

Sản phẩm dầu mỏ – Xác định trị số axit – Phương pháp chuẩn độ điện thế

Petroleum products – Determination of acid number – Potentiometric titration method

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định thành phần axit trong sản phẩm dầu mỏ và dầu bôi trơn có thể hòa tan hoặc gần hoà tan trong hỗn hợp của toluen và propan-2-ol. Tiêu chuẩn này áp dụng để xác định axit có hằng số phân ly trong nước lớn hơn 10^{-9} ; axit cực yếu có hằng số phân ly nhỏ hơn 10^{-9} không gây cản trở. Các muối sẽ phản ứng nếu hằng số thủy phân lớn hơn 10^{-9} . Dải trị số axit bao gồm trong qui định về độ chụm lậ từ 0,1 mg/g KOH đến 150 mg/g KOH.

CHÚ THÍCH 1 Trong các dầu bôi trơn mới và dầu đã sử dụng, các thành phần có tính axit bao gồm các axit vô cơ và hữu cơ, các este, phenol, lacton, chất nhựa, muối của các kim loại nặng, muối amôni, và muối của bazơ yếu khác, các muối axit của các axit đa chức và các phụ gia như chất ức chế và chất tẩy rửa.

1.2 Phương pháp này cũng được áp dụng để phát hiện sự thay đổi của dầu nhờn trong quá trình sử dụng dưới điều kiện oxy hóa, không kể tới màu sắc và các tính chất khác của dầu đã bị oxy hoá. Mặc dù việc chuẩn độ được tiến hành dưới những điều kiện cân bằng xác định, phương pháp này không dự kiến để đo độ axit tuyệt đối dùng để dự đoán tính năng của dầu nhờn trong điều kiện sử dụng. Không có mối liên hệ chung nào giữa độ ăn mòn ổ đỡ với trị số axit.

CHÚ THÍCH 2 Trị số axit thu được trong tiêu chuẩn này có thể hoặc không phải là số bằng như trị số axit thu được theo phương pháp thử trong TCVN 2695 (ASTM D 974) và ASTM D 3339. Hiện nay chưa có sự so sánh tương quan của phương pháp này với các phương pháp không chuẩn độ khác.

1.3 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn, giá trị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.

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 khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

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).

TCVN 2695 (ASTM D 974) Sản phẩm dầu mỏ – Xác định trị số axit và kiềm – Phương pháp chuẩn độ với chỉ thị màu

TCVN 6777 (ASTM D 4057) Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

ASTM D 1193 Specification for Reagent Water (Nước dùng trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật).

ASTM D 3339 Test method for acid number of petroleum products by semi-micro color-indicator titration (Phương pháp xác định trị số axit của các sản phẩm dầu mỏ bằng chuẩn độ bán vi lượng theo chỉ thị màu).

ASTM D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu tự động).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Định nghĩa

3.1.1

Trị số axit (acid number)

Lượng bazơ, tính bằng miligam kali hydroxit trên một gam mẫu cần để chuẩn độ một mẫu trong dung môi đến điểm cuối xác định.

3.1.1.1 *Giải thích* – Phương pháp này biểu thị lượng bazơ tính bằng số miligam kali hydroxit trên một gam mẫu cần để chuẩn độ một mẫu trong hỗn hợp của toluen và propan-2-ol có cho thêm một ít nước, từ số đọc ban đầu tới số đọc của máy bằng milivôn, tương ứng với dung dịch đệm kiềm không nước, hoặc tới điểm uốn được xác định rõ như quy định trong phương pháp này.

3.1.1.2 *Giải thích* – Phương pháp này cung cấp các thông tin bổ sung. Lượng bazơ, tính bằng miligam kali hydroxit cần để chuẩn độ một gam mẫu, trong dung môi từ số đọc ban đầu bằng milivôn tới số đọc của máy bằng milivôn, tương ứng với dung dịch đệm axit ngâm nước mới được chuẩn bị, hoặc tới điểm uốn được xác định rõ ràng như quy định trong phương pháp thử này phải được báo cáo là *trị số axit mạnh*.

3.1.1.3 *Giải thích* – Nguyên nhân và ảnh hưởng của axit mạnh và các axit khác có thể rất khác nhau. Vì vậy, người sử dụng phương pháp thử này phải phân biệt và báo cáo cả hai khi phát hiện.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Mẫu được hoà tan trong hỗn hợp toluen và rượu iso propan-2-ol có chứa một ít nước rồi được chuẩn độ điện thế với dung dịch rượu kali hydroxit, sử dụng điện cực chỉ thị thủy tinh và điện cực so sánh hoặc điện cực kết hợp. Các số liệu hiển thị trên máy được vẽ bằng tay hoặc ghi tự động theo các thể tích dung dịch chuẩn độ tương ứng. Các điểm cuối chỉ được xác định bằng các điểm uốn xác định rõ trên đường cong chuẩn độ. Nếu các điểm uốn không rõ ràng đối với dầu đã sử dụng, thì các điểm cuối được lấy theo số đọc trên máy tương ứng khi dùng các dung dịch đệm kiềm và axit ngậm nước.

