

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11048:2015

ASTM E 203-08

Xuất bản lần 1

**SẢN PHẨM HÓA HỌC DẠNG LỎNG VÀ DẠNG RẮN -
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP
CHUẨN ĐỘ THỂ TÍCH KARL FISCHER**

Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 11048:2015 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM E 203-08 *Standard Test Method for water using volumetric Karl Fischer titration* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM E 203-08 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 11048:2015 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC5 *Nhiên liệu sinh học* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Sản phẩm hóa học dạng lỏng và dạng rắn - Xác định hàm lượng nước bằng phương pháp chuẩn độ thể tích Karl Fischer

Standard test method for water using volumetric Karl Fischer titration

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ thể tích Karl Fischer (KF) để xác định hàm lượng nước tự do và nước ở dạng hydrat hóa trong hầu hết các hợp chất hữu cơ và vô cơ dạng lỏng hoặc dạng rắn. Phương pháp thử này được thiết kế để sử dụng hệ thống chuẩn độ tự động có khả năng xác định điểm cuối của chuẩn độ KF bằng cách đo điện thế; tuy nhiên, phương pháp chuẩn độ thủ công xác định điểm cuối bằng quan sát mắt cũng được đưa ra để tham khảo tại Phụ lục A. Phương pháp thử này không áp dụng đối với các mẫu ở thể khí tại nhiệt độ phòng (xem Phụ lục D). Phương pháp này sử dụng cả hai loại thuốc thử KF có chứa và không chứa pyridin để xác định hàm lượng nước bằng chuẩn độ thể tích.

Tiêu chuẩn này không đề cập đến phương pháp xác định hàm lượng nước bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer.

Với lựa chọn thích hợp cỡ mẫu thử, nồng độ thuốc thử KF và thiết bị, phương pháp thử này phù hợp để xác định hàm lượng nước trên một dải nồng độ rộng, lên đến phần triệu đối với nước tinh khiết.

1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn.

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khỏe cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng. Cảnh báo cụ thể được đưa ra trong 3.1 và 7.3.3.

1.4 Tham khảo các Phiếu an toàn hoá chất (MSDS) hiện hành về các thông tin cụ thể liên quan đến độc tính, quy trình sơ cứu và biện pháp phòng ngừa an toàn đối với hóa chất sử dụng trong quy trình thử nghiệm này.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên 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 11048:2015

TCVN 2117 (ASTM D 1193) *Nước thuốc thử – Yêu cầu kỹ thuật*

TCVN 3182 (ASTM D 6304) *Sản phẩm dầu mỏ, dầu bôi trơn và phụ gia – Xác định nước bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer.*

TCVN 7893 (ASTM E 1064) *Chất lỏng hữu cơ – Xác định nước bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer.*

ASTM D 789 *Test methods for determination of solution viscosities of polyamide (Phương pháp xác định độ nhớt dung dịch polyamid).*

ASTM D 803 *Test methods for testing tall oil (Phương pháp thử nghiệm dầu gỗ thông).*

ASTM D 890 *Test method for water in liquid naval stores (Phương pháp xác định hàm lượng nước trong các sản phẩm nhựa thông dạng lỏng).*

ASTM D 1123 *Test methods for water in engine coolant concentrate by the Karl Fischer reagent method (Xác định hàm lượng nước trong dung dịch làm mát động cơ dạng đặc bằng phương pháp thuốc thử Karl Fischer).*

ASTM D 1152 *Specification for metanol (methyl ancol) [Metanol (methyl ancol) – Yêu cầu kỹ thuật].*

ASTM D 1348 *Test method for moisture in cellulose (Phương pháp xác định độ ẩm trong cellulose).*

ASTM D 1364 *Test method for water in volatile solvents (Karl Fischer reagent titration method) [Phương pháp xác định hàm lượng nước trong dung môi dễ bay hơi (phương pháp chuẩn độ thuốc thử Karl Fischer)].*

ASTM D 1533 *Test method for water in insulating liquids by coulometric Karl Fischer titration (Phương pháp xác định hàm lượng nước trong chất lỏng cách điện bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer).*

ASTM D 1568 *Test methods for sampling and chemical analysis of alkylbenzene sulfonates (Phương pháp lấy mẫu và phân tích hóa học các alkylbenzen sulfonat).*

ASTM D 1631 *Test method for water in phenol and related materials by the iodine reagent method (Xác định hàm lượng nước trong phenol và các vật liệu tương tự bằng phương pháp thuốc thử iod).*

ASTM D 2072 *Test method for water in fatty nitrogen compounds (Phương pháp xác định hàm lượng nước trong hợp chất béo chứa nitơ).*

ASTM D 2575 *Methods of testing polymerized fatty acids (Phương pháp xác định các axit béo trùng hợp).*

ASTM D 3277 *Test methods for moisture content of oil-impregnated cellulosic insulation (Phương pháp xác định hàm lượng ẩm của vật liệu cách điện cellulose tẩm dầu).*

ASTM D 3401 *Test methods for water in halogenated organic solvents and their admixtures (Phương pháp xác định hàm lượng nước trong dung môi hữu cơ halogen hóa và các hỗn hợp của chúng).*

ASTM D 4017 *Test method for water in paints and paint materials by Karl Fischer method (Xác định hàm lượng nước trong sơn và vật liệu sơn bằng phương pháp Karl Fischer).*

ASTM D 4377 *Test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration (Phương pháp xác định hàm lượng nước trong dầu thô bằng chuẩn độ điện thế Karl Fischer).*

ASTM D 4672 *Test methods for polyurethane raw materials: determination of water content of polyols (Phương pháp xác định vật liệu thô polyuretan: xác định hàm lượng nước của các polyol).*

ASTM D 4928 *Test methods for water in crude oils by coulometric Karl Fischer titration (Phương pháp xác định hàm lượng nước trong dầu thô bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer).*

ASTM D 5460 *Test method for rubber compounding materials – water in rubber additives (Phương pháp xác định các vật liệu hỗn hợp cao su – nước trong phụ gia cao su).*

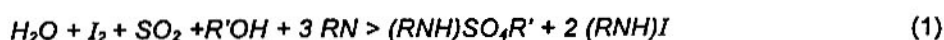
ASTM D 5530 *Test method for total moisture of hazardous waste fuel by Karl Fischer titrimetry (Phương pháp xác định độ ẩm toàn phần của nhiên liệu thải nguy hại bằng chuẩn độ Karl Fischer).*

ASTM E 180 *Practice for determining the precision of ASTM methods for analysis and testing of industrial and specialty chemicals (Xác định độ chụm của các phương pháp ASTM để phân tích và thử nghiệm hóa chất công nghiệp và hóa chất đặc biệt).*

3 Tóm tắt phương pháp

3.1 Hòa tan hoặc phân tán mẫu thử có chứa tối đa 100 mg nước trong chất lỏng phù hợp và chuẩn độ với thuốc thử KF, gồm có iod, lưu huỳnh dioxit, bazơ hữu cơ, và một dung môi (thường là ancol, như metanol, etylen glycol, hoặc 2-metoxetanol). Điểm cuối chuẩn độ được xác định phương pháp điện thế với điện cực platin nhạy với sự thay đổi nhanh điện trở bình chuẩn độ khi iod bị khử bởi lưu huỳnh dioxit khi có nước. (Cảnh báo – thuốc thử KF chứa bốn hợp chất độc, cụ thể là, iod, lưu huỳnh dioxit, pyridin hoặc bazơ hữu cơ khác, và metanol hoặc glycol etc. Nên pha chế thuốc thử ở nơi thông thoáng khí. Thực hiện cẩn thận để tránh hít phải thuốc thử hoặc da tiếp xúc trực tiếp thuốc thử.)

