

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 4856:2015

ISO 127:2012

Xuất bản lần 4

**LATEX CAO SU THIÊN NHIÊN CÔ ĐẶC - XÁC ĐỊNH TRỊ SỐ
KOH**

Rubber, natural latex concentrate -- Determination of KOH number

HÀ NỘI - 2015

Mục lục

	Trang
Lời nói đầu	4
1 Phạm vi áp dụng	5
2 Tài liệu viện dẫn	5
3 Thuật ngữ và định nghĩa	5
4 Thuốc thử	6
5 Thiết bị, dụng cụ	6
6 Lấy mẫu	6
7 Cách tiến hành	6
8 Biểu thị kết quả	8
9 Độ chụm	8
10 Báo cáo thử nghiệm	8
Phụ lục A (tham khảo) Xác định hàm lượng formaldehyt	9
Phụ lục B (tham khảo) Ví dụ về phép chuẩn độ điển hình và cách tính điểm cuối	11
Phụ lục C (tham khảo) Công bố độ chụm	13
Thư mục tài liệu tham khảo	15

Lời nói đầu

TCVN 4856:2015 thay thế TCVN 4856:2007.

TCVN 4856:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 127:2012.

TCVN 4856:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC45 *Cao su thiên nhiên* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Latex cao su thiên nhiên cô đặc - Xác định trị số KOH

Rubber, natural latex concentrate - Determination of KOH number

CẢNH BÁO: Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có kinh nghiệm làm việc trong phòng thử nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề an toàn liên quan khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn phải có trách nhiệm thiết lập các biện pháp an toàn và bảo vệ sức khỏe phù hợp với các quy định.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định trị số KOH của latex cao su thiên nhiên cô đặc được bảo quản toàn bộ hay một phần bằng amoniac. Phương pháp này có thể áp dụng cho các loại latex có chứa axit boric. Phương pháp này không áp dụng cho các loại latex bảo quản bằng kali hydroxit. Phương pháp này không phù hợp cho các loại latex có nguồn gốc tự nhiên khác với *Hevea brasiliensis* hoặc các latex của cao su tổng hợp, latex đã phối liệu, latex đã lưu hóa hoặc cao su phân tán nhân tạo.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết để áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4857 (ISO 125), *Latex cao su thiên nhiên cô đặc – Xác định độ kiềm.*

TCVN 4860 (ISO 976), *Cao su và chất dẻo – Polyme phân tán và các loại latex cao su – Xác định pH.*

TCVN 5598 (ISO 123), *Latex cao su – Lấy mẫu.*

TCVN 6315 (ISO 124), *Latex cao su – Xác định tổng hàm lượng chất rắn.*

TCVN 6322 (ISO 1802), *Latex cao su thiên nhiên cô đặc – Xác định hàm lượng axit boric.*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng thuật ngữ và định nghĩa sau.

3.1

Trị số KOH (KOH number)

<Latex cao su> Số gam kali hydroxit tương đương với lượng các gốc axit được liên kết với amoniac trong latex chứa 100 g tổng hàm lượng chất rắn.

[ISO 1382:2008]

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ dùng các loại hóa chất có cấp tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất không có cacbon dioxit hoà tan hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Kali hydroxit, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, không chứa cacbonat.

4.2 Kali hydroxit, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, không chứa cacbonat.

4.3 Formaldehyt, 45 g đến 50 g trong 1 dm^3 dung dịch [$c(\text{HCHO}) = 1,5 \text{ mol/dm}^3$ đến $1,67 \text{ mol/dm}^3$], không chứa axit, được chuẩn bị bằng cách pha loãng formaldehyt đậm đặc với nước và trung hòa bằng dung dịch kali hydroxit $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (4.1), sử dụng phenolphthalein làm chất chỉ thị.

Xác định nồng độ của dung dịch formaldehyt theo Phụ lục A.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ tiêu chuẩn phòng thử nghiệm và:

5.1 Thiết bị đo pH, theo TCVN 4860 (ISO 976) nhưng có thể đọc được đến 0,01 đơn vị.

5.2 Điện cực thủy tinh, loại thích hợp để sử dụng trong dung dịch có pH lên đến 12,0.

