

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 2695 : 2008**

**ASTM D 974 – 06**

Xuất bản lần 3

**SẢN PHẨM DẦU MỎ – XÁC ĐỊNH TRỊ SỐ AXIT VÀ KIỀM –  
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ BẰNG CHỈ THỊ MÀU**

*Petroleum products – Determination of acid and base number –  
Color-indicator titration method*

HÀ NỘI – 2008

## Lời nói đầu

**TCVN 2695 : 2008** thay thế TCVN 2695 : 2000 (ASTM D 974-95).

**TCVN 2695 : 2008** được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 974-06 *Standard Test Method for Acid and Base Number by Color - Indicator Titration* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 974-06 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

**TCVN 2695 : 2008** do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn 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 mỏ – Xác định trị số axit và kiềm – Phương pháp chuẩn độ bằng chỉ thị màu

*Petroleum products – Determination of acid and base number –  
Color-indicator titration method*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định thành phần axit hoặc kiềm có trong sản phẩm dầu mỏ (Chú thích 1), trong các chất bôi trơn tan được hoặc tan gần hết trong hỗn hợp toluen và rượu isopropylic. Tiêu chuẩn này áp dụng để xác định axit hoặc kiềm có hằng số phân ly trong nước lớn hơn  $10^{-9}$ ; những axit hoặc kiềm cực yếu có hằng số phân ly nhỏ hơn  $10^{-9}$  sẽ không ảnh hưởng đến phép thử. Nếu hằng số thủy phân của muối lớn hơn  $10^{-9}$  thì sẽ gây ảnh hưởng.

CHÚ THÍCH 1 Trong các loại dầu mới và dầu đã sử dụng, các thành phần được coi là có tính axit bao gồm cả axit vô cơ và hữu cơ, este, hợp chất phenol, lacton, các chất nhựa; muối của các kim loại nặng và chất phụ gia như các chất tẩy rửa, các chất ức chế. Tương tự các thành phần được coi là có tính kiềm, bao gồm kiềm vô cơ và hữu cơ, các hợp chất amin, muối của các axit yếu (xà phòng), các muối của kiềm polyaxit, muối của các kim loại nặng, và các chất phụ gia như các chất tẩy rửa, các chất ức chế.

CHÚ THÍCH 2 Xác định thành phần kiềm của các dầu nhờn có phụ gia kiềm không áp dụng tiêu chuẩn này mà có thể áp dụng ASTM D 4739.

1.2 Có thể áp dụng tiêu chuẩn này để phát hiện các thay đổi tương đối của dầu trong quá trình sử dụng dưới điều kiện oxy hoá. Mặc dù phương pháp này được tiến hành trong điều kiện cân bằng xác định, nhưng không đo giá trị tuyệt đối của kiềm hoặc axit để dự đoán tính năng của dầu trong điều kiện vận hành. Không có mối tương quan chung giữa trị số axit và kiềm với sự ăn mòn các khớp nối.

CHÚ THÍCH 3 Không áp dụng tiêu chuẩn này để xác định trị số axit cho một số loại dầu như dầu cắt gọt, dầu chống gỉ và các dầu có thành phần tương tự hoặc các dầu có màu quá thẫm vì không rõ sự chuyển màu trong quá trình chuẩn độ. Đối với loại dầu này áp dụng TCVN 6325 (D664). Trị số axit thu được theo phương pháp chuẩn độ với chỉ thị màu này không cùng giá trị như khi xác định bằng TCVN 6325 (D664), trị số kiềm

## TCVN 2695 : 2008

thu được theo phương pháp chuẩn độ với chỉ thị màu này không cùng giá trị như khi xác định bằng ASTM D 4739, nhưng nói chung chúng cùng theo thứ tự về độ lớn.

1.3 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Tiêu chuẩn này không qui định các đơn vị khác.

1.4 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các qui tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các qui định thích hợp về an toàn và sức khoẻ, đồng thời phải xác định giới hạn qui định trước khi sử dụng.

## 2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 6325 (ASTM D664) Sản phẩm dầu mỏ – Xác định trị số axit – Phương pháp chuẩn độ điện thế.

ASTM D 117 Guide for sampling, test methods and specifications for electrical insulating oils of petroleum origin (Dầu cách điện có nguồn gốc dầu mỏ – Hướng dẫn lấy mẫu, phương pháp thử và yêu cầu kỹ thuật).

ASTM D 1193 Specification for reagent water (Yêu cầu kỹ thuật đối với nước dùng trong thử nghiệm).

ASTM D 4175 Terminology relating to petroleum, petroleum products and lubricants (Thuật ngữ về các chất bôi trơn, dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ).

ASTM D 4739 Test method for base number determination by potentiometric titration (Xác định trị số kiềm bằng phương pháp chuẩn độ điện thế).

## 3 Thuật ngữ, định nghĩa

### 3.1 Định nghĩa

#### 3.1.1

**Trị số axit (acid number)**

Lượng kiềm, biểu thị bằng số miligam kali hydroxit trên gam mẫu, cần thiết để chuẩn độ mẫu đến điểm cuối qui định.