3.2 Phương trình tổng quát cho phản ứng này như sau:



trong đó:

RN một bazơ hữu cơ như pyridin, và

R'OH ancol.

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Kỹ thuật chuẩn độ sử dụng thuốc thử KF là một trong những kỹ thuật phổ biến nhất dùng để xác định hàm lượng nước.

4.2 Mặc dù chuẩn độ thể tích Karl Fischer có thể xác định hàm lượng nhỏ của nước, nhưng thường sử dụng phương pháp chuẩn độ điện lượng Karl Fischer [xem TCVN 7893 (ASTM E 1064)] để thường xuyên xác định các hàm lượng rất nhỏ của nước. Quy tắc chung là nếu mẫu thử thường xuyên chứa nồng độ nước 500 mg/kg hoặc nhỏ hơn thì nên xem xét áp dụng kỹ thuật chuẩn độ điện lượng.

4.3 Quy trình xác định hàm lượng nước có thể chia thành hai loại: (1) xác định trực tiếp nước trong các hợp chất vô cơ và hữu cơ; và (2) nếu nước trong các hợp chất không thể xác định trực tiếp thì có thể loại bỏ các cản trở bằng các phản ứng hóa học thích hợp hoặc điều chỉnh quy trình. Thông tin thêm về các cản trở được đưa ra trong Điều 5 và Phụ lục B.

4.4 Nước có thể được xác định trực tiếp trong các hợp chất sau:

	Hợp chất hữu cơ
Các axetal	Các ete
Các axit (CHÚ THÍCH 1)	Các halogenua
Các axyl halogenua	Các hydrocarbon (bão hòa và không bão hòa)
Các ancol	Các keton, bền (CHÚ THÍCH 4)
Các aldehyt, bền (CHÚ THÍCH 2)	Các nitril
Các amit	Các orthoeste
Các amin, yếu (CHÚ THÍCH 3)	Các peroxit (hydro, dialkyl)
Các anhydrua	Các sulfua
Các disulfua	Các thiocyanat
Các este	Các thioeste
	Hợp chất vô cơ
Các axit (CHÚ THÍCH 5)	Đồng oxit
Các oxit axit (CHÚ THÍCH 6)	Các chất hút ẩm
Các oxit nhôm	Hydrazin sulfat
Các anhydrua	Muối của axit vô cơ và axit hữu cơ (CHÚ THÍCH 6)
Bari dioxit	
Canxi carbonat	

CHÚ THÍCH 1: Một số axit, như axit formic, axit acetic và axit adipic có phản ứng este hóa chậm. Để đạt độ chính xác cao với thuốc thử gốc pyridin, sử dụng từ 30 % đến 50 % pyridin trong metanol làm dung môi. Khi dùng thuốc thử không chứa pyridin, có thể thêm dung dịch đệm thương phẩm bán sẵn vào mẫu trước khi chuẩn độ. Với axit formic, cần thiết phải sử dụng các dung môi và các chất chuẩn độ không chứa metanol.

CHÚ THÍCH 2: Ví dụ về các aldehyt bền: đó là formaldehyt, đường, cloral, v.v... Các formaldehyt polyme chứa nước như các nhóm metylol. Nước ở dạng liên kết như vậy sẽ không được chuẩn độ. Do đó sau khi trung hoà gần hết lượng bazơ dư bằng axit acetic (xem chú thích 9) thì phải thêm một lượng dư NaOCH_3 trong metanol để nước liên kết này thoát ra và được chuẩn độ.

CHÚ THÍCH 3: Các amin được coi là yếu khi chúng có giá trị $K_b < 2,4 \times 10^{-5}$.

CHÚ THÍCH 4: Ví dụ keton bền là diisopropyl keton, camphor, benzophenon, benzil, dibenzolacetone, v.v...

CHÚ THÍCH 5: Nồng độ axit sulfuric lên đến 92 % có thể chuẩn độ trực tiếp, đối với nồng độ cao hơn xem chú thích 13.

CHÚ THÍCH 6: Tùy thuộc vào các phản ứng oxy hóa khử mà các hợp chất sẽ gây cản trở hệ iod-iodua.

5 Các cản trở

5.1 Các phản ứng trùng ngưng và phản ứng oxy hóa-khử gây ra cản trở trong phương pháp chuẩn độ này. Ngoài ra, một số chất và hợp chất cũng gây cản trở khi xác định hàm lượng nước trong phương pháp thử này. Mô tả chi tiết được đưa ra trong tài liệu (2).

5.2 Sự cản trở của nhiều hợp chất có thể loại bỏ bằng các phản ứng hóa học giúp tạo thành hợp chất trơ trước khi chuẩn độ. Các loại hợp chất này được đưa ra trong danh sách dưới đây:

Các aldehyt và keton, hoạt tính (CHÚ THÍCH 7);

Các amin, mạnh (CHÚ THÍCH 8)

Amoniac (CHÚ THÍCH 9)

Các muối sắt III (CHÚ THÍCH 10)

Các dẫn xuất hydrazin (CHÚ THÍCH 9),

Các muối hydroxyamin (CHÚ THÍCH 11)

Các mercaptan (CHÚ THÍCH 12)

Natri metylat (CHÚ THÍCH 9)

Axit sulfuric (CHÚ THÍCH 13)

Các thioaxit (CHÚ THÍCH 12)

Thioure (CHÚ THÍCH 12)

CHÚ THÍCH 7: Có thể giảm cản trở này bằng cách sử dụng pyridin làm dung môi thay cho metanol hoặc bằng cách sử dụng thuốc thử KF pha trong dung môi là etylen glycol monometyl-ete thay cho metanol. Đối với thuốc thử không chứa pyridin, dùng etylen glycol monometyl-ete, etylen glycol, benzyl ancol hoặc dimetylformamit thay cho dung môi metanol và sử dụng dung dịch chuẩn độ không chứa metanol (1). Có thể dùng phản ứng cyanhydrin để loại bỏ sự cản trở (2).

CHÚ THÍCH 8: Các amin được coi là mạnh khi chúng có giá trị $K_b > 2,4 \times 10^{-5}$. Sử dụng dung dịch axit salicylic-metanol (Điều 7). Axit acetic băng có thể được sử dụng trong các trường hợp nhất định.

CHÚ THÍCH 9: Thêm axit acetic để loại bỏ sự cản trở.

CHÚ THÍCH 10: Sắt III florua không gây cản trở. Phản ứng với 8-hydroxyquynolin được dùng để loại bỏ sự cản trở này (3).

CHÚ THÍCH 11: Với thuốc thử gốc pyridin, thêm 1 mol/L SO₂ trong thuốc thử pyridin-metanol 1 + 1 hoặc trong thuốc thử KF đã dùng. Với thuốc thử không chứa pyridin, phương pháp thuốc thử hai thành phần được dùng và thêm 1 mL axit sulfuric vào dung môi trước khi chuẩn độ (CHÚ THÍCH 15).

CHÚ THÍCH 12: Phản ứng cộng olefin sẽ loại bỏ sự cản trở (2). Oxy hóa với dung dịch iod trung tính sẽ loại bỏ sự cản trở của mercaptan (4).

CHÚ THÍCH 13: Axit sulfuric, trên 92 %. Thêm 10 g mẫu vào lượng dư lớn pyridin (35 mL), khuấy để hòa tan kết tủa, và chuẩn độ. Thêm 8 mL pyridin-dioxan 1 + 1 /1g mẫu là đạt yêu cầu, duy trì dung dịch đồng nhất trong khi chuẩn độ.