5.3 Máy khuấy cơ học, với động cơ được tiếp đất và cánh khuấy thủy tinh, hoặc **máy khuấy từ**.

Máy chuẩn độ tự động được sử dụng nếu cho kết quả tương đương với phương pháp tiêu chuẩn.

6 Lấy mẫu

Tiến hành lấy mẫu theo một trong các phương pháp quy định trong TCVN 5598 (ISO 123).

7 Cách tiến hành

Hiệu chuẩn thiết bị đo pH theo phương pháp được quy định trong TCVN 4860 (ISO 976). Nếu không biết tổng hàm lượng chất rắn (w_{TS}) và độ kiềm (A) của latex thì lần lượt xác định theo TCVN 6315 (ISO 124) và TCVN 4857 (ISO 125). Nếu latex chứa axit boric và không biết hàm lượng thì xác định hàm lượng axit boric theo TCVN 6322 (ISO 1802).

Tiến hành phép xác định hai lần.

Cân, chính xác đến 0,1 g phần mẫu thử (khối lượng m) có chứa tổng chất rắn khoảng 50 g vào cốc thủy tinh dung tích 400 cm³. Nếu cần, điều chỉnh độ kiềm tới nồng độ amoniac ($0,5 \pm 0,1$) % được tính theo pha nước bằng cách thêm, trong khi khuấy, một lượng cần thiết dung dịch formaldehyt (4.3).

Thể tích dung dịch formaldehyt được thêm vào, V_r , tính bằng centimét khối (cm³), theo công thức sau:

$$V_r = \frac{m(100 - w_{TS})(A - 0,5)}{113,4c(\text{HCHO})}$$

trong đó:

m là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam;

w_{TS} là tổng hàm lượng chất rắn của latex cô đặc, tính bằng phần trăm khối lượng;

A là độ kiềm của latex;

$c(\text{HCHO})$ là nồng độ thực của dung dịch formaldehyt (4.3), tính bằng mol trên decimet khối.

Pha loãng latex bằng nước đến khoảng 30 % tổng chất rắn.

Nhúng điện cực của thiết bị đo pH (5.1) vào latex cô đặc đã pha loãng và ghi pH.

Nếu pH ban đầu nhỏ hơn 10,3, thêm từ từ 5 cm³ dung dịch kali hydroxit 0,5 mol/dm³ (4.2) trong khi khuấy chậm bằng cánh khuấy thủy tinh hay máy khuấy từ (5.3). Ghi pH đọc được ở trạng thái cân bằng. Tiếp tục khuấy và thêm mỗi lần (ví dụ 15 s) 1 cm³ dung dịch kali hydroxit nồng độ 0,5 mol/dm³ (4.2), ghi lại pH ở trạng thái cân bằng sau mỗi lần cho thêm. Tiếp tục cho đến khi đạt được điểm cuối.

Nếu pH ban đầu là 10,3 hoặc lớn hơn, không thêm một lần 5 cm³ như lúc ban đầu, trực tiếp "thêm mỗi lần 1 cm³ dung dịch kali hydroxit 0,5 mol/dm³ (4.2)" như đã mô tả ở trên.

Điểm cuối của phép chuẩn độ là điểm uốn của đường cong chuẩn độ của giá trị pH dựa vào thể tích dung dịch kali hydroxit, tính bằng centimét khối. Tại điểm này, độ dốc của đường cong, tức là độ chênh lệch đầu tiên, đạt cực đại và độ chênh lệch thứ hai thay đổi từ giá trị dương sang giá trị âm. Điểm cuối sẽ được tính từ độ chênh lệch thứ hai với giả thiết là sự thay đổi từ giá trị dương sang giá trị âm chịu sự tương quan tuyến tính trong khoảng 1 cm³ của kali hydroxit thêm vào.

Ví dụ về một phép chuẩn độ điển hình và cách tính điểm cuối xem trong Phụ lục B.

Chênh lệch giữa hai lần thử nghiệm không quá 5 % (theo khối lượng).

