

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 4856 : 2007

ISO 127 : 1995

WITH AMENDMENT 1 : 2006

Xuất bản lần 3

**LATEX CAO SU THIÊN NHIÊN CÔ ĐẶC –
XÁC ĐỊNH TRỊ SỐ KOH**

Natural rubber latex concentrate – Determination of KOH number

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 4856 : 2007 thay thế TCVN 4856 : 1997.

TCVN 4856 : 2007 hoàn toàn tương đương với ISO 127 : 1995 và Bản sửa đổi 1 : 2006.

TCVN 4856 : 2007 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC45 *Cao su thiên nhiên* và Viện nghiên cứu Cao su Việt Nam biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Latex cao su thiên nhiên cô đặc – Xác định trị số KOH

Natural rubber latex concentrate – Determination of KOH number

CẢNH BÁO Những người sử dụng tiêu chuẩn này phải có kinh nghiệm làm việc trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề an toàn liên quan khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn phải có trách nhiệm thiết lập các biện pháp an toàn và bảo vệ sức khỏe phù hợp với các qui định pháp lý hiện hành.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định trị số KOH của latex cao su thiên nhiên cô đặc được bảo quản toàn bộ hay một phần bằng amoniac. Phương pháp này có thể áp dụng cho các loại latex có chứa axit boric. Phương pháp này không áp dụng cho các loại latex bảo quản bằng kali hydroxit. Phương pháp này không thích hợp với các loại latex có nguồn gốc tự nhiên khác với *Hevea brasiliensis* hoặc cao su tổng hợp, latex đã phối liệu, latex đã lưu hóa hoặc cao su phân tán nhân tạo.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là rất 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 4857 : 2007 (ISO 125 : 2003) Latex cao su thiên nhiên cô đặc – Xác định độ kiềm.

TCVN 4860 : 2007 (ISO 976 : 1996) Cao su và chất dẻo – Polime phân tán và các loại latex cao su – Xác định pH.

TCVN 5598 : 2007 (ISO 123 : 2001) Latex cao su – Lấy mẫu.

TCVN 6315 : 2007 (ISO 124 : 1997) Latex cao su – Xác định tổng hàm lượng chất rắn.

TCVN 6322 : 2007 (ISO 1802 : 1992) Latex cao su thiên nhiên cô đặc – Xác định hàm lượng axit boric.

ISO/TR 9272 Rubber and rubber products – Determination of precision for test method standards (Cao su và sản phẩm cao su – Xác định độ chụm đối với phương pháp thử tiêu chuẩn).

3 Định nghĩa, thuật ngữ

Trong tiêu chuẩn này áp dụng định nghĩa sau.

3.1

Trị số KOH (của latex) [KOH number (of latex)]

Số gam kali hydroxit tương đương với lượng axit được liên kết với amoniac trong latex chứa 100 g tổng hàm lượng chất rắn.

(Định nghĩa được lấy từ ISO 1382:1992 Cao su – Từ vựng/Bổ sung sửa đổi 2 : 1982).

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ dùng các loại hóa chất có chất lượng tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất không chứa cacbon dioxit hoà tan hay nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Kali hydroxit, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, không chứa cacbonat.

4.2 Kali hydroxit, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, không chứa cacbonat.

4.3 Formaldehyt, 45 g đến 50 g trong 1 lít dung dịch [$c(\text{HCHO}) = 1,5 \text{ mol/dm}^3$ đến $1,67 \text{ mol/dm}^3$], không chứa axit, được chuẩn bị bằng cách pha loãng formaldehyt đậm đặc với nước và trung hòa bằng dung dịch kali hydroxit (4.1), sử dụng khi chất chỉ thị phenolphthalein chuyển sang màu hồng nhạt.

Xác định nồng độ của dung dịch formaldehyt theo Phụ lục A.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ tiêu chuẩn phòng thử nghiệm và:

5.1 Thiết bị đo pH, theo TCVN 4860 : 2007 nhưng có thể đọc được đến 0,01 đơn vị.

5.2 Điện cực thủy tinh, loại thích hợp để sử dụng trong dung dịch có pH lên đến 12,0.

5.3 Máy khuấy cơ học, với động cơ được tiếp đất và cánh khuấy thủy tinh, hoặc máy khuấy từ.

CHÚ THÍCH Máy chuẩn độ tự động được sử dụng nếu nó cho kết quả tương đương với phương pháp chuẩn.

6 Lấy mẫu

Tiến hành lấy mẫu theo một trong các phương pháp quy định trong TCVN 5598 : 2007.

7 Cách tiến hành

Hiệu chỉnh thiết bị đo pH theo TCVN 4860 : 2007. Nếu không biết tổng hàm lượng chất rắn (W_{TS}) và độ kiềm (A) của latex thì lần lượt xác định theo TCVN 6315 : 2007 và TCVN 4857 : 2007 tương ứng.