5.3 Về việc các hợp chất được nêu trong 5.2 gây cản trở, phải kiểm tra các lượng nước thu hồi so với các lượng nước biết trước được thêm vào mẫu nền.

5.4 Nhiều chất phản ứng theo tỷ lượng với thuốc thử KF. Khi đã biết nồng độ của chúng có thể áp dụng các hiệu chỉnh thích hợp. Danh sách các chất đó được đưa ra trong Phụ lục B.

6 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị chuẩn độ thể tích Karl Fischer, gồm có một bình chuẩn độ, một cặp điện cực platin, máy khuấy từ, buret định lượng và bộ điều khiển. Nhiều nhà sản xuất thiết bị chuẩn độ phòng thử nghiệm thông dụng cung cấp các phụ kiện tùy chọn cho phép thiết bị của họ thực hiện phép chuẩn độ KF.

7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 Độ tinh khiết của thuốc thử

Sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử trong tất cả các thử nghiệm. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuốc thử phải phù hợp với các tiêu chuẩn hiện hành. Có thể sử dụng các loại khác, với điều kiện là các thuốc thử này có độ tinh khiết cao phù hợp, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

7.2 Độ tinh khiết của nước

Trừ khi có quy định khác, nước được đề cập đến trong tiêu chuẩn này được hiểu là nước cấp thuốc thử, phù hợp loại II hoặc loại III quy định trong TCVN 2117 (ASTM D 1193).

7.3 Thuốc thử Karl Fischer

Thông thường, pyridin là bazơ hữu cơ được sử dụng trong thuốc thử KF. Công thức thuốc thử không chứa pyridin hiện đang sẵn có và được hầu hết các nhà sản xuất thiết bị KF ưu tiên lựa chọn

cho thiết bị của họ. Các thuốc thử này ít độc hại, ít mùi và ổn định hơn so với loại có chứa pyridin. Nếu có thể, nên sử dụng thuốc thử không chứa pyridin.

7.3.1 Dung dịch chuẩn độ Karl Fischer không chứa pyridin – Thường bao gồm hỗn hợp của một bazơ hữu cơ, lưu huỳnh dioxit và iod được hòa tan trong dung môi như metanol hoặc 2-methoxyethanol. Các thuốc thử với độ chuẩn 1,00; 2,00 và 5,00 mg H₂O/mL có thể được bán sẵn.

7.3.2 Dung môi Karl Fischer không chứa pyridin – Metanol khan là dung môi được sử dụng thường xuyên nhất, tuy nhiên, cũng có thể sử dụng các ancol khác bao gồm glycol và glycol ete. Một số dung môi thương phẩm bán sẵn cũng chứa bazơ hữu cơ và lưu huỳnh dioxit.

7.3.3 Thuốc thử Karl Fischer chứa pyridin – Thuốc thử KF có thể được pha trong phòng thử nghiệm hoặc được mua trên thị trường. Cả hai loại thuốc thử này đều được sử dụng phổ biến. Hướng dẫn chuẩn bị thuốc thử và pha loãng nếu cần, cùng với nguồn cung cấp thuốc thử thương phẩm được đưa ra dưới đây: (Cảnh báo – Biện pháp phòng ngừa tiêu chuẩn đối với việc xử lý khí độc trong khi chuẩn bị thuốc thử (1) hoặc (2) như mô tả trong 7.3.3.1 và 7.3.3.2. Tất cả các công đoạn phải được tiến hành trong tủ hút. Khi xử lý pyridin và lưu huỳnh dioxit cũng như khi trộn các hóa chất, phải đeo găng tay cao su và che mặt. Cần phải tuân thủ các biện pháp phòng ngừa đặc biệt trong khi pha chế lưu huỳnh dioxit để phòng tránh hiện tượng dung dịch tràn ngược trở lại vào trong chai chứa khí có thể gây ra cháy nổ. Cách thực hiện tốt nhất là đặt một ống bẫy hình chữ U nằm trên đường dẫn giữa chai chứa khí và bình hấp thụ.)

7.3.3.1 Thuốc thử Karl Fischer (dung dịch etylen glycol monometyl ete, 1 mL = 6 mg H₂O) (2) – Với mỗi một lít dung dịch, hòa tan 133 g ± 1 g iod trong 425 mL ± 5 mL pyridin trong một chai thủy tinh đầy nút kín, khô. Thêm 425 mL ± 5 mL etylen glycol monometyl ete. Làm lạnh đến dưới 4 °C trong một bồn nước đá. Bơm từ 102 g đến 105 g khí lưu huỳnh dioxit (SO₂) vào trong hỗn hợp đã làm lạnh. Xác định lượng SO₂ đã thêm bằng cách cân khối lượng chai chứa SO₂ hoặc tăng thể tích hỗn hợp thuốc thử (khoảng 70 mL). Ngoài ra, thêm khoảng 70 mL SO₂ lỏng vừa mới rút ra vào dung dịch theo từng lượng nhỏ. Trộn kỹ và để yên trong ít nhất 12 h trước khi sử dụng. (Cảnh báo – xem 7.3.3).

7.3.3.2 Thuốc thử Karl Fischer (dung dịch metanol, 1 mL = 6 mg H₂O) (2) – Với mỗi một lít dung dịch, hòa tan 133 g ± 1 g iod trong 425 mL ± 5 mL pyridin trong một chai thủy tinh đầy nút kín, khô. Thêm 425 mL ± 5 mL metanol. Làm lạnh hỗn hợp đến dưới 4 °C trong một bồn nước đá. Bơm từ 102 g đến 105 g khí lưu huỳnh dioxit (SO₂) vào trong hỗn hợp đã lạnh. Xác định lượng SO₂ đã thêm bằng cách cân khối lượng bình chứa SO₂ hoặc tăng thể tích hỗn hợp thuốc thử (khoảng 70 mL). Ngoài ra, thêm khoảng 70 mL SO₂ lỏng vừa mới rút ra vào dung dịch theo từng lượng nhỏ. Trộn kỹ và để yên trong ít nhất 12 h trước khi sử dụng. (Cảnh báo – xem 7.3.3).

7.3.3.3 Thuốc thử Karl Fischer (dung dịch etylen glycol monometyl, đã ổn định, 1 mL = 6 mg H₂O).

7.3.3.4 Thuốc thử Karl Fischer, pha loãng – Chuẩn bị dung dịch thuốc thử KF cường độ nhỏ hơn bằng cách pha loãng với dung môi thích hợp như sau:

Cường độ mong muốn, mg H ₂ O/mL	Thể tích chất làm loãng được thêm/L của 6 mg/ mL thuốc thử KF
3	0,85
2	1,6
1	3,2
0,5	5,7

Các dung dịch loãng này không thể chuẩn bị theo tỷ lệ đơn giản 1:1, mà phải tính lượng nước được thêm vào với chất pha loãng. Thể tích thêm, đã chỉ ra ở trên, được tính theo chất pha loãng giả định chứa 0,05 % nước.

7.4 Metanol, dung dịch tiêu chuẩn (1mL = 1 mg H₂O) – Dung dịch này có thể bảo quản dễ dàng trong chai đậy nút cao su và lấy ra từng phần bằng xylanh.

