1 Xác định các giá trị đọc điểm cuối trên máy đối với các dung dịch đệm axit và kiềm. Để đảm bảo sự lựa chọn một cách tương đối các điểm cuối khi không nhận được những điểm uốn rõ ràng trên các đường cong chuẩn độ, thì người ta xác định hàng ngày những giá trị đọc trên máy cho mỗi cặp điện cực trên các dung dịch đệm axit hoặc kiềm không nước mới pha.

Chú thích 10 – Sự phản ứng của các điện cực thuỷ tinh khác nhau đối với hoạt tính ion hydro không giống nhau. Bởi vậy, cần định kỳ xác định giá trị đọc trên máy cho từng hệ điện cực phù hợp với các dung dịch đệm đã được lựa chọn một cách qui ước để tìm điểm cuối axit hoặc kiềm.

5.4.2.2 Chuẩn bị các điện cực như mô tả ở mục 5.4.1.2, rồi nhúng vào dung dịch đệm không nước, duy trì nhiệt độ của dung dịch đệm không chênh lệch quá 2°C so với nhiệt độ khi chuẩn độ. Khuấy đều trong 5 phút, đọc thế trên đồng hồ. Giá trị đọc được coi là điểm cuối trên đường cong chuẩn độ khi không xác định được điểm uốn.

5.4.3 Chuẩn bị mẫu dầu đã dùng

5.4.3.1 Trong trường hợp này, tuân thủ chặt chẽ qui trình lấy mẫu là cần thiết bởi vì các cặn chính là axit hoặc kiềm hoặc cặn đã hấp thụ axit hoặc kiềm có trong mẫu. Sai sót trong lấy mẫu đại diện sẽ gây ra những sai lầm nghiêm trọng.

Chú thích 11 – Do dầu đã dùng có thể biến đổi trong khi tồn chứa, cho nên cần phân tích ngay các mẫu sau khi lấy khỏi hệ thống bởi trộn càng sớm càng tốt. Ghi ngày tháng lấy mẫu và ngày tháng phân tích.

5.4.3.2 Đun nóng mẫu (chú thích 12) dầu đã dùng trong vật chứa ban đầu lên $60 \pm 5^\circ\text{C}$ rồi khuấy cho đến khi cặn lơ lửng đều trong dầu. Nếu vật chứa ban đầu đó là can hoặc cốc chứa đầy quá 3/4 thể tích thì chuyển mẫu ở bên trong vật chứa đó vào một chai thuỷ tinh không mẫu có dung tích lớn hơn 1/3 thể tích mẫu. Chuyển tất cả cặn từ vật chứa ban đầu vào chai này bằng cách khuấy mạnh nhiều lần từng lượng nhỏ mẫu trong vật chứa ban đầu.

Chú thích 12 – Khi thấy mẫu không có cặn thì có thể không cần đun nóng.

5.4.3.3 Khi tất cả các cặn đã lơ lửng hoàn toàn thì lọc mẫu qua lưới lọc 100 mắt để loại những hạt bẩn lớn.

5.5 Cách tiến hành

5.5.1 Xác định trị số axit và trị số axit mạnh

5.5.1.1 Cân một lượng mẫu như đã hướng dẫn ở bảng 1 vào trong cốc chuẩn độ 250 ml rồi thêm vào đó 125 ml dung môi chuẩn độ (chú thích 13). Chuẩn bị các điện cực theo hướng dẫn 5.4.1.2. Đặt cốc chuẩn độ vào giá, điều chỉnh sao cho các điện cực ngập khoảng một nửa rồi mở máy khuấy. Khuấy trong lúc chuẩn độ với tốc độ đủ mạnh nhưng không bắn toé và không kéo theo không khí vào trong dung dịch. Tốt nhất nên điều chỉnh đồng hồ sao cho đọc được ở phần giá trị trên của thang milivon, ví dụ : 700 mV.

Bảng 1 - Lượng cân mẫu

Trị số axit	Lượng mẫu, g	Độ chính xác, g
từ 0,05 đến 0,9	20,0 ± 2,0	0,100
từ 1,0 đến 4,9	5,0 ± 0,5	0,020
từ 5 đến 19	1,0 ± 0,1	0,005
từ 20 đến 99	0,25 ± 0,02	0,001
từ 100 đến 250	0,1 ± 0,01	0,0005

Chú thích 13 – Dung môi chuẩn độ được dùng là chloroform thay cho toluen để hoà tan hoàn toàn những cặn nặng nào đó của các chất asphalt (Chú ý : Chloroform có thể gây nguy hiểm nếu hít phải, có hại nếu hít phải, khi bốc cháy sinh ra hơi độc).

