

Lời nói đầu

TCVN 7893 : 2008 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với *ASTM E 1064 - 05 Standard Test Method for Water in Organic Liquids 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 E 1064 - 05 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 7893 : 2008 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn 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.

Chất lỏng hữu cơ – Xác định nước bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer

Organic liquids – Determination of water by coulometric Karl Fischer titration

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định nước từ 0 % khối lượng đến 2.0 % khối lượng có trong hầu hết các hóa chất lỏng hữu cơ bằng thuốc thử Karl Fischer, theo qui trình chuẩn độ điện lượng tự động. Không áp dụng tiêu chuẩn này đối với các sản phẩm khí hóa lỏng như khí dầu mỏ dạng lỏng (LPG), butan, propan, khí thiên nhiên dạng lỏng (LNG), v.v...

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

1.3 Tham khảo các Dữ liệu an toàn vật liệu hiện hành về các thông tin liên quan đến độ độc, qui trình sơ cứu, bảo quản và các chú ý về an toàn.

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 khỏe cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng. Các qui định cụ thể được nêu trong điều 8.

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).

ASTM D 1193 Specification for reagent water (Yêu cầu kỹ thuật đối với nước cấp thuốc thử).

ASTM D 4672 Test methods for polyurethane raw materials: Determination of water content of polyols [Vật liệu polyuretán thô – Phương pháp xác định hàm lượng nước của rượu polyhydric (rượu đa bậc)].

ASTM E 180 Practice for determining the precision of ASTM methods for analysis and testing of industrial and specialty chemicals (Phương pháp xác định độ chụm của các phương pháp tiêu chuẩn ASTM dùng cho các phép phân tích và thử nghiệm các hóa chất công nghiệp và hóa chất đặc biệt).

TCVN 7893 : 2008

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

3 Tóm tắt phương pháp

Phương pháp này dựa trên cơ sở phản ứng Karl Fischer để xác định nước – sự giảm lượng iốt do lưu huỳnh dioxit khi có nước để tạo thành lưu huỳnh trioxit và axit hydriodic. Phản ứng được định lượng chỉ khi có mặt của pyridin hoặc bazơ hữu cơ khác và metanol hoặc rượu khác. Không giống các thuốc thử thể tích Karl Fischer, bao gồm iốt, phép chuẩn độ điện lượng sinh ra iốt, cứ 10,71 C của dòng điện sinh ra tương ứng với 1 mg nước theo định luật Faraday.

4 Ý nghĩa và sử dụng

Kỹ thuật điện lượng rất phù hợp để xác định nước với nồng độ thấp có trong các chất lỏng hữu cơ, mà qui trình thể tích Karl Fischer khó thực hiện được. Độ chụm và độ chính xác của kỹ thuật điện lượng sẽ làm giảm đối với nồng độ nước cao hơn 2,0 % do các khó khăn khi đó các mẫu có kích thước nhỏ. Phương pháp có hiệu suất 100 % điện lượng trong sản xuất iốt, xem Bảng 1 và Chú thích 6 về việc đánh giá hiệu suất.

Bảng 1 – Xác định cỡ mẫu

Hàm lượng nước dự kiến	Cỡ mẫu, ml
0 mg/kg đến 500 mg/kg	5
500 mg/kg đến 1000 mg/kg	2
1000 mg/kg đến 2000 mg/kg	1
0,2 % khối lượng đến 0,5 % khối lượng	0,5
0,5 % khối lượng đến 2,0 % khối lượng	0,1

5 Sự cản trở

5.1 Chất cản trở phương pháp này cũng là chất cản trở phương pháp chuẩn độ thể tích Karl Fischer. Để có thông tin chi tiết về các chất gây nhiễu xem trong "Aquametry" (Phương pháp xác định nước).