Nếu latex chứa axit boric và không biết hàm lượng thì xác định hàm lượng axit boric theo TCVN 6322 : 2007.

Thử nghiệm lặp lại hai lần.

Cân phần mẫu thử (khối lượng m) có chứa khoảng 50 g tổng chất rắn vào cốc thủy tinh 400 ml. cân chính xác đến 0,1 g. Nếu cần thiết, điều chỉnh độ kiềm tới $(0,5 \pm 0,1)$ % amoniac được tính theo phần nước bằng cách thêm và khuấy một lượng cần thiết dung dịch formaldehyt (4.3).

Tính thể tích dung dịch formaldehyt được thêm vào bằng ml theo công thức sau:

$$\frac{m(100 - W_{TS})(A - 0,5)}{113,4c(\text{HCHO})}$$

trong đó $c(\text{HCHO})$ là nồng độ thực của dung dịch formaldehyt (4.3), tính bằng mol/dm³.

Pha loãng latex bằng nước đến khoảng 30 % tổng chất rắn.

Nhúng điện cực của thiết bị đo pH (5.1) vào latex cô đặc đã pha loãng và ghi pH.

Nếu pH ban đầu nhỏ hơn 10,3, thêm từ từ 5 ml dung dịch kali hydroxit 0,5 mol/dm³ (4.2) trong khi khuấy chậm bằng cánh khuấy thủy tinh hay máy khuấy từ (5.3). Ghi pH đọc được ở trạng thái cân bằng. Tiếp tục khuấy và thêm mỗi lần (15 giây) 1 ml dung dịch kali hydroxit nồng độ 0,5 mol/dm³ (4.2), ghi lại pH ở trạng thái cân bằng sau mỗi lần cho thêm. Tiếp tục cho đến khi đạt được điểm cuối.

Nếu pH ban đầu là 10,3 hoặc lớn hơn, không thêm một lần 5 ml như lúc ban đầu, trực tiếp "thêm mỗi lần 1 ml dung dịch kali hydroxit 0,5 mol/dm³ (4.2)" như đã mô tả ở trên.

Điểm cuối của phép chuẩn độ là điểm uốn của đường cong chuẩn độ của giá trị pH dựa vào thể tích dung dịch kali hydroxit, tính bằng ml. Tại điểm này, độ dốc của đường cong, tức là độ chênh lệch đầu tiên, đạt cực đại và độ chênh lệch thứ hai thay đổi từ giá trị dương sang giá trị âm. Điểm cuối sẽ được tính từ độ chênh lệch thứ hai do thừa nhận rằng sự thay đổi từ giá trị dương sang giá trị âm chịu sự tương quan tuyến tính trong khoảng 1 ml của kali hydroxit thêm vào.

Ví dụ về một chuẩn độ điển hình và cách tính điểm cuối xem trong Phụ lục B.

Chênh lệch giữa 2 lần thử nghiệm không quá 5 % (theo khối lượng).

8 Biểu thị kết quả

Trị số KOH của latex cao su thiên nhiên cô đặc được tính bằng % khối lượng, theo công thức sau:

$$\frac{561c \times V}{W_{TS} \times m}$$

trong đó

c là nồng độ thực của dung dịch kali hydroxit (4.2), được biểu thị bằng số phân tử gam KOH/dm³.

V là thể tích của dung dịch kali hydroxit danh nghĩa 0,5 mol/dm³ (4.2) cần thiết để đạt tới điểm cuối, tính bằng ml;

W_{TS} là tổng hàm lượng chất rắn của latex cô đặc, tính bằng % khối lượng;

m là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam.

Nếu latex cô đặc chứa axit boric, thì lấy trị số KOH xác định trừ đi trị số KOH tương ứng của axit boric hiện có. Tính trị số KOH tương ứng với axit boric hiện có theo công thức:

$$91 \times \frac{W_{BA}}{W_{TS}}$$

trong đó W_{BA} là hàm lượng axit boric, được tính bằng % khối lượng.

9 Độ chụm

9.1 Độ chụm của phương pháp này được xác định theo ISO/TR 9272. Tham khảo ISO/TR 9272 về thuật ngữ và các chi tiết thống kê khác.

9.2 Các chi tiết độ chụm trong công bố độ chụm này đưa ra đánh giá độ chụm của phương pháp thử nghiệm này với nguyên liệu dùng trong chương trình thử nghiệm liên phòng đặc biệt được mô tả sau đây. Các thông số độ chụm sẽ không được dùng để chấp nhận hay từ chối thử nghiệm cho bất kỳ nhóm nguyên liệu nào mà không được chứng minh bằng tài liệu rằng các thông số có thể áp dụng cho nhóm nguyên liệu đặc trưng và các thử nghiệm đặc biệt ghi lại trong phương pháp thử nghiệm này.

