

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 2309 : 2009
ISO 760 : 1978**

Xuất bản lần 2

**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NƯỚC –
PHƯƠNG PHÁP KARL FISCHER (PHƯƠNG PHÁP CHUNG)**

Determination of water – Karl Fischer method (General method)

HA NỘI – 2009

Lời nói đầu

TCVN 2309 : 2009 thay thế cho TCVN 2309 - 1978.

TCVN 2309 : 2009 hoàn toàn tương đương với ISO 760 : 1978.

TCVN 2309 : 2009 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC47 Hóa học biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Xác định hàm lượng nước – Phương pháp Karl Fischer (Phương pháp chung)

Determination of water – Karl Fischer method (General method)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chung là phương pháp Karl Fischer ^[1], thích hợp để xác định nước ở dạng tự do hoặc nước kết tinh trong hầu hết sản phẩm hóa chất dạng rắn hoặc dạng lỏng, ở cả hai dạng vô cơ và hữu cơ.

Các cảnh báo là cần thiết trong những trường hợp nhất định và những cảnh báo này được quy định trong các tiêu chuẩn tương ứng.

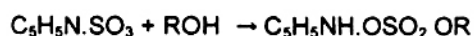
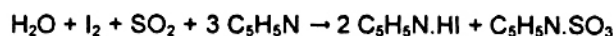
Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp chuẩn độ, phụ thuộc vào điểm cuối có thể được nhận biết bằng trực quan hoặc bằng thiết bị điện. Phương pháp trực quan có thể được sử dụng khi không có thiết bị đo điện nhưng chỉ có khả năng áp dụng với các dung dịch có màu. Phương pháp này thường là chuẩn độ trực tiếp. Mặt khác, phương pháp đo điện liên quan đến chuẩn độ trực tiếp hoặc chuẩn độ ngược. Phương pháp đo điện thì chính xác hơn, dù là chuẩn độ trực tiếp hoặc chuẩn độ ngược, vì vậy nên dùng phương pháp này.

2 Nguyên tắc

Lượng nước bất kỳ trong phần mẫu thử phản ứng với dung dịch iốt và sulfua dioxit trong hỗn hợp pyridin/metanol (thuốc thử Karl Fischer), đã được chuẩn hóa trước đó bằng chuẩn độ với lượng nước đã biết chính xác (xem 6.1, 7.1 và 8.1).

CHÚ THÍCH: Metanol có thể được thay thế bằng 2-methoxy etanol (etylen glycol monoethyl ete). Với dung môi này, nhận được một thể tích chuẩn độ ổn định hơn và thuốc thử có thể sử dụng với aldehyt và keton mà không sử dụng bất kỳ kỹ thuật đặc biệt nào. ^[2]

3 Phản ứng ^[3]



4 Thuốc thử và vật liệu

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử có cấp tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Metanol, có lượng nước không được lớn hơn 0,05 % (theo khối lượng). Nếu thuốc thử chứa lượng nước nhiều hơn 0,05 % thì phải làm khô bằng cách chưng cất từ magiê chuyển sang dạng hoạt hóa với iốt. Gom phần cất vào bình hứng, không cho tiếp xúc với độ ẩm không khí bằng một ống bảo vệ chứa đầy chất hút ẩm (4.9).

4.2 2-methoxyetanol (Etylen glycol monometyl ete), có lượng nước không được lớn hơn 0,05 % (theo khối lượng). Nếu thuốc thử chứa lượng nước nhiều hơn 0,05 % thì phải làm khô bằng chưng cất, loại bỏ phần đoạn đầu có chứa nước.

4.3 Pyridin, có lượng nước không được lớn hơn 0,05 % (theo khối lượng). Nếu thuốc thử chứa lượng nước nhiều hơn 0,05 % thì phải làm khô bằng chưng cất, loại bỏ phần đoạn đầu có chứa nước.

4.4 Dung môi mẫu: hỗn hợp gồm 4 phần thể tích metanol (4.1) và 1 phần thể tích pyridin (4.3), hoặc (tốt nhất để xác định với các hợp chất chứa các nhóm cacbonyl) hỗn hợp gồm 4 phần thể tích 2- methoxyetanol (4.2) và 1 phần thể tích pyridin (4.3). Trong những trường hợp đặc biệt, có thể sử dụng các dung môi khác, ví dụ như axit axetic, pyridin hoặc hỗn hợp có chứa 1 phần thể tích metanol (4.1) và 3 phần thể tích cloroform.

4.5 Thuốc thử Karl Fischer

Cho 670 mL metanol (4.1) hoặc 2-methoxy etanol (4.2) vào bình thủy tinh khô màu nâu, có nút thủy tinh nhám và dung tích lớn hơn 1 L một chút.

Thêm khoảng 85 g iốt. Đậy nút bình lại và lắc cho đến khi iốt được hòa tan hoàn toàn. Sau đó thêm khoảng 270 mL pyridin (4.3), đậy nút bình lại và lắc đều. Sử dụng phương pháp như mô tả dưới đây, hòa tan 65 g sulfua dioxit trong dung dịch này, làm lạnh để cho nhiệt độ của chất lỏng không quá 20 °C.

CHÚ THÍCH: Do phản ứng tỏa nhiệt, nên cần làm lạnh bình từ khi bắt đầu và duy trì tại nhiệt độ khoảng 0 °C, ví dụ bằng cách ngâm bình trong thùng đá hoặc trong carbon dioxit rắn đã nghiền.

Thay nút thủy tinh nhám bằng một dụng cụ khác để đưa sulfua dioxit vào, bao gồm miếng đệm, nhiệt kế và một ống nạp bằng thủy tinh kích cỡ 6 mm × 8 mm, chạm đến 10 mm của đáy bình và một ống mao quản nhỏ để nối với khí quyển.

Đặt toàn bộ bộ thiết bị đó với thùng đá lên trên cân và cân chính xác đến 1 g. Nối ống nạp với bình chứa sulfua dioxit bằng ống nối mềm và ống làm khô để đầy chất hút ẩm (4.9) và nhẹ nhàng mở van xả của bình chứa.

Điều chỉnh tốc độ chảy của sulfua dioxit sao cho tất cả khí được hấp thụ mà không có dấu hiệu của bất kỳ sự gia tăng lượng chất lỏng nào trong ống nạp.

Duy trì trạng thái cân bằng của cân bằng cách tăng từ từ khối lượng của lớp ngoài, và đảm bảo rằng nhiệt độ của chất lỏng không tăng quá 20 °C. Đóng van xả của bình chứa ngay khi khối lượng đạt đến 65 g.