5 Ý nghĩa và ứng dụng

5.1 Các sản phẩm dầu mỏ mới và đã sử dụng có thể chứa axit có trong các phụ gia hoặc trong các sản phẩm sinh ra trong quá trình biến chất của dầu khi sử dụng như các sản phẩm oxy hoá. Lượng axit của các chất như vậy có thể xác định bằng chuẩn độ kiềm. Trị số axit là số đo lượng axit trong dầu dưới những điều kiện của phép thử. Trị số axit được dùng như hướng dẫn trong việc kiểm tra chất lượng khi pha chế dầu bôi trơn. Đôi khi nó được dùng như số đo mức độ giảm chất lượng của dầu bôi trơn trong quá trình sử dụng. Giới hạn để loại bỏ dầu phải được thiết lập theo kinh nghiệm.

5.2 Do sự đa dạng của các sản phẩm oxy hoá làm ảnh hưởng tới 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.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Thiết bị chuẩn độ bằng tay

6.1.1 *Đồng hồ*, vôn kế hoặc máy đo điện thế có độ chính xác $\pm 0,005$ V và độ nhạy $\pm 0,002$ V, trên toàn dải đo ít nhất là $\pm 0,5$ V, khi đồng hồ đo được dùng với các điện cực qui định trong 6.1.2 và 6.1.3 và khi điện trở giữa các điện cực nằm trong khoảng từ 0,2 M Ω đến 20 M Ω . Đồng hồ phải được bảo vệ tránh khỏi trường tĩnh điện rải rác bằng dây nối đất, sao cho không có sự thay đổi thường xuyên về giá trị đo trong toàn vùng đo sinh ra, do chạm tay vào mặt ngoài của điện cực thủy tinh, dây dẫn của điện cực thủy tinh, vào giá chuẩn độ hoặc chạm vào đồng hồ.

CHÚ THÍCH 3 Thiết bị thích hợp bao gồm một vôn kế điện tử có số đọc-liên tục được thiết kế để làm việc với dòng điện vào nhỏ hơn 5×10^{-12} A, khi hệ thống điện cực có điện trở 1 000 M Ω được nối qua cổng máy và có tấm chắn kim loại nối với đất, cũng như cổng nối với dây nối bảo vệ từ điện cực thủy tinh đến máy không bị nhiễu bởi trường tĩnh điện bên ngoài.

6.1.2 *Điện cực cảm biến (sensing)*, có pH tiêu chuẩn, phù hợp với chuẩn độ không nước.

6.1.3 Điện cực so sánh, dùng điện cực so sánh bạc/clorua bạc (Ag/AgCl), nạp bằng 1M-3M LiCl trong etanol.

6.1.3.1 Điện cực kết hợp - Điện cực cảm biến có thể có điện cực so sánh Ag/AgCl gắn cùng trên ống của điện cực này, tạo thuận lợi làm việc chỉ với một điện cực. Điện cực kết hợp có tay áo trên khoang so sánh và sử dụng chất điện ly trợ là etanol, ví dụ 1M-3M LiCl trong etanol. Các điện cực kết hợp này có cùng độ nhạy hoặc độ nhạy tốt hơn so với hệ thống điện cực đôi. Điện cực này có các tay áo tháo lắp được, dễ súc rửa và cho các chất điện ly vào.

CHÚ THÍCH 4 Để tăng độ ổn định của điện cực, trong một vài hệ thống có thể dùng loại điện cực thứ ba như điện cực platin.

6.1.4 Máy khuấy cơ học có tốc độ thay đổi, loại thích hợp kèm theo que khuấy loại cánh. Tốc độ khuấy phải đủ mạnh nhưng không làm dung dịch bị bắn ra và cũng không để không khí lọt vào dung dịch. Cánh khuấy có bán kính 6 mm đặt nghiêng từ 30° đến 45°. Có thể dùng máy khuấy từ.

6.1.4.1 Nếu dùng máy khuấy điện thì nguồn điện phải phù hợp và tiếp đất sao cho khi tắt hoặc mở mô tơ không làm biến đổi thường xuyên trên số đo của đồng hồ trong quá trình chuẩn độ.

6.1.5 Buret, dung tích 10 ml, có vạch chia 0,05 ml và đã hiệu chỉnh với độ chính xác $\pm 0,2$ ml. Buret có đầu vuốt dài từ 100 mm đến 130 mm kể từ khóa và có khả năng đưa trực tiếp chất chuẩn độ vào bình chuẩn độ mà không bị tiếp xúc với không khí hoặc hơi xung quanh. Buret cho KOH phải có ống bảo vệ chứa vôi soda hoặc chất hấp thụ CO₂ khác.

6.1.6 Cốc chuẩn độ, 250 ml làm từ thủy tinh Borosilicat hoặc các vật liệu phù hợp khác.

6.1.7 Giá chuẩn độ, loại thích hợp để giữ các điện cực, que khuấy và buret.

CHÚ THÍCH 5 Sắp đặt sao cho việc di chuyển cốc chuẩn độ không ảnh hưởng tới điện cực, buret, máy khuấy.

6.2 Thiết bị chuẩn độ tự động

6.2.1 Các hệ thống chuẩn độ tự động phải có khả năng thực hiện được các phân tích cần thiết như qui định trong phương pháp này. Nói chung, hệ thống chuẩn độ tự động phải phù hợp với những đặc tính kỹ thuật như nêu ở 6.1.