3.1.1.1 Giải thích – Trong tiêu chuẩn này, chất chỉ thị là p - naphtholbenzein được chuẩn độ đến điểm cuối có màu xanh/xanh - nâu trong dung môi isopropanol - nước - toluen.

#### 3.1.2

**Trị số kiềm (base number)**

Lượng axit, biểu thị bằng số miligam kali hydroxit trên gam mẫu, cần thiết để chuẩn độ mẫu đến

điểm cuối qui định.

**3.1.2.1** Giải thích – Trong tiêu chuẩn này, chất chỉ thị là *p* - naphtholbenzein được chuẩn độ đến điểm cuối có màu da cam trong dung môi isopropanol - nước - toluen.

### 3.1.3

#### **Dầu đã sử dụng (used oil)**

Lượng dầu có trong phụ tùng thiết bị đang hoặc chưa vận hành (ví dụ, trong động cơ, hộp số, máy biến thế hoặc tuốc bin).

## **3.2 Mô tả các thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn này**

### 3.2.1

#### **Trị số axit mạnh (strong acid number)**

Lượng kiềm, biểu thị bằng số miligam kali hydroxit trên gam mẫu, cần thiết để chuẩn độ phần nước nóng chiết ra từ mẫu đến điểm cuối có màu nâu - vàng, dùng dung dịch chỉ thị metyl da cam.

## **4 Tóm tắt phương pháp**

Để xác định trị số axit hoặc trị số kiềm, hoà tan mẫu thử trong hỗn hợp toluen và rượu isopropylic có chứa một ít nước, tạo thành dung dịch một pha, dung dịch này được chuẩn độ tại nhiệt độ phòng bằng dung dịch tiêu chuẩn axit hoặc kiềm pha trong rượu cho đến điểm cuối thể hiện bằng sự thay đổi màu khi thêm dung dịch *p* - naphtholbenzein (màu da cam trong axit và màu nâu - xanh trong kiềm). Để xác định trị số axit mạnh, một phần mẫu được chiết với nước nóng, phần nước chiết ra này được chuẩn độ với dung dịch kali hydroxit, dùng metyl da cam làm chất chỉ thị.

## **5 Ý nghĩa và sử dụng**

**5.1** Sản phẩm dầu mỏ mới hoặc đã sử dụng có thể chứa các thành phần axit hoặc kiềm có trong phụ gia hoặc sinh ra do dầu biến chất trong quá trình sử dụng, như các sản phẩm oxy hoá. Một lượng tương đối của các chất trên có thể được xác định bằng chuẩn độ với axit hoặc kiềm. Trị số này được gọi là *trị số axit hoặc trị số kiềm*, là số đo lượng axit hoặc kiềm tương ứng trong dầu dưới điều kiện thử nghiệm. Trị số này được dùng như là một hướng dẫn trong kiểm tra chất lượng khi pha chế dầu bôi trơn. Đôi khi sử dụng trị số này như một thước đo về độ xuống cấp của dầu trong sử dụng, tuy nhiên, giới hạn để loại bỏ dầu phải được thiết lập bằng kinh nghiệm.

**5.2** Do sự đa dạng của sản phẩm oxy hoá đóng góp vào trị số axit và các axit hữu cơ vốn đã rất khác nhau về tính ăn mòn, cho nên không dùng phương pháp này để dự đoán tính ăn mòn của dầu trong điều kiện sử dụng. Không có mối liên hệ chung nào giữa trị số axit và xu hướng ăn mòn của dầu đối với kim loại. Các loại dầu động cơ thường có cả trị số axit và trị số kiềm.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

### 6.1 Buret (có các kích thước sau):

loại 50 ml có vạch chia đến 0,1 ml;

loại 10 ml có vạch chia đến 0,05 ml hoặc có các vạch chia phụ nhỏ hơn.

loại 5 ml có vạch chia đến 0,02 ml.

CHÚ THÍCH 4 Có thể sử dụng buret tự động có khả năng cấp một lượng chất chuẩn độ bằng 0,05 ml hoặc ít hơn, nhưng các qui định về độ chụm chỉ áp dụng cho các buret thủ công.

## 7 Thuốc thử

7.1 *Độ tinh khiết của hoá chất* – Trong tiêu chuẩn này sử dụng các loại hoá chất tinh khiết. Có thể dùng các loại tương đương khác, nhưng phải có độ tinh khiết cao, không làm giảm độ chính xác của phép thử.

7.2 *Độ tinh khiết của nước* – Nước dùng trong tiêu chuẩn này được hiểu là nước cấp thuốc thử, phù hợp loại I, II, hoặc loại III theo ASTM D 1193.