7.5 Natri tartrat dihydrat – Nghiền vật liệu đã được chứng nhận (hàm lượng nước từ 15,61 % đến 15,71 %) thành bột mịn (tốt nhất để qua đũa trong máy nghiền bi kín) và bảo quản vật liệu đã nghiền trong chai có nút. Nếu nghi ngờ còn hàm lượng nước, sấy khô từ 2 g đến 3 g mẫu thử trong tủ sấy tại nhiệt độ 155 °C ± 5 °C đến khi khối lượng không đổi (ít nhất 4h) (xem CHÚ THÍCH 16).

7.6 Các dung môi

7.6.1 Axit acetic, băng.

7.6.2 Etylen glycol monometyl ete, hàm lượng nước tối đa 0,1 %. (Xem CHÚ THÍCH 1).

7.6.3 Metanol, hàm lượng nước tối đa 0,15 %, theo yêu cầu kỹ thuật ASTM D 1152. (Xem CHÚ THÍCH 1).

7.6.4 Pyridin, hàm lượng nước tối đa 0,1 %. (Xem CHÚ THÍCH 1).

7.7 Các dung môi hỗn hợp – Ngoài các dung môi riêng lẻ (7.6), các dung môi hỗn hợp sau được dùng để hòa tan các mẫu khác nhau:

7.7.1 Metanol – Cloroform (1 + 3) – Trộn 1 thể tích metanol với 3 thể tích cloroform. Sử dụng đối với sản phẩm dầu mỡ dạng lỏng.

7.7.2 Metanol – Axit salicylic – Hòa tan 150 g axit salicylic trong 1 L metanol. Sử dụng cho các amin.

7.7.3 Pyridin – Etylen glycol (1 + 4) – Trộn 1 thể tích pyridin với 4 thể tích etylen glycol. Sử dụng cho các hợp chất có chứa nhóm carbonyl.

7.7.4 Pyridin – Metanol (1 + 4) – Trộn 1 thể tích pyridin với 4 thể tích metanol. Sử dụng cho các axit hữu cơ.

7.8 Lưu huỳnh dioxit, loại khan. (Xem CHÚ THÍCH 1 và 7.3.3).

8 Làm khô dung môi

8.1 Có thể sử dụng ba phương pháp sau để chuẩn bị các dung môi khô trong phòng thử nghiệm, nếu cần.

8.1.1 *Chưng cất đẳng phí sử dụng benzen* – để giảm độ ẩm xuống 0,05 %. Thêm 1 thể tích benzen vào 19 thể tích pyridin, etylen glycol monometyl ete, hoặc hỗn hợp của chúng và chưng cất. Bỏ 5 % đầu tiên và sử dụng 95 % lượng khô còn lại.

8.1.2 *Rây phân tử* – Các dung môi khác ngoài metanol có thể được làm khô đến hàm lượng ẩm 0,05 % bằng cách cho các chất qua cột rây phân tử theo hướng từ dưới lên, dùng 1 phần rây phân tử trên 10 phần dung môi.

9 Phát hiện điểm cuối

Có nhiều bộ thiết bị chuẩn độ thương mại trên thị trường được thiết kế đặc biệt để thực hiện chuẩn độ thể tích KF. Tất cả những gì cần thiết đối với bộ thiết bị này là nhấn nút "bắt đầu chuẩn độ" (nút "Start titration") hoặc "bắt đầu" (nút "Start") trên bàn phím của thiết bị trước hoặc sau khi thêm mẫu thử vào bình chuẩn độ. Điểm cuối được phát hiện tự động và lượng nước trong mẫu thử được tính ngay khi người vận hành nhập khối lượng mẫu thử vào trong bộ nhớ của thiết bị. Phương pháp phát hiện màu điểm cuối được đưa ra trong Phụ lục A.

10 Cách tiến hành đối với mẫu thử có thể tan được có dạng lỏng hoặc dạng rắn

10.1 Dùng pipet lấy từ 25 mL đến 50 mL dung môi được chọn vào trong bình chuẩn độ. Chuẩn độ nước trong dung môi với thuốc thử KF theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị. Thuốc thử KF được dùng phải có độ chuẩn thích hợp được xác định bởi một lượng nước dự kiến trong mẫu thử (xem 10.2).

10.2 Cân hoặc dùng pipet lấy một lượng mẫu thử có chứa một lượng nước dự kiến sẽ cho chuẩn độ một cách nhanh chóng và chính xác. Sổ tay hướng dẫn vận hành thiết bị KF đề xuất các cỡ mẫu thử, tuy nhiên, cũng có thể sử dụng Bảng 1 là hướng dẫn đối với các cỡ mẫu thử của ba dung dịch chuẩn độ có độ chuẩn phổ biến nhất. Lưu ý rằng lượng mẫu thử rất nhỏ có thể gây khó khăn trong việc cân chính xác khối lượng và chuyển, trong khi, lượng mẫu thử lớn có thể dẫn đến trộn không hoàn toàn với dung môi đã chọn.

CHÚ THÍCH 14: Kỹ thuật KF được mô tả ở đây đôi khi được gọi là phương pháp "một thành phần" bởi vì tất cả các thuốc thử đều ở trong một dung dịch chuẩn, và dung môi được dùng chủ yếu là để làm môi trường hòa tan mẫu thử. Cũng có phương pháp chuẩn độ thể tích KF khác gọi là phương pháp "hai thành phần" trong đó dung dịch chuẩn độ chứa các thuốc thử thường dùng, nhưng dung môi cũng chứa thuốc thử là lưu huỳnh đioxit và một bazơ. Ưu thế thuộc về hệ phản ứng hai thành phần vì với hệ phản ứng một thành phần mẫu bazơ mạnh hoặc axit mạnh có thể vượt quá khả năng đệm của hệ và làm cho độ pH

của hỗn hợp phản ứng chuyển dịch khối đại tối ưu nhất. Hệ phản ứng hai thành phần cung cấp độ đậm mẫu ban đầu ngay trong dung môi và do đó có thể giúp thời gian phản ứng nhanh hơn. Việc xác định điểm cuối nhanh cũng có thể cung cấp một phép đo chính xác hơn các nồng độ vết của nước. Tuy nhiên, các thuốc thử hai thành phần, dễ nhạy cảm với phản ứng phụ từ lưu huỳnh dioxit không tạo phức so với hệ phản ứng một thành phần (5).

CHÚ THÍCH 15: Dài nước được chỉ ra là để chuẩn độ macro. Có thể xác định một lượng nước nhỏ hơn đáng kể chính xác trên một thang đo siêu nhỏ. Ví dụ, chuẩn độ lượng nước nhỏ hơn 300 µg trong 1 mL mẫu benzen bằng kỹ thuật chuẩn độ micro ampe kế (6).

Bảng 1 – Lượng mẫu thử khuyến nghị

Hàm lượng nước	Dung dịch chuẩn độ 1 mg H ₂ O/mL	Dung dịch chuẩn độ 2 mg H ₂ O/mL	Dung dịch chuẩn độ 5 mg H ₂ O/mL
100 %	từ 25 đến 50 g
10 %	từ 25 đến 50 mg	từ 25 đến 100 mg	từ 50 đến 250 g
1 %	từ 0,1 đến 0,5 g	từ 0,2 đến 11 g	từ 0,5 đến 2,5 g
0,1 %	từ 1 đến 5 g	từ 2 đến 10 g	từ 5 đến 20 g
100 ppm	từ 5 đến 10 g	từ 10 đến 20 g
25 ppm	> 20 g

10.3 Cách tính – Hàm lượng nước của mẫu, được tính theo công thức sau :

$$\text{Hàm lượng nước, \% khối lượng} = \frac{(A - B) \times F \times 0,001 \times 100}{W} \quad (2)$$

trong đó:

- A* là thể tích thuốc thử cần thiết để chuẩn độ mẫu, tính bằng mL;
- B* là thể tích thuốc thử cần thiết để chuẩn độ dung môi trắng, tính bằng mL;
- F* là lượng nước tương đương, tính bằng số miligam nước trên một mililit thuốc thử KF;
- W* khối lượng mẫu thử, tính bằng gam.