5.5.1.2 Dùng buret thích hợp. Rót dung dịch rượu KOH 0,1 N vào trong buret rồi đặt buret vào tổ hợp chuẩn độ. Chú ý đặt buret sao cho vòi buret ngập sâu 25 mm trong chất lỏng của cốc chuẩn độ. Ghi giá trị ban đầu của buret và máy.

5.5.1.3 Chuẩn độ

5.5.1.3.1 Chuẩn độ bằng tay : Thêm từng lượng nhỏ dung dịch rượu kali hydroxit 0,1 N rồi đợi cho đến khi đạt cân bằng thế (xem chú thích 14). Ghi số đọc của buret và máy. Lúc bắt đầu chuẩn và ở vài vùng tiếp theo (những chỗ uốn) khi thêm 0,1 ml dung dịch kali hydroxit 0,1 N thường tạo ra sự thay đổi lớn hơn 30 mV (tương ứng với 0,5 pH) thì chỉ thêm từng lượng 0,05 ml dung dịch rượu kali hydroxit. Những đoạn trung gian (phẳng) khi thêm 0,1 ml mà thay đổi ít hơn 30 mV thì thêm một lượng dung dịch nhiều hơn sao cho thay đổi thế chừng 30 mV (nhưng không lớn hơn). Chuẩn theo cách đó cho đến khi thế thay đổi nhỏ hơn 5 mV (tương ứng 0,1 pH)/0,1 ml và thế cho thấy dung dịch có độ kiềm hơn dung dịch đệm kiểm không nước mới pha. Chuyển dung dịch chuẩn độ khỏi hệ chuẩn độ. Dùng dung môi chuẩn độ tráng điện cực và đầu buret sau đó tráng bằng rượu izo propylic rồi tráng bằng nước cất. Nhúng điện cực vào trong nước cất ít nhất 5 phút trước khi dùng cho lần chuẩn khác để hoàn lại lớp gel nước của điện cực thuỷ tinh. Khi không dùng chuẩn độ thì nhúng điện cực vào nước (xem điều 5.4.1).

Chú thích 14 – Khi thế thay đổi dưới 5 mV (tương đương 0,1 pH)/min thì được coi là không đổi. Khi thêm 0,05 ml cần chờ khoảng từ 1 đến 2 phút cho sự thay đổi thế 100 mV (tương đương 1,7 độ pH). Nếu thêm 0,1 ml cần chờ từ 3 đến 5 phút để đạt cân bằng thế.

5.5.1.3.2 Chuẩn độ tự động : Điều chỉnh dụng cụ theo hướng dẫn của nhà sản xuất cho phù hợp những yêu cầu về cân bằng thế đã được thiết lập cho chuẩn độ tay như đã giải thích ở chú thích 9 và với tốc độ chuẩn liên tục 0,2 ml/min trong quá trình chuẩn độ còn trong vùng có điểm uốn và ở vùng điểm cuối xác định được theo dung dịch đệm kiểm không nước, mới pha thì nên chuẩn với tốc độ 0,05 ml/min. Tiến hành chuẩn tự động và ghi đường cong thế hoặc đường cong đạo hàm của nó tùy trường hợp. Dùng dung dịch kali hydroxit 0,1 N chuẩn độ cho đến khi điện thế không đổi, ví dụ : thay đổi dưới 5 mV/0,1 ml (theo các điểm tự ghi) hoặc tới khi điện thế cho thấy là dung dịch có tính kiềm hơn dung dịch đệm kiểm không nước mới pha (phương pháp định trước điểm cuối).

5.5.1.3.3 Khi chuẩn độ xong, tráng các điện cực và đầu buret bằng dung môi chuẩn độ, sau đó bằng rượu izo propylic, cuối cùng bằng nước cất. Nhúng các điện cực vào trong nước ít nhất 5 phút trước khi dùng lại để phục hồi lớp gel nước của điện cực thủy tinh. Nếu thấy các điện cực bị bẩn thì xử lý điện cực đã bị nhiễm bẩn như 5.4.1. Nhúng điện cực vào trong nước cất khi không dùng.