7.3 *Rượu isopropylic, khan (< 0,9% nước) (Cảnh báo – Dễ cháy).*

7.4 *Dung dịch axit clohydric chuẩn (0,1 M) pha trong rượu* – Trộn 9 ml axit clohydric đậm đặc (**Cảnh báo** – Có tính ăn mòn, hơi bốc lên gây viêm da) (khối lượng riêng HCl là 1,19) với 1 000 ml rượu isopropylic khan (2-propanol) (**Cảnh báo** – Xem 7.3). Chuẩn hoá thường xuyên để phát hiện nồng độ mol thay đổi từ 0,0005 mol (Chú thích 6). Chuẩn hoá bằng phép chuẩn độ điện thế với khoảng 8 ml (chính xác số mililit đã lấy) dung dịch rượu KOH 0,1 M đã pha loãng với 125 ml nước không chứa CO<sub>2</sub>. Khi chuẩn hoá bằng phép chuẩn độ điện thế, điểm cuối sẽ uốn rõ ràng sát với điện thế đo của dung dịch đệm axit. Khi chuẩn hoá bằng phép chuẩn độ so màu, chuẩn độ bằng chất chỉ thị metyl da cam đến lần đầu tiên xuất hiện màu da cam ổn định.

CHÚ THÍCH 5 Có thể dùng các hoá chất bán sẵn thay cho việc phải chuẩn bị trong phòng thử nghiệm, nếu các hoá chất này được chứng nhận phù hợp với 7.1.

CHÚ THÍCH 6 Để đơn giản hoá việc tính kết quả, cả hai loại dung dịch tiêu chuẩn KOH và HCl đều có thể điều chỉnh sao cho 1,00 ml tương đương với 5,00 mg KOH. Dung dịch NaOH và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> có thể thay thế cho KOH và HCl.

7.5 *Dung dịch chỉ thị metyl da cam* – Hoà tan 0,1 g metyl da cam trong 100 ml nước.

7.6 *Dung dịch chỉ thị p-naphtholbenzein* – Dung dịch này phải phù hợp với Phụ lục A.1. Chuẩn bị dung dịch p-naphtholbenzein trong dung môi chuẩn độ đến 10 ± 0,01 g/l.

7.7 *Dung dịch kali hydroxit chuẩn (0,1 M) pha trong rượu* – Thêm 6 g KOH rắn (**Cảnh báo** – Ăn da rất mạnh) vào 1 lít rượu isopropylic khan (chứa nhỏ hơn 0,9% nước) trong bình nón 2 lít. Đun nhẹ dung dịch khoảng từ 10 min đến 15 min, khuấy nhẹ để tránh lắng đọng dưới đáy bình. Thêm

vào ít nhất 2 g Ba(OH)<sub>2</sub> (**Cảnh báo** – Độc nếu ăn phải, có tính kiềm mạnh, gây viêm da) và lại đun nhẹ khoảng từ 5 min đến 10 min. Để nguội đến nhiệt độ phòng. Để yên vài giờ và lọc chất lỏng trên bề mặt qua phễu lọc bằng sứ hoặc phễu lọc thủy tinh xốp. Chú ý trong khi lọc tránh sự xâm nhập của CO<sub>2</sub>. Bảo quản dung dịch trong lọ bền hoá chất, không tiếp xúc với lie, cao su, mỡ bôi nút nhám gốc xà phòng, và bảo vệ bằng ống chứa bột soda hoặc chất hấp thụ soda silicat (Ascarite, Carbosorb, hoặc Indecarb).

**7.7.1 Chuẩn hoá dung dịch kali hydroxit** – Chuẩn hoá thường xuyên để phát hiện nồng độ thay đổi từ 0,0005 mol. Theo cách sau: Cân khoảng 0,2 g kali axít phtalat, chính xác đến 0,1 mg, chất này đã sấy khô trong khoảng ít nhất 1 h tại nhiệt độ 110 °C ± 1 °C, và hoà tan trong 40 ml ± 1 ml nước không chứa CO<sub>2</sub>. Chuẩn độ bằng dung dịch rượu kali hydroxit đến một trong hai điểm cuối sau: (1) khi chuẩn độ bằng điện thế, chuẩn độ đến điểm uốn rõ ràng tại điện thế tương ứng với điện thế của dung dịch đệm kiềm, hoặc (2) khi chuẩn độ bằng so màu, cho sáu giọt dung dịch chỉ thị phenolphthalein và chuẩn độ đến khi xuất hiện màu hồng ổn định. Tiến hành chuẩn độ mẫu trắng, dùng nước để hoà tan kali axít phtalat. Tính nồng độ đương lượng theo công thức sau:

$$\text{Nồng độ đương lượng} = \frac{W_p}{204,23} \times \frac{1000}{V - V_b} \quad (1)$$

trong đó

$W_p$  là khối lượng của kali axít phtalat, tính bằng gam;

204,23 là khối lượng phân tử của kali axít phtalat;

$V$  là thể tích của chất chuẩn độ dùng để chuẩn độ muối đến điểm cuối qui định, tính bằng ml;

$V_b$  là thể tích của chất chuẩn độ dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng ml.

**7.7.2 Chuẩn bị dung dịch phenolphthalein** (0,1 ± 0,01) % khối lượng bằng cách hoà tan phenolphthalein rắn, tinh khiết vào hỗn hợp của nước không chứa CO<sub>2</sub> và etanol theo tỷ lệ 1:1.