6.2.2 Phải áp dụng chế độ bổ sung chất chuẩn liên tục. Trong quá trình chuẩn độ, tốc độ và thể tích chất chuẩn cho vào sẽ khác nhau, phụ thuộc vào tốc độ thay đổi của hệ thống. Khuyến cáo lượng thể tích thêm lớn nhất là 0,5 ml, và lượng thể tích thêm nhỏ nhất là 0,05 ml.

7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 Độ tinh khiết của các 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 đảm bảo rằng các thuốc thử này có độ tinh khiết cao phù hợp, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

7.1.1 Có thể sử dụng các dung dịch bán sẵn trên thị trường thay cho việc phải chuẩn bị trong phòng thử nghiệm, với điều kiện là các dung dịch này phải được chứng nhận là tương đương.

7.1.2 Có thể chuẩn bị các dung dịch có thể tích khác, nhưng phải đảm bảo là nồng độ cuối cùng tương đương.

7.2 *Độ tinh khiết của nước* – Nếu không có qui định khác thì nước dùng trong thử nghiệm được hiểu là nước cất loại I, II hoặc III theo ASTM D 1193; hoặc loại nước cất có độ tinh khiết tương đương.

7.3 *Etanol*, (**Cảnh báo** – Dễ cháy, độc, đặc biệt khi biến tính).

7.4 *Axit clohydric (HCl)* – Tỷ trọng tương đối 1,19 (**Cảnh báo** – Ăn mòn, gây bỏng).

7.5 *Liti clorua, LiCl*.

7.6 *Điện cực Liti clorua*, chuẩn bị dung dịch 1M-3M Liti clorua trong etanol.

7.7 *Metanol*, (**Cảnh báo** – Dễ cháy, độc nếu nuốt vào).

7.8 *Kali hydroxit*, (**Cảnh báo** – Gây bỏng).

7.9 *Propan-2-ol, khan* (dưới 0,1 % nước) (**Cảnh báo** – Dễ cháy). Nếu không có rượu khan thì có thể làm khan rượu bằng cách chưng cất với cột có nhiều đĩa. Loại bỏ 5 % phần cất đầu và dùng 95 % còn lại. Cũng có thể làm khan bằng cách cho chảy qua cột rây phân tử như loại rây kiểu Linde 4A, cho dung môi chảy lên qua cột rây phân tử, dùng một phần rây phân tử với 10 phần dung môi.

CHÚ THÍCH 6 Nếu không có chất chế từ đầu thì propan-2-ol có thể chứa peroxit. Khi đó có thể gây nổ, nếu bảo quản trong bình chứa hoặc các dụng cụ khác như chai chỉ còn ít hoặc chai đã gần hết

7.10 *Toluen*, (**Cảnh báo** – Dễ cháy).

7.11 *Dung dịch rượu axit clohydric dùng để chuẩn độ (0,1 mol/l)*. (**Cảnh báo** – Xem 7.4 và 7.9). Trộn 9 ml dung dịch axit HCl (tỷ trọng HCl là 1,19) với 1 lít propan-2-ol khan. Chuẩn hoá thường xuyên để phát hiện những sự thay đổi độ chuẩn từ 0,0005 bằng chuẩn độ điện thế với khoảng 8 ml (đo đúng) dung dịch KOH 0,1 mol/l đã được pha loãng với 125 ml nước không có CO₂.

7.12 *Dung dịch đệm nước pH 4, pH 7 và pH 11* – Các dung dịch này được thay thường xuyên để đảm bảo độ ổn định hoặc khi phát hiện sự nhiễm bẩn. Các thông tin về độ ổn định do nhà sản xuất cung cấp.

7.13 *Dung dịch rượu tiêu chuẩn kali hydroxit (0,1 mol/l)*. (**Cảnh báo** – Xem 7.4 và 7.9). Thêm 6 g KOH vào khoảng 1 lít propan-2-ol khan. Đun sôi nhẹ trong 10 phút để hoà tan rồi để lắng dung dịch trong hai ngày, sau đó, lọc dung dịch này qua phễu lọc xốp. Bảo quản dung dịch trong chai chịu hoá chất. Để tránh cho dung dịch khỏi sự xâm nhập của CO₂ có trong không khí, người ra nổi

chai với ống chứa vôi - xút (sodalime) hoặc chất hấp thụ silicat không-sợi. Không cho dung dịch tiếp xúc với nút lie, cao su, mỡ bôi nút nhám gốc xà phòng. Chuẩn hoá thường xuyên để phát hiện sự thay đổi độ chuẩn từ 0,0005 bằng chuẩn độ điện thế với một lượng cân kali axít phtalat hoà tan trong nước không chứa CO₂.

7.14 Dung môi chuẩn độ - Cho 5 ml ± 0,2 ml nước vào 495 ml ± 5ml propan-2-ol khan và trộn đều. Cho thêm 500 ml ± 5ml toluen (**Cảnh báo** - Dễ cháy). Nên chuẩn bị dung môi chuẩn độ này với những lượng lớn và xác định mẫu trắng hàng ngày bằng chuẩn độ trước khi dùng.