11 Chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer

11.1 Chuẩn hóa thuốc thử KF hàng ngày hoặc nếu cần thiết sử dụng một lượng nước, natri tartrat dihydrat hoặc metanol trong nước như dưới đây

Lượng nước tương đương F , mg/mL	Hàm lượng nước, mg	Natri tartrat dihydrat, g	Dung dịch tiêu chuẩn, nước trong metanol, mL
0,5	2,5 – 10	0,015 – 0,060	2,5 – 10
1	5 – 20	0,30 – 0,12	5 – 20
2	10 – 40	0,06 – 0,24	10 – 40
5	25 – 100	0,15 – 0,6

11.2 Dùng pipet lấy 25 mL đến 50 mL metanol hoặc dung môi thích hợp vào trong bình chuẩn độ sạch, khô và chuẩn độ trước theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

11.3 Chuyển dung dịch chuẩn đã lựa chọn vào dung môi đã chuẩn độ trước.

11.3.1 Cân, chính xác đến 0,0001 g, lượng nước xác định từ một pipet cân phù hợp, hoặc xylanh tiêm, hoặc dụng cụ khác.

11.3.2 Chuyển một lượng natri tartrat dihydrat đã biết khối lượng bằng một thìa khô, nhúng ngập thìa vào ancol để đảm bảo loại bỏ bất kỳ keo tartrat nào dính vào (xem CHÚ THÍCH 16), hoặc

11.3.3 Sử dụng xylanh tiêm có dung tích thích hợp để chuyển dung dịch tiêu chuẩn nước trong metanol vào bình chuẩn độ.

CHÚ THÍCH 16: Để chuyển dễ dàng tartrat vào bình có miệng hoặc cổ hẹp một cách dễ dàng, dùng một thìa uốn cong đầu tại góc vuông để thao tác. Nếu dùng tartrat để chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer với các mẫu chứa nhiều hơn 1 % nước, có thể có độ chệch được đưa ra trong Tài liệu tham khảo (7).

11.4 Chuẩn độ với thuốc thử KF theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

11.5 Cách tính – Hàm lượng nước tương đương của thuốc thử KF, F , tính bằng miligam trên mililit, theo công thức sau:

Nước làm chất chuẩn:

$$F = 1000 \times \frac{G}{A} \quad (3)$$

Nước trong metanol làm chất chuẩn:

$$F = D \times \frac{E}{A} \quad (4)$$

Natri tartrat dihydrat làm chất chuẩn:

$$F = 156,6 \times \frac{C}{A} \quad (5)$$

trong đó

- G là khối lượng nước đã dùng, tính bằng gam ;
- C là khối lượng natri tartrat dihydrat đã dùng, tính bằng gam ;
- A là thể tích thuốc thử chuẩn cần thiết để chuẩn độ, tính bằng mililit,
- D là thể tích dung dịch chuẩn nước trong metanol cần thiết, tính bằng mililit; và
- E là khối lượng nước trong một mililit tiêu chuẩn nước trong metanol, tính bằng miligam trên mililit.

12 Cách tiến hành đối với chất rắn không tan

12.1 Trong trường hợp mẫu thử không hòa tan trong dung môi hoặc trong hỗn hợp dung môi đã dùng, có thể áp dụng một trong hai phương pháp sửa đổi: có thể chuẩn độ toàn bộ mẫu-dung môi dạng huyền phù, hoặc sau khi tiến hành khuấy và để lắng lấy phần chất lỏng trong nổi phía trên và chuẩn độ. Phương pháp đề cập sau là đặc biệt hữu ích đối với các mẫu kiểm không hòa tan nhiều trong dung môi đã dùng (8).

12.2 Cân một mẫu thử đưa vào trong bình chuẩn độ sạch và khô, thêm từ 25 mL đến 50 mL dung môi đã chọn (Điều 7) vào bình và đậy nút. Chiết nước bằng cách khuấy trong khoảng 15 min hoặc lâu hơn với máy khuấy từ, hoặc làm ấm nếu có yêu cầu. Chuẩn độ hỗn hợp tại nhiệt độ phòng với thuốc thử KF như mô tả trong 11.2 (xem CHÚ THÍCH 17). Lấy cùng một thể tích dung môi và chuẩn độ làm mẫu trắng.

CHÚ THÍCH 17: Nếu muốn, có thể thêm một lượng thuốc thử KF dư đã biết vào bình, để yên, và sau đó tiến hành chuẩn độ ngược với thuốc thử là dung dịch tiêu chuẩn nước trong metanol, như mô tả trong ASTM D 1348.

12.3 Cách tính – Hàm lượng nước của mẫu, được tính theo công thức sau :

$$\text{Hàm lượng nước, \% khối lượng} = \frac{(A-B) \times F \times 0,001 \times 100}{W} \quad (6)$$

trong đó

- A là thể tích thuốc thử cần thiết để chuẩn độ hỗn hợp mẫu, tính bằng mL;
- B là thể tích thuốc thử cần thiết để chuẩn độ dung môi trắng, tính bằng mL;
- F là lượng nước tương đương, tính bằng số miligam nước trên một mililit thuốc thử KF;
- W khối lượng mẫu thử, tính bằng gam.

12.4 Ngoài ra, thêm 50 mL đến 100 mL dung môi vào mẫu thử trong bình định mức, đậy nút và chiết như trước. Đổ đầy dung môi đến vạch định mức, trộn và để yên cho đến khi dung dịch trong. Chuyển một lượng nhỏ thích hợp chất lỏng nổi trên mặt vào bình chuẩn độ, và chuẩn độ với thuốc thử KF như mô tả trong 11.2. Lấy cùng một thể tích dung môi và chuẩn độ làm mẫu trắng.

12.5 Cách tính – Hàm lượng nước của mẫu, được tính theo công thức sau :

$$\text{Hàm lượng nước, \% khối lượng} = \frac{(A - B) \times F \times 0,001 \times 100 \times R}{W} \quad (7)$$

trong đó:

- A là thể tích thuốc thử cần thiết để chuẩn độ mẫu, tính bằng mL;
- B là thể tích thuốc thử cần thiết để chuẩn độ dung môi trắng, tính bằng mL;
- F là lượng nước tương đương, tính bằng số miligam nước trên một mililit thuốc thử KF; và
- W là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam ;
- R là hệ số mẫu.

13 Báo cáo

Báo cáo phần trăm hàm lượng nước chính xác đến 0,001 %.

14 Độ chụm và độ chệch

14.1 Độ nhạy, độ chụm và độ chệch phụ thuộc vào một số yếu tố, ví dụ, nồng độ thuốc thử KF, kỹ thuật chuẩn độ, thiết bị dụng cụ, lượng nước đã chuẩn độ và bản chất mẫu được phân tích.

14.2 Khi dùng các thuốc thử gốc pyridin, độ nhạy là nhỏ hơn 0,02 mg nước khi thực hiện phép đo sử dụng ampe kế để xác định điểm cuối.

