**TCVN** TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

# TCVN 2695 : 2000
# ASTM D 974 - 95

(Soát xét lần 1)

# SẢN PHẨM DẦU MỎ – XÁC ĐỊNH TRỊ SỐ AXIT VÀ KIỀM – PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ VỚI CHỈ THỊ MẦU

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

HÀ NỘI - 2000

Soát xét lần 1

# Sản phẩm dầu mỏ – Xác định trị số axit và kiềm – Phương pháp chuẩn độ với chỉ thị mầu

*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, các chất bôi trơn tan được hoặc tan gần hết trong hỗn hợp toluen và rượu izopropylic. 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. Nhưng nếu hằng số thuỷ phân của muối lớn hơn $10^{-9}$ thì chúng 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 D4739.

1.2 Tiêu chuẩn này có thể áp dụng để phát hiện những thay đổi của dầu trong quá trình sử dụng dưới điều kiện ôxy hoá. Mặc dù phương pháp này được tiến hành trong điều kiện cân bằng xác định, nhưng cũng không dựa trên tính kiềm hoặc axit để dự đoán tính năng của dầu trong điều kiện sử dụng. Không có mối tương quan chung nào giữa trị số axit và kiềm với độ ăn mòn gối đỡ.

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 dầu có mầu quá thẫm vì không rõ sự chuyển mầu trong quá trình chuẩn độ. Đối với loại dầu này áp dụng TCVN 6325:1997 (ASTMD664).

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

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 khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi sử dụng.

## 2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 4851 - 89 (ISO 3696 : 1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm. Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

TCVN 6325 : 1997 (ASTM D664-89) Sản phẩm dầu mỏ – Xác định trị số axit – Phương pháp chuẩn độ điện thế.

ASTM D117 Dầu cách điện có nguồn gốc dầu mỏ – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

ASTM D 4175 Các chất bôi trơn, dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ. Thuật ngữ.

ASTM D 4739 Xác định trị số kiềm bằng phương pháp chuẩn độ điện thế.

## 3 Thuật ngữ

3.1 *Định nghĩa*

3.1.1 *Trị số axit* - Lượng kiềm cần thiết để trung hoà hết lượng axit có trong 1 gam mẫu được biểu thị bằng số miligam kali hydroxit.

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

3.1.2 *Trị số kiềm* - Lượng axit, cần thiết để trung hoà hết lượng kiềm có trong 1 gam mẫu được biểu thị bằng số miligam kali hydroxit tương ứng.

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

3.1.3 *Dầu đã sử dụng* - Lượng dầu có trong thiết bị đang hoặc chưa vận hành (ví dụ, trong động cơ, hộp số, máy biến thế hoặc tuốc bin).

3.2 *Giải thích các thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn này*

3.2.1 *Trị số axit mạnh* - Lượng kiềm, được biểu thị bằng số miligam kali hydroxit cần thiết để trung hoà hết phần nước nóng chiết ra từ 1 gam mẫu đến điểm cuối có mầu nâu - vàng, dùng dung dịch chỉ thị metyl da cam.

## 4 Tóm tắt phương pháp

4.1 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 axit hoặc kiềm pha trong rượu cho đến khi trung hoà, dùng chất chỉ thị p - naptholbenzein (mầu da cam trong axit và mầu 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 qua sử dụng có thể chứa các thành phần axit hoặc kiềm có trong phụ gia hoặc sinh ra do biến chất của dầu trong quá trình sử dụng, như các sản phẩm oxy hoá. Hàm 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 đó dưới điều kiện thử nghiệm. Trị số này được dùng như là một hướng dẫn trong kiểm tra chất lượng dầu 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 ôxy hoá làm ảnh hưởng đến trị số axit và các axit hữu cơ lại rất khác nhau về tính chất ăn mòn, cho nên phương pháp thử này không được dùng để phán 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 Dụng cụ

6.1 Burét - loại 50 ml có vạch chia 0,1 ml hoặc loại 10 ml có vạch chia 0,05 ml.

## 7 Hoá chất

7.1 *Độ tinh khiết của hoá chất* - Trong tiêu chuẩn này sử dụng loại hoá chất tinh khiết hoá học (TKHH). Có thể dùng các loại tương đương nhưng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

7.2 *Độ tinh khiết của nước* - Dùng nước cất theo TCVN 4851 - 89 (ISO 3696 : 1987).