**CHÚ THÍCH 7** Có thể dùng các thuốc thử mua sẵn thay cho việc phải chuẩn bị trong phòng thí nghiệm..

**CHÚ THÍCH 8** Do rượu isopropylic có hệ số giãn nở thể tích tương đối lớn, vì vậy dung dịch rượu chuẩn nên được chuẩn hoá ở nhiệt độ gần sát nhiệt độ chuẩn độ mẫu thử.

**7.8 Dung môi chuẩn độ** – Chuẩn bị bằng cách trộn 500 ml toluen, 5 ml nước và rượu isopropylic khan theo tỷ lệ 100 : 1 : 99.

## 8 Chuẩn bị mẫu dầu đã sử dụng

**8.1** Phải tuân thủ chặt chẽ qui trình lấy mẫu theo 8.2, vì bản thân cặn là axít hoặc kiềm, hoặc cặn đã hấp phụ axít hoặc kiềm có trong mẫu. Sai sót trong lấy mẫu đại diện sẽ gây những sai lỗi nghiêm trọng.

## TCVN 2695 : 2008

**8.2** Đun nóng mẫu dầu đã sử dụng (Chú thích 9) đến  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  trong bình chứa ban đầu và khuấy đều cho đến khi tất cả cặn phân tán đều trong dầu (Chú thích 10). Nếu bình chứa làm bằng vật liệu mờ, đục hoặc chứa đầy hơn 3/4 dung tích bình thì phải chuyển toàn bộ mẫu sang bình thủy tinh sáng màu có dung tích lớn hơn thể tích mẫu ít nhất là 1/3. Trước khi chuyển sang bình mới phải khuấy kỹ để không còn cặn đọng lại. Khi toàn bộ cặn trong mẫu đang ở trạng thái phân tán hoàn toàn, lọc toàn bộ hay một phần mẫu đủ dùng qua lưới lọc 100 lỗ để loại bỏ các hạt cặn lớn (Chú thích 9).

**CHÚ THÍCH 9** Khi nhìn thấy mẫu không có cặn, không cần đun nóng như qui định tại 8.2 và cũng không cần theo sát từng bước của qui trình.

**CHÚ THÍCH 10** Vì dầu đã sử dụng có thể thay đổi đáng kể khi bảo quản, nên cần tiến hành thử ngay sau khi lấy mẫu ra khỏi hệ thống bôi trơn. Ghi lại ngày lấy mẫu và ngày thử.

## 9 Qui trình xác định trị số axit

**9.1** Cân lượng mẫu theo qui định ở Bảng 1 rồi cho vào bình nón hoặc cốc thử. Cho thêm vào 100 ml dung môi chuẩn độ và 0,5 ml dung dịch chỉ thị, không đậy nút, lắc đều cho đến khi mẫu tan hoàn toàn trong dung môi. Nếu hỗn hợp có màu da cam - vàng thì tiến hành chuẩn theo điều 9.2; nếu hỗn hợp có màu xanh hoặc xanh thẫm thì thực hiện theo điều 10.

**CHÚ THÍCH 11** Để phân tích thường xuyên, có thể trộn sẵn chất chỉ thị với dung môi chuẩn độ trước khi cho vào mẫu.

**Bảng 1 - Khối lượng mẫu thử<sup>a</sup>**

Trị số axit hoặc trị số kiềm	Khối lượng mẫu, g	Độ chính xác của phép cân, g
Dầu sáng hoặc dầu mới		
từ 0,0 đến 3,0	$20,0 \pm 2,0$	0,05
trên 3,0 đến 25,0	$2,0 \pm 0,2$	0,01
trên 25,0 đến 250,0	$0,2 \pm 0,02$	0,001
Dầu thẫm màu hoặc dầu đã sử dụng		
từ 0,0 đến 25,0	$2,0 \pm 0,2$	0,01
trên 25 đến 250,0	$0,2 \pm 0,02$	0,001

<sup>a</sup> Các mẫu dầu sáng màu có trị số axit thấp, cho phép dùng mẫu có khối lượng 20 g để thu được kết quả chính xác. Khối lượng mẫu của các dầu thẫm màu lấy theo giới hạn qui định để giảm tối đa sự ảnh hưởng của màu tối.

**9.2** Tiến hành chuẩn độ ngay ở nhiệt độ dưới  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Chú thích 14). Cho dần dung dịch KOH 0,1 M và lắc đều để phân tán KOH (xem Chú thích 12). Đến gần điểm cuối, lắc mạnh nhưng tránh làm tan  $\text{CO}_2$  vào dung môi. (Trong trường hợp dầu có tính axit thì màu da cam sẽ chuyển thành màu xanh hoặc xanh - nâu khi chuẩn độ đạt điểm cuối). Xem như là điểm cuối nếu màu không đổi trong 15 giây (Chú thích 13) hoặc cho thêm 2 giọt HCl 0,1 M màu sẽ đổi ngược lại.



**CHÚ THÍCH 12** Khi trị số axit dự kiến bằng hoặc nhỏ hơn một, muốn có độ chụm cao hơn, có thể thay bằng dung dịch 0,01 M hoặc 0,05 M trong điều 9.2 và 9.3. Việc thay đổi này không đề cập đến khi xây dựng qui định về độ chụm.