8 Biểu thị kết quả

Tính trị số KOH, K , theo công thức sau:

$$K = \frac{561c \times V}{w_{TS} \times m}$$

trong đó:

- c là nồng độ thực của dung dịch kali hydroxit (4.2), tính bằng mol KOH trên decimet khối;
- V là thể tích của dung dịch kali hydroxit danh nghĩa $0,5 \text{ mol/dm}^3$ (4.2) cần thiết để đạt tới điểm cuối, tính bằng centimét khối;
- w_{TS} là tổng hàm lượng chất rắn của latex cô đặc, tính bằng phần trăm khối lượng;
- m là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam.

Nếu latex cô đặc chứa axit boric, thì lấy trị số KOH thu được ở trên trừ đi trị số KOH tương ứng với axit boric hiện có. Tính trị số KOH tương ứng với axit boric hiện có, K_{BA} , theo công thức:

$$K_{BA} = 91 \times \frac{w_{BA}}{w_{TS}}$$

trong đó:

- w_{BA} là hàm lượng axit boric, tính bằng phần trăm khối lượng;
- w_{TS} là tổng hàm lượng chất rắn của latex cô đặc, tính bằng phần trăm khối lượng.

9 Độ chụm

Xem Phụ lục C.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu thử;
- c) tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết về thiết bị đo pH đã sử dụng;
- d) kết quả thử nghiệm;
- e) các hiệu chỉnh áp dụng cho axit boric, nếu có;
- f) các chi tiết của bất kỳ thao tác nào không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được xem như tùy ý;
- g) ngày thử nghiệm.

Phụ lục A

(tham khảo)

Xác định hàm lượng formaldehyt

Phương pháp sử dụng dung dịch chuẩn amoniac quy định trong những ấn bản trước của tiêu chuẩn này để xác định hàm lượng formaldehyt đã không được áp dụng rộng rãi do dung dịch chuẩn amoniac được xem là không đạt yêu cầu. Do cần có chất lượng đồng nhất của dung dịch formaldehyt đậm đặc loại tinh khiết phân tích đa số người sử dụng điều chế trực tiếp dung dịch chuẩn formaldehyt.

Trong trường hợp cần xác định nồng độ của formaldehyt đã pha loãng, một số phương pháp được người sử dụng tham khảo trong tài liệu *Bách khoa toàn thư về phân tích hóa chất công nghiệp (Encyclopaedia of Industrial Chemical Analysis)*, tập 13, ấn bản năm 1971 của nhà xuất bản Interscience. Phương pháp quy định dưới đây chỉ mang tính chất tham khảo.

A.1 Thuốc thử

A.1.1 Natri sulfit, khan, loại tinh khiết phân tích.

A.1.2 Axit sulfuric, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ mol/dm}^3$.

A.1.3 Thymolphtalein, dung dịch chỉ thị.

Hòa tan 80 mg thymolphtalein trong 100 cm^3 rượu etylic và pha loãng với 100 cm^3 nước cất.

A.2 Cách tiến hành

Chuẩn bị dung dịch gồm 125 g natri sulfit khan (A.1.1) trong 500 cm^3 nước và pha loãng đến thể tích 1 dm^3 . Chuyển 100 cm^3 dung dịch vào bình tam giác dung tích 500 cm^3 . Cân chính xác từ 6,0 g đến 8,0 g dung dịch formaldehyt có nồng độ danh nghĩa 50 g/dm^3 (4.3)¹⁾ cho vào bình tam giác và lắc trộn kỹ. Để yên trong 5 min, sau đó chuẩn độ với axit sulfuric $0,25 \text{ mol/dm}^3$ (A.1.2) đến điểm cuối khi dung dịch chớm mất màu dùng thymolphtalein (A.1.3) làm chất chỉ thị. Tiến hành xác định mẫu trắng với dung dịch natri sulfit.

A.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng formaldehyt của dung dịch formaldehyt, tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức:

¹⁾ Khi phân tích dung dịch formaldehyt đậm đặc, để thuận lợi hơn lấy một lượng dung dịch từ 1,8 g đến 2,0 g.

$$\frac{30,03(V_1 - V_2) \times 2c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{10m_1}$$

trong đó:

- V_1 là thể tích của axit sulfuric (A.1.2) dùng để chuẩn độ phần mẫu thử của dung dịch formaldehyt, tính bằng centimet khối;
- V_2 là thể tích của axit sulfuric (A.1.2) cần thiết dùng trong mẫu trắng, tính bằng centimet khối;
- $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ là nồng độ thực của axit sulfuric, tính bằng mol trên decimet khối;
- m_1 là khối lượng phần mẫu thử của dung dịch formaldehyt, tính bằng gam.