7.3 *Rượu isopropylic, khan (< 0,9% nước)* (Cảnh báo – xem chú thích 4).

Chú thích 4 – Cảnh báo – Dễ cháy.

7.4 *Dung dịch axit clohydric chuẩn pha trong rượu (0,1 M)* - Trộn 9 ml axit clohydric đậm đặc (**Cảnh báo** – xem chú thích 5) (tỷ trọng HCl là 1.19) với 1 000 ml rượu isopropylic khan (**Cảnh báo** – xem chú thích 4). Xem chú thích 6. Chuẩn hoá thường xuyên để phát hiện nồng độ thay đổi từ 0,0005 mol. Chuẩn bằng phép chuẩn độ điện thế với khoảng 8 ml (ghi lại chính xác số mililít đã lấy) dung dịch KOH trong rượu 0,1 M đã pha loãng với 125 ml nước không chứa $CO_2$.

Chú thích 5 – **Cảnh báo** - Có tính ăn mòn, hơi bốc lên gây viêm da.

Chú thích 6 – Các hoá chất mua sẵn có thể dùng được trong phòng thử nghiệm.

Chú thích 7 – Để đơn giản hoá việc tính kết quả, cả hai loại dung dịch chuẩn KOH và HCl đều có thể điều chỉnh sao cho 1,00 ml tương đương với 5,00 mg KOH. NaOH và $H_2SO_4$ có thể thay thế tương ứng 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 cất.

7.6 *Dung dịch chỉ thị p - naphtolbenzein* - Dung dịch này phải phù hợp với phụ lục A.1. Chuẩn bị một dung dịch chứa 10 g p - naphtolbenzein trong 1 lít dung môi chuẩn độ.

7.7 *Dung dịch kali hydroxit chuẩn pha trong rượu (0,1 M)* - Thêm 6 g KOH rắn (**Cảnh báo** – xem chú thích 8) vào 1 lít rượu isopropylic khan (chứa < 0,9% nước) trong bình 2 lít. Đun nhẹ dung dịch khoảng từ 10 đến 15 phút, khuấy nhẹ để tránh lắng đọng dưới đáy bình. Thêm vào ít nhất 2 g $Ba(OH)_2$ (**Cảnh báo** – xem chú thích 9) và lại đun nhẹ khoảng từ 5 đến 10 phút. 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 xốp thuỷ tinh mờ. Chú ý trong khi lọc tránh sự xâm nhập của $CO_2$. Bảo quản dung dịch trong lọ bền hoá chất, không tiếp xúc với lie, cao su, mỡ bôi nút nhám gốc xà phòng, bảo vệ bằng ống chứa bột sôda hoặc chất hấp thụ soda silicat. Xem chú thích 10. Chuẩn hoá thường xuyên để phát hiện nồng độ thay đổi từ 0,0005 mol (chú thích 7), thường chuẩn độ với kali axít phtalat tinh khiết trong 100 ml nước không chứa $CO_2$. Dùng phenol phtalein để phát hiện điểm cuối (xem chú thích 11).

Chú thích 8 – **Cảnh báo** – Ăn da rất mạnh.

Chú thích 9 – **Cảnh báo** – Độc nếu ăn phải, có tính kiềm mạnh, gây viêm da.

Chú thích 10 – Các hoá chất mua sẵn có thể dùng được trong phòng thử nghiệm.

Chú thích 11 – 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* - Thêm 500 ml toluen (**Cảnh báo** – xem chú thích 12) và 5 ml nước cất vào 495 ml rượu isopropylic khan.

Chú thích 12 – **Cảnh báo** – Dễ cháy. Hơi độc. Tránh xa tia lửa và ngọn lửa.

## 8 Chuẩn bị mẫu dầu đã qua sử dụng

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

8.2 Đun nóng mẫu dầu đã sử dụng (xem chú thích 13) đến 60°C ± 5°C trong dụng cụ chứa ban đầu và khuấy đều cho đến khi tất cả cặn đều lơ lửng trong dầu (xem chú thích 14). 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 thuỷ tinh sáng mẫu 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 lơ lửng hoàn toàn, lọc toàn bộ hay một phần mẫu đủ dùng qua lưới lọc 100 lỗ để loại bỏ các hạt cặn lớn (xem chú thích 13).

Chú thích 13 – Khi mẫu không có cặn, không cần đun nóng và cũng không cần lọc.