5.5.1.3.4 Mẫu trắng khi xác định trị số axit : Phải chuẩn mẫu trắng cho mỗi một loạt mẫu. Chuẩn bị mẫu trắng từ 125 ml dung môi chuẩn độ. Đối với chuẩn tay, thêm từng lượng 0,05 ml dung dịch rượu kali hydroxit 0,1 N. Đợi cho thế ổn định rồi mới cho thêm những lượng tiếp theo. Ghi các giá trị của buret và máy khi đạt cân bằng sau mỗi lần thêm. Chuẩn tự động tiến hành theo 5.5.1.3.2.

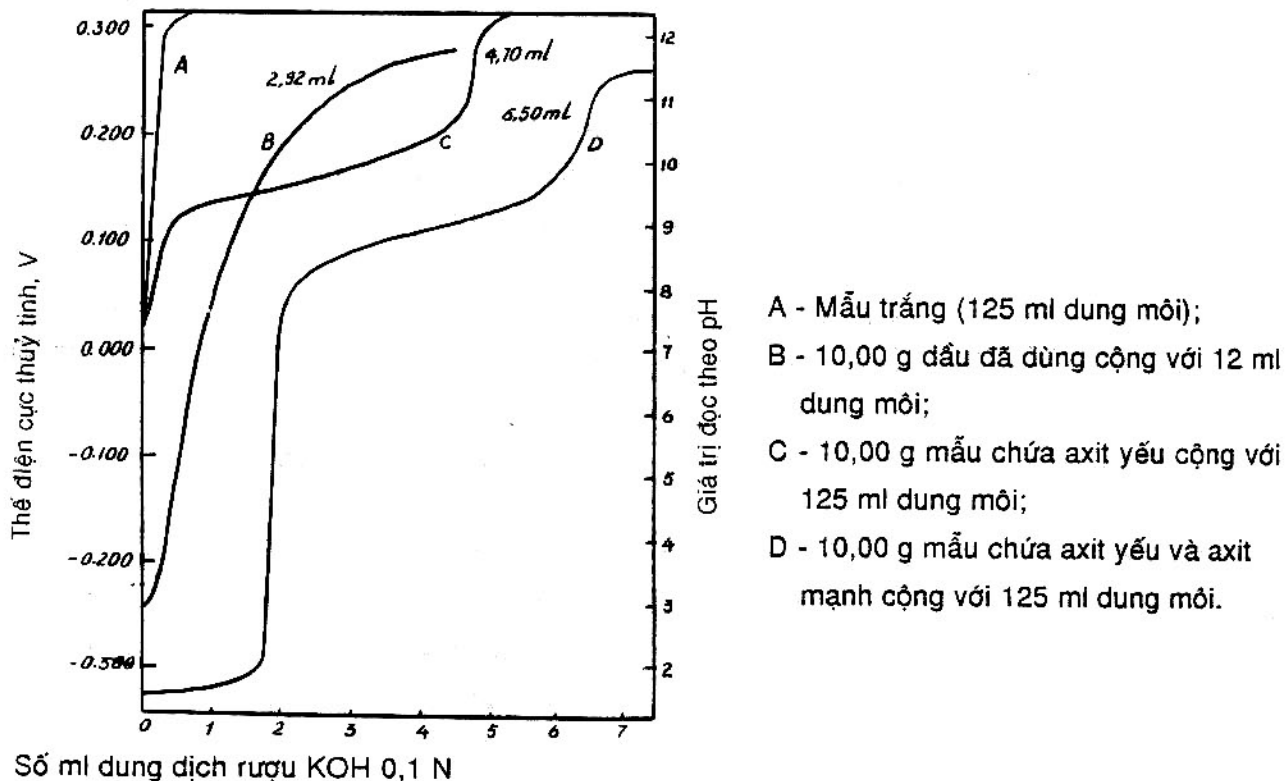
5.5.1.3.5 Mẫu trắng khi xác định trị số axit mạnh : Phải chuẩn mẫu trắng cho mỗi loạt mẫu. Chuẩn bị mẫu trắng từ 125 ml dung môi chuẩn độ. Thêm từng lượng 0,05 ml rượu HCl 0,1 N theo như cách tương tự với cách đã quy định ở 5.5.1.3.4 cho chuẩn tay.

