

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 3182:2013  
ASTM D 6304-07**

Xuất bản lần 3

**SẢN PHẨM DẦU MỎ, DẦU BÔI TRƠN VÀ PHỤ GIA –  
XÁC ĐỊNH NƯỚC BẰNG CHUẨN ĐỘ ĐIỆN LƯỢNG  
KARL FISCHER**

*Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating  
oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration*

HÀ NỘI – 2013

## Lời nói đầu

**TCVN 3182:2013** thay thế TCVN 3182:2008.

**TCVN 3182:2013** được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6304-07 *Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 6304-07 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

**TCVN 3182:2013** do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## **Sản phẩm dầu mỡ, dầu bôi trơn và phụ gia – Xác định nước bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer**

*Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration*

### **1 Phạm vi áp dụng**

**1.1** Tiêu chuẩn này qui định phương pháp sử dụng thiết bị tự động, xác định trực tiếp lượng nước có trong sản phẩm dầu mỡ và hydrocacbon khoảng từ 10 mg/kg đến 25 000 mg/kg. Phương pháp này cũng phân tích gián tiếp lượng nước bằng cách gia nhiệt mẫu, nước được thoát ra và cuốn đi cùng dòng khí trơ khô vào trong cuvét chuẩn độ Karl Fischer. Mercaptan, sulfide ( $S^{2-}$  hoặc  $H_2S$ ), lưu huỳnh và các thành phần khác gây cản trở phương pháp thử nghiệm này (xem Điều 5).

**1.2** Phương pháp này sử dụng các thuốc thử điện lượng Karl Fischer bán sẵn để xác định nước trong các phụ gia, dầu bôi trơn, dầu gốc, chất lỏng truyền động tự động, dung môi hydrocacbon, và các sản phẩm dầu mỡ khác. Bằng cách chọn đúng cỡ mẫu, có thể áp dụng phương pháp này để xác định nước từ mức nồng độ mg/kg đến nồng độ phần trăm.

**1.3** Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn.

**1.4** 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 khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

### **2 Tài liệu viện dẫn**

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn. 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 bản sửa đổi (nếu có).

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

## **TCVN 3182:2013**

TCVN 6594 (ASTM D 1298) *Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ lỏng – Xác định khối lượng riêng, khối lượng riêng tương đối, hoặc khối lượng API – Phương pháp tỷ trọng kế.*

TCVN 6777:2007 (ASTM D 4057-06) *Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.*

TCVN 8314 (ASTM D 4052) *Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Xác định khối lượng riêng và khối lượng riêng tương đối bằng máy đo khối lượng riêng kỹ thuật số).*

ASTM D 4177 *Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu tự động).*

ASTM D 5854 *Practice for mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products (Phương pháp trộn và bảo quản mẫu chất lỏng dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ).*

ASTM E 203 *Test method for water using volumetric Karl Fischer titration (Phương pháp xác định nước bằng chuẩn độ thể tích Karl Fischer).*

### **3 Tóm tắt phương pháp**

**3.1** Bơm một lượng mẫu vào bình chuẩn độ của thiết bị điện lượng Karl Fischer trong đó có iod dùng cho phản ứng Karl Fischer sinh ra điện lượng tại anốt. Khi tất cả nước được chuẩn độ, lượng iod dư được phát hiện bằng detector tại điểm cuối và kết thúc sự chuẩn độ. Dựa vào phép tính tỷ lượng của phản ứng, cứ 1 mol iod phản ứng với 1 mol nước; do vậy lượng nước là tỷ lệ với tổng dòng điện hợp nhất theo định luật Faraday.

**3.2** Có thể bơm mẫu theo khối lượng hoặc thể tích.

**3.3** Mẫu nhớt có thể được phân tích bằng thiết bị bay hơi nước, thiết bị này gia nhiệt mẫu trong khoang bay hơi, và nước bay hơi được dẫn vào cuvét chuẩn độ Karl Fischer bằng khí trơ khô.

