

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 4860 : 2007**

**ISO 976 : 1996**

**WITH AMENDMENT 1 : 2006**

Xuất bản lần 3

**CAO SU VÀ CHẤT DẼO –  
POLIME PHÂN TÁN VÀ CÁC LOẠI LATEX CAO SU –  
XÁC ĐỊNH pH**

*Rubber and plastics – Polymer dispersions and rubber latices – Determination of pH*

HÀ NỘI – 2007

## Lời nói đầu

**TCVN 4860 : 2007** thay thế TCVN 4860 : 1997.

**TCVN 4860 : 2007** hoàn toàn tương đương với ISO 976 : 1996 và Bản sửa đổi 1 : 2006.

**TCVN 4860 : 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.

## Cao su và chất dẻo – Polime phân tán và các loại latex cao su – Xác định pH

*Rubber and plastics – Polymer dispersions and rubber lattices – Determination of pH*

**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 qui định phương pháp xác định pH của polime phân tán và latex cao su (thiên nhiên và tổng hợp) bằng pH kế có điện cực so sánh kép thủy tinh và bạc.

Phương pháp này cũng thích hợp cho latex tiền lưu hóa và phối liệu chứa polime phân tán hoặc các loại latex cao su, kể cả chất kết dính.

CHÚ THÍCH 1 Độ chính xác của phương pháp giảm ở trị số pH trên 11.

### 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 2090 : 2007 (ISO 15528 : 2000) Sơn, vecni và nguyên liệu cho sơn và vecni – Lấy mẫu.

TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

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

ISO/TR 9272 :1986 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 Thuốc thử

Dùng các dung dịch đệm loại tinh khiết phân tích đã biết trước pH. Nếu các loại này không có sẵn, chuẩn bị các dung dịch đệm cần thiết theo 3.1, 3.2 và 3.3, chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất không chứa cacbon dioxit hay nước có độ tinh khiết tương đương (loại 3 theo qui định trong TCVN 4851 : 1989).

#### 3.1 Dung dịch đệm pH danh nghĩa 7

Hòa tan 3,40 g kali dihydro phosphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) và 3,55 g dinatri hydro phosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) bằng nước đến 1 000 ml trong bình định mức.

pH của dung dịch này là 6,87 ở 23 °C.

Bảo quản dung dịch trong lọ thủy tinh hoặc nhựa bền hóa chất.

#### 3.2 Dung dịch đệm pH 4

Hòa tan 10,21 g kali hydro phthalate ( $\text{KOOCC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) bằng nước đến 1 000 ml trong bình định mức.

pH của dung dịch này là 4,00 ở 23 °C.

Bảo quản dung dịch trong lọ thủy tinh hoặc nhựa bền hóa chất.

#### 3.3 Dung dịch đệm pH danh nghĩa 9

Hòa tan 3,814 g natri tetra borat decahydrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) bằng nước đến 1000 ml trong bình định mức.

pH của dung dịch này khi vừa chuẩn bị xong là 9,20 ở 23 °C.

Bảo quản dung dịch trong lọ thủy tinh hay nhựa bền hóa chất và với nút đậy có soda-lime để giữ lại cacbon dioxit. Dung dịch này sử dụng trong một tháng.

CHÚ THÍCH 2 Dung dịch đệm kiểm không ổn định, chúng hấp thụ cacbon dioxit từ không khí. Khi sử dụng dung dịch đệm kiểm để hiệu chuẩn, độ chính xác có thể được kiểm tra bằng dung dịch đệm pH 4.

#### 3.4 Chất điện phân chuẩn

Dung dịch kali clorua 3 mol/dm<sup>3</sup> đã bão hòa bằng bạc clorua.

### 4 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử, nghiệm và

**4.1 Thiết bị đo pH**, chính xác đến 0,01 đơn vị pH, có tổng trở nhập không nhỏ hơn  $10^{12} \Omega$  và có trang bị bộ phận để bù nhiệt độ.

**4.2 Điện cực kép**, bao gồm một điện cực thủy tinh được bao bọc đồng tâm xung quanh điện cực so sánh bạc. Chất điện phân chuẩn (3.4) trao đổi ion với mẫu thử bằng màng hóa học, ví dụ như màng polytetrafluoretylen hoặc thủy tinh. Chất điện phân chuẩn và điện cực được nhà chế tạo điện cực cung cấp.

Một loại điện cực kép điển hình chỉ trong Hình 1.

Điện cực thủy tinh được sử dụng phải do nhà chế tạo khuyến cáo thích hợp trên dãy pH (từ 0 đến 14 trong trường hợp của latex poly cloropren).

**CHÚ THÍCH 3** Trao đổi ion giữa chất điện phân và mẫu thử được duy trì qua màng mỏng của chất điện phân giữa màng và điện cực.