**CHÚ THÍCH 13** Để quan sát được điểm cuối của dầu tối màu, cần lắc mạnh bình mẫu để tạo bọt nhẹ, sẽ thấy xuất hiện sự chuyển màu do cho thêm vài giọt chuẩn độ cuối cùng vào, quan sát việc chuẩn độ dưới đèn huỳnh quang trắng ở ngay trên mặt bàn.

**CHÚ THÍCH 14** Có thể đo nhiệt độ bằng các dụng cụ đo nhiệt độ.

**CHÚ THÍCH 15** Có thể sử dụng dụng cụ trắc quang tự động để phát hiện điểm cuối chuẩn độ. Tuy nhiên, qui định về độ chụm nêu trong điều 15 không áp dụng cho phương pháp chuẩn độ này.

**9.3 Mẫu trắng** – Thêm 0,5 ml dung dịch chỉ thị vào 100 ml dung môi chuẩn độ, tiến hành chuẩn độ mẫu trắng, thêm vào từng lượng 0,1 ml hoặc ít hơn dung dịch KOH 0,1 M.

**9.3.1** Dung môi chuẩn độ thường chứa tạp chất mang tính axit yếu, chúng sẽ phản ứng với các thành phần kiềm mạnh của mẫu. Cần xác định trị số axit của mẫu trắng theo dung môi chuẩn độ để hiệu chỉnh trị số kiềm của mẫu thử.

## 10 Qui trình xác định trị số kiềm

**10.1** Nếu dung môi chuẩn độ chứa lượng mẫu đã tan trong đó có màu xanh hoặc nâu - xanh nhạt, sau khi thêm vào chất chỉ thị (9.1), thì thực hiện chuẩn độ theo 9.2, nhưng sử dụng HCl 0,1 M và chuẩn độ cho đến khi màu xanh - nâu chuyển sang màu da cam.

**10.2 Mẫu trắng** – Tiến hành chuẩn mẫu trắng theo 9.3.

## 11 Qui trình xác định trị số axit mạnh

**11.1** Cân 25 g mẫu đại diện, chính xác đến 0,1 g rồi cho vào phễu chiết dung tích 250 ml, thêm 100 ml nước sôi. Lắc mạnh và sau khi tách lớp, chiết phần nước vào bình dung tích 500 ml. Chiết mẫu hai lần nữa, mỗi lần thêm 50 ml nước sôi. Cho cả hai lần nước chiết vào bình. Thêm vào hỗn hợp chiết đó 0,1 ml dung dịch chỉ thị metyl da cam, nếu dung dịch có màu hồng hoặc đỏ thì chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0,1 M cho tới khi dung dịch chuyển sang màu nâu - vàng. Nếu màu ban đầu không phải là màu hồng hay đỏ thì trị số axit mạnh coi như bằng 0 (Xem Chú thích 15).

**11.2 Mẫu trắng** – Cho 200 ml nước sôi giống như đã làm đối với mẫu thử vào bình nón dung tích 250 ml. Cho vào 0,1 ml dung dịch chỉ thị metyl da cam. Nếu màu của dung dịch là da cam - vàng thì chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,1 M cho đến cùng màu và cùng độ sẫm màu như khi chuẩn độ mẫu thử. Nếu màu của dung dịch chỉ thị là hồng hoặc đỏ thì chuẩn bằng dung dịch KOH 0,1 M cho đến khi thu được cùng điểm cuối như khi chuẩn mẫu thử.

**12 Kiểm soát chất lượng**

Xác nhận tính năng của thiết bị hoặc qui trình thực hiện của từng ngày thông qua việc phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC). Để đảm bảo chất lượng các kết quả phân tích, khuyến cáo phân tích thêm các mẫu QC, như: khi kết thúc mỗi loạt mẫu, hoặc sau một số lượng mẫu cố định. Sử dụng kỹ thuật biểu đồ kiểm soát để phân tích các kết quả của mẫu QC. Khi kết quả của mẫu QC vượt quá các giới hạn kiểm soát của phòng thử nghiệm, thì cần thực hiện các hành động khắc phục, như hiệu chuẩn lại thiết bị. 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. Mẫu QC nên là đại diện cho các mẫu đem phân tích, cần xác định giá trị trung bình và giới hạn kiểm soát của mẫu QC trước khi thực hiện quá trình phân tích. Kiểm tra độ chụm của phép thử mẫu QC theo qui định về độ chụm và độ chệch của tiêu chuẩn này để đảm bảo rằng thiết bị hoạt động đúng chức năng.

CHÚ THÍCH 16 Trong khi bảo quản mẫu QC, trị số axit và kiềm có thể thay đổi, nếu xảy ra sinh tình huống không kiểm soát được, thì độ ổn định của mẫu QC sẽ là nguồn gốc gây sai lỗi.