### **4 Ý nghĩa và sử dụng**

**4.1** Biết về hàm lượng nước có trong dầu bôi trơn, các phụ gia, và các sản phẩm tương tự là quan trọng đối với việc sản xuất, mua, bán hoặc vận chuyển các sản phẩm dầu mỏ này, để giúp việc dự đoán chất lượng và các đặc tính kỹ thuật của chúng.

**4.2** Đối với dầu bôi trơn, sự có mặt của lượng ẩm có thể dẫn đến ăn mòn và mài mòn nhanh, làm tăng các hạt mài dẫn đến giảm thiểu tính bôi trơn và nhanh bịt kín bộ lọc, làm giảm tác dụng của phụ gia, và các gây các phiền phức không mong muốn do các loại vi khuẩn có hại phát triển.

## 5 Các cản trở

**5.1** Một số chất và các hợp chất liên kết với sự ngưng tụ hoặc các phản ứng oxy hoá khử gây cản trở đến việc xác định nước bằng chuẩn độ Karl Fischer. Trong các sản phẩm dầu mỏ, gây ảnh hưởng nhất là mercaptan và sulfide. Ở mức lưu huỳnh ít hơn 500 mg/kg, ảnh hưởng từ các hợp chất này là không đáng kể đối với lượng nước lớn hơn 0,02 % khối lượng. Để có thông tin thêm về các chất gây nhiễu trong việc xác định nước bằng phương pháp chuẩn độ Karl Fischer xem ASTM E 203. Một vài chất gây nhiễu như keton có thể khắc phục nếu sử dụng các thuốc thử thích hợp.

**5.2** Thực nghiệm chưa xác định được ảnh hưởng của mercaptan và sulfide trong chuẩn độ Karl Fischer đối với nước trong dải từ 10 mg/kg đến 200 mg/kg. Khi nồng độ nước thấp, mà nồng độ của mercaptan và sulfide lớn hơn 500 mg/kg tính theo lưu huỳnh, thì sự ảnh hưởng có thể coi là đáng kể.

**5.3** Để thu được kết quả tin cậy, xem các thông tin nêu trong Phụ lục A.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

**6.1** *Thiết bị điện lượng Karl Fischer (sử dụng điểm cuối điện thế)* – Các phụ tùng của máy chuẩn độ điện lượng tự động Karl Fischer bao gồm: cuvét chuẩn độ, các điện cực platin, máy khuấy từ, và bộ điều khiển, các phụ tùng này đều có bán sẵn trên thị trường. Hướng dẫn vận hành những thiết bị này do nhà sản xuất cung cấp và không nêu ở đây.

**6.1.1** *Thiết bị hoá hơi nước* – Trên thị trường có bán sẵn thiết bị hoá hơi nước tự động. Hướng dẫn vận hành những thiết bị này do nhà sản xuất cung cấp và không nêu ở đây.

**6.2** *Xylanh* – Hầu hết mẫu được bơm dễ dàng vào bình chuẩn độ bằng xylanh chính xác, loại thủy tinh hoặc bằng nhựa dùng một lần, được lắp khít với kim tiêm có độ dài thích hợp để chìm bên dưới bề mặt của dung dịch của anốt trong cuvét chuẩn độ khi xuyên qua tấm ngăn cửa vào. Lỗ của kim càng nhỏ càng tốt, nhưng phải đủ lớn để tránh tăng áp suất ngược hoặc tắc nghẽn trong khi lấy mẫu. Kích thước của xylanh được khuyến cáo như sau:

**6.2.1** Mươi microlit, với mũi kim đủ dài để chìm bên dưới bề mặt của dung dịch anốt trong cuvét đo khi xuyên qua tấm ngăn cửa vào và được chia độ để đọc chính xác đến 0,1  $\mu\text{L}$  hoặc cao hơn. Dùng xylanh để bơm chính xác một lượng nhỏ nước để kiểm tra thuốc thử như nêu tại Điều 10.

**6.2.2** Như đã nêu trong Bảng 1, xylanh có các dung tích như sau: 250  $\mu\text{L}$  chính xác đến 10  $\mu\text{L}$ ; 500  $\mu\text{L}$  chính xác đến 10  $\mu\text{L}$ ; 1 mL chính xác đến 0,01 mL; 2 mL chính xác đến 0,01 mL và 3 mL chính xác đến 0,01 mL. Khuyến nghị dùng xylanh thủy tinh loại kín khí với pittông TFE flouorocarbon.

