

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 4860:2015**

**ISO 976:2013**

Xuất bản lần 4

**CAO SU VÀ CHẤT DẼO - POLYME PHÂN TÁN VÀ CÁC  
LOẠI LATEX CAO SU - XÁC ĐỊNH PH**

*Rubber and plastics -- Polymer dispersions and rubber latices -- Determination of pH*

**HÀ NỘI - 2015**

## Mục lục

|                                     | Trang |
|-------------------------------------|-------|
| Lời nói đầu .....                   | 4     |
| 1 Phạm vi áp dụng .....             | 5     |
| 2 Tài liệu viện dẫn.....            | 5     |
| 3 Thuốc thử .....                   | 5     |
| 4 Thiết bị, dụng cụ .....           | 6     |
| 5 Lấy mẫu.....                      | 8     |
| 6 Cách tiến hành.....               | 8     |
| 6.1 Quy định chung .....            | 8     |
| 6.2 Bảo dưỡng điện cực.....         | 8     |
| 6.3 Hiệu chuẩn thiết bị đo pH.....  | 9     |
| 6.4 Đo pH của mẫu thử .....         | 9     |
| 7 Biểu thị kết quả.....             | 10    |
| 8 Báo cáo thử nghiệm.....           | 10    |
| Phụ lục A (tham khảo) Độ chụm ..... | 11    |
| Thư mục tài liệu tham khảo .....    | 13    |

**Lời nói đầu**

**TCVN 4860:2015** thay thế TCVN 4860:2007.

**TCVN 4860:2015** hoàn toàn tương đương ISO 976:2013.

**TCVN 4860:2015** 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.

## Cao su và chất dẻo - Polyme phân tán và các loại latex cao su - Xác định pH

*Rubber and plastics - Polymer dispersions and rubber latices - Determination of pH*

**CẢNH BÁO:** Những người sử dụng tiêu chuẩn này phải có kinh nghiệm làm việc trong phòng thí 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 pháp lý hiện hành.

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định pH của polyme phân tán và latex cao su (thiên nhiên và tổng hợp) bằng thiết bị đo pH có điện cực chuẩn kép thủy tinh và bạc.

Phương pháp này cũng thích hợp cho latex tiền lưu hóa và phối liệu chứa polyme phân tán hoặc các loại latex cao su, kể cả chất kết dính.

**CHÚ THÍCH:** Độ chính xác của phương pháp giảm ở trị số pH trên 11.

### 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 2090 (ISO 15528), *Sơn, vecni và nguyên liệu cho sơn và vecni – Lấy mẫu.*

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

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

### 3 Thuốc thử

Dùng các dung dịch đệm thương mại cấp tinh khiết phân tích đã biết trước pH. Nếu các loại này không có sẵn, chuẩn bị các dung dịch đệm cần thiết (theo 3.1, 3.2 và 3.3), chỉ sử dụng các thuốc thử cấp tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất không chứa cacbon dioxit hay nước có cấp tinh khiết tương đương (cấp độ 3 theo quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696)).

## TCVN 4860:2015

### 3.1 Dung dịch đệm, có pH danh nghĩa 7

Hòa tan 3,40 g kali dihydro phosphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) và 3,55 g dinatri hydro phosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) trong nước và pha loãng đến 1 000  $\text{cm}^3$  trong bình định mức.

pH của dung dịch này là 6,87 ở 23 °C.

Bảo quản dung dịch trong lọ thủy tinh hoặc polyetylen, loại bền hóa chất.

### 3.2 Dung dịch đệm, có pH 4

Hòa tan 10,21 g kali hydro phthalat ( $\text{KOO}C.C_6H_4.COOH$ ) trong nước và pha loãng đến 1 000  $\text{cm}^3$  trong bình định mức.

pH của dung dịch này là 4,00 ở 23 °C.

Bảo quản dung dịch trong lọ thủy tinh hoặc polyetylen, loại bền hóa chất.

### 3.3 Dung dịch đệm, có pH danh nghĩa 9

Hòa tan 3,814 g natri tetraborat decahydrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10\text{H}_2\text{O}$ ) trong nước và pha loãng đến 1000  $\text{cm}^3$  trong bình định mức.

pH của dung dịch này khi vừa chuẩn bị xong là 9,20 ở 23 °C.