9.3 Các kết quả về độ chụm đã cho trong Bảng 1. Độ chụm được mô tả trên cơ sở 95 % độ tin cậy đối với các giá trị được thiết lập cho độ lặp lại r và độ tái lập R .

9.4 Các kết quả trong Bảng 1 là các giá trị trung bình và đưa ra một đánh giá độ chụm của phương pháp thử nghiệm này như đã xác định trong chương trình thử nghiệm liên phòng (ITP) từ năm 2001. Mười ba phòng thử nghiệm đã thực hiện 3 lần phân tích trên 2 mẫu A và B, các mẫu này được chuẩn bị từ latex có hàm lượng amoniac cao. Trước khi mẫu lớn được chia thành mẫu nhỏ

cho vào chai 1 lít và được dán nhãn A và B, nó được lọc và làm đồng đều bằng cách trộn và khuấy. Do đó thực chất, mẫu A và B là giống nhau và được xử lý như vậy trong các tính toán thống kê. Mỗi phòng thử nghiệm tham gia được yêu cầu thử nghiệm trên 2 mẫu này vào ngày được ghi cho các phòng tham gia chương trình thử nghiệm liên phòng (ITP).

9.5 Độ chụm loại 1 được xác định theo phương pháp lấy mẫu các mẫu latex sử dụng cho chương trình thử nghiệm liên phòng (ITP).

9.6 Độ lặp lại – Độ lặp lại r (theo đơn vị đo) của phương pháp thử này được thiết lập như là giá trị phù hợp được liệt kê trong Bảng 1. Hai kết quả thử nghiệm đơn, nhận được từ cùng phòng thử nghiệm theo các quy trình phương pháp thử thông thường, sự khác nhau như vậy nhiều hơn giá trị được liệt kê của r (đối với bất kỳ mức đã cho) được coi như sự khác nhau của mẫu đại diện (không đồng nhất).

9.7 Độ tái lập – Độ tái lập R (theo đơn vị đo) của phương pháp thử này được thiết lập như là giá trị phù hợp được liệt kê trong Bảng 1. Hai kết quả thử nghiệm đơn, nhận được từ các phòng thử nghiệm khác nhau theo các quy trình phương pháp thử thông thường, sự khác nhau như vậy nhiều hơn giá trị được liệt kê của R (đối với bất kỳ mức đã cho) được coi như sự khác nhau của mẫu đại diện (không đồng nhất).

9.8 Độ chệch – Trong thuật ngữ phương pháp thử, độ chệch là chênh lệch giữa giá trị thử trung bình và giá trị chuẩn của tính chất thử nghiệm (hay giá trị thực).

Các giá trị chuẩn không tồn tại đối với phương pháp thử này vì giá trị (tính chất thử nghiệm) bị loại bỏ được xác định bởi phương pháp thử. Do đó, độ chệch không thể xác định được cho phương pháp thử đặc biệt này.

Bảng 1 – Đánh giá độ chụm của phép xác định trị số KOH

| Kết quả trung bình | Trong phòng thử nghiệm | | Giữa các phòng thử nghiệm | |
|---|------------------------|------|---------------------------|------|
| | s_r | r | s_R | R |
| 0,57 | 0,007 | 0,02 | 0,027 | 0,08 |
| $r = 2,83 \times s_r$ trong đó r là độ lặp lại (đơn vị đo) và s_r là độ lệch chuẩn trong phòng thử nghiệm. $R = 2,83 \times s_R$ trong đó R là độ tái lập (đơn vị đo) và s_R là độ lệch chuẩn giữa các phòng thử nghiệm. | | | | |

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các chi tiết sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu thử;
- c) tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết về thiết bị đo pH đã sử dụng;
- d) các kết quả thực nghiệm;
- e) các điều chỉnh áp dụng cho axit boric nếu có;
- f) bất kỳ thao tác nào được thực hiện không được qui định trong tiêu chuẩn này cũng như bất kỳ thao tác nào được xem như tùy ý;
- g) ngày thử nghiệm

Phụ lục A

(tham khảo)

Xác định hàm lượng formaldehyt

Phương pháp qui định trong những ấn bản trước của tiêu chuẩn này đã không được áp dụng rộng rãi do dung dịch amoniac tiêu chuẩn được xem như không đạt yêu cầu. Nhờ vào chất lượng đồng nhất của dung dịch formaldehyt đậm đặc loại tinh khiết phân tích đa số người sử dụng điều chế trực tiếp dung dịch chuẩn formaldehyt.

Trong trường hợp cần xác định nồng độ của formaldehyt đã pha loãng một số phương pháp được người sử dụng tham khảo trong tài liệu bách khoa toàn thư về phân tích hóa chất công nghiệp, tập 13, ấn bản năm 1971 của nhà xuất bản Interscience. Phương pháp qui định dưới đây chỉ mang tính chất tham khảo.