5.6 Kết quả thử

5.6.1 Tính toán

5.6.1.1 Đối với chuẩn tay : Vẽ đồ thị thế tích thêm vào của dung dịch chuẩn kiểm hay axit và giá trị đọc được của máy (xem hình 2). Chỉ coi là điểm cuối khi thấy điểm uốn rõ ràng (chú thích 15), có giá trị sát nhất với giá trị thế xác định được bằng dung dịch đệm không nước (axit hoặc kiềm) mới pha. Nếu điểm uốn khó nhận hoặc không có thì lấy điểm cuối như là giá trị thu được trên máy nhờ các dung dịch đệm mới pha.

Chú thích 15 – Nói chung một điểm uốn được ghi nhận khi kiểm tra thấy vài lượng 0,05 ml dung dịch chuẩn độ thêm vào sinh ra một sự thay đổi về thế trên 15 mV (hay trên 0,25 pH), tức là lớn hơn ít nhất 30% so với sự thay đổi có được khi thêm những lượng như vậy ở trước và sau điểm đó. Nói chung các điểm uốn xác định chỉ có thể nhận biết được trong những vùng khảo sát với những lượng thêm như nhau.



Hình 2 - Các đường cong chuẩn độ

5.6.1.2 Đối với mọi chuẩn độ axit cho các dầu đã dùng thì điểm cuối trên đường cong chuẩn độ được xác định bằng dung dịch đệm kiểm không nước, mới pha (chú thích 16).

Chú thích 16 – Các nghiên cứu phối hợp để xác định trị số axit trên các dầu mới, dầu đã dùng và các phụ gia đậm đặc cho thấy rằng : đối với dầu mới và phụ gia đậm đặc thì dễ xác định được điểm uốn còn đối với các dầu đã dùng, nói chung khó xác định được điểm uốn hoặc không thấy có điểm uốn.

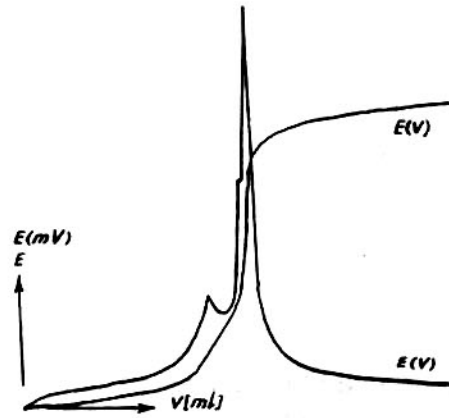
5.6.1.3 Tính trị số axit và trị số axit mạnh như sau :

$$\text{Trị số axit, mg KOH/g} = (A - B) \times N \times 56,1/W$$

$$\text{Trị số axit mạnh, mg KOH/g} = (CN + Dn) \times 56,1/W$$

trong đó

- A là thể tích dung dịch rượu kali hydroxit đã dùng để chuẩn mẫu tới điểm cuối xác định theo điểm uốn trên đường cong chuẩn độ, có giá trị đọc sát nhất với giá trị của dung dịch đệm kiểm không nước hoặc nếu điểm uốn khó xác định hoặc không có thì điểm cuối xác định được nhờ giá trị đọc của dung dịch đệm kiểm không nước, tính bằng ml;
- B là thể tích dung dịch rượu kali hydroxit đã dùng để chuẩn mẫu trắng, tính bằng ml;
- N là độ nguyên chuẩn của dung dịch rượu kali hydroxit;
- n là độ nguyên chuẩn của dung dịch rượu HCl;
- W là khối lượng mẫu, tính bằng gam;
- C là thể tích dung dịch rượu kali hydroxit đã dùng để chuẩn mẫu tới điểm cuối xác định được nhờ dung dịch đệm axit không nước, tính bằng ml;
- D là thể tích dung dịch rượu HCl dùng để chuẩn độ mẫu trắng là dung môi tới điểm cuối xác định theo dung dịch đệm axit không nước, tính bằng ml.



Chú thích – Các đường cong thế hay pX nhận được khi máy nối với máy ghi có motor tốc độ. Loại máy này có thể ghi các đường cong thế chuẩn độ (cũng như đường cong vi phân bậc 1 của chúng) phụ thuộc vào thể tích dung dịch chuẩn.