Phụ lục B

(tham khảo)

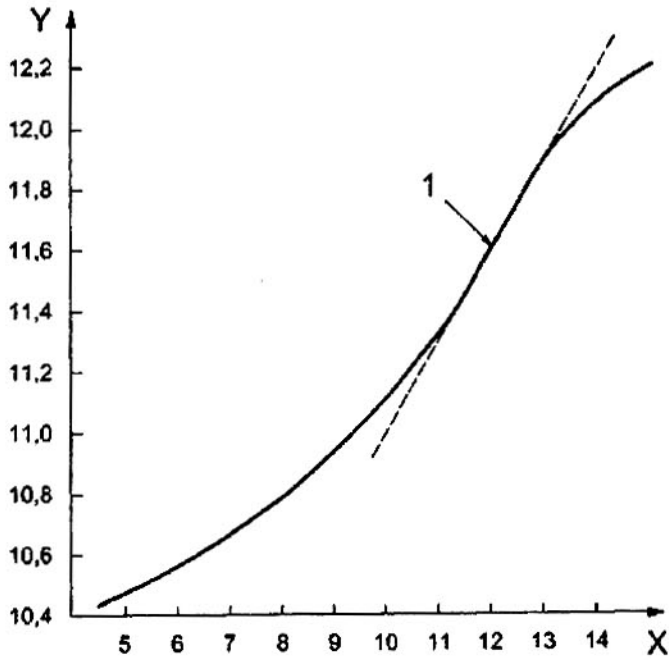
Ví dụ về phép chuẩn độ điện hình và cách tính điểm cuối

Bảng B.1 – Ví dụ về phép chuẩn độ điện hình để chỉ ra sự thay đổi pH

Thể tích dung dịch KOH được thêm vào cm^3	Số đọc pH	Độ chênh lệch đầu tiên $\Delta\text{pH}/\text{cm}^3$	Độ chênh lệch thứ hai $\Delta\text{pH}/\text{cm}^3$
Ban đầu	10,09		
5	10,46		
6	10,55	0,09	0,01
7	10,65	0,10	0,01
8	10,76	0,11	0,03
9	10,90	0,14	0,04
10	11,08	0,18	0,06
11	11,32	0,24	0,07
12	11,63	0,31	- 0,01
13	11,93	0,30	- 0,09
14	12,14	0,21	

Trong ví dụ này, độ chênh lệch thứ nhất đạt cực đại là 0,31 giữa 11 cm^3 và 12 cm^3 dung dịch kali hydroxit. Điểm uốn chính xác của đường cong chuẩn độ được tính từ tỷ lệ của giá trị chênh lệch thứ hai liên kế, có nghĩa là $0,07/(0,07 + 0,01) = 0,875$ độ chênh lệch giữa 11 cm^3 và 12 cm^3 , có nghĩa là 11,875 cm^3 .

Hình B.1 trình bày dữ liệu này theo đồ thị để chỉ ra điểm uốn.



CHÚ DẪN:

X Thể tích của dung dịch kali hydroxit (cm³)

Y pH

1 Điểm cuối

Hình B.1 – Đường cong minh họa chỉ ra sự thay đổi pH trong lúc chuẩn độ

Phụ lục C

(tham khảo)

Công bố độ chụm

C.1 Tổng quan

C.1.1 Độ chụm của phương pháp này được xác định theo ISO/TR 9272:1986. Tham khảo ISO/TR 9272 về thuật ngữ và các chi tiết thống kê khác.