5.2 Phương pháp ASTM E 203 giải thích việc xác định trực tiếp nước có trong các hợp chất hữu cơ và các hợp chất hữu cơ khác lại không xác định được nước trực tiếp, nhưng có thể loại bỏ các cản trở bằng các phản ứng hoá học phù hợp

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Thiết bị chuẩn độ tự động – Bao gồm: bộ điều khiển, bình chuẩn độ, các điện cực kép platin, máy phát và máy khuấy từ. Thiết bị này được thiết kế để tạo iốt theo phương pháp điện lượng, có thể phản ứng toàn lượng với nước có mặt trong dung dịch mẫu. Cu lông điện cần để tạo chất phản ứng được chuyển đổi về microgam nước, được đọc trực tiếp bằng số trên thiết bị.

6.2 Xylanh – 50 ml, được lắp với kim tiêm dài 115 mm để loại được lượng dung dịch thừa từ khoang chuẩn độ.

CHÚ THÍCH 1 Sau khi rửa, có thể tráng kim và xylanh bằng aceton khan, sau đó sấy khô trong tủ sấy 100 °C ít nhất 1 h và bảo quản trong bình hút ẩm. Nếu dùng xylanh bằng nhựa thì phải bỏ sau khi sử dụng.

6.3 Xylanh – 20 ml, được lắp với kim tiêm dài 115 mm để đưa dung dịch trung hoà vào khoang chuẩn độ (xem Chú thích 1).

6.4 Xylanh – 1 ml và 5 ml, được lắp với kim tiêm dài 115 mm để đưa mẫu vào khoang chuẩn độ (xem Chú thích 1).

6.5 Xylanh – 5 μ l, được lắp với kim tiêm dài 115 mm để chuẩn hoá thiết bị (xem Chú thích 1).

6.6 Mõ làm kín fluorocacbon hoặc fluorocacbon TFE – Làm kín khoang chuẩn độ tránh độ ẩm môi trường.

6.7 Nắp ngăn – Để làm kín cổng đưa mẫu, nhưng cho phép dùng kim tiêm đưa mẫu vào để đảm bảo niêm ẩm tối thiểu. Có thể thay nắp và nắp ngăn để ngăn sự lọt khí khi thiết bị bị rò.

6.8 Chai huyết thanh.

6.9 Tủ sấy – Nhiệt độ 100 °C \pm 5 °C.

6.10 Bình hút ẩm – Loại sử dụng trong phòng thí nghiệm, có hiển thị thay đổi màu.

6.11 Cân phân tích – Có khả năng cân chính xác đến \pm 0,0001 g.

7 Thuốc thử

7.1 Độ tinh khiết của thuốc thử – Trong toàn bộ các phép thử đều sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử. 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 hoặc loại III, phù hợp ASTM D 1193.

TCVN 7893 : 2008

7.3 *Thuốc thử Karl Fischer*, thuốc thử chuẩn độ điện lượng Karl Fischer bán sẵn, và các hệ thống thuốc thử nhiều loại có sẵn, dùng cho thiết bị chuẩn độ tự động xác định nước. Thông thường sử dụng bazơ hữu cơ là pyridin làm thuốc thử KF. Các thuốc thử không chứa pyridin thường có sẵn và đều phù hợp với các thiết bị KF. Các thuốc thử không chứa pyridin ít độc hơn, ít mùi hơn và ổn định hơn loại chứa pyridin. Khuyến khích dùng các thuốc thử không chứa pyridin. Thông thường chuẩn độ điện lượng Karl Fischer cần hai dung dịch. Một là anolyte hoặc dung dịch dung môi chuẩn độ và catolyte hoặc dung dịch chuẩn độ phát điện. Tuy nhiên, hiện nay có thể mua các thuốc thử trong hệ thống thuốc thử một hoặc hai thành phần. Hệ thống thuốc thử một thành phần bao gồm tất cả các thành phần cần thiết trong một dung dịch chuẩn độ Karl Fischer. Hệ thống hai thành phần tập hợp các dung dịch riêng rẽ cho một dung môi và chất chuẩn độ.

CHÚ THÍCH 2 Hai loại thuốc thử không có pyridin là Hydranal manual-Eugen Schotz để chuẩn độ Karl Fischer, nguồn gốc từ Riedel-deHaen (www.ridlab.de) hoặc Sigma Aldrich (www.sigma-aldrich.com) và đo độ ẩm bằng phép chuẩn độ Karl Fischer, phát hành lần 2, tháng 1 năm 2004 của Tập đoàn Hóa chất GFS.