**CHÚ THÍCH 4** Phương trình tuyến tính của điện cực giữa pH 0 và sự xuất hiện sai số của kiếtm mà sai số đó phụ thuộc vào nồng độ ion natri, thường thì không xuất hiện cho đến pH lớn hơn 11.

**4.3 Máy khuấy từ và thanh từ.**

**4.4 Bộ phận giữ điện cực.**

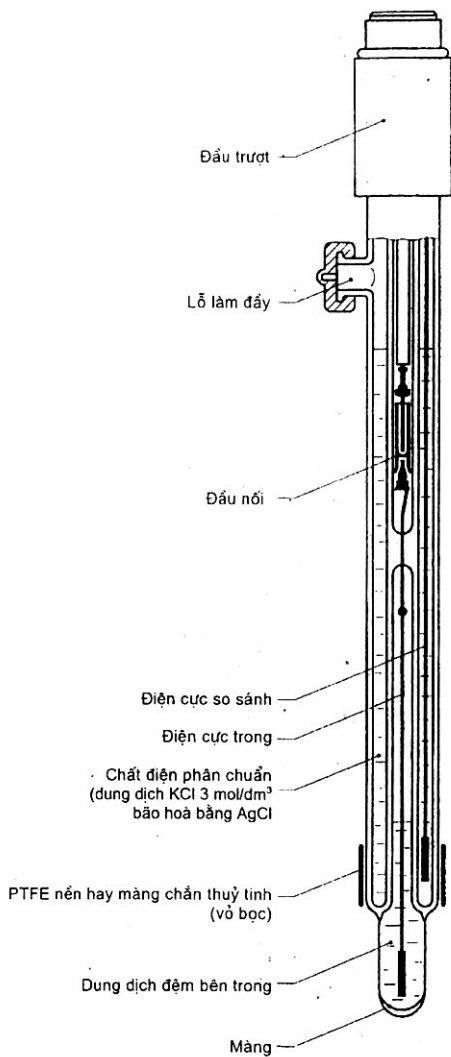
## 5 Lấy mẫu

Tiến hành lấy mẫu theo một trong các phương pháp quy định trong TCVN.5598 : 2007 hoặc TCVN 2090 : 2007.

## 6 Cách tiến hành

Để giảm ảnh hưởng của nhiệt và điện, đảm bảo rằng nhiệt độ của mẫu thử, điện cực, nước đã khử khoáng hay nước rửa và dung dịch đệm càng gần nhau càng tốt. Nhiệt độ của mẫu thử và dung dịch đệm không được sai lệch hơn 1 °C. Nhiệt độ thử nghiệm phải ở 23 °C ± 3 °C hoặc 27 °C ± 3 °C ở các nước nhiệt đới.

**CHÚ THÍCH 5** pH sai lệch trong khoảng 20 °C đến 30 °C không đáng kể. Bù nhiệt trong thiết bị phải được đặt ở nhiệt độ thực tế.



Hình 1 – Điện cực kép điển hình

## 6.1 Bảo dưỡng điện cực

Điện cực kép (4.2) được bảo dưỡng theo hướng dẫn của nhà chế tạo, đặc biệt chú ý các điểm sau:

**6.1.1** Đổ đầy chất điện phân chuẩn (3.4) vào điện cực qua lỗ làm đầy và đóng nắp lại.

Gỡ nhẹ vỏ bọc ngoài và tách các màng latex dính vào điện cực và hạ chất điện phân trước khi gắn vỏ vào.

Trước khi chuẩn và đo cần tháo nắp đầy lỗ làm đầy để cân bằng áp suất trong và ngoài chất điện phân chuẩn.

**6.1.2** Khi không sử dụng, nhúng điện cực và màng trao đổi ion ngập trong dung dịch chất điện phân.

## 6.2 Hiệu chuẩn thiết bị đo pH

**6.2.1** Bật công tắc pH kế (4.1) và để mạch điện ổn định. Hiệu chỉnh pH kế theo hướng dẫn của nhà chế tạo. Nếu không có sẵn tiến hành như sau:

**6.2.2** Chọn dung dịch đệm thương mại (xem điều 3), một có pH danh nghĩa bằng 7 (nghĩa là nằm sát điểm không của điện cực) và dung dịch kia khác với dung dịch đầu khoảng 3 đơn vị và cao hơn hay thấp hơn pH tương ứng của mẫu thử nghiệm. Trong trường hợp không có sẵn dung dịch đệm thương mại cần chuẩn bị dung dịch đệm (3.1 và 3.2 hoặc 3.3).

**6.2.3** Nhiệt độ của dung dịch đệm, mẫu thử, điện cực gắn bằng nhiệt độ quy định (xem phần đầu điều này). Ghi lại nhiệt độ và điều chỉnh nhiệt độ đúng với thay đổi trên pH kế.