Ngay lập tức tháo bỏ ống nối mềm và cân lại bình và các phụ kiện kèm theo. Khối lượng của sulfua dioxit hòa tan phải nằm trong khoảng từ 60 g đến 70 g. Một lượng dư nhỏ thì không gây ảnh hưởng.

Đậy nút bình, khuấy trộn dung dịch và để yên ít nhất 24 h trước khi sử dụng. Trong thực tế, do kết quả của các phản ứng không hoàn toàn xảy ra trong thuốc thử tinh khiết, cho nên đương lượng nước của thuốc thử giảm đi nhanh chóng từ khi bắt đầu và sau đó chậm dần.

Đương lượng nước này nằm trong khoảng từ 3,5 mg/mL đến 4,5 mg/mL. Đương lượng nước sẽ được xác định hằng ngày nếu sử dụng metanol, nhưng có thể xác định với tần suất ít hơn nếu sử dụng 2-methoxyetanol.

Có thể chuẩn bị được thuốc thử Karl Fischer có hàm lượng nước thấp hơn bằng cách dùng dung môi mẫu (4.4) pha loãng dung dịch đã chuẩn bị như mô tả ở trên.

Bảo quản thuốc thử nơi tối và không cho tiếp xúc với không khí ẩm. Tốt nhất là bảo quản trong lọ thuốc thử (5.1.1.5).

4.6 Natri tartrat dihydrat ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hoặc nước.

4.7 Nước/metanol, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với 10 g nước trên lít.

Sử dụng microburet hoặc pipet, cho 1 mL nước vào bình định mức dung tích 100 mL khô hoàn toàn có chứa khoảng 50 mL metanol (4.1). Dùng metanol pha loãng tới vạch mức và lắc đều. [Để tiêu chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer (4.5) với dung dịch này, xem Phụ lục A, Điều A.1 hoặc A.2, phụ thuộc vào phương pháp nào được sử dụng, phương pháp trực quan hay phương pháp đo điện trực tiếp.]

1 mL của dung dịch tiêu chuẩn này có chứa 10 mg nước.

4.8 Nước/metanol, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với 2 g nước trên lít.

Sử dụng microburet hoặc pipet, cho 1 mL nước vào bình định mức dung tích 500 mL khô hoàn toàn có chứa khoảng 100 mL metanol (4.1). Dùng metanol cùng loại pha loãng tới vạch mức và lắc đều. (Xem sự tương ứng thể tích của dung dịch này với thuốc thử Karl Fischer tại 8.2.2)

1 mL của dung dịch tiêu chuẩn này có chứa 2 mg nước.

4.9 Nhôm natri silicat, khan, dạng hạt có đường kính 1,7 mm, để sử dụng làm chất hút ẩm. Các hạt có thể được tái sinh bằng cách dùng nước rửa sạch và làm khô ở 350 °C trong ít nhất 48 h.

Có thể sử dụng silica gel hoạt tính làm chất hút ẩm.

4.10 Mỡ gốc silicon, để bôi trơn các gioăng của thủy tinh nhám.

5 Thiết bị, dụng cụ

Tất cả dụng cụ thủy tinh được sử dụng phải sấy khô trước trong 30 min ở khoảng 130 °C trong tủ sấy có điều khiển nhiệt độ, sau đó để nguội và bảo quản trong bình hút ẩm có chứa chất hút ẩm (4.9).

5.1 Đối với chuẩn độ trực tiếp (bằng phương pháp trực quan hoặc phương pháp đo điện)

5.1.1 Đối với phương pháp này loại thiết bị phù hợp được đưa ra trong Phụ lục B, không phải thiết bị sẵn có trên thị trường. Thiết bị tiêu chuẩn này gồm có các phần được mô tả như sau:

5.1.1.1 Buret tự động, dung tích 25 mL, với đầu nhọn, có vạch chia 0,05 mL và được bảo vệ khỏi độ ẩm không khí bằng một ống bảo vệ chứa đầy chất hút ẩm (4.9).

5.1.1.2 Bình chuẩn độ, dung tích hiệu dụng 100 mL, được nối với vòi của buret tự động (5.1.1.1) bằng một khớp nối thủy tinh mờ và có hai ống bên cạnh, một cho phép đưa điện cực platin vào nếu sử dụng phương pháp đo điện và ống còn lại nối khớp với "nắp vaccin" để đưa phần mẫu thử dạng lỏng vào bằng cách sử dụng xyranh mà không cần mở bình chuẩn độ.

5.1.1.3 Điện cực platin (xem Hình B.1 và B.2), đã ngắt mạch để ống thủy tinh đang nối với điện cực được đưa xuống đáy của bình chuẩn độ (5.1.1.2) và nối với hai dây đồng lần lượt với các thiết bị để phát hiện điện thế của điểm cuối (5.1.1.7). (Không bắt buộc trong trường hợp sử dụng phương pháp trực quan).

5.1.1.4 Máy khuấy từ, hoạt động tại tần số quay từ 150 min⁻¹ đến 300 min⁻¹, có thanh thép mềm được bọc bằng thủy tinh hoặc PTFE (polytetrafluoroetylen) và được cố định trên bộ có khả năng điều chỉnh độ cao.

5.1.1.5 Lọ thuốc thử đựng thuốc thử Karl Fischer, dung tích khoảng 3 L, làm bằng thủy tinh màu nâu, trong đó ống nạp của buret tự động (5.1.1.1) được nhúng chìm qua nút thủy tinh nhám.

5.1.1.6 Bầu cao su, được nối với bình Drechsel chứa đầy chất hút ẩm (4.9), để nạp không khí khô dưới áp suất trong bình thuốc thử (5.1.1.5) để nạp đầy buret tự động (5.1.1.1).

5.1.1.7 Thiết bị đo điện thế điểm cuối, sơ đồ mô tả trong Hình B.3. (Thiết bị này không sử dụng trong phương pháp trực quan.)

5.1.2 Xyranh y tế, có dung tích thích hợp, đã được hiệu chuẩn thể tích.

5.1.3 Ống thủy tinh nhỏ, gắn kín một đầu và đầu kia được lắp vào nút cao su, sử dụng để cân và đưa vào bình chuẩn độ, ví dụ, khối lượng của natri tartrat (4.6) (khoảng 0,250 g) được sử dụng để tiêu chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer (4.5), hoặc phần mẫu thử hợp lý của sản phẩm dạng rắn.