**Bảng 1 – Cỡ mẫu thử dựa trên hàm lượng nước dự kiến**

<b>Nồng độ nước dự kiến</b>	<b>Cỡ mẫu, g hoặc mL</b>	<b>µg nước được chuẩn độ</b>
10 mg/kg đến 100 mg/kg hoặc µg/mL	3,0	30 đến 300
10 mg/kg đến 500 mg/kg hoặc µg/mL	2,0	200 đến 1000
0,02 % đến 0,1%	1,0	200 đến 1000
0,1 % đến 0,5%	0,5	500 đến 2500
0,5 % đến 2,5%	0,25	1250 đến 6250

## 7 Thuốc thử và vật liệu

**7.1 Độ tinh khiết của các thuốc thử** – Trong toàn bộ các phép thử đều sử dụng các hoá chất cấp tinh khiết phân tích. Nếu không có qui định khác thì 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** – nếu không có qui định khác, nước được hiểu là nước cấp thuốc thử phù hợp loại II quy định trong TCVN 2117 (ASTM D 1193).

**7.3 Xylen, cấp thuốc thử** – Có lượng nước ít hơn 100 mg/kg đến 200 mg/kg, đã làm khô bằng rây phân tử (**Cảnh báo** - Dễ cháy, hơi độc)

**7.4 Thuốc thử Karl Fischer, thuốc thử tiêu chuẩn bán sẵn, dùng để chuẩn độ điện lượng Karl Fischer.**

**7.4.1 Dung dịch anốt** – Trộn theo thể tích sáu phần dung dịch anốt Karl Fischer thương phẩm với bốn phần xylen cấp thuốc thử. Phải sử dụng dung dịch anốt Karl Fischer mới pha. Các tỷ lệ khác của dung dịch anốt và xylen có thể được dùng và tỷ lệ này được xác định cho từng loại thuốc thử, thiết bị và mẫu thử. Một vài mẫu có thể không cần xylen, trong khi trường hợp khác sẽ cần đến dung môi có tác dụng như xylen. (**Cảnh báo** - Dễ cháy; độc nếu hít vào, nuốt phải hoặc thấm qua da).

CHÚ THÍCH 1: Có thể dùng toluen thay cho xylen. Tuy nhiên dữ liệu về độ chụm qui định trong Điều 17 thu được khi dùng xylen.

**7.4.2 Dung dịch catốt** – Sử dụng dung dịch catốt Karl Fischer tiêu chuẩn thương phẩm. Sử dụng dung dịch mới pha (**Cảnh báo** - Dễ cháy; có thể gây chết người nếu nuốt phải, hoặc thấm qua da. Có thể gây ung thư).

**7.4.3** Nếu mẫu phân tích có chứa keton, dùng các thuốc thử thương phẩm đã cải tiến để dùng riêng với keton.

CHÚ THÍCH 2: Một vài phòng thử nghiệm dùng thêm thuốc thử khử keton trong qui trình phân tích chuẩn của phòng đó, khi không biết mẫu có chứa keton hay không.

**7.5 Hexan**, cấp thuốc thử, có lượng nước ít hơn 100 mg/kg đến 200 mg/kg (**Cảnh báo** - Dễ cháy, hơi có tính độc). Đã làm khô trên rây phân tử.

**7.6 Dầu khoáng trắng** – Còn gọi là dầu parafin hoặc dầu khoáng. Cấp thuốc thử.

**7.7 Rây phân tử** loại 5 – Từ 8 đến 12 mesh.

## 8 Lấy mẫu

**8.1** Lấy mẫu theo tất cả các bước qui định để thu được một lượng đại diện của nhiên liệu trong đường ống, bể hoặc các hệ thống khác, cho mẫu vào bình chứa để phân tích tại cửa phòng thử nghiệm hoặc các thiết bị thử nghiệm.