7.15 Chloroform, (Cảnh báo - Dễ cháy. Là chất độc hại).

8 Hệ điện cực

8.1 Chuẩn bị các điện cực:

8.1.1 Khi sử dụng điện cực so sánh Ag/AgCl để chuẩn độ, nếu chất điện ly không phải là 1M-3M LiCl trong etanol thì phải thay chất điện ly này. Tháo chất điện ly ở điện cực, rửa sạch các muối (nếu có) bằng nước, sau đó bằng etanol. Tráng vài lần bằng dung dịch điện ly LiCl. Cuối cùng là thay ống tay áo và nạp chất điện ly LiCl vào điện cực cho đến tận nút xả. Khi nạp, ống tay áo phải đảm bảo không còn chất điện ly chảy vào hệ thống. Điện cực kết hợp cũng được chuẩn bị theo cách tương tự. Dùng dụng cụ hút chân không để loại bỏ chất điện ly trong điện cực kết hợp.

8.2 Kiểm tra các điện cực - Kiểm tra đồng hồ đo-điện cực kết hợp khi đưa vào sử dụng lần đầu, khi lắp đặt các điện cực mới và khi kiểm tra dụng cụ theo định kỳ. Rửa các điện cực bằng dung môi, sau đó bằng nước. Nhúng các điện cực vào dung dịch đệm nước pH 4, đọc giá trị mV sau khi khuấy một phút. Lấy điện cực ra và rửa bằng nước. Nhúng các điện cực vào dung dịch đệm nước pH 7. Đọc giá trị mV sau khi khuấy một phút. Hệ thống điện cực tốt nếu có sự chênh lệch ít nhất bằng 158 mV (20 °C đến 25 °C). Nếu chênh lệch nhỏ hơn 158 mV, nâng tay áo của điện cực lên và bảo đảm dòng chất điện ly liên tục. Lập lại các phép đo. Nếu chênh lệch vẫn nhỏ hơn 158 mV, cần làm sạch hoặc thay (các) điện cực.

8.2.1 Khi hai điện cực cảm biến và điện cực so sánh tách riêng, một đôi điện cực được coi là một bộ. Nếu thay một trong hai điện cực thì sẽ coi như là một đôi khác và lúc đó phải kiểm tra lại.

8.3 Bảo dưỡng và bảo quản các điện cực - Rửa cẩn thận điện cực, giữ khớp nối nhằm không bị các chất bẩn lạ bám vào. Cần kiểm tra điện cực thường xuyên để thu được kết quả đo thể lập lại, vì các chất bẩn có thể tạo ra tiếp xúc với chất lỏng không ổn định và không dễ nhận biết. Điều này sẽ là thứ yếu nếu điểm cuối định phân được chọn là điểm uốn của đường cong chuẩn độ, hoặc cũng có thể rất nghiêm trọng nếu điểm cuối được chọn là một thể tự qui định.

CHÚ THÍCH 7 Xem Phụ lục A về qui trình kiểm tra linh năng của điện cực.

8.3.1 Chu kỳ làm sạch điện cực thủy tinh tùy thuộc vào thời gian sử dụng và loại các mẫu phân tích (ít nhất mỗi tuần một lần khi dùng liên tục) bằng cách nhúng trong dung dịch làm sạch oxy hoá mạnh không chứa crom. Điện cực so sánh được làm sạch định kỳ khi sử dụng và khi thay điện cực mới. Ít nhất mỗi tuần một lần, tháo khô điện cực so sánh, sau đó nạp lại chất điện ly LiCl mới cho đến tận nút xả. Phải đảm bảo sao cho không có bọt khí lọt vào chất lỏng của điện cực. Nếu quan sát thấy có các bọt khí thì giữ thẳng đứng điện cực và gõ nhẹ để đuổi các bọt khí ra. Luôn duy trì chất điện ly trong điện cực so sánh trên mức chất lỏng trong cốc chuẩn độ hoặc trong bình.

8.3.2 Trước mỗi lần chuẩn độ, nhúng các điện cực trong nước (pH từ 4,5 đến 5,5) trong 5 phút. Ngay trước khi sử dụng phải rửa các điện cực bằng propan-2-ol, sau đó bằng dung môi chuẩn độ.

8.3.3 Khi không sử dụng, ngâm nửa dưới của điện cực so sánh trong chất điện ly LiCl. Khi sử dụng điện cực thủy tinh, bảo quản điện cực này trong nước đã được axit hoá với HCl đến pH từ 4,5 đến 5,5. Không cho phép nhúng các điện cực trong dung môi chuẩn độ trong thời gian không chuẩn độ. Vì các điện cực mỏng, dễ vỡ, phải thận trọng khi sử dụng.

8.3.3.1 Tuổi thọ của điện cực – Tùy theo mục đích sử dụng, thường dùng các điện cực từ 3 tháng đến 6 tháng. Các điện cực có giới hạn sử dụng riêng, trước khi dùng cần kiểm tra (Xem 8.2).