5.2 Đối với phương pháp chuẩn độ ngược bằng đo điện

5.2.1 Đối với phương pháp này loại thiết bị phù hợp được đưa ra trong Phụ lục C, không phải thiết bị sẵn có trên thị trường. Thiết bị tiêu chuẩn này gồm có các phần được mô tả như sau:

5.2.1.1 Hai buret tự động, dung tích 25 mL, với đầu nhọn, được nối trực tiếp với các bình chứa đầy, một buret dùng cho thuốc thử Karl Fischer (4.5) được làm bằng thủy tinh màu nâu và buret kia dùng cho dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.8).

5.2.1.2 Bình chuẩn độ, dung tích hiệu dụng 100 mL, được nối với buret tự động (5.2.1.1) bằng một khớp nối thủy tinh mờ và có hai ống bên cạnh, một ống để đưa điện cực platin vào và ống kia nối với "nắp vaccin" để đưa vào phần mẫu thử dạng lỏng bằng xyranh mà không cần mở bình chuẩn độ.

5.2.1.3 Ống sấy khô, nối với bình chứa đầy của các buret (5.2.1.1) và nắp bình chuẩn độ (5.2.1.2) tạo thành một mạch kín.

5.2.1.4 Điện cực platin (xem Hình C.4 và C.5) đã ngắt mạch để ống thủy tinh đang nối với điện cực được đưa xuống đáy của bình chuẩn độ (5.2.1.2) và nối với hai dây đồng lần lượt với các thiết bị để phát hiện điện thế của điểm cuối (5.2.1.6).

5.2.1.5 Máy khuấy từ, hoạt động tại tần số quay từ 150 min^{-1} đến 300 min^{-1} , có thanh khuấy bằng thép mềm được bọc bằng thủy tinh hoặc PTFE (polytetrafluoroetylen) và được cố định trên bề có khả năng điều chỉnh độ cao.

5.2.1.6 Thiết bị phát hiện điện thế của điểm cuối, sơ đồ mô tả trong Hình B.3.

5.2.2 Xyranh y tế, có dung tích phù hợp, đã được hiệu chuẩn thể tích.

5.2.3 Ống thủy tinh nhỏ, gắn kín một đầu và đầu kia được lắp vào nút cao su, sử dụng để cân và đưa vào bình chuẩn độ, ví dụ, khối lượng của natri tartrat (4.6) (khoảng 0,250 g) được sử dụng để tiêu chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer (4.5), hoặc phần mẫu thử hợp lý của sản phẩm dạng rắn.

6 Chuẩn độ trực quan

6.1 Nguyên tắc phát hiện điểm cuối

Sự xuất hiện màu trong phần mẫu thử do thêm dư giọt đầu tiên của thuốc thử Karl Fischer, dung dịch được nhuộm màu iốt dần dần mất màu khi thêm vào phần mẫu thử có chứa nước được xác định.

6.2 Cách tiến hành

6.2.1 Tiêu chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer

6.2.1.1 Lắp các thiết bị như sơ đồ trong Phụ lục B, dùng mỡ nhờn (4.10) bôi trơn các khớp nối. Dùng xyranh (5.1.2) xuyên qua "nắp vaccin" bơm 25 mL metanol (4.1) vào bình chuẩn độ (5.1.1.2). Bật máy khuấy từ (5.1.1.4). Để khơi mào phản ứng của vết nước có trong metanol, từ buret tự động (5.1.1.1) thêm thuốc thử Karl Fischer (4.5) cho đến khi dung dịch nhận được màu nâu.

6.2.1.2 Cân khoảng 0,25 g natri tartrat (4.6), chính xác tới 0,000 1 g, cho vào ống thủy tinh nhỏ. Đặt nhanh ống vào bình chuẩn độ, tháo "nắp vaccin" trong vài giây, sau đó cân ống thủy tinh nhỏ, sử dụng phép trừ để xác định khối lượng (m_1) của natri tartrat được sử dụng.

Phép tiêu chuẩn hóa có thể bị ảnh hưởng bởi khối lượng nước (m_2) xấp xỉ 0,040 g thêm vào từ bình nhỏ giọt, cân trước và sau khi đưa vào bình chuẩn độ. ¹⁾

Chuẩn độ lượng nước đã biết bằng thuốc thử Karl Fischer (4.5), cho đến khi thu được màu nâu giống như 6.2.1.1, và ghi thể tích (V_1) của thuốc thử đã sử dụng.

6.2.2 Xác định

Tháo cạn bình chuẩn độ (5.1.1.2) bằng van xả của bình. Cho vào bình 25 mL (hoặc thể tích xác định trong quy trình đối với sản phẩm sẽ được phân tích) metanol (4.1) hoặc dung môi khác (4.3 hoặc 4.4) bằng cách sử dụng xyranh (5.1.2) xuyên qua "nắp vaccin". Bật máy khuấy từ (5.1.1.4). Để khơi mào phản ứng của vết nước có trong metanol, thêm thuốc thử Karl Fischer (4.5) từ buret tự động (5.1.1.1) tới khi dung dịch thu được có màu nâu.

Dùng xyranh đưa phần mẫu thử xác định trong trường hợp là chất lỏng, hoặc cân chính xác đến 0,000 1 g trong ống thủy tinh nhỏ trong trường hợp là chất rắn. Chuẩn độ với thuốc thử Karl Fischer cho đến khi thu được màu nâu giống như trên.

Ghi thể tích (V_2) của thuốc thử Karl Fischer đã tiêu tốn trong chuẩn độ.

CHÚ THÍCH: Nên sử dụng phần mẫu thử như hàm lượng nước của mẫu tương ứng với thể tích của thuốc thử Karl Fischer có thể đo được với độ chính xác cao. Nếu cần, tăng tỷ lệ của dung môi và mẫu thử được sử dụng và sau đó sử dụng bình chuẩn độ có dung tích thích hợp.

6.3 Biểu thị kết quả

6.3.1 Đường lượng nước của thuốc thử Karl Fischer

Đường lượng nước T của thuốc thử Karl Fischer (4.5), tính bằng miligam nước trên mililit thuốc thử, được tính theo công thức:

¹⁾ Để tiêu chuẩn hóa với dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7) xem Điều A.1, Phụ lục A.

$$T = \frac{m_1 \times 0,1566}{V_1} \text{ hoặc } T = \frac{m_2}{V_1}$$

trong đó

- m_1 là khối lượng của natri tetraxat (4.6) được đưa vào nếu thuốc thử này được sử dụng để chuẩn hóa (6.2.1.2), tính bằng miligam;
- m_2 là khối lượng của nước đưa vào nếu nước tinh khiết được sử dụng để chuẩn (6.2.1.2);
- V_1 là thể tích tính theo mililit thuốc thử Karl Fischer sử dụng để chuẩn;
- 0,1566 là hệ số để tính toán lượng nước của natri tartrat hydrat.