7.3.1 *Dung dịch chuẩn độ phát điện (catolyte)* – Có chứa iốt, lưu huỳnh dioxit, pyridin hoặc bazơ hữu cơ khác và metanol hoặc rượu khác để cung cấp iốt trong hỗn hợp phản ứng.

7.3.2 *Dung dịch dung môi chuẩn độ (anolyte)* – Chuẩn bị theo yêu cầu kỹ thuật của thiết bị.

7.3.3 *Dung dịch trung hoà* – Metanol chứa khoảng 20 mg H₂O/ml.

8 Các chú ý về an toàn

Thuốc thử có chứa một hoặc nhiều các chất: iốt, pyridin hoặc bazơ hữu cơ khác, lưu huỳnh dioxit, và metanol hoặc rượu khác. Phải dùng găng tay chịu hóa chất khi trộn các thuốc thử và lấy các dung dịch từ khoang chuẩn độ ra. Chú ý thao tác cẩn thận, tránh hít phải hơi của thuốc thử, không để da bị tiếp xúc trực tiếp với thuốc thử.

9 Lấy mẫu

9.1 Do nồng độ nước cần đo thấp, phải luôn luôn thao tác cẩn thận để tránh nhiễm ẩm từ bình chứa mẫu, từ môi trường xung quanh hoặc từ dụng cụ chuyển mẫu.

9.1.1 Trước khi sử dụng làm khô nắp và chai đựng mẫu qua đêm trong tủ sấy 100 °C. Sau đó để nguội trong bình hút ẩm trước khi nạp mẫu và đậy kín.

9.1.2 Đổ mẫu vào chai càng nhanh càng tốt cách miệng chai 25 mm và đậy kín ngay.

9.2 Dùng bơm tiêm khô lấy các mẫu phân tích từ chai ra, sau đó bơm nitơ khô vào chai chứa mẫu để thay thế chỗ của mẫu đã rút ra.

10 Chuẩn bị thiết bị

10.1 Làm sạch, sấy khô và lắp thiết bị chuẩn độ theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Dùng mỡ fluorocarbon hoặc TFE- fluorocarbon để làm kín phần trên và dưới của khoang, tránh ẩm bên ngoài. Nối các dây dẫn từ các điện cực phát và dò với thiết bị chuẩn độ.

10.2 Chuẩn bị dung dịch chuẩn độ (7.3.2) và đổ vào khoang chứa của thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

10.3 Cho dung dịch phát điện (7.3.1) vào bộ phát và thay nắp đậy. Bề mặt của dung dịch này phải thấp hơn mức dung dịch chuẩn độ để ngăn sự nhiễm bẩn ngược lại. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định có thể phải rút bớt dung dịch phát điện ra để duy trì mức thấp qui định.

10.4 Khuấy dung dịch chuẩn độ bằng cách xoay khoang chuẩn độ thật êm để loại lượng ẩm còn lại trong thành bình chuẩn độ. Khuấy dung dịch trong khoảng ít nhất 20 min để cho khô và ổn định môi trường bên trong.

CHÚ THÍCH 3 Nếu dùng máy phân tích độ ẩm của hãng Mitsubishi thì không cần thực hiện bước 10.4.

10.5 Lắp kim tiêm 11,5 cm vào xylanh 20 ml và bỏ đi khoảng 15 ml dung dịch trung hoà (7.3.3). Cho kim tiêm vào qua cổng mẫu của bình có vách ngăn và hạ thấp cho đến khi đầu kim nằm ngay dưới bề mặt của dung dịch chuẩn độ.

10.6 Bơm từ từ dung dịch trung hoà vào dung dịch chuẩn độ cho đến khi màu thay đổi từ nâu sang đỏ nhạt. Điều đó có nghĩa là đã gần đến điểm cuối. Tiếp tục cho từ từ đến khi đèn ON bật sáng, điều đó thể hiện có lượng nước dư, sau đó cẩn thận rút xylanh và kim tiêm ra. Tổng thể tích dung dịch trung hoà phải nằm trong khoảng từ 5 ml đến 15 ml. Để hệ thống ổn định trong 1 h.