Chú thích 14 – 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 có dung tích 250 ml. Cho thêm vào 100 ml dung môi chuẩn độ và 0,5 ml dung dịch chỉ thị, không đậy nắp, lắc đều cho đến khi mẫu tan hoàn toàn trong dung môi. Nếu hỗn hợp có mầu da cam - vàng thì tiến hành theo điều 9.2; nếu hỗn hợp có mầu xanh hoặc xanh thẫm theo điều 10.

9.2 Tiến hành chuẩn độ ngay ở nhiệt độ dưới 30°C. Thêm dần dung dịch KOH 0,1 M và lắc đều (xem chú thích 15) đến gần điểm cuối. Lắc mạnh nhưng tránh làm tan $CO_2$ trong dung dịch. (Trong trường hợp dầu có tính axit thì mầu da cam sẽ chuyển thành mầu xanh hoặc xanh - nâu khi chuẩn độ đến điểm cuối). Xem như là điểm cuối nếu mầu không đổi trong 15 giây (xem chú thích 16) hoặc cho thêm 2 giọt HCl 0,1 M mầu sẽ đổi ngược lại.

Chú thích 15 – Khi trị số axit bằng hoặc nhỏ hơn 1, muốn có độ chính xác cao hơn, có thể thay bằng dung dịch 0,01 hoặc 0,05 M trong điều 9.2 và 9.3.

Chú thích 16 – Để quan sát được điểm cuối của dầu tối mầu, lắc mạnh bình mẫu để tạo bọt nhẹ, khi thấy xuất hiện sự chuyển mầu 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.

9.3 *Chuẩn mầu trắng* - Thêm 0,5 ml dung dịch chỉ thị vào 100 ml dung môi chuẩn độ, thêm vào từng 0,05 ml hoặc 0,1 ml dung dịch KOH 0,1 M. Ghi lại lượng KOH 0,1 M đã dùng để dung dịch đạt tới điểm cuối (chuyển mầu từ da cam sang xanh).

9.3.1 Dung môi chuẩn độ thường chứa tạp chất axit yếu, chúng sẽ gây phản ứng với các thành phần kiềm mạnh của mẫu. Dựa vào phép xác định trị số axit trên mẫu trắng của dung dịch để chỉnh lại hệ số kiềm của mẫu thử:

Bảng 1 - Khối lượng mẫu thử[A]

| 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 ± 2,0 | 0,05 |
| trên 3,0 đến 25,0 | 2,0 ± 0,2 | 0,01 |
| trên 25,0 đến 250,0 | 0,2 ± 0,02 | 0,001 |
| Dầu thẫm mầu hoặc dầu đã sử dụng | | |
| từ 0,0 đến 25,0 | 2,0 ± 0,2 | 0,01 |
| trên 25 đến 250,0 | 0,2 ± 0,02 | 0,001 |

A - Các mẫu dầu sáng mầu 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 mầu lấy theo giới hạn qui định để giảm tối đa sự ảnh hưởng của màu tối.

## 10 Qui trình xác định trị số kiềm

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

10.2 Tiến hành chuẩn mẫu trắng theo điều 9.3.

## 11 Qui trình xác định trị số axit mạnh

11.1 Cân 25 g mẫu 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 lớp 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 mầu hồng hoặc đỏ thì chuẩn nó bằng dung dịch KOH 0,1 M cho tới khi dung dịch chuyển sang mầu nâu - vàng. Nếu mầu ban đầu không phải là mầu hồng hay đỏ thì trị số axit mạnh coi như bằng 0.

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

## 12 Tính toán kết quả

12.1 Tính trị số axit như sau:

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

trong đó

*A* là thể tích dung dịch kali hydroxit đã dùng để chuẩn độ mẫu (điều 9.2), tính bằng mililít;

*B* là thể tích dung dịch kali hydroxit đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng (điều 9.3), tính bằng mililít;

*M* là nồng độ mol của dung dịch KOH;

*W* là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

12.2 Tính trị số axit mạnh như sau:

12.2.1 Nếu chuẩn độ mẫu trắng bằng axit:

$$\text{Trị số axit mạnh, mg KOH/g} = [(CM + Dm) \times 56,1]/W \quad ...(2)$$

trong đó

*C* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ phần nước chiết (điều 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 (điều 11.2), tính bằng mililít;

*m* là nồng độ mol của dung dịch HCl;