Hình 3 - Đường cong chuẩn độ và đường vi phân bậc 1

5.7 Báo cáo kết quả

5.7.1 Báo cáo kết quả trị số axit hoặc trị số axit mạnh như sau :

Trị số axit (TCVN 6325 : 1997) = (kết quả)

Trị số axit mạnh (TCVN 6325 : 1997) = (kết quả)

5.7.2 Không được phép cải biến phương pháp thử này.

6 Độ chính xác và độ sai lệch

6.1 Trị số axit

6.1.1 Độ lặp lại : Sự khác nhau giữa các kết quả thử thu được liên tiếp do cùng một thí nghiệm viên trên cùng một dụng cụ, với một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện thử không đổi, với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử, chỉ một trong 20 trường hợp được vượt những giá trị sau:

Cách chuẩn	Dầu mới và phụ gia đậm đặc, tại điểm uốn		Dầu đã dùng, tại điểm cuối tìm được nhờ dung dịch đậm	
	bằng tay	tự động	bằng tay	tự động
Phần trăm trung bình	7	6	5	12

6.1.2 Độ tái lập : Sự khác nhau giữa 2 kết quả đơn lẻ và độc lập thu được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở những phòng thí nghiệm khác nhau, trên một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử chỉ một trong 20 trường hợp được vượt những giá trị sau:

Cách chuẩn	Dầu mới và phụ gia đậm đặc, tại điểm uốn		Dầu đã dùng, tại điểm cuối tìm được nhờ dung dịch đậm	
	bảng tay	tự động	bảng tay	tự động
Phần trăm trung bình	20	28	39	44

6.2 Trị số axit mạnh

6.2.1 Do trị số axit mạnh ít được làm trong phân tích mẫu cho nên số liệu về độ chính xác của nó không được qui định.

6.3 Sai số : Cách tiến hành trong phương pháp này không có sai số bởi vì trị số axit chỉ được định nghĩa theo thuật ngữ của phương pháp này.

Phụ lục A

(Qui định)

A.1 Dụng cụ

A.1.1 Dụng cụ dùng cho chuẩn độ tay bao gồm

A.1.1.1 Von kế hoặc điện thế kế có độ chính xác $\pm 0,005$ V và độ nhạy $\pm 0,002$ V, có khoảng đo vượt ra ngoài khoảng cần đo ít nhất là $\pm 0,5$ V khi đóng hồ đo được dùng với các điện cực qui định trong mục A.1.1.2 và A.1.1.3 và khi điện trở giữa các điện cực rơi vào giữa khoảng từ $0,2$ M Ω đến 20 M Ω . Đóng hồ sẽ được bảo vệ đối với các trường tĩnh điện tần mạn sao cho không có sự thay đổi thường xuyên về giá trị đo trong toàn vùng đo sinh ra bởi việc chạm tay vào dây nối đất hoặc bề mặt ngoài của điện cực thủy tinh, dây dẫn của điện cực thủy tinh, vào giá chuẩn độ hoặc chạm vào đóng hồ. Những dụng cụ yêu cầu đó có thể là một von kế điện tử cho số đọc liên tục trong vùng đo, độ chính xác và độ nhạy đã được qui định như trên và được thiết kế sao cho hoạt động của dòng vào nhỏ hơn 5×10^{-12} A khi mà hệ thống điện cực có điện trở 100 m Ω được nối vào các đầu của đóng hồ. Điều này đạt được nhờ một lưới chắn kim loại nối với đất và nhờ một đầu nối tốt với sợi dây dẫn bọc kim, nối điện cực thủy tinh với đóng hồ đo để không bị nhiễu bởi sự có mặt của trường tĩnh điện bên ngoài.

A.1.1.2 Điện cực thủy tinh^(*) : Một điện cực thủy tinh kiểu bút chì (C, hình 1) dài từ 125 đến 180 mm, đường kính từ 8 đến 14 mm. Thân điện cực làm bằng thủy tinh bền hoá học có bề dày từ 1 đến 3 mm. Đầu nhúng vào dung dịch là một bán cầu thủy tinh Corning 015 hoặc loại thủy tinh tương tự gắn trên thân điện cực. Bán kính của bán cầu này chừng 7 mm. Độ dày của thủy tinh bán cầu nên đủ mức sao cho điện trở của nó từ 100 đến $1\ 000$ M Ω ở 25 °C. Điện cực này nên chứa một pin lỏng hồi sinh được gắn chặt vĩnh viễn để tạo nên sự nối điện với bề mặt bên trong của bán cầu. Toàn bộ sự nối điện từ pin lỏng tiếp xúc tới đầu nối của đóng hồ nên được bao bởi một lưới bọc kim sao cho khi lưới này tiếp đất thì chống được nhiễu tĩnh điện. Lưới này được cách điện với dây dẫn bởi các vật liệu cách điện chất lượng cao như sao su và thủy tinh sao cho điện trở giữa lưới bọc kim và toàn bộ chiều dài của dây dẫn lớn trên $50\ 000$ M Ω .