C.1.2 Các chi tiết độ chụm trong công bố độ chụm này đưa ra đánh giá độ chụm của phương pháp thử nghiệm này với nguyên liệu dùng trong chương trình thử nghiệm liên phòng cụ thể được mô tả sau đây. Các thông số độ chụm sẽ không được dùng để chấp nhận hay từ chối thử nghiệm cho bất kỳ nhóm nguyên liệu nào mà không được chứng minh bằng tài liệu rằng các thông số có thể áp dụng cho nhóm nguyên liệu cụ thể và các biên bản thử nghiệm của phương pháp thử nghiệm này.

C.1.3 Các kết quả về độ chụm đã cho trong Bảng C.1. Độ chụm được mô tả trên cơ sở 95 % độ tin cậy đối với các giá trị được thiết lập cho độ lặp lại r và độ tái lập R .

C.1.4 Các kết quả trong Bảng 1 là các giá trị trung bình và đưa ra sự đánh giá độ chụm của phương pháp thử này như đã xác định trong chương trình thử nghiệm liên phòng (ITP) từ năm 2001. Mười ba phòng thử nghiệm đã thực hiện 3 lần phân tích trên 2 mẫu A và B, các mẫu này được chuẩn bị từ latex có hàm lượng amoniac cao. Trước khi mẫu lớn được chia thành mẫu nhỏ cho vào chai 1 L và được dán nhãn A và B, nó được lọc và làm đồng đều bằng cách trộn và khuấy. Do đó thực chất, mẫu A và B là giống nhau và được xử lý như vậy trong các tính toán thống kê. Mỗi phòng thử nghiệm tham gia được yêu cầu thử nghiệm trên 2 mẫu này vào ngày được ghi trên mẫu cho các phòng tham gia chương trình thử nghiệm liên phòng (ITP).

C.1.5 Độ chụm loại 1 được xác định theo phương pháp lấy mẫu các mẫu latex sử dụng cho chương trình thử nghiệm liên phòng (ITP).

C.2 Độ lặp lại

Độ lặp lại r (theo đơn vị đo) của phương pháp thử này được thiết lập làm giá trị thích hợp liệt kê trong Bảng C.1. Hai kết quả thử nghiệm đơn, nhận được từ cùng phòng thử nghiệm theo các điều kiện thử nghiệm thông thường, mà chênh lệch nhiều hơn giá trị được liệt kê của r (đối với bất kỳ mức đã cho) được coi là có xuất xứ từ quần thể mẫu khác nhau (không đồng nhất).

C.3 Độ tái lập

Độ tái lập R (theo đơn vị đo) của phương pháp thử này được thiết lập làm giá trị thích hợp liệt kê trong Bảng C.1. Hai kết quả thử nghiệm đơn, nhận được từ các phòng thử nghiệm khác nhau dưới các điều kiện thử nghiệm thông thường, mà chênh lệch nhiều hơn giá trị được liệt kê của R (đối với bất kỳ mức đã cho) được coi là có xuất xứ từ quần thể mẫu khác nhau (không đồng nhất).

Bảng C.1 – Đánh giá độ chụm của phép xác định trị số KOH

Kết quả trung bình	Trong phòng thử nghiệm		Giữa các phòng thử nghiệm	
	s_r	r	s_R	R
0,57	0,007	0,02	0,027	0,08
$r = 2,83 \times s_r$ trong đó: r là độ lặp lại (theo đơn vị đo) và s_r là độ lệch chuẩn trong phòng thử nghiệm. $R = 2,83 \times s_R$ trong đó: R là độ tái lập (theo đơn vị đo) và s_R là độ lệch chuẩn giữa các phòng thử nghiệm.				

C.4 Độ chệch

Trong thuật ngữ phương pháp thử, độ chệch là chênh lệch giữa giá trị thử trung bình và giá trị chuẩn của tính chất thử nghiệm (hay giá trị thực).

Các giá trị chuẩn không tồn tại đối với phương pháp thử này vì giá trị (tính chất thử nghiệm) bị loại bỏ được xác định bởi phương pháp thử. Do đó, độ chệch không thể xác định được cho phương pháp thử đặc biệt này.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO1382:2008, *Rubber — Vocabulary (Cao su — Thuật ngữ)*
- [2] ISO/TR 9272:1986, *Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards (Cao su và sản phẩm cao su — Xác định độ chụm đối với các tiêu chuẩn về phương pháp thử).*
-