14.3 Xem một ví dụ (xem CHÚ THÍCH 18) của độ chụm đạt được đối với nghiên cứu trong liên phòng thử nghiệm để xác định hàm lượng nước với thuốc thử gốc pyridin trong hai mẫu thử acetone chứa 0,1 % và 0,4 % nước và hai mẫu methyl ethyl keton chứa 0,05 % và 0,17 % nước.

14.3.1 *Độ lặp lại (một thí nghiệm viên)* – Chênh lệch giữa hai kết quả thử nghiệm liên tiếp nhận được là 0,008 % với độ tin cậy 95 %.

14.3.2 *Độ chụm phòng thử nghiệm (trong một phòng thử nghiệm, giữa các ngày khác nhau, dưới các điều kiện thử nghiệm không đổi)* – Chênh lệch giữa hai kết quả trung bình thử nghiệm kép do cùng một thí nghiệm viên tiến hành nhận được giữa các ngày khác nhau là 0,015 % với độ tin cậy 95 %.

14.3.3 *Độ tái lập (các phòng thử nghiệm khác nhau)* – Chênh lệch giữa hai kết quả thử nghiệm độc lập nhận được (trong đó, từng kết quả là kết quả trung bình của hai thử nghiệm kép) do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai phòng thử nghiệm khác nhau là 0,027 % tuyệt đối với độ tin cậy 95 %.

CHÚ THÍCH 18: Nghiên cứu liên phòng thử nghiệm được thực hiện bởi Ban kỹ thuật ASTM D 01 với thử nghiệm trên sơn, vecni, sơn mài và các sản phẩm tương tự và bởi Tiểu ban kỹ thuật D 01.35 với thử nghiệm trên dung môi, chất dẻo và các hóa chất trung gian. Bảy phòng thử nghiệm đã tham gia thực hiện thử nghiệm với bảy thí nghiệm viên tiến hành phép xác định kép mỗi ngày một lần trong hai ngày, sử dụng hai phương pháp thử để xác định trên bốn mẫu được mô tả ở trên. ASTM D 1364 là đối tượng của chương trình thử nghiệm này và được so sánh với phương pháp KF phiên bản riêng của mỗi phòng thử nghiệm. Vì không có giá trị trung bình nào cũng như giá trị phương sai nào của hai bộ số liệu cho thấy có sự chênh lệch đáng kể, nên tất cả các kết quả được gộp lại để đưa ra ước lượng độ lặp lại dựa trên 55 bậc tự do (55 df) và độ tái lập dựa trên 47 bậc tự do (47 df). ASTM E 180 dùng để đánh giá độ chụm.

14.4 Các trình bày dưới đây là một ví dụ của độ chụm đạt được đối với nghiên cứu liên phòng thử nghiệm xác định hàm lượng nước với các thuốc thử không chứa pyridin trên một mẫu thử với từng loại n-butyl acetat và methyl amyl keton (xem CHÚ THÍCH 19).

14.4.1 *Độ lặp lại (một thí nghiệm viên)* – Độ lệch chuẩn cho một xác định đơn lẻ ước lượng đạt 0,0034 % tuyệt đối tại 40 bậc tự do (40 df). Chênh lệch giữa hai kết quả thử nghiệm liên tiếp nhận được là 0,010 % tuyệt đối với độ tin cậy 95 %.

14.4.2 *Độ chụm phòng thử nghiệm (trong một phòng thử nghiệm, giữa các ngày khác nhau)* – Các kết quả của độ lệch chuẩn (mỗi một giá trị trung bình của thử nghiệm kép) nhận được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trong các ngày khác nhau, ước lượng đạt 0,0050 % tuyệt đối tại 20 bậc tự do (20 df). Chênh lệch giữa hai kết quả trung bình thử nghiệm là 0,014 % tuyệt đối với độ tin cậy 95 %.

14.4.3 *Độ tái lập (các phòng thử nghiệm khác nhau)* – Các kết quả của độ lệch chuẩn (mỗi một giá trị trung bình của thử nghiệm kép) nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai phòng thử nghiệm khác nhau ước lượng đạt 0,0277 % tuyệt đối tại 8 bậc tự do (8df). Chênh lệch giữa hai kết quả trung bình thử nghiệm là 0,078 % tuyệt đối với độ tin cậy 95 %.

CHÚ THÍCH 19: Độ chụm ước lượng nêu trên là dựa trên một nghiên cứu phân tích liên phòng thử nghiệm thực hiện vào năm 1994 trên một mẫu thử là n-butyl acetat chứa khoảng 0,096 % nước và một mẫu thử khác là methyl amyl ketone chứa 0,066 % nước. Một thí nghiệm viên trong từng phòng thử nghiệm của chuỗi 12 phòng thử nghiệm tiến hành phép xác định kép trên mẫu n-butyl acetat và lặp lại phép xác định kép này vào ngày hôm sau, tổng cộng là 48 lần xác định. Mẫu methyl amyl ketone được phân tích theo cách tương tự khác là chỉ có 11 phòng thử nghiệm tham gia với tổng số 44 lần xác định. Các thí nghiệm viên không bị bắt buộc phải dùng bất kỳ thiết bị đo đặc, thuốc thử, hoặc hệ thống dung môi đặc biệt nào. Tiêu chuẩn ASTM E 180 được sử dụng trong việc phát triển độ chụm ước lượng

14.5 *Độ chệch* – Bởi vì tiêu chuẩn này có phạm vi áp dụng rộng rãi và các cản trở có mức độ khác nhau, nên thực tế không thể ước lượng độ chệch của tiêu chuẩn này.

Phụ lục A

(Tham khảo)

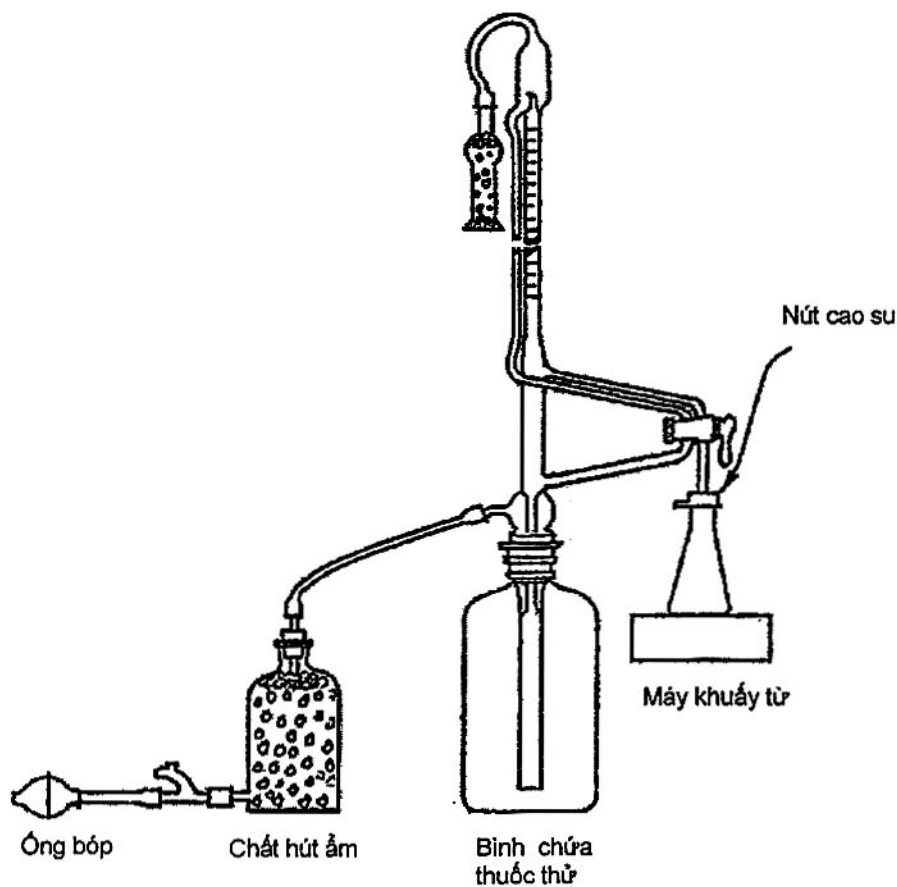
Thiết bị được đề xuất sử dụng cho phương pháp Karl Fischer

A.1 Phạm vi áp dụng

Phụ lục này quy định quy trình thủ công đối với phương pháp KF quan sát bằng mắt để phát hiện điểm cuối chuẩn độ.