11 Hiệu chuẩn và chuẩn hoá

11.1 Các thiết bị chuẩn độ tự động khác nhau có thể có quy trình hiệu chuẩn khác nhau. Tham khảo sổ tay hướng dẫn vận hành khi sử dụng thiết bị chuẩn độ tự động. Sử dụng các mẫu kiểm soát chất lượng (QC) tiêu chuẩn đóng gói sẵn, ổn định có hàm lượng nước 10 mg/kg, 100 mg/kg và 1 % khối lượng. Nên kiểm tra hiệu chuẩn bằng dung dịch chuẩn có hàm lượng nước xấp xỉ bằng hàm lượng nước dự kiến của mẫu.

11.2 Thiết lập và duy trì biểu đồ kiểm soát mẫu QC tiêu chuẩn theo hướng dẫn đã được chấp nhận. Kiểm tra mẫu kiểm soát khi tiến hành thử mẫu. Nếu kết quả đo được vượt quá $\pm 5\%$ lượng nước đã biết, thì cần thực hiện các bước kiểm tra tương ứng trước khi tiến hành thử mẫu.

CHÚ THÍCH 4 Điều này có thể dẫn đến việc phải thay hoặc phục hồi lại dung dịch thuốc thử.

12 Cách tiến hành

12.1 Lắp xylanh khô, kim và gắn miếng ngăn cao su vào đầu kim. Lấy 1 ml đến 2 ml mẫu vào xylanh và thải bỏ lượng này vào thùng chứa chất thải. áp dụng bảng hướng dẫn dưới đây để lấy chính xác lượng mẫu vào xylanh và làm kín bằng miếng ngăn cao su. Cân bì chính xác đến $\pm 0,1$ mg, xem Bảng 1, chú thích 5 và Chú thích 6.

CHÚ THÍCH 5 Nếu thực hiện phân tích nhiều lần trên cùng một mẫu, hoặc rút ra một thể tích mẫu đáng kể thì dùng kim nối với nguồn nitơ khô để duy trì áp suất nhẹ trên chai mẫu.

CHÚ THÍCH 6 Cách khác là, nếu xylanh có độ chính xác phù hợp, bơm thể tích mẫu đã đo, và tính khối lượng mẫu từ thể tích và khối lượng riêng.

12.2 Khi máy phân tích ổn định, cẩn thận chọc kim của xylanh chứa mẫu qua màng ngăn vào dưới bề mặt dung dịch trong khoang chuẩn độ. Bơm từ từ mẫu vào dung dịch chuẩn độ và bắt đầu chuẩn độ. Tháo kim ra, gắn kín và cân lại chính xác đến $\pm 0,1$ mg để xác định chính xác khối lượng mẫu. Tiến hành chuẩn độ đến khi xuất hiện điểm cuối. Ghi lại số microgam nước xác định được.

CHÚ THÍCH 7 Sau vài lần phân tích, cần làm giảm lượng dung môi tích tụ lại trong khoang chuẩn độ. Điều này có thể thực hiện bằng cách dùng xylanh 50 ml hoặc tháo từng phần dung dịch này nếu khoang chuẩn độ có khóa van. Nếu không thu được số đọc ổn định, tháo bỏ dung dịch này và thay bằng dung dịch chuẩn độ mới

CHÚ THÍCH 8 Thay dung dịch phát điện khi thấy chuyển sang màu vàng và không thu được số đọc ổn định.

13 Tính kết quả

Tính hàm lượng nước trong mẫu chính xác đến 0,001 % khối lượng, như sau:

$$\text{Hàm lượng nước, \% khối lượng} = \frac{\mu\text{g nước xác định được}}{\text{g mẫu} \times 10\,000} \quad (1)$$

14 Báo cáo kết quả

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

15 Độ chụm và độ chệch

15.1 *Độ chụm* – Áp dụng các nguyên tắc dưới đây để xem xét việc chấp nhận các kết quả khi sử dụng các thuốc thử gốc pyridin (xem Chú thích 9).