Bảo quản dung dịch trong lọ thủy tinh hay polyetylen, loại bền hóa chất và gắn với bẫy cacbon dioxide có chứa soda-vôi. Dung dịch này sử dụng trong một tháng.

Dung dịch đệm kiềm không ổn định; chúng hấp thụ cacbon dioxide từ không khí. Khi sử dụng dung dịch đệm kiềm để hiệu chuẩn, độ chính xác có thể được kiểm tra bằng dung dịch đệm pH 4.

### 3.4 Chất điện phân chuẩn

Dung dịch kali clorua 3 mol/dm<sup>3</sup> đã bão hòa bằng bạc clorua.

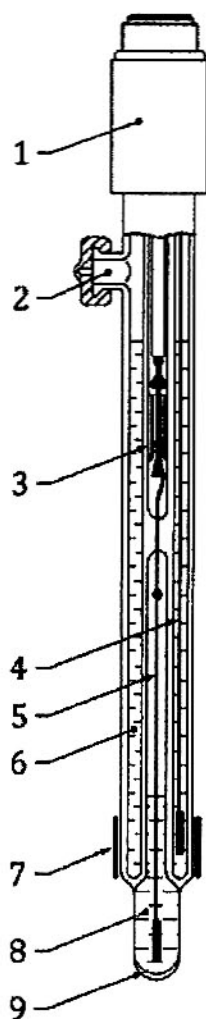
## 4 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và:

**4.1 Thiết bị đo pH**, chính xác đến 0,01 đơn vị pH, có điện trở kháng không nhỏ hơn 10<sup>12</sup> Ω và có trang bị bộ phận để bù nhiệt độ.

**4.2 Điện cực kép**, bao gồm một điện cực thủy tinh được bao bọc đồng tâm xung quanh điện cực chuẩn bạc. Chất điện phân chuẩn (3.4) được tiếp xúc điện với mẫu thử bằng vách ngăn trở về mặt hóa học, ví dụ vách bằng polytetrafluoroetylen hoặc thủy tinh và có thể xê dịch được. Vách ngăn và điện cực được nhà sản xuất điện cực cung cấp.

Một loại điện cực kép điển hình được thể hiện trong Hình 1.

**CHÚ DẪN:**

- |   |            |   |                            |   |   |
|---|------------|---|----------------------------|---|---|
| 1 | Đầu trượt  | 4 | Điện cực chuẩn             | 7 | PTFE được lồng vào hay màng chắn thủy tinh (vỏ bọc) |
| 2 | Lỗ làm đầy | 5 | Điện cực trong             | 8 | Dung dịch đệm bên trong                             |
| 3 | Đầu nối    | 6 | Chất điện phân chuẩn (3.4) | 9 | Màng  |

**Hình 1 – Điện cực kép điển hình**

## **TCVN 4860:2015**

Điện cực thủy tinh được sử dụng phải do nhà chế tạo khuyến nghị thích hợp trên dãy pH (từ 0 đến 14 trong trường hợp của latex polycloropren).

Tiếp xúc điện giữa chất điện phân và mẫu thử được duy trì qua màng mỏng của chất điện phân giữa màng và điện cực.

Điện cực hoạt động tuyến tính giữa pH 0 và sự xuất hiện sai số kiềm mà sai số đó phụ thuộc vào nồng độ ion natri, thường không xuất hiện cho đến pH lớn hơn 11.

### **4.3 Máy khuấy từ và thanh từ.**

### **4.4 Giá đỡ điện cực.**

## **5 Lấy mẫu**

Tiến hành lấy mẫu latex cao su và polyme phân tán theo một trong các phương pháp quy định trong TCVN 5598 (ISO 123) hoặc TCVN 2090 (ISO 15528).

## **6 Cách tiến hành**

### **6.1 Quy định chung**

Để giảm ảnh hưởng trễ của nhiệt và điện, đảm bảo rằng nhiệt độ của mẫu thử, điện cực, nước đã khử khoáng hay nước cất dùng để tráng rửa và dung dịch đệm càng gần nhau càng tốt. Nhiệt độ của mẫu thử và dung dịch đệm không được sai lệch hơn 1 °C. Nhiệt độ thử nghiệm phải ở  $23\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$  ( $27\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$  ở các nước nhiệt đới).