**13 Tính kết quả****13.1 Tính trị số axit như sau:**

$$\text{Trị số axit, mg KOH/g} = [(A - B)M \times 56,1]/W \quad (2)$$

trong đó

- A* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ mẫu (9.2), tính bằng mililít;
- B* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng (9.3), tính bằng mililít;
- M* là nồng độ mol của dung dịch KOH;
- W* là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

**13.2 Tính trị số axit mạnh như sau:****13.2.1 Nếu chuẩn mẫu trắng bằng axit:**

$$\text{Trị số axit mạnh, mg KOH/g} = [(CM + Dm) \times 56,1]/W \quad (3)$$

trong đó

- C* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ phần nước chiết (11.1), tính bằng mililít;
- M* là nồng độ mol của dung dịch KOH;
- D* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng (11.2), tính bằng mililít;
- m* là nồng độ mol của dung dịch HCl;
- W* là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

**13.2.2 Nếu chuẩn mẫu trắng bằng kiềm:**

$$\text{Trị số axit mạnh, mg KOH/g} = [(C - D)M \times 56,1]/W \quad (4)$$

trong đó

- C* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ phần nước chiết (11.1), tính bằng mililit;  
*D* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng (11.2), tính bằng mililit;  
*M* là nồng độ mol của dung dịch KOH;  
*W* là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

### 13.3 Tính trị số kiềm như sau:

$$\text{Trị số kiềm, mg KOH/g} = [(Em + FM) \times 56,1]/W \quad (5)$$

trong đó

- E* là thể tích dung dịch HCl đã dùng để chuẩn độ mẫu (điều 10), tính bằng mililit;  
*m* là nồng độ mol của dung dịch HCl;  
*F* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng của trị số axit, tính bằng mililit;  
*M* là nồng độ mol của dung dịch KOH;  
*W* là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

## 14 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả trị số axit, trị số axit mạnh hoặc trị số kiềm như sau:

Trị số axit (TCVN 2695)	=	(kết quả)
Trị số axit mạnh (TCVN 2695)	=	(kết quả)
Trị số kiềm (TCVN 2695)	=	(kết quả)

## 15 Độ chụm và độ chệch

**15.1** Quy định về độ chụm chỉ áp dụng cho dầu khoáng mạch thẳng, sáng màu và chưa sử dụng, dầu tuốc bin hơi mới và đã sử dụng có chất ức chế. Đối với các loại dầu khác đã nêu trong phạm vi áp dụng, không có đủ các số liệu liên quan vì thế không quy định được độ chụm cho các dầu đó.

**15.1.1** Độ lặp lại – Sự chênh lệch giữa các kết quả thử thu được liên tiếp do cùng một thí nghiệm viên thực hiện trên cùng một thiết bị thử, với một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài, dưới điều kiện thử không đổi, với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau:

Trị số kiềm axit	Độ lặp lại
từ 0,00 đến 0,1	0,03
trên 0,1 đến 0,5	0,05
trên 0,5 đến 1,0	0,08
trên 1,0 đến 2,0	0,12

**15.1.2** Độ tái lập – Sự chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độ lặp lại thu được do các thí nghiệm viên khác nhau thực hiện ở những phòng thí nghiệm khác nhau, trên một mẫu thử như nhau trong

## TCVN 2695 : 2008

một thời gian dài, dưới điều kiện thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau:

Trị số kiểm axit	Độ tái lập
từ 0,00 đến 0,1	0,04
trên 0,1 đến 0,5	0,08
trên 0,5 đến 2,0	15% giá trị của trị số trung hoà

CHÚ THÍCH 17 Qui định này về độ chụm không áp dụng cho dầu thăm màu vì sự chuyển màu không rõ ràng.

CHÚ THÍCH 18 Đối với dầu cách điện, lấy độ chụm theo ASTM D117.

CHÚ THÍCH 19 Các qui định về độ chụm được xác định trên cơ sở sử dụng các buret thủ công. Khi áp dụng qui định độ chụm cần lưu ý có thể không phù hợp đối với các buret tự động, vì chưa có các nghiên cứu liên phòng để đánh giá các kết quả được xác định bằng cả hai loại dụng cụ trên.

**15.2 Độ chệch** – Tiêu chuẩn này không qui định độ chệch về trị số axit và kiềm vì các giá trị này chỉ xác định theo đúng điều kiện của phương pháp này.

## Phụ lục A

(quy định)

### A.1 Yêu cầu kỹ thuật của *p* - naphtholbenzein

A.1.1 *p* - Naphtholbenzein phải phù hợp với các chỉ tiêu sau:

A.1.1.1 *Ngoại quan*, bột màu đỏ, vô định hình.

A.1.1.2 *Clorua*, < 0,5 %.

A.1.1.3 *Độ hoà tan*, 10 g tan hoàn toàn trong 1 lít dung môi chuẩn độ (xem A.2.7.3).