*W* là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

12.2.2 Nếu chuẩn mẫu trắng bằng kiềm:

$$\text{Trị số axit mạnh, mg KOH/g} = [(C - D)M \times 56,1]/W \quad ...(3)$$

trong đó

*C* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ phần nước chiết (điều 11.1), tính bằng mililít;

*D* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng (điều 11.2), tính bằng mililít;

*M* là nồng độ mol của dung dịch KOH;

*W* là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

12.3 Tính trị số kiềm như sau:

$$\text{Trị số kiềm, mg KOH/g} = [(Em + FM) \times 56,1]/W \quad ...(4)$$

trong đó

*E* là thể tích dung dịch HCl đã dùng để chuẩn độ mẫu thử (điều 10), tính bằng mililít;

*F* là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng của trị số axit, tính bằng mililít;

*m* là nồng độ mol của dung dịch HCl;

*W* là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

## 13 Báo cáo kết quả

13.1 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)

## 14 Độ chính xác và sai lệch

14.1 *Độ chính xác* - Qui định về độ chính xác chỉ áp dụng cho dầu mỏ mới, sáng mầu và 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 sẵn các số liệu liên quan vì thế không qui định được độ chính xác cho các dầu đó.

14.1.1 *Độ lặp lại* - Sự khác nhau giữa các kết quả thử thu được liên tiếp do cùng một thí nghiệm viên trên cùng một dụng cụ, với một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong 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 |

14.1.2 *Độ tái lập* - Sự khác nhau giữa 2 kết quả đơn lẻ và độc lập thu được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở những phòng thí nghiệm khác nhau, trên một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong 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 kiềm 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 chính xác không áp dụng cho dầu thẫm mầu vì sự chuyển mầu không rõ ràng.

Chú thích 18 – Đối với dầu cách điện độ lấy chính xác theo ASTM D117.

14.2 *Sai lệch* - Tiêu chuẩn này không qui định sai lệch 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

(Qui định)

## A.1 Yêu cầu kỹ thuật của p - naphtolbenzein

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

A.1.1.1 *Ngoại quan* - bột mầu 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 điều A.2.7.3).

A.1.1.4 *Độ hấp phụ tối thiểu* - Chính xác 0,1000 g mẫu tan trong 250 ml methanol (xem chú thích A.1.1). Lấy 5 ml dung dịch này pha loãng với dung dịch đệm có độ pH bằng 12 để được 100 ml. Dung dịch sau cùng này có độ hấp phụ nhỏ nhất là 1,20 đọc tại đỉnh 650 nm khi dùng thiết bị DU Beckman hoặc quang phổ kế xoay chiều, cuvét đo 1 cm và dùng nước làm mẫu trắng.

Chú thích A.1.1 – **Cảnh báo** – Dễ cháy. Hơi độc. Có thể gây chết người hoặc gây mù nếu nuốt hoặc hít mạnh. Không thể giải độc được.

A.1.1.5 *Thang độ pH*

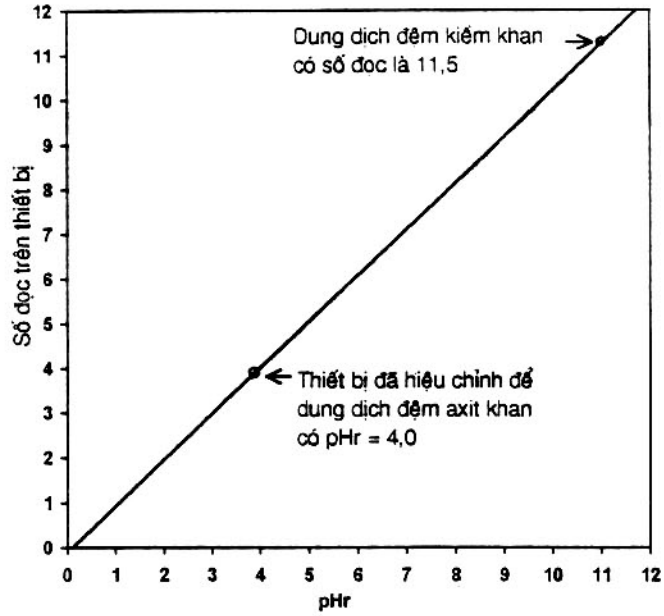
A.1.1.5.1 Khi tiến hành xác định thang pHr của chất chỉ thị p - naphtolbenzein theo điều A.2, thì tại độ pH bằng khoảng 11 ± 0,5 chất chỉ thị sẽ chuyển thành mầu xanh lá cây sáng đầu tiên.