9 Chuẩn hoá dụng cụ

9.1 Xác định số đọc trên máy đối với các dung dịch đệm nước – Để đảm bảo sự lựa chọn một cách tương đối các điểm cuối khi không nhận được những điểm uốn rõ ràng trên các đường cong chuẩn độ, thì người ta xác định hàng ngày những giá trị đọc trên máy cho mỗi cặp điện cực trên các dung dịch đệm axit hoặc kiềm ngậm nước.

CHÚ THÍCH 8 Sự phản ứng của các điện cực thủy tinh khác nhau đối với hoạt tính ion hydro không giống nhau. Vì vậy, cần định kỳ xác định giá trị đọc trên máy cho từng hệ điện cực, phù hợp với các dung dịch đệm đã được lựa chọn theo qui ước để tìm điểm cuối axit hoặc kiềm.

9.2 Nhúng các điện cực trong dung dịch đệm có pH 4 và pH 11, và khuấy từng loại trong khoảng 5 phút, duy trì nhiệt độ của dung dịch đệm tại nhiệt độ chuẩn độ chính xác đến ± 2 °C. Đọc thế trên đồng hồ. Giá trị đọc được coi là điểm cuối trên đường cong chuẩn độ khi không xác định được điểm uốn.

10 Chuẩn bị mẫu đầu đã sử dụng

10.1 Trong trường hợp này, tuân thủ chặt chẽ qui trình lấy mẫu là cần thiết, vì các cặn chính là axit hoặc kiềm hoặc cặn đã hấp thụ axit hoặc kiềm có trong mẫu. Khi lấy mẫu đại diện, nếu có sai sót sẽ gây ra những sai lỗi nghiêm trọng.

10.1.1 Tùy từng trường hợp, áp dụng kỹ thuật lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) (Lấy mẫu thủ công) hoặc ASTM D 4177 (Lấy mẫu tự động).

10.1.2 Khi lấy mẫu các dầu bôi trơn đã qua sử dụng, mẫu phải đảm bảo đại diện và không bị nhiễm bẩn từ bên ngoài vào.

CHÚ THÍCH 9 Do dầu đã sử dụng có thể thay đổi trong khi tồn chứa, cho nên càng sớm càng tốt cần phân tích ngay các mẫu sau khi lấy khỏi hệ thống bôi trơn. Ghi ngày tháng lấy mẫu và ngày tháng phân tích.

10.2 Đun nóng mẫu dầu (xem Chú thích 11) đã sử dụng trong vật chứa ban đầu lên $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ rồi khuấy cho đến khi cặn lơ lửng đều trong dầu. Nếu vật chứa ban đầu là can hoặc cốc chứa đầy quá 3/4 dung tích, chuyển mẫu ở bên trong vật chứa đó vào một chai thủy tinh không màu có dung tích lớn hơn 1/3 thể tích mẫu. Chuyển tất cả cặn từ vật chứa ban đầu vào chai này bằng cách khuấy mạnh nhiều lần từng lượng nhỏ mẫu trong vật chứa ban đầu.

CHÚ THÍCH 10 Khi thấy mẫu không có cặn thì có thể không cần đun nóng.

10.3 Khi tất cả các cặn đã lơ lửng hoàn toàn thì lọc mẫu qua lưới lọc loại 100 mesh để loại những hạt bẩn lớn.

CHÚ THÍCH 11 Khi thấy mẫu không có cặn lắng thì không cần lọc.

11 Xác định trị số axit và trị số axit mạnh

11.1 Cân lượng mẫu như đã hướng dẫn ở Bảng 1 (xem Chú thích 12), cho vào cốc 250 ml hoặc bình chuẩn độ phù hợp, rồi thêm vào 125 ml dung môi chuẩn độ (xem Chú thích 13). Chuẩn bị các điện cực theo qui định ở 8.2. Đặt cốc hoặc bình chuẩn độ vào giá, điều chỉnh sao cho các điện cực ngập khoảng một nửa. Mở máy khuấy, khuấy liên tục trong lúc chuẩn độ với tốc độ đủ mạnh nhưng không gây bắn tóe và không kéo theo không khí vào trong dung dịch.

Bảng 1 - Lượng mẫu khuyến cáo

Trị số axit	Khối lượng mẫu, g	Độ chính xác khi cân, g
từ 0,05 đến < 1,0	$20,0 \pm 2,0$	0,10
từ 1,0 đến < 5,0	$5,0 \pm 0,5$	0,02
từ 5 đến < 20	$1,0 \pm 0,1$	0,005
từ 20 đến < 100	$0,25 \pm 0,02$	0,001
từ 100 đến < 260	$0,1 \pm 0,01$	0,0005

CHÚ THÍCH 12 Nếu nghi ngờ lượng mẫu như khuyến cáo gây cản trở các điện cực thì có thể lấy lượng mẫu nhỏ hơn. Các kết quả thử đối với các lượng mẫu nhỏ hơn có thể không tương đương với kết quả của lượng mẫu đã khuyến cáo. Qui định độ chụm không áp dụng cho các kết quả khi phân tích lượng mẫu nhỏ hơn.

CHÚ THÍCH 13 Dung môi chuẩn độ có chứa chloroform (**Cảnh báo** - Chloroform có thể gây chết người nếu hít phải. Độc nếu hít phải. Khi cháy sinh ra hơi độc) có thể dùng thay cho toluen để hoà tan hoàn toàn những cặn nặng nào đó của các chất asphalt. Khi dùng chloroform, các kết quả thử có thể không tương đương với các kết quả thử như dùng toluen. Không áp dụng qui định về độ chụm cho các kết quả khi dùng chloroform.