A.1.1.4 *Độ hấp phụ tối thiểu* – Lấy chính xác 0,1000 g mẫu hoà tan trong 250 ml metanol (**Cảnh báo** – Dễ cháy. Hơi metanol độc. Có thể gây chết người hoặc gây mù nếu nuốt hoặc hít mạnh. Không thể giải độc được). Lấy 5 ml dung dịch này pha loãng với dung dịch đệm có pH bằng 12 để được 100 ml. Dung dịch sau cùng này có độ hấp thụ nhỏ nhất là 1,20 khi đọc tại đỉnh 650 nm khi dùng thiết bị DU Beckman hoặc một quang phổ kế khác, với cuvet đo 1 cm và dùng nước làm mẫu trắng.

A.1.1.5 *Dải pH*

A.1.1.5.1 Khi tiến hành xác định dải pHr của chất chỉ thị *p* - naphtholbenzein như hướng dẫn ở Chú thích A.2.1, thì tại pH bằng  $11 \pm 0,5$  chất chỉ thị sẽ chuyển thành màu xanh lá cây sáng đầu tiên.

A.1.1.5.2 Với mẫu trắng, chỉ cần cho không quá 0,5 ml dung dịch KOH 0,01 M để chuyển dung dịch chỉ thị thành màu xanh lá cây sáng đầu tiên.

A.1.1.5.3 Tương tự, với mẫu trắng, chỉ cần cho không quá 1,0 ml dung dịch KOH 0,01 M để chuyển dung dịch chỉ thị thành màu xanh da trời.

A.1.1.5.4 pHr ban đầu của dung dịch chỉ thị ít nhất phải bằng pH của mẫu trắng.

A.1.1.5.5 Pha chất đệm bằng cách hoà 50 ml dung dịch diabase natri phosphat 0,05 M với 26,9 ml dung dịch natri hydroxit 0,1 M.

### A.2 Phương pháp xác định dải pHr của chất chỉ thị *p* - naphtholbenzein

#### A.2.1 Phạm vi áp dụng

A.2.1.1 Phương pháp này áp dụng để xác định tính khả thi của việc dùng chất chỉ thị *p* - naphtholbenzein trong TCVN 2695 (ASTM D 974) theo sự chuyển màu trên dải pHr.

## TCVN 2695 : 2008

### A.2.2 Thuật ngữ

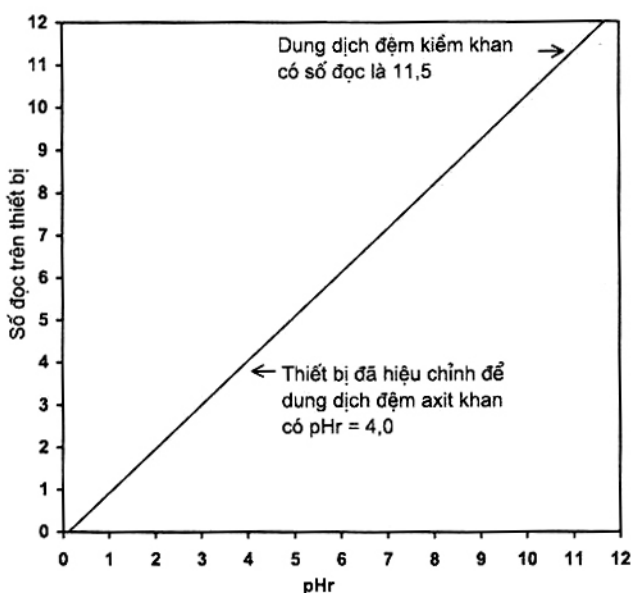
A.2.2.3.1 *Mô tả các thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn này.*

A.2.2.1.1 *pHr* là thuật ngữ biểu thị độ hoạt tính của ion hydro trong dung dịch nước-isopropanol- toluen.

A.2.2.1.1 *Giải thích* – Mục đích của phương pháp là thang đo độ axit pHr được xác định bằng hai dung dịch đệm chuẩn có pHr 4 và pHr 11. Không có sự tương quan giữa độ pHr và pH thực của dung dịch nước-isopropanol-toluen và cũng không xác định sẵn được.

### A.2.3 Tóm tắt phương pháp

A.2.3.1 Một lượng chất chỉ thị được chuẩn độ bằng rượu KOH (**Cảnh báo** – Dễ cháy) đến các màu khác nhau và dựa vào các kết quả thu được trên máy đo pH, vẽ theo số đọc để tính chuyển ra pHr.



Hình A.2.1 - Đường hiệu chuẩn để chuyển đổi số đọc trên máy đo pH ra độ pHr

### A.2.4 Ý nghĩa và sử dụng

A.2.4.1 Phương pháp này áp dụng để xác lập độ pHr đối với các sự chuyển màu khác nhau của chất chỉ thị *p* - naphtholbenzein.

### A.2.5 Thiết bị

A.2.5.1 *Máy đo, điện cực thủy tinh, điện cực calomen, máy khuấy, cốc thử và giá đỡ*, như qui định trong phần thiết bị của TCVN 6325 (ASTM D 664).

## A.2.6 Độ tinh khiết của thuốc thử

**A.2.6.1** Trong tất cả các phép thử đều dùng hoá chất cấp thuốc thử. Nếu không có qui định riêng, thì tất cả các hoá chất đều phải phù hợp các qui định hiện hành. Có thể sử dụng các cấp thuốc thử khác, miễn là có đủ độ tinh khiết cao, không làm giảm độ chính xác của phép thử.