**8.2 Mẫu phòng thử nghiệm** – Mẫu của sản phẩm dầu mỏ được lấy đại diện để phân tích theo phương pháp này. Mẫu là đại diện chỉ khi lấy theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) và ASTM D 4177, sau đó được bảo quản và trộn theo ASTM D 5854 để có mẫu dùng cho phòng thử nghiệm.

CHÚ THÍCH 3: Ví dụ về mẫu phòng thử nghiệm bao gồm các chai từ lấy mẫu thủ công, bình chứa lấy từ mẫu tự động, và các bình chứa bảo quản lưu sản phẩm từ các lần phân tích trước.

**8.3 Mẫu thử nghiệm** – Mẫu lấy từ mẫu phòng thử nghiệm để phân tích theo phương pháp thử này. Chỉ lấy ra một lần, dùng hoàn toàn lượng mẫu thử đó để phân tích.

**8.4** Dựa vào nồng độ nước dự kiến, lựa chọn cỡ mẫu như qui định trong Bảng 1.

## 9 Chuẩn bị thiết bị

**9.1** Chuẩn bị và vận hành thiết bị chuẩn độ theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

**9.2** Gắn kín tất cả các mối nối dẫn tới bình để tránh hơi ẩm thâm nhập từ không khí.

**9.3** Cho dung dịch anot Karl Fischer vào ngăn anot (phía ngoài). Cho dung dịch này tới mức như nhà sản xuất khuyến cáo.

**9.4** Cho dung dịch catốt Karl Fischer vào ngăn catốt (phía trong). Cho dung dịch tới mức thấp hơn từ 2 mm đến 3 mm so với mức của dung dịch trong ngăn anot.

## **TCVN 3182:2013**

**9.5** Bật thiết bị và khởi động máy khuấy từ để khuấy thật êm. Để lượng ảm còn dư trong bình chuẩn độ được chuẩn độ cho đến khi đạt được điểm cuối. Không tiếp tục chuẩn độ cho đến khi dòng điện nền (hoặc tốc độ chuẩn nền) là không đổi và nhỏ hơn dòng cực đại do nhà sản xuất thiết bị khuyến cáo.

**CHÚ THÍCH 4** Dòng điện nền cao trong thời gian dài, có thể là do lượng ảm ở thành bên trong của bình chuẩn độ. Lắc nhẹ bình (hoặc khuấy mạnh hơn) sẽ làm sạch bên trong bằng chất điện ly. Cho thiết bị chuẩn độ hoạt động đến ổn định và dòng nền thấp.

## **10 Hiệu chuẩn và chuẩn hoá**

**10.1** Về nguyên tắc, không nhất thiết phải chuẩn hoá thiết bị do nước được chuẩn độ là hàm trực tiếp tiêu thụ điện năng. Tuy nhiên trong quá trình sử dụng thuốc thử giảm chất lượng và sẽ được giám sát thường xuyên bằng cách bơm chính xác một lượng nước đã biết trước (xem 7.2) đại diện cho dải đặc trưng nồng độ của nước được xác định trong mẫu. Ví dụ, bơm một lần chính xác 10 000 µg hoặc 10 µL nước để kiểm tra tính năng của thuốc thử. Đầu tiên nên dùng thuốc thử mới, sau đó cứ sau 10 lần xác định, lại kiểm tra thuốc thử (xem 11.3).

## **11 Qui trình A (theo khối lượng)**

**11.1** Cho dung môi mới chuẩn bị vào ngăn anốt và catốt của bình chuẩn độ và đưa dung môi đến trạng thái điểm cuối như đã mô tả trong Điều 9.

**11.2** Thêm mẫu thử sản phẩm dầu mỏ vào bình chuẩn độ theo cách sau:

**11.2.1** Bắt đầu dùng xylanh khô sạch có dung tích phù hợp (xem Bảng 1 và Chú thích 5), hút và xả bỏ ít nhất ba phần mẫu. Hút ngay một phần mẫu, lau sạch kim bằng giấy lau và cân xylanh chứa mẫu chính xác đến 0,1 mg. Xuyên kim qua nút đệm đầu vào, bắt đầu chuẩn độ. Bơm mẫu thử vào khi đầu kim ở dưới mặt thoáng chất lỏng. Rút xylanh ra, lau khô bằng giấy và cân lại xylanh chính xác đến 0,1 mg. Sau khi đạt điểm cuối, ghi lại số µg của nước đã được chuẩn độ.