6.3.2 Hàm lượng nước của mẫu

Hàm lượng nước của mẫu, tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức sau:

$$\frac{V_2 \times T}{m_o \times 10} \text{ hoặc } \frac{V_2 \times T}{V_o \times \rho \times 10}$$

trong đó

- m_o là khối lượng của phần mẫu thử (trong trường hợp của sản phẩm rắn), tính bằng gam;
- V_o là thể tích phần mẫu thử (trong trường hợp của sản phẩm lỏng), tính bằng mililit;
- ρ là khối lượng riêng của mẫu tại 20 °C (trong trường hợp của sản phẩm lỏng), tính bằng gam/mililit,;
- V_2 là thể tích của thuốc thử Karl Fischer đã sử dụng trong phép xác định (6.2.2), tính bằng mililit;
- T là đương lượng nước của thuốc thử Karl Fischer, tính theo 6.3.1, tính bằng miligam/mililit.

7 Chuẩn độ bằng đo điện trực tiếp

7.1 Nguyên lý phát hiện điểm cuối

Nhúng hai điện cực platin có hiệu điện thế vào dung dịch: khi nước có trong dung dịch thì sự phân cực của catốt ngược với chiều của dòng điện. Việc nhận ra điểm cuối của phép chuẩn độ bởi sự khử cực của catốt kèm theo sự tăng đột ngột dòng điện (được hiển thị qua thiết bị điện phù hợp).

7.2 Cách tiến hành

7.2.1 Tiêu chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer

7.2.1.1 Lắp các thiết bị như trong Hình B.1, dùng mỡ (4.10) bôi trơn các khớp nối. Dùng xyranh (5.1.2) xuyên qua "nắp vaccin" bơm 25 mL metanol (4.1) vào bình chuẩn độ (5.1.1.2). Bật máy khuấy từ (5.1.1.4) và đóng mạch của thiết bị để đo điện của điểm cuối.

Điều chỉnh các thiết bị sao cho hiệu điện thế từ 1 V tới 2 V được đặt cho các điện cực và điện kế chỉ dòng điện thấp, thường là một vài micro ampe. Để khơi mào phản ứng của vết nước trong dung dịch metanol, thêm thuốc thử Karl Fischer (4.5) cho đến khi điện kế chỉ sự tăng đột ngột dòng điện khoảng 10 μ A đến 20 μ A, giữ dòng điện ổn định trong ít nhất 1 min.

7.2.1.2 Cân khoảng 0,25 g natri tartrat (4.6) trong ống nghiệm thủy tinh nhỏ (5.1.3), chính xác đến 0,000 1 g. Đưa nhanh ống vào bình chuẩn độ, tháo "nắp vaccin" trong vài giây; sau đó cân ống thủy tinh nhỏ, bằng phép trừ xác định khối lượng (m_3) của natri tartrat đã sử dụng.

Phép chuẩn hóa có thể cũng bị ảnh hưởng bởi khối lượng nước (m_4) xấp xỉ 0,040 g đưa vào từ bình nhỏ giọt, cân trước và sau khi đưa vào bình chuẩn độ.²⁾

Chuẩn độ lượng nước đã biết với thuốc thử Karl Fischer (4.5) để chuẩn hóa, cho đến khi độ lệch của kim của điện kế được chạm như nhau và giữ ổn định trong ít nhất 1 min. Ghi thể tích (V_3) của thuốc thử đã sử dụng.

7.2.2 Xác định

Tháo cạn bình chuẩn độ (5.2.1.2) bằng van xả của bình. Sử dụng xyranh (5.1.2) xuyên qua "nắp vaccin" bơm vào bình 25 mL (hoặc thể tích xác định trong quy trình cho sản phẩm được phân tích) metanol (4.1) hoặc dung môi khác (4.3 hoặc 4.4). Bật máy khuấy từ (5.1.1.4). Để khơi mào phản ứng của vết nước trong metanol, thêm thuốc thử Karl Fischer (4.5), tiến hành theo quy định tại 7.2.1 cho đến khi độ lệch đột biến và ổn định kéo dài ít nhất 1 min.

Cho phần mẫu thử xác định bằng xyranh trong trường hợp là chất lỏng, hoặc cân chính xác đến 0,000 1 g trong một ống thủy tinh nhỏ trong trường hợp là bột rắn. Chuẩn độ với thuốc thử Karl Fischer sử dụng cùng quy trình đo điện phát hiện điểm cuối của phản ứng.

Ghi thể tích (V_4) của thuốc thử Karl Fischer đã sử dụng trong phép xác định.

CHÚ THÍCH: Nên sử dụng phần mẫu thử như hàm lượng nước của mẫu tương ứng với thể tích của thuốc thử Karl Fischer có thể đo được với độ chính xác cao. Nếu cần, tăng tỷ lệ của dung môi và mẫu thử được sử dụng và sau đó sử dụng bình chuẩn độ có dung tích thích hợp.

²⁾ Để tiêu chuẩn hóa với dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7) xem Điều A.2, Phụ lục A.

7.3 Biểu thị kết quả

7.3.1 Đương lượng nước của thuốc thử Karl Fischer

Đương lượng nước T của thuốc thử Karl Fischer (4.5), tính bằng miligam nước trên mililit thuốc thử, theo công thức:

$$T = \frac{m_3 \times 0,1566}{V_3} \text{ hoặc } T = \frac{m_4}{V_3}$$

trong đó

- m_3 là khối lượng của natri tetrat (4.6) được đưa vào nếu thuốc thử này được sử dụng để chuẩn hóa (7.2.1), tính bằng miligam;
- m_4 là khối lượng của nước được đưa vào nếu nước tinh khiết được sử dụng để chuẩn hóa, tính bằng miligam;
- V_3 là thể tích của thuốc thử Karl Fischer sử dụng để chuẩn hóa, tính bằng mililit;
- 0,1566 là hệ số để tính lượng nước của natri tartrat hydrat.