A.2 Lắp ráp bộ chuẩn độ

A.2.1 Bộ thiết bị lưu giữ và phân phối phải bao gồm các bộ phận sau (xem Hình A.1):



CHÚ THÍCH 1: Không đưa ra tỷ lệ

Hình 1 – Bộ thiết bị chuẩn độ Karl Fischer

TCVN 11048:2015

A.2.1.1 Buret, tự động, có nút bằng nhựa florocarbon TFE và tự động chỉnh về mức zero, bình chứa và ống nối. Chọn cỡ buret và chai cần dùng. Có thể sử dụng bình chứa có đầu nối với micro buret.

A.2.1.2 Ống, làm khô, canxi clorua, có một bầu, chiều dài ống 200 mm.

A.2.1.3 Chai, là dụng cụ hút, dung tích 500 mL, đầu ra bên ngoài nối với ống nối.

A.2.1.4 Máy khuấy từ, với thanh khuấy được phủ nhựa florocarbon TFE.

A.2.1.5 Bình chuẩn độ, dung tích 250 mL.

A.2.1.6 Nút cao su, đường kính ngoài 38 mm. Có hai lỗ đục, xuyên qua nút, đường kính từ 3 mm đến 4 mm.

A.3 Lắp ráp thiết bị

A.3.1 Lắp thiết bị như trong Hình A.1. Đổ đầy chất hút ẩm vào ống làm khô và chai hút. Cho đầu buret xuyên qua một lỗ vào trong nút cao su. Sử dụng lỗ kia để cắm pipet hoặc xylanh tiêm có chứa mẫu thử dạng lỏng. Trong điều kiện ẩm, giữ lỗ thứ hai luôn nút kín chỉ trừ khi đưa mẫu vào, hoặc cho qua dòng nitơ khô chảy chậm vào bình.

A.4 Thuốc thử

Xem Điều 7.

A.5 Dung môi khô

Xem Điều 8.

A.6 Phát hiện điểm cuối

A.6.1 Màu điểm cuối

Chuẩn độ với việc phát hiện điểm cuối bằng quan sát mắt thường là không chính xác hoặc không đúng như điểm cuối phát hiện bằng thiết bị đo điện và không thể áp dụng đối với mẫu sẫm màu. Tuy nhiên, phương pháp chuẩn độ quan sát điểm cuối bằng mắt thường có thể phù hợp để xác định hàng ngày đối với các hệ gần như không màu có hàm lượng nước từ 0,1 % đến 0,2 %. Điểm cuối được xác định trong lúc chuẩn độ khi màu chuyển từ vàng sang đỏ-cam và tồn tại ít nhất trong 30 s. Độ nhạy của phép chuẩn độ này là khoảng 0,1 mg nước.

A.7 Chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer

A.7.1 Chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer hàng ngày hoặc nếu cần thiết dùng một lượng nước, natri tartrat dihydrat hoặc nước trong metanol được đưa ra dưới đây:

Hàm lượng nước tương đương F , mg/mL	Hàm lượng nước, mg	Natri tartrat dihydrat, g	Dung dịch tiêu chuẩn nước trong metanol, mL
0,5	từ 0,01 đến 0,02	từ 0,1 đến 0,15	từ 10 đến 20
1	từ 0,03 đến 0,05	từ 0,2 đến 0,3	từ 30 đến 50
3	từ 0,09 đến 0,15	từ 0,6 đến 0,9
6	từ 0,18 đến 0,30	từ 1,1 đến 1,9

A.7.2 Dùng pipet lấy 25 mL hoặc 50 mL dung môi cho vào bình chuẩn độ khô, sạch chứa thanh khuấy. Đậy kín cổ bình bằng nút cao su có đục hai lỗ. Điều chỉnh máy khuấy từ để tiến hành khuấy chậm. Chuẩn độ với thuốc thử KF để đạt màu điểm cuối.

A.7.3 Tiếp tục thực hiện như mô tả trong 11.3 – 11.3.3.

A.7.4 Chuẩn độ với thuốc thử KF để màu đạt điểm cuối.

A.7.5 Cách tính – Tính hàm lượng nước tương đương F của thuốc thử KF như trong 11.5.

A.8 Cách tiến hành đối với mẫu thử có thể tan được có dạng lỏng hoặc dạng rắn

A.8.1 Dùng pipet lấy 25 mL hoặc 50 mL dung môi đã chọn và tiến hành như trong A.7.2.

A.8.2 Tiếp tục thực hiện như mô tả trong 10.2, không sử dụng màu để xác định điểm cuối.

A.8.3 Cách tính – Tính hàm lượng nước của mẫu như trong 10.3.

A.9 Báo cáo

Báo cáo tỷ lệ phần trăm hàm lượng nước chính xác đến 0,01 %.

A.10 Cách tiến hành đối với mẫu chất rắn không tan

Xem 12.1, 12.2, 12.3, 12.4 và 12.5, sử dụng quy trình màu điểm cuối.

A.11 Báo cáo

Báo cáo tỷ lệ phần trăm hàm lượng nước chính xác đến 0,01 %.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Các hợp chất gây cản trở phản ứng tỷ lượng với thuốc thử KF, do vậy có khả năng nước tự do cho phép được tính bằng cách áp dụng hiệu chỉnh

B.1 Nhiều chất gây cản trở phản ứng tỷ lượng với các thành phần của thuốc thử KF. Bởi vậy, khi phân tích độc lập đối với các hợp chất đó có thể áp dụng phương pháp hiệu chỉnh thích hợp đối với các kết quả hàm lượng nước biểu kiến. Trong nhiều trường hợp độ ẩm có thể được loại khỏi các chất gây ảnh hưởng bằng cách chiết với chất lỏng có thể khả năng hoà tan nước nhưng không hoà tan mẫu thử hoặc bằng cách chưng cất, tốt nhất dùng một chất mang có thể tạo một hỗn hợp đẳng phí đồng nhất với nước, ví dụ, dioxan, etanol-benzen. Các vật liệu thuộc loại này được đưa ra trong Bảng B.1.