CHÚ THÍCH: pH sai lệch trong khoảng 20 °C đến 30 °C không đáng kể. Ngoài ra, bộ phận bù nhiệt trong thiết bị phải được đặt ở nhiệt độ thực tế.

### **6.2 Bảo quản điện cực**

Điện cực kép (4.2) được bảo quản theo hướng dẫn của nhà chế tạo, đặc biệt chú ý các điểm sau:

- Đổ đầy chất điện phân chuẩn (3.4) vào điện cực qua lỗ châm, trước hết tháo nắp lỗ châm, nếu có. Gỡ nhẹ vỏ ống bọc ngoài để loại bỏ các màng latex dính vào điện cực và rót đầy chất điện phân trước khi gắn vỏ ống vào. Trước khi hiệu chuẩn và đo cần tháo nắp đậy lỗ châm chất điện phân để cho chất điện phân chuẩn cân bằng áp suất trong và ngoài.
- Khi không sử dụng, ngâm điện cực và màng trao đổi ion ngập trong dung dịch chất điện phân.

### 6.3 Hiệu chuẩn thiết bị đo pH

6.3.1 Bật công tắc thiết bị đo pH (4.1) và để mạch điện ổn định. Hiệu chuẩn thiết bị đo pH theo hướng dẫn của nhà chế tạo. Nếu không có sẵn tiến hành như dưới đây.

6.3.2 Chọn hai dung dịch đệm thương mại (xem Điều 3), một có pH danh nghĩa bằng 7 (nghĩa là nằm sát điểm không của điện cực) và dung dịch kia khác với dung dịch đầu khoảng 3 đơn vị và cao hơn hay thấp hơn pH tương ứng của mẫu thử nghiệm. Trong trường hợp không có sẵn dung dịch đệm thương mại cần chuẩn bị dung dịch đệm thích hợp (3.1 và 3.2 hoặc 3.3).

6.3.3 Để nhiệt độ của các dung dịch đệm, mẫu thử, điện cực cân bằng nhiệt độ quy định (xem 6.1). Ghi lại nhiệt độ và điều chỉnh nhiệt độ trên thiết bị đo pH cho phù hợp.

6.3.4 Rửa điện cực bằng nước cất hay nước khử khoáng (xem Điều 3) rồi bằng dung dịch đệm có pH danh nghĩa bằng 7, sao cho chất lỏng chảy dọc chiều dài điện cực.

6.3.5 Đổ lượng thích hợp dung dịch đệm tương tự vào cốc thủy tinh hay cốc nhựa trơ khô, sạch. Nhúng điện cực vào trong đó, lưu ý rằng chất điện phân chuẩn trong điện cực phải cao hơn mức dung dịch đệm 5 cm, để tránh cho điện cực khỏi bị nhiễm bẩn.

Khuấy nhẹ và để số đọc ổn định. Điều chỉnh thiết bị đo pH bằng nút điều khiển điểm zero, sao cho số đọc tương ứng với pH của dung dịch đệm. Lấy điện cực ra và loại bỏ phần dung dịch đệm.

6.3.6 Rửa điện cực bằng nước, sau đó chọn dung dịch đệm có pH 4 (3.2) hoặc pH 9 (3.3) như mô tả trong 6.3.4.

Dung dịch đệm thương mại với dãy pH từ 9 đến 11 cũng có thể sử dụng thay cho dung dịch pH = 9 đã chuẩn bị (3.3), nếu có sẵn.

6.3.7 Nhúng điện cực vào lượng dung dịch đệm đã chọn như mô tả ở 6.3.5. Để số đọc ổn định trước khi điều chỉnh thang đo pH của dung dịch đệm, dùng gradient hiệu chỉnh và không được chạm vào nút điều khiển điểm zero.

Bảo đảm rằng gradient điện cực nằm trong dải từ  $-55,6$  mV/đơn vị pH đến  $-61,5$  mV/đơn vị pH, có nghĩa là từ 95 % đến 103 % của trị số lý thuyết ( $-58,57$  mV/đơn vị pH ở  $23$  °C).

Nếu điện cực nằm ngoài dải này, tiến hành quy trình bảo dưỡng theo quy định trong 6.2.

Loại bỏ phần dung dịch đệm.