7.3.2 Hàm lượng nước của mẫu

Hàm lượng nước của mẫu, tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức:

$$\frac{V_4 \times T}{m_o \times 10} \text{ hoặc } \frac{V_4 \times T}{V_o \times \rho \times T} t$$

trong đó

- m_o là khối lượng của phần mẫu thử (trong trường hợp sản phẩm rắn), tính bằng gam;
- V_o là thể tích mẫu của phần mẫu thử (trong trường hợp sản phẩm lỏng), tính bằng mililit;
- ρ là khối lượng riêng của mẫu tại 20 °C (trong trường hợp của sản phẩm lỏng), tính bằng gam/mililit,;
- V_4 là thể tích của thuốc thử Karl Fischer (4.5) đã sử dụng trong phép xác định (7.2.2);
- T là đương lượng nước của thuốc thử Karl Fischer, tính theo 7.3.1, tính bằng miligam/mililit.

8 Chuẩn độ ngược bằng đo điện

8.1 Nguyên lý xác định điểm cuối

Thêm dư lượng thuốc thử Karl Fischer, sau đó chuẩn độ ngược với dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol. Các điện cực có chênh lệch điện thế năng rất nhỏ nhưng đủ để tạo nên một độ lệch lớn của kim điện kế tại lúc bắt đầu chuẩn độ ngược. Nhận biết điểm cuối khi chuẩn độ

bảng hiện tượng phân cực của catốt cùng với sự ngắt dòng đột ngột (được chỉ ra bởi một thiết bị điện thế thích hợp).

8.2 Cách tiến hành

8.2.1 Chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer

8.2.1.1 Lắp thiết bị như trong Phụ lục C, dùng mỡ bôi trơn các khớp nối (4.10). Từ một trong những buret tự động, cho vào bình chuẩn độ (5.2.1.2) lượng thuốc thử Karl Fischer vừa đủ (4.5) để bao phủ các điện cực (5.2.1.4). Bật máy khuấy từ (5.2.1.5) và đóng mạch thiết bị để xác định điện của điểm cuối (5.2.1.6). Để dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.8) chảy từ buret tự động thứ hai (5.2.1.1) cho đến khi kim của điện kế di chuyển đột ngột về điểm zero.

8.2.1.2 Cân khoảng 0,25 g natri tartrat (4.6) trong ống thủy tinh nhỏ (5.2.3), chính xác đến 0,0001 g. Đặt nhanh ống vào bình chuẩn độ, tháo "nắp vaccin" trong vài giây, sau đó cân ống thủy tinh nhỏ, bằng phép trừ xác định khối lượng (m_s) của natri tartrat được sử dụng.

Sự chuẩn hóa có thể bị ảnh hưởng bởi khối lượng nước (m_w) xấp xỉ 0,04 g thêm vào từ bình nhỏ giọt, cân trước và sau khi đưa vào bình chuẩn độ.

Sau đó thêm lượng dư đã biết thuốc thử Karl Fischer (V_s), dừng lại khi dung dịch chuyển sang màu nâu. Chờ 30 s và chuẩn độ ngược lượng dư này, sử dụng dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.8) cho đến khi kim của điện kế đột ngột chuyển về điểm zero. Ghi thể tích (V_e) của dung dịch (4.8) đã sử dụng.

8.2.2 Sự tương ứng giữa thuốc thử Karl Fischer và dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol

Xả từng phần bình chuẩn độ (5.2.1.2), di chuyển điện cực được nhúng ngập trong chất lỏng đã được trung hòa theo quy định tại 8.2.1.

Thêm 20 mL thuốc thử Karl Fischer (4.5), được đo trong buret tự động đầu tiên (5.2.1.1), và chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.8) chứa trong buret tự động thứ hai, cho đến khi kim điện kế chuyển đột ngột về điểm zero. Ghi thể tích (V_7) của dung dịch đã sử dụng.

8.2.3 Xác định

Tháo cạn bình chuẩn độ (5.2.1.2) bằng van xả của bình. Sử dụng xyranh (5.1.2) xuyên qua "nắp vaccin" bơm vào bình 25 mL (hoặc thể tích xác định trong quy trình cho sản phẩm được phân tích) metanol (4.1). Bật máy khuấy từ (5.2.1.5).

Để khơi mào phản ứng của vết nước trong metanol, thêm một lượng dư nhỏ (xấp xỉ 2 mL) thuốc thử Karl Fischer (4.5) và sau đó thêm dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol cho tới khi kim điện kế chuyển đột ngột về điểm zero.

Bơm phần mẫu thử xác định bằng xyranh trong trường hợp là chất lỏng, hoặc cân chính xác đến 0,000 1 g trong một ống thủy tinh nhỏ trong trường hợp là bột rắn.

Thêm lượng dư đã biết thuốc thử Karl Fischer (V_8), dừng lại khi dung dịch chuyển sang màu nâu. Chờ 30 s và chuẩn độ ngược lượng dư đó, sử dụng dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.8) cho đến khi kim điện kế đột ngột chuyển về điểm zero.

Ghi thể tích (V_8) của dung dịch (4.8) đã sử dụng.

CHÚ THÍCH: Nên sử dụng phần mẫu thử như hàm lượng nước của mẫu tương ứng với thể tích của thuốc thử Karl Fischer có thể đo được với độ chính xác cao. Nếu cần, tăng tỷ lệ của dung môi và mẫu thử được sử dụng và sau đó sử dụng bình chuẩn độ có dung tích thích hợp.

8.3 Biểu thị kết quả

8.3.1 Đường lượng nước của thuốc thử Karl Fischer

Đường lượng nước T của thuốc thử Karl Fischer (4.5), tính bằng miligam nước trên millilit thuốc thử, theo công thức:

$$T = \frac{m_5 \times 0,1566}{V_5 - \left(V_6 \times \frac{20}{V_7} \right)} \text{ hoặc } T = \frac{m_6}{V_5 - \left(V_6 \times \frac{20}{V_7} \right)}$$

trong đó

- m_5 là khối lượng của natri tetraxat (4.6) được đưa vào nếu thuốc thử này được sử dụng để chuẩn hóa (8.2.1.2), tính bằng miligam;
- m_6 là khối lượng nước được đưa vào nếu nước tinh khiết được sử dụng để chuẩn hóa, tính bằng miligam;
- V_5 là lượng thể tích dư đã biết của thuốc thử Karl Fischer (4.5) được thêm vào trong 8.2.1.2, tính bằng mililit;
- V_6 là thể tích của dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.8) đã sử dụng trong 8.2.1.2 để chuẩn độ ngược, tính bằng mililit;
- V_7 là thể tích của dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.8) đã sử dụng trong 8.2.2 (tương ứng với thuốc thử Karl Fischer), tính bằng mililit;
- 0,1566 là hệ số để tính lượng nước của natri tartrat hydrat.