B.2 Một số hợp chất chỉ phản ứng một phần với thuốc thử KF khi chuẩn độ ở điều kiện thường. Bao gồm các chất sau:

Metylolurea	Các muối dicromat
Các peroxit, diacyl	Sắt oxit
Các peraxit	Niken oxit
Quynon	Natri peroxit
Asen (III) oxit	Natri sulfua
Các muối cromat	

Bảng B.1 – Hoá chất phản ứng tỷ lượng với thuốc thử KF

Nhóm hoặc hợp chất	Số mol H ₂ O biểu kiến trên một mol hợp chất	Không phản ứng
Axit ascorbic	1	
Các dẫn xuất của hydrazin	1	Hydrazin sulfat
Các mercaptan	0,5	
Silanol, R ₃ SiOH	1	
R ₂ Si(OH) ₂	2	
Asenat, RAsO ₄	3	
Asenit, RAsO ₂	2	
Axit boric, H ₃ BO ₃	3	
HBO ₂	2	
Boric oxit, B ₂ O ₃	3	
Các bicarbonat	1	
Carbonat	1	Canxi carbonat
Các muối đồng	0,5	
Các muối sắt	0,5	Sắt florua
Các hydroxit kim loại, MOH	1	
M(OH) ₂	2	
Các oxit kim loại, CaO, MgO, ZnO, Ag ₂ O, HgO, Cu ₂ O, MnO ₂ , PbO ^A , PbO ₂ ^A	1	Các oxit của nhôm, đồng, bari
Pb ₃ O ₄	3	
Các pyrosulfit	1	Pyrosulfat
Natri nitrit ^B	0,5	
Các sulfit	1	Hyposulfit
Các muối thiếc (II)	1	
Tetraborat	7	
Thiosulfat	0,5	

^A Các chì oxit phản ứng một cách định lượng khi phân tán trong metanol, có thể do không tan. Tuy nhiên, trong dung dịch axit acetic, các chì oxit phản ứng một cách định lượng.

^B Phản ứng là khá chậm. Hàm lượng nước tự do biểu kiến có thể được xác định với sự có mặt của NaNO₂ bằng cách chuẩn độ nhanh với thuốc thử KF.

Phụ lục C

(Tham khảo)

Các phương pháp ASTM khác xác định hàm lượng nước bằng thuốc thử Karl Fischer

Ký hiệu	Ban kỹ thuật	Tên phương pháp
D 789	D 20	Phương pháp xác định độ nhớt dung dịch polyamit
D 803	D 01	Phương pháp thử đối với thử nghiệm dầu thông
D 890	D 01	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong nhựa thông dạng lỏng
D 1123	D 15	Xác định hàm lượng nước trong dung dịch đặc làm mát động cơ bằng phương pháp thuốc thử Karl Fischer
D 1348	D 01	Phương pháp xác định độ ẩm trong xenlulo
D 1364	D 01	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong dung môi dễ bay hơi (phương pháp chuẩn độ sử dụng thuốc thử Karl Fischer)
D 1533	D 27	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong chất lỏng cách điện bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer
D 1568	D 12	Phương pháp lấy mẫu và phân tích hóa học các alkylbenzen sulfonat
D 1631	D 16	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong phenol và các vật liệu có liên quan bằng phương pháp thuốc thử iod
D 2072	D 01	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong hợp chất béo nitơ
D 2575	D 01	Phương pháp xác định các axit béo đã trùng hợp
D 3277	D 27	Phương pháp xác định hàm lượng ẩm của vật liệu cách điện cellulose tấm dầu
D 3401	D 26	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong dung môi hữu cơ đã halogen hóa và các phụ gia của chúng
D 4017	D 01	Xác định hàm lượng nước trong sơn và vật liệu sơn bằng phương pháp Karl Fischer
D 4377	D 02	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong dầu thô bằng chuẩn độ điện thế Karl Fischer
D 4672	D 20	Phương pháp xác định vật liệu thô polyuretan: xác định hàm lượng nước của polyol
D 4928	D 02	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong dầu thô bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer
D 5460	D 11	Phương pháp xác định các vật liệu hỗn hợp cao su – nước trong hỗn hợp cao su

D 5530	D 34	Phương pháp xác định độ ẩm tổng của nhiên liệu thải nguy hại bằng chuẩn độ Karl Fischer
D 6304 ¹⁾	D 02	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong sản phẩm dầu mỡ, dầu bôi trơn và phụ gia bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer
E 1064 ²⁾	E 15	Phương pháp xác định hàm lượng nước trong các chất lỏng hữu cơ bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer

¹⁾ TCVN 3182 (ASTM D 6304) Sản phẩm dầu mỡ, dầu bôi trơn và phụ gia – Xác định nước bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer.

²⁾ TCVN 7893 (ASTM E 1064) Chất lỏng hữu cơ – Xác định nước bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer.

Phụ lục D

(Tham khảo)

Xác định hàm lượng nước trong khí

- D.1 Quy trình để xác định độ ẩm trong khí được mô tả trong Tài liệu tham khảo (2, 9, 10, 11, 12).
- D.2 Như đã đề cập trong Điều 1, phương pháp thử này không bao gồm các quy trình đối với mẫu ở thể khí tại nhiệt độ phòng. Xử lý an toàn và phân tích các khí đòi hỏi phải có kiến thức về các đặc tính của chúng và chỉ sử dụng các kỹ thuật hoặc thiết bị đặc biệt. Hàm lượng ẩm có thể nằm trong dải từ dưới 1000 mg/kg đến 2 mg/kg hoặc 3 mg/kg.
- D.3 Nhà sản xuất khí có thể phát triển quy trình KF rất chính xác đối với phép đo độ ẩm xuống một vài miligam trên kilogam (Tài liệu tham khảo 11, 12). Nhà sản xuất cần được tư vấn khi có phát sinh. Cũng có những thiết bị thương mại xác định điểm sương, hồng ngoại, độ dẫn điện, nguyên tắc điện phân, v.v...có thể xác định độ ẩm nhanh chóng và chính xác trong các mẫu dạng khí (Tài liệu tham khảo 2, 10).

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Riedel-deHaen, "Hydranal-Water reagent According to Eugen Scholz for Karl Fischer titration", 3rd Ed., p. 30, available form Crescent Chemical Co., Inc., 1324 Motor Parkway, Hauppauge, NY, 11788.
- [2] Mitchell, J., Jr., and Smith, D. M., "Aquometry, a treatise on methods for the determination of water," part III, the Karl Fischer reagent, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1980.
- [3] Laurene, A. H., "Determination of water by Karl Fischer titration in the presence of ferric salts," Analytical chemistry, ANCHA, vol 24, 1952, p.1496.
- [4] Brickell, W. F., "Determination of water vapor in natural gas by direct chemical method," Petroleum engineer, PENGA, vol 24, 1952, p.58.
- [5] MacLeod, S. K., "Moisture determination using Karl Fischer titrations", Analytical chemistry, vol 63, 1991, p. 557A.
- [6] Bastin, E. L., Siegel, H., and Bullock, A. B., "Microdetermination of water by titration with Fischer reagent," Analytical chemistry, ANCHA, vol 31, 1959, p. 467.
- [7] Beasley, T. H., Ziegler, H. W., Charles, R. L., and King, P., "Critical evaluation of the Karl Fischer water method," Analytical chemistry, ANCHA, vol 44, 1972, p. 1833.
- [8] Gard, L. N., and Butler, R. C., "Determination of moisture in sodium bicarbonate - Karl Fischer method", Analytical chemistry, ANCHA, vol 26, 1954, p. 1367.
- [9] Jones, A. G., "A review of some developments in the use of the Karl Fischer reagent," analyst, vol 76, 1951, p. 5.
- [10] Mitchell, J., Jr., "Treatise on analytical chemistry," part II, vol 1, interscience publishers, Inc., 1961, p. 69.
- [11] Morton, J. D., and Fuchs, L. K., "Determination of moisture in fluorocarbons" presented at a meeting of the American society of heating, refrigeration, and air-conditioning engineers, June 13-15, 1960.
- [12] E. I. du pont de Nemours & Co., Freon technical bulletin B-23, "Moisture determination in "freon" fluorocarbons by Karl Fischer titration," June 1961.
-