15.1.1 Độ lặp lại (Một phân tích viên) – Hệ số biến thiên đối với phép xác định đơn lẻ là 1,39 % tương đối tại bậc tự do (DF) 61. Giới hạn 95 % đối với chênh lệch giữa hai kết quả thử là 3,9 % tương đối.

15.1.2 Độ chụm của phòng thử nghiệm (Trong một phòng thử nghiệm, độ biến thiên giữa các ngày) – Hệ số biến thiên của các kết quả (từng giá trị trung bình của phép xác định kép), nhận được do cùng một phân tích viên thực hiện trong các ngày khác nhau là 2,00 % tương đối tại bậc tự do (DF) 31. Giới hạn 95 % đối với chênh lệch giữa hai giá trị trung bình là 5,6 % tương đối.

15.1.3 Độ tái lập (Nhiều phòng thử nghiệm) – Hệ số biến thiên của các kết quả (từng giá trị trung bình của phép xác định kép), nhận được do các phân tích viên thực hiện trong các phòng thí nghiệm khác nhau là 6,12 % tương đối tại bậc tự do (DF) 7. Giới hạn 95 % đối với chênh lệch giữa hai giá trị trung bình là 17,1 % tương đối.

15.2 Độ chệch – Phương pháp này không có độ chệch vì không có vật liệu chuẩn được chấp nhận.

CHÚ THÍCH 9 Độ chụm được xác định dựa trên chương trình nghiên cứu thử nghiệm liên phòng, thực hiện trên các mẫu toluen, etyl acetat, etanol, và acetonitril, có chứa khoảng 0,02 %; 0,16 %; 0,52 %; và 2,04 % khối lượng. Mỗi phân tích viên của từng phòng trong tám phòng thử nghiệm tiến hành xác định kép trong hai ngày với tổng số là 128 phép xác định. Năm giá trị của toluen được đánh giá là số lác. Để xây dựng các nguyên tắc đánh giá về độ chụm đã sử dụng tiêu chuẩn ASTM E 180 và chương trình máy tính đặc biệt cho việc phân tích sự thay đổi của các chương trình thử nghiệm không ổn định.

15.3 Độ chụm – Ví dụ dưới đây về độ chụm đạt được trong chương trình thử nghiệm liên phòng, xác định hàm lượng nước khi sử dụng các thuốc thử không chứa pyridin (xem Chú thích 10).

15.3.1 Độ lặp lại – Các kết quả của phép thử kép nhận được do cùng một phân tích viên bị coi là nghi ngờ, nếu chênh lệch giữa các kết quả này lớn hơn giá trị nêu trong bảng 2, đối với hàm lượng nước phù hợp, sát nhất với mẫu đang phân tích.

15.3.2 Độ tái lập – Chênh lệch giữa kết quả trung bình của các xác định kép nhận được trong một phòng thí nghiệm so với kết quả trung bình của các xác định kép nhận được từ phòng thí nghiệm khác, không được lớn hơn giá trị cho trong bảng 2 đối với các hàm lượng nước đã nêu.

CHÚ THÍCH 10 Độ chụm nêu trên được đánh giá theo phương pháp B của ASTM D 4672. Năm 2000 đã tiến hành một chương trình thử nghiệm liên phòng trên ba mẫu rượu đa bậc có chứa hàm lượng nước bằng 0,03 %; 0,42 % và 1,6 % khối lượng. Một phân tích viên đã thực hiện phép xác định kép và lặp lại phép xác định vào ngày hôm sau. Áp dụng ASTM E 180 để đánh giá độ chụm.

15.3.3 Độ chệch – Chưa xác định được độ chệch cho phương pháp này.

15.4 Chương trình thử nghiệm liên phòng được thực hiện năm 2004/2005.

Bảng 2 – Thống kê độ lặp lại và độ tái lập

Giới hạn 95 %		
Hàm lượng nước, % khối lượng	Độ lặp lại, % tương đối	Độ tái lập, % tương đối
0,03	2,8	15,9
0,42	3,1	3,2
1,6	3,1	5,2