A.1.1.3 Điện cực calomen^(*) : Điện cực calomen kiểu bút chì (B, hình 1) dài từ 125 đến 180 mm, đường kính từ 8 đến 14 mm, loại có ống tay áo thủy tinh tháo lắp được trùm lên bên ngoài đầu hàn, nhúng vào trong dung dịch chuẩn. Tay áo thủy tinh dài từ 8 đến 25 mm, được vuốt hơi thon và mài nhám cho hợp với điện cực sao cho đầu đã gắn của điện cực nhô ra ngoài ống tay áo từ 2 đến 20 mm. Bề mặt nhám

^(*) Ví dụ: Các điện cực thích hợp là:

- a - Điện cực thủy tinh: Beckman 41263, Corning 476022 và Metrohom E107.
- b - Điện cực so sánh: Beckman 40463, Corning 476012 và Metrohom EA430.

cần nhám đều, không có một vết nhán. Ở điểm trung gian giữa những chỗ nhô ra của bề mặt nhám, ống điện cực sẽ được khoan một lỗ hoặc nhiều lỗ có đường kính 1 mm. Điện cực sẽ chứa thủy ngân, calomen và dây dẫn vào thủy ngân. Toàn bộ được sắp xếp cố định. Điện cực sẽ được đổ đầy chất điện giải là KCl bão hoà. Khi treo lơ lửng với ống tay áo đã lắp, chất điện giải sẽ không chảy ra khỏi điện cực với tốc độ không quá 1 giọt trong 10 phút.

A.1.1.4 Máy khuấy: Máy khuấy cơ học với các tốc độ khác nhau theo kiểu thích hợp kèm theo que khuấy cánh thuỷ tinh (D, hình 1). Cánh khuấy có bán kính 6 mm đặt nghiêng từ 30 đến 45°. Máy khuấy từ cũng dùng được. Nếu dùng máy khuấy điện thì phải tiếp đất sao cho khi tắt hoặc mở mô tơ không sinh ra một sự biến đổi thường xuyên trên số đo của đồng hồ trong quá trình chuẩn độ.

A.1.1.5 Buret: Buret 20 ml (E, hình 1) hoặc loại có kích thước phù hợp, chia độ 0,05 ml, có độ chính xác $\pm 0,2$ ml. Buret có khoá thuỷ tinh và đầu vuốt dài từ 100 mm đến 130 mm.

A.1.1.6 Cốc chuẩn độ 250 ml làm từ thuỷ tinh Bo silicat (hình 1).

A.1.1.7 Giá chuẩn độ: Loại thích hợp để giữ các điện cực, que khuấy và buret ở các vị trí đã chỉ ra trên hình 1. Sắp đặt sao cho việc di chuyển cốc chuẩn độ không ảnh hưởng tới điện cực, buret, máy khuấy.

A.1.2 Dụng cụ cho hệ chuẩn độ tự động: Dụng cụ dùng cho hệ chuẩn độ tự động nói chung phù hợp với mục A.1.1 và cho những đặc tính kỹ thuật như sau :

A.1.2.1 Bộ ghép nối tự động tốc độ chuẩn kiểu phân bố chất chuẩn liên tục theo độ dốc của đường cong chuẩn độ có khả năng thực hiện sự cân bằng thể đã qui định và cho tốc độ chuẩn nhỏ hơn 0,2 ml/phút trong quá trình chuẩn độ và tốc độ khoảng 0,05 ml/min ở các điểm uốn và các điểm cuối xác định được bằng dung dịch đệm không nước axit hoặc kiềm.

A.1.2.2 Các buret chạy bằng mô tơ với độ phân bố thể tích chính xác $\pm 0,01$ ml. Các buret này có thể thay đổi một cách thuận tiện.

A.1.2.3 Máy ghi quá trình chuẩn độ liên tục ghi ra điện thế tương quan với thể tích dung dịch thêm vào.