**CHÚ THÍCH 5:** Nếu hoàn toàn không biết nồng độ nước trong mẫu, nên bắt đầu thử nghiệm với lượng mẫu ít, tránh thời gian chuẩn độ quá lâu và làm hỏng thuốc thử. Lần tiếp sau cần điều chỉnh lượng mẫu thích hợp.

**11.2.2** Tại điểm cuối chuẩn độ, khi dòng nền hoặc tốc độ chuẩn độ về số đọc ổn định như đã nêu trong 9.5, thêm mẫu vào theo 11.2.1.

**11.3** Thay dung môi khi một trong các điều sau xuất hiện, sau đó lặp lại các bước chuẩn bị thiết bị như trong Điều 9.

**11.3.1** Dòng nền không ổn định và liên tục cao.



**11.3.2** Sự tách pha trong ngăn anốt hoặc dầu phủ lên các điện cực.

**11.3.3** Tổng lượng dầu cho vào bình chuẩn độ vượt quá 1/4 thể tích dung dịch trong ngăn anốt.

**11.3.4** Dung dịch trong bình chuẩn độ dùng lâu hơn một tuần.

**11.3.5** Thiết bị hiển thị báo lỗi, nên thay thế chất điện ly, xem sổ tay vận hành thiết bị.

**11.3.6** Kết quả của 10  $\mu\text{L}$  nước bơm vào, vượt quá kết quả của  $10\,000\ \mu\text{g} \pm 200\ \mu\text{g}$ .

**11.4** Làm sạch ngăn anốt và catốt bằng xylene nếu bình mẫu bị nhiễm bẩn. Không bao giờ dùng acetone hoặc các hợp chất keton tương tự. Sự bít kín kém xấp xỉ phân chia các ngăn của bình sẽ gây sự cố cho thiết bị.

**11.5** Nếu sản phẩm quá nhớt để cho vào xyranh, cho mẫu vào chai khô, sạch và cân chai có chứa sản phẩm. Chuyển nhanh lượng mẫu cần thiết tới bình chuẩn độ bằng dụng cụ phù hợp, như ống nhỏ giọt. Cân lại chai, chuẩn độ mẫu theo 11.2.

## 12 Qui trình B (theo thể tích)

Thực hiện theo các bước từ 11.2.1 đến 11.5 của qui trình A, lấy mẫu theo thể tích, không theo khối lượng.

**CHÚ THÍCH 6:** Sử dụng thiết bị điện lượng Karl Fischer để chuẩn độ thể tích của sản phẩm đến điểm cuối theo các bước được mô tả trong qui trình A ngoại trừ các chú ý đã nêu. Chỉ áp dụng phương pháp bơm một thể tích xác định khi áp suất hơi và độ nhớt của mẫu cho phép xác định chính xác thể tích của mẫu thử.

**CHÚ THÍCH 7:** Qui trình trọng tài để xác định nước trong sản phẩm dầu mỏ lỏng bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer là qui trình A, sử dụng phép đo khối lượng của mẫu sản phẩm.

**CHÚ THÍCH 8:** Sự có mặt của các bọt khí trong xyranh có thể là nguồn gốc của sự không tin cậy. Khuynh hướng của sản phẩm tạo bọt khí là một chức năng của loại sản phẩm và tương ứng với áp suất hơi. Sản phẩm nhớt có thể gây khó khăn khi đo theo phương pháp thể tích bằng xyranh chính xác.