8.3.2 Hàm lượng nước của mẫu

Hàm lượng nước của mẫu, tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức:

$$\left[V_8 - \left(V_9 \times \frac{20}{V_7} \right) \right] \times \frac{T}{m_o \times 10}$$

hoặc

$$\left[V_8 - \left(V_9 \times \frac{20}{V_7} \right) \right] \times \frac{T}{V_0 \times \rho \times 10}$$

trong đó

- m_o là khối lượng của phần mẫu thử (trong trường hợp sản phẩm rắn), tính bằng miligam;
- V_o là thể tích mẫu phần mẫu thử (trong trường hợp sản phẩm lỏng), tính bằng mililit;
- ρ là khối lượng riêng của mẫu tại 20 °C (trong trường hợp sản phẩm lỏng), tính bằng gam/mililit;
- V_7 được xác định trong 8.3.1;
- V_8 là thể tích dư đã biết của thuốc thử Karl Fischer (4.5) được thêm trong 8.2.1.2, tính bằng mililit;
- V_9 là thể tích của dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.8) đã sử dụng trong 8.2.3 để chuẩn độ ngược, tính bằng mililit;
- T là đương lượng nước của thuốc thử Karl Fischer, được tính theo 8.3.1, tính bằng miligam/mililit.

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm sẽ bao gồm các phần như sau :

- a) Nhận biết mẫu;
- b) Viện dẫn phương pháp sử dụng;
- c) Kết quả và phương pháp biểu thị được sử dụng;
- d) Sai khác bất kỳ được ghi nhận trong quá trình xác định;
- e) Thao tác bất kỳ không có trong tiêu chuẩn này được viện dẫn hoặc liên quan tùy chọn.

Phụ lục A

(quy định)

Tiêu chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer bằng dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol**A.1 Phương pháp trực quan**

A.1.1 Nếu dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7) được sử dụng thay thế cho natri tartrat (4.6) để chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer (4.5), 6.2.1.2 liên quan đến chuẩn độ trực quan được sửa đổi như sau:

Sử dụng xyranh (5.1.2), thêm 10,0 mL metanol (4.1) vào bình chuẩn độ; chuẩn độ với thuốc thử Karl Fischer (4.5) cho đến khi thu được màu nâu như trong 6.2.1.1, và ghi thể tích (V_{10}) của thuốc thử đã sử dụng.

Cũng với cách tương tự, thêm 10,0 mL dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7). Chuẩn độ lượng nước đã biết theo cách đã cho vào với thuốc thử Karl Fischer (4.5) đã được chuẩn hóa, cho đến khi dung dịch có màu nâu tương tự và ghi thể tích (V_{11}) của thuốc thử đã sử dụng.

A.1.2 Ngoài ra, 6.3.1 còn được sửa đổi như sau:

Đương lượng nước T của thuốc thử Karl Fischer (4.5), tính bằng milligam của nước trên mililit thuốc thử, được tính theo công thức:

$$T = \frac{100}{V_{11} - V_{10}}$$

trong đó

100 là khối lượng của nước có trong 10 mL dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7);

V_{10} là thể tích của thuốc thử Karl Fischer (4.5) sử dụng để chuẩn độ 10 mL metanol (4.1), tính bằng mililit;

V_{11} là thể tích của thuốc thử Karl Fischer sử dụng để chuẩn độ 10 mL dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7), tính bằng mililit.

A.2 Phương pháp đo điện - chuẩn độ trực tiếp

A.2.1 Nếu dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7) được sử dụng thay thế cho natri tartrat (4.6) để chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer (4.5) thì 7.2.1.2 liên quan đến chuẩn độ bằng đo điện trực tiếp được sửa đổi như sau:

Sử dụng xyranh (5.1.2), thêm 10,0 mL metanol (4.1) vào bình chuẩn độ; chuẩn độ với thuốc thử Karl Fischer (4.5) cho đến khi độ lệch như nhau của kim điện kế đạt được và giữ ổn định trong ít nhất 1 min. Ghi thể tích (V_{12}) của thuốc thử đã được sử dụng.

TCVN 2309 : 2009

Cũng với cách tương tự, thêm 10,0 mL dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7). Chuẩn độ lượng nước đã biết theo cách đã cho vào với thuốc thử Karl Fischer (4.5) đã được chuẩn hóa cho đến khi độ lệch như nhau của kim điện kế đạt được và giữ ổn định trong ít nhất 1 min. Ghi thể tích thuốc thử (V_{13}) đã được sử dụng.

A.2.2 Ngoài ra, 7.3.1 còn được sửa đổi như sau:

Đương lượng nước T của thuốc thử Karl Fischer (4.5), tính bằng miligam của nước trên mililit thuốc thử, được tính theo công thức:

$$T = \frac{100}{V_{13} - V_{12}}$$

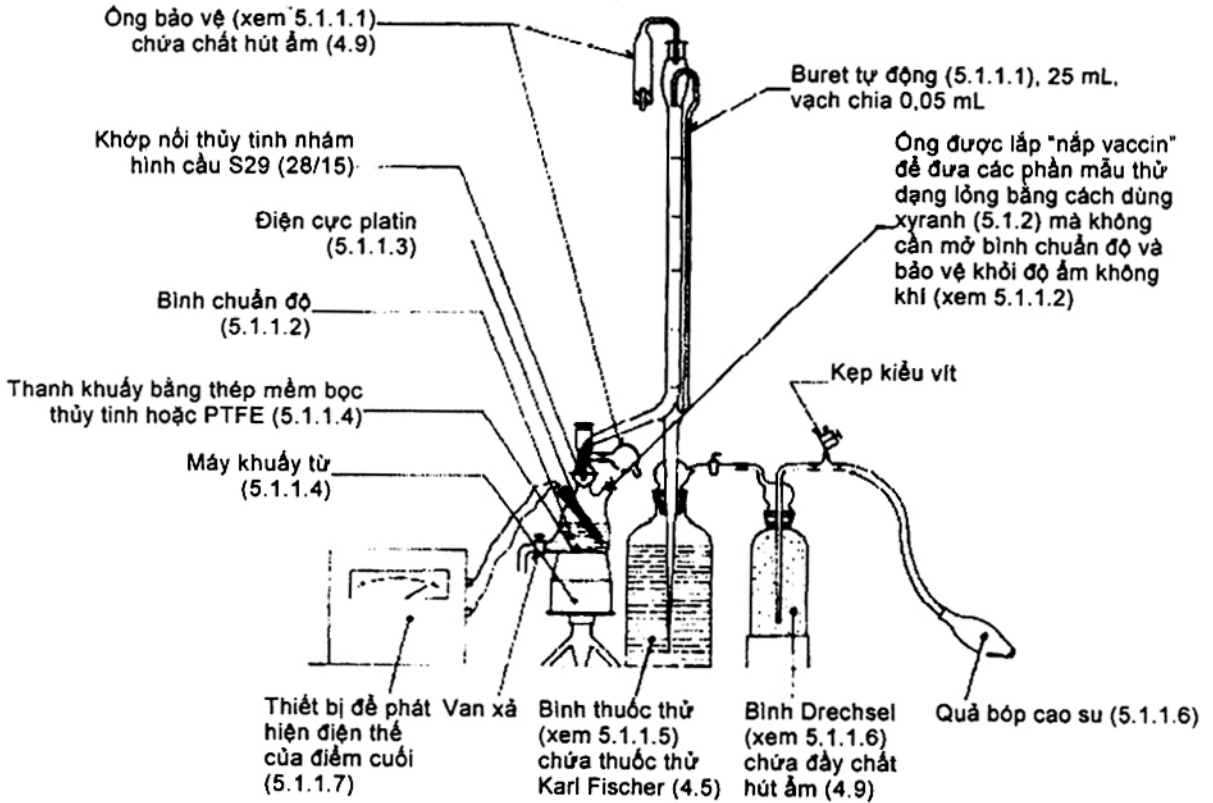
trong đó

- 100 là khối lượng của nước có trong 10 mL dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7);
- V_{12} là thể tích của thuốc thử Karl Fischer (4.5) sử dụng để chuẩn độ 10 mL metanol (4.1), tính bằng mililit;
- V_{13} là thể tích của thuốc thử Karl Fischer sử dụng để chuẩn độ 10 mL dung dịch tiêu chuẩn nước/metanol (4.7), tính bằng mililit.

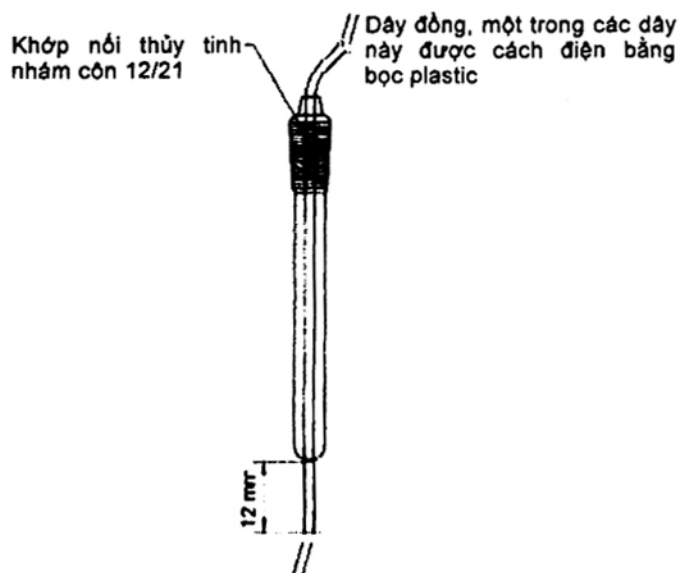
Phụ lục B

(quy định)

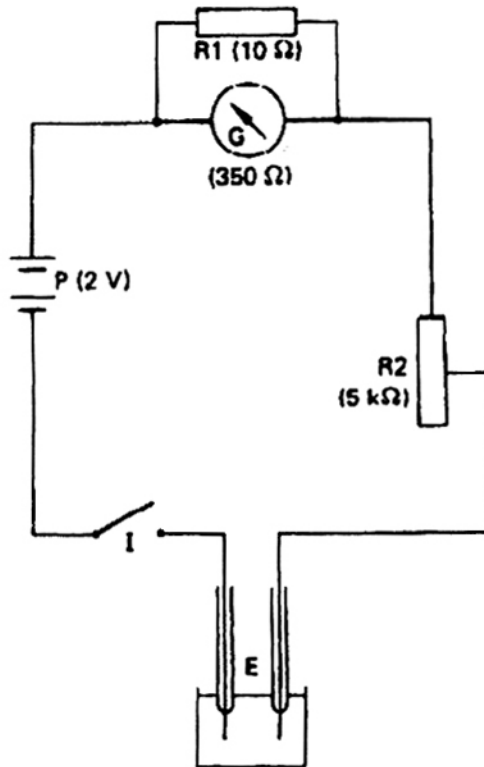
**Thiết bị điển hình đối với chuẩn độ trực quan hoặc
chuẩn độ bằng đo điện trực tiếp**