A.1 Thuốc thử

A.1.1 Natri sulfit, khan, loại tinh khiết phân tích.

A.1.2 Axit sulfuric, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ mol/dm}^3$.

A.1.3 Thymolphtalein, dung dịch chỉ thị.

Hòa tan 80 g thymolphtalein trong 100 ml rượu etyl và pha loãng với 100 ml nước cất.

A.2 Cách tiến hành

Chuẩn bị một dung dịch 125 g natri sulfit khan (A.1.1) trong 500 ml nước và pha loãng đến thể tích 1 lít.

Chuyển 100 ml dung dịch vào bình nón dung tích 500 ml. Cân chính xác từ 6,0 g đến 8,0 g dung dịch formaldehyt có nồng độ danh nghĩa 50 g/dm^3 (4.3) ¹⁾ cho vào bình nón và lắc trộn kỹ. Để yên trong 5 phút, sau đó chuẩn độ với axit sulfuric $0,25 \text{ mol/dm}^3$ (A.1.2) đến điểm cuối khi dung dịch chớm mất màu dùng thymolphtalein (A.1.3) làm chất chỉ thị. Tiến hành xác định mẫu, tráng với dung dịch natri sulfit.

A.3 Biểu thị kết quả

Tính hàm lượng formaldehyt của dung dịch formaldehyt bằng phần trăm khối lượng theo công thức:

$$\frac{30,03(V_1 - V_2) \times 2c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{10m_1}$$

¹⁾ Khi phân tích dung dịch formaldehyt đậm đặc, để thuận lợi hơn lấy một lượng dung dịch từ 1,8 g đến 2,0 g.

TCVN 4856 : 2007

trong đó

V_1 là thể tích của axit sulfuric (A.1.2) dùng để chuẩn độ mẫu thử của dung dịch formaldehyt, tính bằng ml;

V_2 là thể tích của axit sulfuric (A.1.2) cần thiết dùng trong mẫu trắng, tính bằng ml;

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ là nồng độ thực của axit sulfuric, tính bằng mol/dm³;

m_1 là khối lượng mẫu thử của dung dịch formaldehyt.

Phụ lục B

(tham khảo)

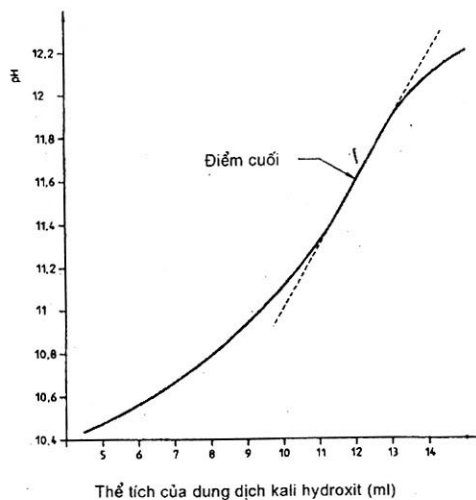
Ví dụ về phép chuẩn độ điển hình và cách tính điểm cuối

Bảng B.1 – Ví dụ về phép chuẩn độ điển hình để chỉ ra sự thay đổi pH

| Thể tích dung dịch KOH được thêm vào ml | Trị số pH | Độ chênh lệch đầu tiên $\Delta\text{pH/ml}$ | Độ chênh lệch thứ hai $\Delta^2\text{pH/ml}$ |
|---|-----------|---|--|
| Ban đầu | 10,09 | | |
| 5 | 10,46 | | |
| 6 | 10,55 | 0,09 | |
| 7 | 10,65 | 0,10 | 0,01 |
| 8 | 10,76 | 0,11 | 0,01 |
| 9 | 10,90 | 0,14 | 0,03 |
| 10 | 11,08 | 0,18 | 0,04 |
| 11 | 11,32 | 0,24 | 0,06 |
| 12 | 11,63 | 0,31 | 0,07 |
| 13 | 11,93 | 0,30 | - 0,01 |
| 14 | 12,14 | 0,21 | - 0,09 |

Trong ví dụ này, độ chênh lệch thứ nhất đạt cực đại là 0,31 giữa 11 ml và 12 ml dung dịch kali hydroxit. Điểm uốn chính xác của đường cong chuẩn độ được tính từ tỷ lệ của giá trị chênh lệch thứ hai liên kế, có nghĩa là $0,07/(0,07 + 0,01) = 0,875$ độ chênh lệch giữa 11 ml và 12 ml, có nghĩa là 11,875 ml.

Hình B.1 trình bày dữ liệu này theo đồ thị để chỉ ra điểm uốn.



Hình B.1 – Đường cong minh họa chỉ ra sự thay đổi pH trong lúc chuẩn độ