**CHÚ THÍCH 9:** Để thu được kết quả tin cậy, xem các khuyến cáo nêu trong Phụ lục A.

## 13 Qui trình C (thiết bị bay hơi nước)

**13.1** Nếu sử dụng thiết bị bay hơi nước cho các mẫu khó phân tích theo qui trình A hoặc B, vì mẫu nhớt, bị ảnh hưởng nhiều, hoặc nồng độ của nước quá thấp (ví dụ  $< 100\ \text{mg/kg}$ ), thì cho 10 mL dầu trắng vào thiết bị bay hơi. Thổi khí nitơ đã làm khô đi qua dầu với tốc độ khoảng 300 mL/min. Đối với các sản phẩm đặc biệt, gia nhiệt dầu đến nhiệt độ do nhà sản xuất thiết bị khuyến cáo.

**13.2** Hoà tan  $5\ \text{g} \pm 0,01\ \text{g}$  mẫu nhớt đã cân chính xác trong bình định mức dung tích 10 mL. Làm đầy bằng cách cho thêm hexan khô vào. Lắc mẫu cho đến khi hoà tan hoàn toàn trong dung môi.

CHU THÍCH 10: Trước khi sử dụng, tất cả các bộ phận của bộ dụng cụ thủy tinh phải được làm khô hoàn toàn. Chỉ cần còn lại một lượng nhỏ ẩm sẽ cho kết quả sai. Thực hiện vài lần vận hành sơ bộ với các dung dịch tiêu chuẩn đã biết hàm lượng nước để xác định là hệ thống hoạt động chính xác. Các dung dịch tiêu chuẩn nước-cồn phải được nút bằng loại có màng ngăn cao su sẽ tốt hơn nút cao su.

**13.3** Bơm 1 mL mẫu hoà tan vào thiết bị bay hơi. Bắt đầu theo trình tự qui định. Theo các bước từ 11.1 đến 11.5 trong qui trình A. Sau khi đạt đến điểm cuối, ghi lại số microgam nước đã được chuẩn độ từ màn hiển thị trên thiết bị.

## 14 Kiểm soát chất lượng

Xác nhận đặc tính kỹ thuật của thiết bị hoặc qui trình thử thông qua việc phân tích hàng ngày mẫu kiểm soát chất lượng (QC), mẫu này đại diện cho các mẫu phân tích. Tần suất thử nghiệm mẫu QC phải tăng nếu số lượng mẫu phân tích hàng ngày lớn. Tuy nhiên khi có đủ bằng chứng thống kê là việc thử nghiệm đang được tiến hành một cách có kiểm soát thì tần suất thử nghiệm QC có thể giảm. Việc phân tích các kết quả của mẫu QC được thể hiện bằng biểu đồ kiểm soát hoặc bằng kỹ thuật thống kê. Nếu kết quả thử nghiệm tại phòng thử nghiệm của mẫu QC thể hiện tình trạng không kiểm soát được số liệu, ví dụ như vượt quá các giới hạn kiểm soát của phòng thử nghiệm thì phải nghiên cứu và tìm các hành động khắc phục để lập lại chế độ kiểm soát trước khi tiến hành các phép thử tiếp theo. Nguồn cung cấp mẫu QC phải luôn sẵn sàng để sử dụng cho kế hoạch đã định và phải đảm bảo đồng đều, ổn định trong điều kiện bảo quản qui định. Trước khi thực hiện quá trình phân tích, người sử dụng phương pháp này cần phải xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC. Độ chụm của mẫu QC được kiểm tra theo phương pháp xác định độ chụm của ASTM qui định để đảm bảo độ tin cậy của các số liệu.

## 15 Tính kết quả

**15.1** Tính hàm lượng nước trong mẫu theo mg/kg hoặc  $\mu\text{L}/\text{mL}$ , như sau:

$$\text{Nước, mg/kg hoặc } \mu\text{g/g} = \frac{W_1}{W_2} \quad \text{hoặc}$$

$$\text{Nước, } \mu\text{L}/\text{mL} = \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

trong đó:

- $W_1$  là khối lượng nước được chuẩn độ, tính bằng mg hoặc  $\mu\text{g}$  (tùy theo)
- $W_2$  là khối lượng của mẫu đã dùng, tính bằng kg hoặc g (tùy theo)
- $V_1$  là thể tích nước được chuẩn độ, tính bằng  $\mu\text{L}$ ; và
- $V_2$  là thể tích mẫu đã dùng, tính bằng mL.