11.2 Dùng buret thích hợp, cho dung dịch KOH 0,1-mol/l vào trong buret rồi đặt buret vào thiết bị chuẩn độ, chú ý đặt buret sao cho đầu buret ngập sâu 25 mm trong chất lỏng của bình chuẩn độ. Ghi số đọc ban đầu của buret và thể trên máy.

11.3 Phương pháp chuẩn độ bằng tay

11.3.1 Thêm từng lượng nhỏ dung dịch rượu KOH 0,1 mol/l rồi đợi cho đến khi đạt thế cân bằng (xem Chú thích 14). Ghi số đọc của buret và số đọc trên máy.

11.3.2 Lúc bắt đầu chuẩn độ và ở vài vùng uốn tiếp theo khi thêm 0,1 ml dung dịch KOH 0,1-mol/l thường có sự thay đổi lớn hơn 30 mV, thì chỉ thêm từng lượng 0,05 ml dung dịch KOH.

11.3.3 Những đoạn trung gian (phẳng) khi thêm 0,1 ml mà thay đổi ít hơn 30 mV thì thêm nhiều hơn sao cho sự thay đổi thế xấp xỉ bằng nhau, nhưng không lớn hơn 30 mV.

11.3.4 Chuẩn độ theo cách trên cho đến khi thế thay đổi nhỏ hơn 5 mV/0,1 ml KOH và cho thấy dung dịch có độ kiềm hơn dung dịch đệm kiềm nước.

11.3.5 Chuyển dung dịch chuẩn độ khỏi hệ chuẩn độ. Dùng dung môi chuẩn độ tráng điện cực và đầu buret sau đó tráng bằng rượu propan-2-ol, rồi tráng bằng nước cất. Nhúng điện cực vào trong nước cất ít nhất 5 phút trước khi dùng cho lần chuẩn độ khác để hoàn lại lớp gel nước của điện cực thuỷ tinh. Sau 5 phút ngâm trong nước, tráng bằng propan-2-ol và dung môi chuẩn độ trước khi chuyển sang lần chuẩn độ tiếp theo. Nếu điện cực bị phát hiện là bẩn hay bị nhiễm bẩn, xử lý như nêu ở 8.1. Bảo quản các điện cực theo 8.3.3.

11.4 Phương pháp chuẩn độ tự động

11.4.1 Điều chỉnh dụng cụ theo hướng dẫn của nhà sản xuất cho phù hợp những yêu cầu về cân bằng thế khi cho chất chuẩn độ.

11.4.2 Để đảm bảo thiết bị xác định lượng axit mạnh chỉ ra sự có mặt của các axit này, cần kiểm tra số mV ban đầu của mẫu thử tương ứng với số đọc mV của dung dịch đệm axit trong nước. Ghi lại thể tích của KOH đã cho vào để đạt giá trị mV của dung dịch đệm nước pH 4. Giá trị này dùng để tính trị số axit mạnh. Thực hiện theo qui trình chuẩn độ tự động và ghi đường cong thế hoặc đường cong vi phân, tùy từng trường hợp.

11.4.3 Chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0,1 mol/l. Điều chỉnh thiết bị hoặc chương trình sao cho thu được điểm uốn phù hợp để tính kết quả, tốc độ và thể tích chất chuẩn độ cho vào là cơ sở của sự thay đổi độ dốc của đường cong chuẩn độ. Cho chất chuẩn độ vào từng lượng phù hợp để đạt chênh lệch thế từ 5 mV đến 15 mV trên một lần. Thể tích lượng chất chuẩn độ cho vào nằm trong

khoảng 0,05 ml và 0,5 ml. Cho chất chuẩn độ tiếp nếu có tín hiệu không thay đổi trên 10 mV trong 10 giây. Thời gian đợi nhiều nhất giữa các lần không quá 60 giây.

11.4.4 Kết thúc chuẩn độ khi tín hiệu chất đệm đạt 11 pH, điện thế vượt qua 200 mV. Điểm tương đương có thể nhận biết được khi vi phân bậc 1 của đường cong chuẩn độ là cực đại, điểm này cao hơn hẳn sự nhiễu sinh ra do các ảnh hưởng của tĩnh điện. Xem thêm 12.1.1.

11.4.5 Khi chuẩn độ xong, tráng các điện cực và đầu buret bằng dung môi chuẩn độ, sau đó bằng propan-2-ol, cuối cùng bằng nước cất. Nhúng các điện cực vào trong nước ít nhất 5 phút trước khi bắt đầu lần chuẩn độ khác để phục hồi lớp gel nước của điện cực thủy tinh. Nhúng các điện cực vào propan-2-ol và cuối cùng vào dung môi chuẩn độ trước khi tiếp tục thực hiện mẫu khác. Nếu thấy các điện cực bị bẩn thì xử lý như 8.1. Bảo quản điện cực theo 8.3.3.