Hình B.1 – Sơ đồ tổng thể



Hình B.2 – Điện cực platin

**CHÚ DẪN**

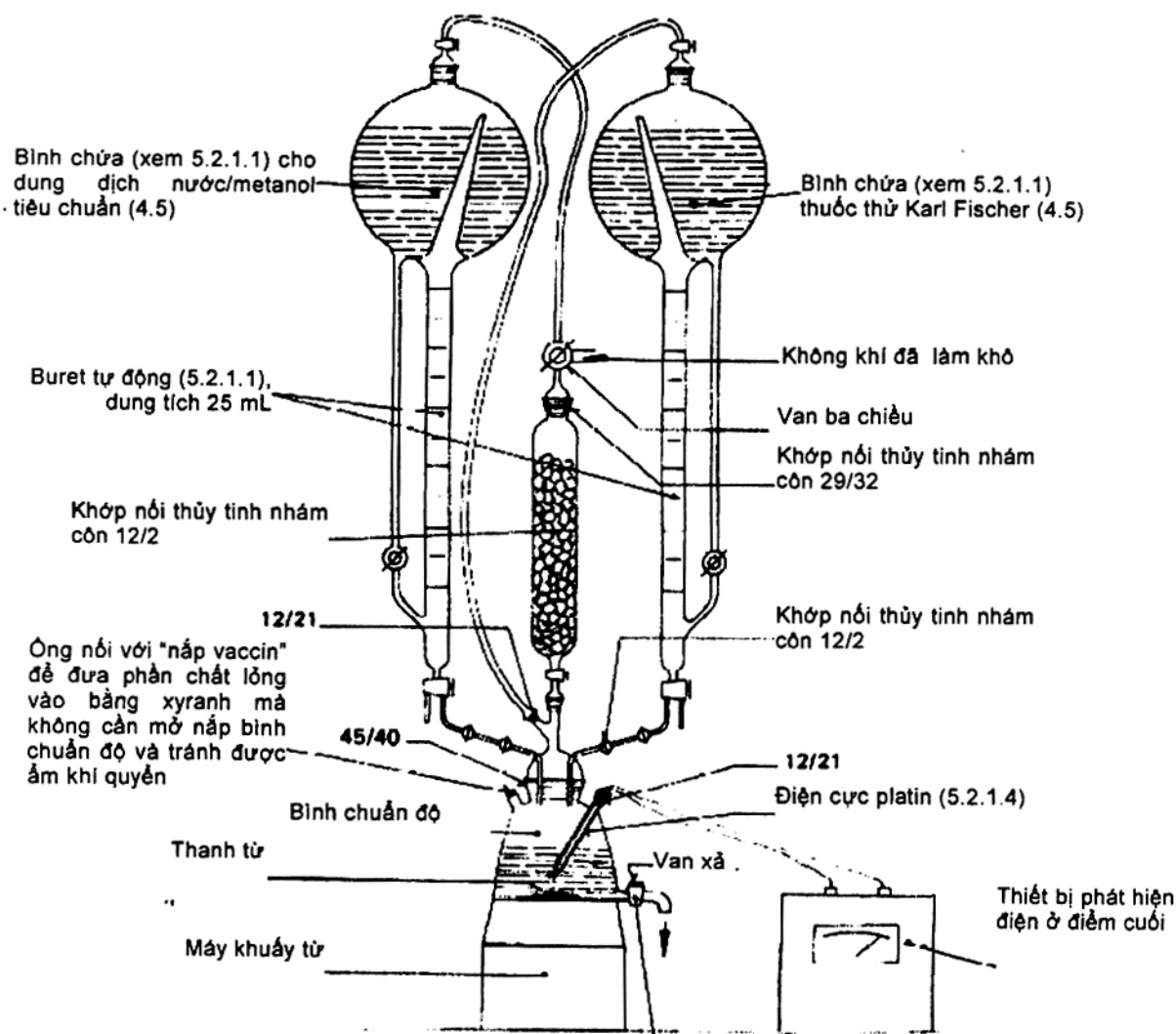
P	Pin
I	Công tắc
E	Điện cực platin
R ₁ và R ₂	Biến trở
G	Điện kế

**Hình B.3 – Mạch điện của thiết bị phát hiện điện thế của điểm cuối
(chuẩn độ trực tiếp: sự tăng dòng điện)**

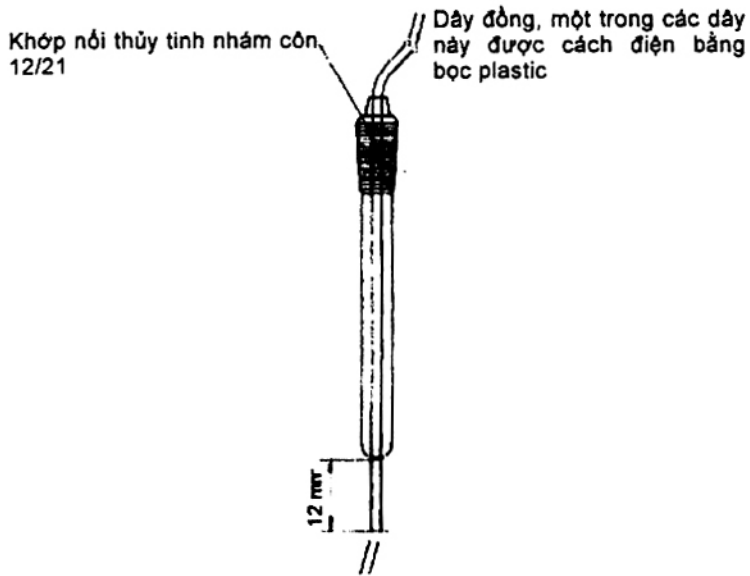
Phụ lục C

(quy định)

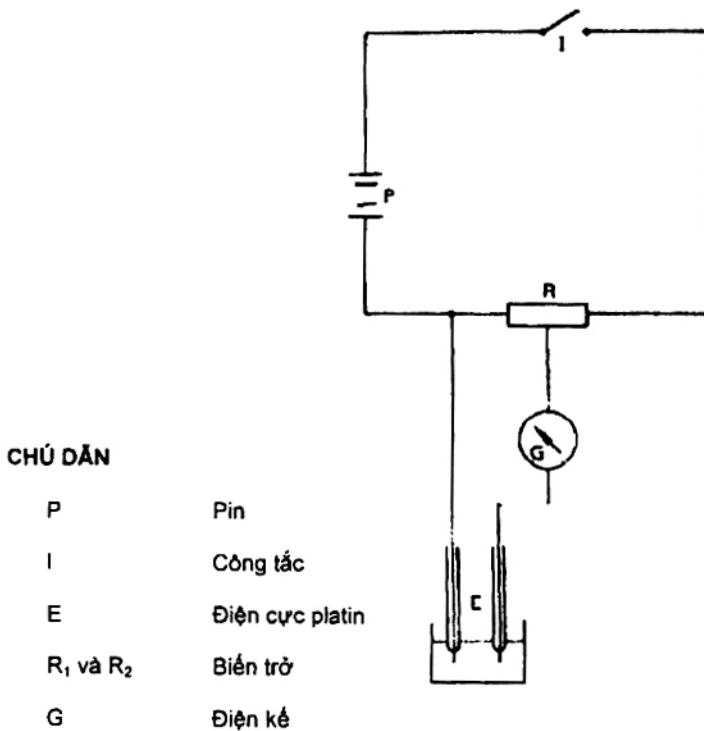
Thiết bị điển hình đối với chuẩn độ ngược bằng phương pháp đo điện



Hình C.1 – Sơ đồ tổng thể



Hình C.2 – Điện cực platin



Hình C.3 – Mạch điện của thiết bị phát hiện điện thế của điểm cuối
(chuẩn độ ngược: ngắt dòng điện)

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] Fischer, Karl. *Angewandte Chemie*, 1935, 48, p.394.

[2] Peters, E.D., and Jungnickel, I.L. *Anal.Chem.*, 1955, 27, pp. 450-453.

[3] Smith, D. M., Bryant, W. N. D., and Mitchell Jr., *Journal of the American Chemical Society*, 1939, 61, p. 2407.