**15.2** Tính hàm lượng nước của mẫu, theo % khối lượng hoặc thể tích như sau:

$$\begin{aligned} \text{Nước, \% khối lượng} &= \frac{W_1}{10000 \times W_2} && \text{hoặc} \\ \text{Nước, \% thể tích} &= \frac{V_1}{10 \times V_2} && (2) \end{aligned}$$

trong đó

$W_1$ ,  $W_2$ ,  $V_1$  và  $V_2$  giống như trong 15.1.

**15.3** Dùng các công thức sau để tính hàm lượng nước của mẫu theo đơn vị từ % thể tích sang % khối lượng hoặc từ % khối lượng sang % thể tích.

$$\text{Nước, \% thể tích} = \text{nước, \% khối lượng} \times \frac{\text{Khối lượng riêng của mẫu tại } t}{\text{Khối lượng riêng của nước tại } t} \quad (3)$$

$$\text{Nước, \% khối lượng} = \text{nước, \% thể tích} \times \frac{\text{Khối lượng riêng của nước tại } t}{\text{Khối lượng riêng của mẫu tại } t} \quad (4)$$

trong đó

$t$  là nhiệt độ thử nghiệm

**15.3.1** Khối lượng riêng có thể được xác định bằng phương pháp thử quy định trong TCVN 6594 (ASTM D 1298) và TCVN 8314 (ASTM D 4052). Nếu khối lượng riêng tính theo đơn vị g/mL và khối lượng riêng của nước tại nhiệt độ thử nghiệm giả sử là 1 g/mL, công thức 5 và công thức 6 tính đơn giản như sau:

$$\text{Nước, \% thể tích} = \text{nước, \% khối lượng} \times \text{khối lượng riêng của mẫu tại } t \text{ (g/mL)} \quad (5)$$

$$\text{Nước, \% khối lượng} = \text{nước, \% thể tích} / \text{khối lượng riêng của mẫu tại } t \text{ (g/mL)} \quad (6)$$

## 16 Báo cáo kết quả

**16.1** Báo cáo hàm lượng nước theo số nguyên (mg/kg), chính xác đến 0,01 % khối lượng, theo số nguyên ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ), hoặc chính xác đến 0,01 % thể tích.

**16.2** Báo cáo nồng độ nước thu được theo TCVN 3182 (ASTM D 6304), qui trình A, qui trình B, hoặc qui trình C.

## 17 Độ chụm và độ chệch

17.1 Độ chụm của phương pháp được xác định theo kiểm tra phân tích thống kê các kết quả thử liên phòng như sau (Chú thích 1).

17.1.1 *Độ lặp lại* – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử không đổi, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị dưới đây.

17.1.2 *Độ tái lập* – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai phòng thử nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị những giá trị dưới đây:

	Bơm theo thể tích	Bơm theo khối lượng
Độ lặp lại	$0,08852 \times x^{0,7} \% \text{ thể tích}$	$0,03813 \times x^{0,6} \% \text{ khối lượng}$
Độ tái lập	$0,5248 \times x^{0,7} \% \text{ thể tích}$	$0,4243 \times x^{0,6} \% \text{ khối lượng}$

trong đó  $x$  là giá trị trung bình của phép xác định kép.

17.2 *Độ chệch* – Phương pháp này không có độ chệch vì phép xác định điện lượng chỉ xác định theo phương pháp này.

**Phụ lục A**

(tham khảo)

**A.1 Hướng dẫn khi phân tích nước bằng phương pháp điện lượng Karl Fischer**

**A.1.1** Theo các chú ý dưới đây để thu được kết quả chính xác khi áp dụng phương pháp thử này. Một số hướng dẫn đã nêu trong nội dung của phương pháp, nhưng có nhắc lại để tiện tham khảo.

**A.1.1.1** Có một số hoá chất gây ảnh hưởng phép chuẩn độ này: mercaptan, sulfide, amin, keton, aldehyt, các tác nhân khử và oxy hoá, v.v... Một vài cản trở có thể được loại bỏ bằng cách bổ sung các thuốc thử thích hợp, ví dụ, cho thêm axit benzoic hoặc axit succinic đối với cản trở của aldehyt và keton.