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

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

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

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




**Hình A.1:1 - Đường cong hiệu chuẩn để chuyển đổi số đọc trên máy đo độ pH ra độ pHr**

## A.2 Phương pháp xác định thang pHr của chất chỉ thị p - naphtolbenzein

### 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-naphtolbenzein trong tiêu chuẩn này theo sự chuyển màu trên thang pHr.

### A.2.2 Tóm tắt phương pháp

A.2.2.1 Một lượng chất chỉ thị được chuẩn độ điện thế bằng rượu KOH (**Cảnh báo** – xem chú thích A.2.1) đến các mẫu khác nhau và dựa vào các kết quả thu được vẽ theo số đọc để tính chuyển ra độ pHr.

Chú thích A.2.1 – **Cảnh báo** – Dễ cháy.

### A.2.3 Thuật ngữ

A.2.3.1 *Giải thích các thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn này.*

A.2.3.1.1 *Độ pHr* - Thuật ngữ biểu thị độ hoạt tính của ion hydro trong dung dịch nước - isopropanol toluen.

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

### 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 mầu khác nhau của chất chỉ thị p - naphtolbenzein.

### A.2.5 Thiết bị

A.2.5.1 *Máy đo, điện cực thuỷ tinh, điện cực calomen, máy khuấy, cốc thử và giá đỡ*, như qui định trong phần phụ lục của TCVN 6325 : 1997 (ASTM D664).

### A.2.6 Độ tinh khiết của hoá chất

A.2.6.1 Trong tất cả các phép thử đều dùng hoá chất tinh khiết. Nếu không có qui định riêng, thì tất cả các hoá chất đều phải phù hợp các yêu cầu về hoá chất phân tích. Các loại hoá chất khác có thể được sử dụng, miễn là có độ tinh khiết cao, không ảnh hưởng đến 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 Hoá chất

A.2.7.1 *Dung dịch chuẩn KOH pha trong rượu 0,2 M* - chuẩn bị, bảo quản và chuẩn theo TCVN 6325 : 1997 (ASTM D 664).

A.2.7.2 *Dung dịch HCl, rượu chuẩn 0,2 M* - chuẩn bị và chuẩn theo TCVN 6325 : 1997 (ASTM D 664).

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

A.2.7.4 *Dung dịch đệm axit (pHr = 4,0)* - Chuẩn bị theo TCVN 6325 : 1997 (ASTM D 664). Cho 10 ml dung dịch đệm gốc vào 100 ml dung môi chuẩn độ. Sử dụng trong vòng 1 giờ.

A.2.7.5 *Dung dịch đệm kiềm (pHr = 11,0)* - Chuẩn bị dung dịch đệm gốc theo TCVN 6325 : 1997 (ASTM D 664). Cho 10 ml dung dịch đệm gốc vào 100 ml dung môi chuẩn độ. Sử dụng trong vòng 1 giờ.

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 naphtolbenzein* - chuẩn bị theo điều 7.5.

### A.2.8 Chuẩn bị hệ thống điện cực

A.2.8.1 Chuẩn bị theo TCVN 6325 : 1997 (ASTM D 664)

### A.2.9 Chuẩn hoá thiết bị

A.2.9.1 Đặt thiết bị đọc độ pH trước một hoặc hàng loạt phép thử, nhúng các điện cực vào cốc thử có chứa dung dịch đệm axit khan ở nhiệt độ 25 °C ± 2 °C và khuấy mạnh. Khi số đọc độ pH không đổi thì điều chỉnh điện thế của thiết bị sao cho máy 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 °C ± 2 °C. Khi độ pH ổn định ghi lại chính xác giá trị đó. Nếu độ pH = 11,0 ± 0,2 thì độ axit ban đầu, pHr của dung dịch đang xác định có thể đọc được trực tiếp từ thiết bị đo. Nếu độ pH khác 11,0 ± 0,2 thì phải chuẩn bị đồ thị hiệu chỉnh theo hình A.1.1. Dùng đồ thị này để chuyển số đọc trên máy đo độ pH ra độ axit pHr 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 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 và độ pHr và ghi trên đường cong các độ pHr tương ứng với sự chuyển mầu khác nhau.

Chú thích A.2.2 – 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 toán kết quả

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

### A.2.12 Độ chính xác và sai lệch

A.2.12.1 *Độ chính xác* - không qui định

A.2.12.2 *Sai lệch* - không qui định.

---