**6.2.4** Rửa điện cực bằng nước cất hay nước khử kim loại (xem điều 3) rồi bằng dung dịch đệm pH danh nghĩa 7, sao cho chất lỏng chảy dọc chiều dài điện cực.

**6.2.5** Mắm dung dịch đệm vào cốc thủy tinh khô, sạch hay cốc nhựa trơ và nhúng điện cực vào trong đó. Lưu ý rằng chất điện phân chuẩn trong điện cực phải cao hơn mức dung dịch đệm 5 cm, (như vậy giữ cho điện cực khỏi bị nhiễm bẩn).

Khuấy nhẹ để ổn định và đọc trị số. Điều chỉnh pH kế bằng núm điều khiển điểm zero, sao cho trị số pH đúng với dung dịch đệm. Lấy điện cực ra và loại bỏ phần dung dịch đệm.

**6.2.6** Rửa điện cực bằng nước, sau đó chọn dung dịch đệm [pH 4 (3.2) hoặc pH 9 (3.3)] như mô tả trong 6.2.4.

**CHÚ THÍCH 6** Dung dịch đệm với pH từ 9 đến 11 cũng có thể sử dụng thay cho dung dịch pH 9 (3.3).

## **TCVN 4860 : 2007**

**6.2.7** Nhúng điện cực vào dung dịch đệm đã chọn như mô tả ở 6.2.5. Để số đọc ổn định trước khi điều chỉnh thang đo pH của dung dịch đệm, dùng gradient hiệu chỉnh và không được chạm vào núm điều khiển điểm zero.

Bảo đảm rằng gradient điện cực nằm trong dải từ  $-55,6$  mV/đơn vị pH đến  $-61,5$  mV/đơn vị pH, có nghĩa là giữa 95 °C và 103 % của trị số lý thuyết ( $-58,57$  mV/đơn vị pH ở 23 °C).

Nếu điện cực nằm ngoài dải này, tiến hành qui trình bảo dưỡng theo 6.1.

Loại bỏ phần dung dịch đệm.

### **6.3 Đo pH của mẫu thử**

**6.3.1** Trộn kỹ mẫu thử để đảm bảo đồng nhất.

**6.3.2** Rửa điện cực và cốc đo, đầu tiên bằng nước cất hoặc nước đã khử khoáng, sau đó rửa bằng mẫu thử như đã mô tả trong 6.2.4. Chuyển số lượng mẫu thử thích hợp vào cốc (cốc khô, sạch được sử dụng) và nhúng điện cực như điều 6.2.5. Khuấy nhẹ.

Để cho trị số đọc pH kể ổn định và ghi lại pH.

Rửa điện cực bằng nước cất hoặc nước đã khử khoáng để loại bỏ latex trước khi nó khô.

**6.3.3** Lặp lại thao tác 6.3.2 với một phần mẫu thử mới:

- Nếu trị số đọc mới không sai lệch so với lần đầu không lớn hơn 0,1 đơn vị pH thì hoàn tất phép thử.
- Nếu sai lệch hai lần đọc lớn hơn 0,1 đơn vị pH thì tiến hành làm hai phép thử nữa, trước tiên cần loại bỏ các nguồn gây ra sai số.

Nếu tiến hành hàng loạt phép thử thì phải hiệu chỉnh pH kể theo 6.2 khoảng 30 phút/lần hoặc dày hơn, tùy thuộc vào sự thay đổi tìm thấy tại mỗi lần kiểm tra.

## **7 Biểu thị kết quả**

Tính trị số trung bình của hai lần đọc, sai lệch không vượt quá 0,1 đơn vị pH.

Biểu thị kết quả bằng đơn vị pH ở 23 °C nếu phép thử được tiến hành ở nhiệt độ này. Nếu không thì qui định nhiệt độ cho phép thử.



## 8 Độ chụm

**8.1** 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.

**8.2** 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.

**8.3** 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  $R$ .

**8.4** Các kết quả trong Bảng 1 là các giá trị trung bình và đưa ra một đánh giá độ chụm của phương pháp thử 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).

**8.5** 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).

**8.6** 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).

**8.7** 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).

**8.8 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 pH**

Kết quả trung bình	Trong phòng thử nghiệm		Giữa các phòng thử nghiệm	
	$s_r$	$r$	$s_R$	$R$
10,56	0,021	0,06	0,174	0,49
$r = 2,83 \times s_r$ 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.				

## 9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các chi tiết sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- thông tin đầy đủ để nhận dạng mẫu;
- độ pH của latex cao su hoặc polime phân tán, chính xác đến 0,1 đơn vị pH và nhiệt độ thử nghiệm;
- các đặc điểm bất thường ghi nhận trong quá trình thử;
- 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;
- ngày và nơi thử nghiệm.