**A.1.1.2** Đối với nước nồng độ thấp (< 0,02 % khối lượng) sự ảnh hưởng do mercaptan và sulfide (> 500 mg/kg tính theo lưu huỳnh) có thể là đáng kể (xem ASTM E 203).

**A.1.1.3** Tất cả các thiết bị phải được làm sạch hết hơi ẩm. Toàn bộ xylanh, kim tiêm, và các chai cân được rửa bằng aceton sau khi làm sạch. Sau đó làm khô ít nhất 1h trong tủ sấy tại 100 °C, và cất ngay vào bình hút ẩm.

**A.1.1.4** Càng nhanh càng tốt cho mẫu vào chai đựng mẫu đã làm khô lạnh, sao cho mẫu cách đỉnh 15 mm và đóng kín ngay.

**A.1.1.5** Sau khi chuyển một lượng mẫu vào từ chai vào xylanh y tế khô, dùng xylanh bơm nitơ khô vào chai mẫu để thay thế chỗ mẫu đã trống.

**A.1.1.6** Sự có mặt của các bọt khí trong xylanh có thể là nguồn gốc của sự không tin cậy. Sản phẩm nhớt có thể gây khó khăn khi đo theo phương pháp thể tích chính xác bằng xylanh. Trong những trường hợp như vậy lấy mẫu theo khối lượng tốt hơn là lấy mẫu theo thể tích.

**A.1.1.7** Mặc dù sự chuẩn hoá thiết bị là không cần thiết khi chuẩn độ, tuy nhiên, khi sử dụng thuốc thử giảm chất lượng và sẽ được giám sát thường xuyên bằng cách bơm chính xác 10 000 µg hoặc 10 µL nước tinh khiết để kiểm tra. Khoảng kiểm soát được gợi ý là từ thời điểm thuốc thử ban đầu, lặp lại tiếp theo sau mỗi 10 phép thử (xem 11.3).

**A.1.1.8** Rửa xylanh sạch khô ít nhất ba lần bằng mẫu và bỏ đi trước khi lấy lượng mẫu mới để bơm vào bình chuẩn độ.

**A.1.1.9** Trong quá trình chuẩn bị thiết bị đo mẫu trắng, dòng nền cao tồn tại trong một thời gian dài do độ ẩm bên trong thành cuvét chuẩn độ. Rửa sạch bên trong bằng chất điện ly bằng cách lắc nhẹ bình hoặc khuấy mạnh hơn.

## **TCVN 3182:2013**

**A.1.1.10** Cặn của mẫu có thể bít kín chỗ phân chia các ngăn của bình. Trong trường hợp như vậy, tháo thiết bị và làm sạch đồ thủy tinh bằng axit.

**A.1.1.11** Khi một trong các điều sau xuất hiện, thay dung dịch anot và catốt, sau đó lặp lại các bước chuẩn bị thiết bị như trong Điều 9.

**A.1.1.11.1** Dòng nền không ổn định và liên tục cao.

**A.1.1.11.2** Sự tách pha trong ngăn anot hoặc dầu phủ lên các điện cực.

**A.1.1.11.3** Tổng lượng dầu cho vào bình chuẩn độ vượt quá 1/4 thể tích dung dịch trong ngăn anot.

**A.1.1.11.4** Dung dịch trong bình chuẩn độ dùng lâu hơn 1 tuần.

**A.1.1.11.5** Thiết bị hiển thị báo tin lỗi, nên thay thế các điện cực.

**A.1.1.11.6** Kết quả 10  $\mu$ L nước bơm vào, nằm ngoài vùng 10 000  $\mu$ g  $\pm$  200  $\mu$ g.

**A.1.1.12** Nếu bình chuẩn độ bị nhiễm bẩn do mẫu, làm sạch hoàn toàn ngăn anot và catốt bằng xylene. Không bao giờ sử dụng acetone hoặc các hợp chất keton tương tự.

---