CHÚ THÍCH 14 Khi dự kiến trị số axit bằng hoặc nhỏ hơn 0,1, có thể nhận được độ chụm tốt hơn khi thay đổi phương pháp theo một trong các cách sau, thay bằng dung dịch 0,01 hoặc 0,05 M KOH; tăng lượng mẫu lên 20 g hoặc chuyển từ việc dùng buret thủ công (có chia 0,05 ml) sang buret tự động, buret này có thể truyền các lượng dung dịch KOH nhỏ hơn, nếu các mẫu đang được phân tích theo phương pháp chuẩn độ bằng tay.

11.5 Mẫu trắng

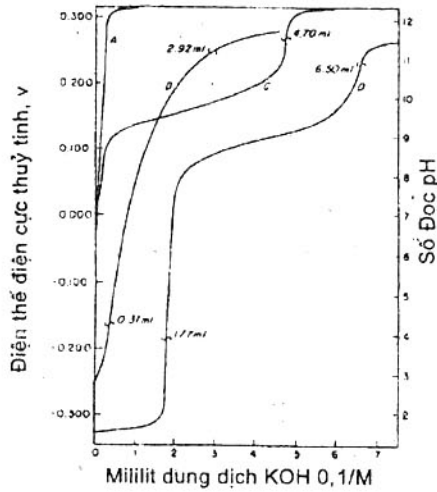
11.5.1 Đối với từng bộ mẫu và từng đợt dung môi chuẩn độ mới, chuẩn bị mẫu trắng bằng 125 ml dung môi. Đối với chuẩn độ bằng tay, thêm từng lượng từ 0,01 ml đến 0,05 ml dung dịch KOH 0,1 mol/l, đợi cho thế ổn định rồi mới cho thêm những lượng tiếp theo. Ghi các số đọc của buret và máy khi đạt cân bằng sau mỗi lần thêm. Đối với chuẩn độ tự động tiến hành theo cùng phương pháp chuẩn độ như xác định tính axit của mẫu, nhưng sử dụng các lượng chất chuẩn độ nhỏ hơn từ 0,01 ml đến 0,05 ml. Định kỳ kiểm tra lại mẫu trắng trên cơ sở khối lượng mẫu.

11.5.2 Khi có trị số axit mạnh và cần xác định trị số axit mạnh, chuẩn bị mẫu trắng bằng 125 ml dung môi chuẩn độ, thêm từng lượng từ 0,01 ml đến 0,05 ml dung dịch rượu HCl 0,1 mol/l theo như cách tương tự quy định ở 11.5.1.

12 Tính toán kết quả thử

12.1 Đối với chuẩn độ bằng tay – Vẽ đồ thị thế tích thêm vào của dung dịch KOH 0,1 mol/l theo giá trị đọc được của máy (xem Hình 1). Chỉ coi là điểm cuối khi thấy điểm uốn rõ (Chú thích 16), có giá trị sát nhất với giá trị điện thế xác định bằng dung dịch đệm axit hoặc kiểm nghiệm nước. Nếu không có điểm uốn hoặc khó nhận thấy, (xem Hình 1, đường cong B) thì lấy điểm cuối là giá trị thu được trên máy nhờ các dung dịch đệm nước thích hợp.

CHÚ THÍCH 15 Nói chung một điểm uốn được nhận ra khi kiểm tra thấy vài lượng 0,05 ml dung dịch chuẩn độ thêm vào gây ra sự thay đổi về thế trên 15 mV, tức là lớn hơn ít nhất 30% so với sự thay đổi có được khi thêm những lượng như vậy ở trước và sau điểm đó. Nói chung các điểm uốn xác định chỉ có thể nhận biết được trong những vùng khảo sát với những lượng thêm như nhau.



CHÚ DẪN

Đường cong A – Mẫu trắng cho 125 ml dung môi chuẩn độ

Đường cong B – 10,00 g dầu trực khuỷu đã sử dụng cộng 125 ml dung môi chuẩn độ. Do điểm uốn không rõ, chọn các điểm cuối ở các số đọc của máy khi tiến hành theo hai dung dịch đệm nước.

Đường cong C – 10,00 g dầu có chứa axit yếu và mạnh cộng 125 ml dung môi chuẩn độ. Chọn điểm cuối tại vị trí mà ở đó đường cong gần như thẳng đứng.

Đường cong D – 10,00 g dầu có chứa axit yếu cộng 125 ml dung môi chuẩn độ. Chọn các điểm cuối tại vị trí mà ở đó đường cong gần như thẳng đứng.

Hình 1 - Các đường cong chuẩn độ

12.1.1 Một vài loại phụ gia hoá học có thể cho điểm uốn theo điểm cuối của dung dịch đệm. Đối với các phụ gia thì lấy điểm uốn cuối cùng để tính toán. Nếu dùng máy chuẩn độ tự động, có thể phải thay đổi các thông số của thiết bị để phát hiện loại điểm cuối này.

12.1.2 Đối với mọi chuẩn độ axit cho các dầu đã sử dụng thì điểm cuối là điểm trên đường cong chuẩn độ, tương ứng với số đọc của máy được xác định bằng dung dịch đệm kiềm nước (pH 11), và số đọc của máy được xác định bằng dung dịch đệm axit nước (pH 4), chỉ ra sự có mặt các axit mạnh.