**A.2.6.2** Nước được đề cập đến trong tiêu chuẩn này được hiểu là nước cất.

## A.2.7 Thuốc thử

**A.2.7.1** *Dung dịch chuẩn KOH 0,2 M pha trong rượu* – Chuẩn bị, bảo quản và chuẩn hoá theo TCVN 6325 (D664).

**A.2.7.2** *Dung dịch chuẩn HCl 0,2 M pha trong rượu* – Chuẩn bị và chuẩn hoá theo TCVN 6325 (ASTM D 664).

**A.2.7.3** *Dung môi chuẩn độ* – Cho 500 ml toluen và 5 ml nước vào 495 ml rượu isopropyllic khan (2-propanol). Có thể chuẩn bị một khối lượng lớn dung môi chuẩn độ.

**A.2.7.4** *Dung dịch đệm axit ( $pH_r = 4,0$ )*. Chuẩn bị theo TCVN 6325 (ASTM D 664). Cho 10 ml dung dịch đệm gốc vào 100 ml dung môi chuẩn độ. Sử dụng trong 1 h.

**A.2.7.5** *Dung dịch đệm kiềm ( $pH_r = 11,0$ )*. Chuẩn bị dung dịch đệm gốc theo TCVN 6325 (ASTM D 664). Cho 10 ml dung dịch đệm gốc vào 100 ml dung môi chuẩn độ. Sử dụng trong 1 h.

**A.2.7.6** *Chất điện ly KCl* – Chuẩn bị dung dịch bão hoà KCl trong nước.

**A.2.7.7** *Dung dịch chỉ thị naphtholbenzein* – Chuẩn bị theo điều 7.6.

## A.2.8 Chuẩn bị hệ thống điện cực

**A.2.8.1** Chuẩn bị theo TCVN 6325 (ASTM D 664).

## A.2.9 Chuẩn hoá thiết bị

**A.2.9.1** Trước một hoặc nhiều phép thử, đặt thiết bị để đọc pH, nhúng các điện cực vào cốc thử có chứa dung dịch đệm axit khan ở nhiệt độ  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  và khuấy mạnh. Khi số đọc pH không đổi thì điều chỉnh số đọc điện thế bất đối xứng của thiết bị sao cho số đọc pH chỉ 4,0.

**A.2.9.2** Lấy dung dịch đệm axit ra, làm sạch các điện cực và nhúng trong nước vài phút. Lau khô các điện cực và nhúng vào cốc có chứa dung dịch đệm kiềm khan ở nhiệt độ  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Khi pH ổn định ghi lại chính xác giá trị đó. Nếu  $pH = 11,0 \pm 0,2$  thì độ axit ban đầu,  $pH_r$  của dung dịch đang xác định có thể đọc được trực tiếp từ thiết bị đo. Nếu pH khác  $11,0 \pm 0,2$  thì phải chuẩn bị đồ thị hiệu chỉnh như Hình A.2.1. Dùng đồ thị này để chuyển số đọc trên máy đo pH ra độ axit  $pH_r$  ban đầu.

**A.2.10 Cách tiến hành**

**A.2.10.1** Chuẩn độ 100 ml dung môi chuẩn độ (**Cảnh báo** - Dễ cháy) với dung dịch KOH 0,01 M cho đến khi máy chỉ ra độ pHr nằm giữa 13 và 14.

**A.2.10.2** Cho 0,5 ml dung dịch chỉ thị vào một phần mới pha của dung môi chuẩn độ và sau khi làm sạch các điện cực, chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0,01 M cho đến khi độ pHr nằm giữa 13 và 14.

**A.2.10.3** Trong khi chuẩn độ, vẽ đồ thị về thể tích của chất chuẩn độ tương ứng với pH hoặc số đọc trên máy ghi trên đường cong các độ pHr tương ứng với sự chuyển màu khác nhau.

CHÚ THÍCH A.2.1 Theo thứ tự, các màu sẽ chuyển như sau:

từ màu hổ phách sang màu xanh ôliu,

từ màu xanh ôliu sang màu xanh lá cây sáng,

từ màu xanh lá cây sáng sang màu xanh nhạt,

từ màu xanh nhạt sang màu xanh da trời.

**A.2.10.4** Vẽ đồ thị cho chuẩn độ mẫu trắng trên cùng đồ thị cho chất chỉ thị.

**A.2.11 Tính kết quả**

**A.2.11.1** Tại pH giữa 10 và 12 tương ứng với sự chuyển màu xác định, lấy thể tích chất chuẩn đã dùng để chuẩn độ dung dịch chỉ thị trừ đi thể tích chất chuẩn độ đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng tại cùng PH.

**A.2.12 Độ chụm và độ chệch**

**A.2.12.1** Độ chụm – Không qui định.

**A.2.12.2** Độ chệch – Phương pháp này không qui định độ chệch, vì kết quả của phép thử chỉ được xác định theo tiêu chuẩn này.