### 6.4 Đo pH của mẫu thử

6.4.1 Trộn kỹ mẫu thử để đảm bảo đồng nhất.



## **TCVN 4860:2015**

**6.4.2** Rửa điện cực và cốc đo, đầu tiên bằng nước cất hoặc nước đã khử khoáng, sau đó rửa bằng mẫu thử như đã mô tả trong 6.3.4. Chuyển lượng mẫu thử thích hợp vào cốc (sử dụng cốc khô, sạch) và nhúng điện cực vào cốc như mô tả trong 6.3.5. Khuấy nhẹ.

Để cho số đọc thiết bị đo pH ổn định và ghi lại pH.

Rửa điện cực bằng nước cất hoặc nước đã khử khoáng để loại bỏ latex trước khi nó khô.

**6.4.3** Lặp lại thao tác 6.4.2 với một phần mẫu thử mới:

Nếu số đọc mới không sai lệch so với lần đầu lớn hơn 0,1 đơn vị pH thì phép xác định được hoàn thành. Nếu hai số đọc chênh lệch lớn hơn 0,1 đơn vị pH thì tiến hành làm hai phép xác định nữa, trước tiên cần loại bỏ các các nguồn gây ra sai số.

Nếu tiến hành hàng loạt phép xác định thì phải hiệu chỉnh thiết bị đo pH theo 6.3 khoảng 30 min/lần hoặc dày hơn, tùy thuộc vào sự thay đổi tìm thấy tại mỗi lần kiểm tra tiếp theo.

## **7 Biểu thị kết quả**

Tính trị số trung bình của hai lần đọc, sai lệch không vượt quá 0,1 đơn vị pH.

Biểu thị kết quả bằng đơn vị pH ở 23 °C nếu phép thử được tiến hành ở nhiệt độ này. Nếu không thì quy định nhiệt độ cho phép thử.

## **8 Báo cáo thử nghiệm**

Báo cáo thử nghiệm gồm các chi tiết sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này, nghĩa là: TCVN 4860 (ISO 976);
- thông tin đầy đủ để nhận dạng mẫu;
- độ pH của latex cao su hoặc polyme phân tán, chính xác đến 0,1 đơn vị pH và nhiệt độ thử nghiệm;
- các đặc điểm riêng ghi nhận trong quá trình thử;
- bất kỳ thao tác nào không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tiêu chuẩn được tham khảo, cũng như bất kỳ thao tác nào được xem như tùy ý;
- ngày và nơi thử nghiệm.

## Phụ lục A

(tham khảo)

### Độ chụm

#### A.1 Khái quát

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

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 đặc biệt (ITP) 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.

Các kết quả về độ chụm đã nêu trong Bảng A.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  $R$ .

Các kết quả trong Bảng A.1 là các giá trị trung bình và đưa ra một 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 sáu phòng thử nghiệm đã thực hiện 2 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).

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).

#### A.2 Độ lặp lại

Độ lặp lại,  $r$  (theo đơn vị đo) của phương pháp thử này được thiết lập như là giá trị phù hợp được liệt kê trong Bảng A.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).

### A.3 Độ tái lập

Độ tái lập,  $R$  (theo đơn vị đo) của phương pháp thử này được thiết lập như là giá trị phù hợp được liệt kê trong Bảng A.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).

### A.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 (của tính chất thử nghiệm) được xác định bởi phương pháp thử bị loại bỏ. Do đó, phương pháp thử này không thể xác định được độ chệch.

**Bảng A.1 – Số liệu độ chụm của phép xác định pH**

| Kết quả<br>trung bình   | Trong phòng thử nghiệm |      | Giữa các phòng thử nghiệm |      |
|---|------------------------|------|---------------------------|------|
|   | $s_r$                  | $r$  | $s_R$                     | $R$  |
| 10,48   | 0,018                  | 0,05 | 0,197                     | 0,56 |
| $r$ là độ lặp lại (theo đơn vị đo)<br>$s_r$ là độ lệch chuẩn trong phòng thử nghiệm.<br>$R$ là độ tái lập (theo đơn vị đo)<br>$s_R$ là độ lệch chuẩn giữa các phòng thử nghiệm. |                        |      |                           |      |

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] ISO/TR 9272, *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).
-