CHÚ THÍCH 16 Theo các nghiên cứu hợp tác để xác định trị số axit trên các dầu mới, dầu đã sử dụng và các phụ gia đậm đặc cho thấy đối với dầu mới và phụ gia đậm đặc thì dễ xác định được điểm uốn còn đối với các dầu đã sử dụng, nói chung khó xác định được điểm uốn hoặc không thấy có điểm uốn.

12.2 Phương pháp chuẩn độ tự động – Đánh dấu điểm cuối trên đường cong thu được tại 11.4, giống như cách khi chuẩn độ bằng tay.

12.3 Phương pháp tính toán – Áp dụng phương pháp nêu ở 12.3.1 để tính chuẩn độ bằng tay và tự động.

12.3.1 Tính trị số axit và trị số axit mạnh như sau:

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

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

trong đó

A là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn độ mẫu tới điểm cuối, khi xuất hiện số đọc trên máy của điểm uốn sát nhất với số đọc trên máy của dung dịch đệm không nước pH 11, hoặc nếu không có điểm uốn hoặc khó xác định, thì điểm cuối xác định được nhờ số đọc tương ứng trên máy của dung dịch đệm nước pH 11, tính bằng ml. Đối với các phụ gia, A là thể tích của KOH tại điểm uốn cuối cùng;

B là thể tích tương ứng với A dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit;

M là nồng độ của dung dịch KOH, tính bằng mol trên lít;

M là nồng độ của dung dịch HCl, tính bằng mol trên lít;

W là khối lượng mẫu, tính bằng gam;

C là thể tích dung dịch KOH đã dùng để chuẩn mẫu tới điểm cuối, khi xuất hiện số đọc của máy tương ứng với dung dịch đệm không nước pH 4, tính bằng mililit;

D là thể tích dung dịch HCl dùng để chuẩn độ mẫu trắng là dung môi tới điểm cuối tương ứng với C, tính bằng mililit.

13 Kiểm soát chất lượng

13.1 Kiểm tra xác nhận khả năng áp dụng của phương pháp bằng cách phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC), mẫu này phải đại diện cho các mẫu được phân tích điển hình.

CHÚ THÍCH 17 Các đầu đã dùng đặc biệt là đầu động cơ bị thay đổi trong quá trình tồn chứa, do vậy các mẫu có thể không phù hợp cho mục đích này.

13.2 Trước khi thực hiện các phép đo, thí nghiệm viên cần xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu kiểm soát chất lượng (QC).

13.3 Ghi các kết quả QC và phân tích theo biểu đồ hoặc kỹ thuật thống kê tương đương để đảm bảo việc kiểm soát mang tính thống kê cho toàn bộ quá trình thử nghiệm. Các số liệu ngoài vùng kiểm soát phải được nghiên cứu kỹ để tìm các nguyên nhân chính. Các kết quả này có thể dùng khi hiệu chuẩn thiết bị, nhưng không nhất thiết.

13.4 Tần suất thử nghiệm QC phụ thuộc vào tầm quan trọng của chỉ tiêu chất lượng đang kiểm tra, độ ổn định của qui trình thử, và các yêu cầu của khách hàng. Thông thường, hàng ngày phân tích mẫu QC, nếu số lượng mẫu đem phân tích lớn thì tăng tần suất số phân tích mẫu kiểm soát chất lượng lên. Tuy nhiên, khi công bố là phép thử đang được tiến hành dưới điều kiện kiểm soát mang tính thống kê thì có thể giảm tần suất thử nghiệm. Độ chụm của mẫu kiểm soát chất lượng phải được kiểm tra theo độ chụm qui định trong phần độ chụm và độ chệch của tiêu chuẩn để đảm bảo chất lượng các số liệu.

13.5 Khuyến cáo mẫu QC được phân tích thường xuyên là đại diện cho các mẫu phân tích hàng loạt. Nguồn cung cấp mẫu phải sẵn sàng đáp ứng cho thời gian sử dụng dự kiến, mẫu phải đảm bảo đồng nhất, ổn định dưới điều kiện bảo quản qui định. Trị số kiểm của mẫu có thể bị thay đổi dưới điều kiện bảo quản, khi không kiểm soát được tình hình thì độ ổn định của mẫu QC có thể chính là nguyên nhân gây sai số.

14 Báo cáo kết quả

14.1 Có hai cách khác nhau để xác định điểm cuối, báo cáo loại điểm cuối đã sử dụng là điểm uốn hoặc điểm cuối của chất đệm. Báo cáo lượng mẫu đã sử dụng nếu khác với lượng mẫu khuyến cáo. Đồng thời cũng phải báo cáo nếu sử dụng chloroform làm dung môi. Báo cáo kết quả trị số axit hoặc trị số axit mạnh như sau :

$$\text{Trị số axit (TCVN 6325)} = (\text{kết quả}) \quad (3)$$

$$\text{Trị số axit mạnh (TCVN 6325)} = (\text{kết quả}) \quad (4)$$

14.2 Đối với các mẫu dầu đã sử dụng, báo cáo ngày tiến hành thử nghiệm, ngày nhận mẫu và ngày lấy mẫu (xem 10.2).

15 Độ chụm và độ chệch

15.1 Trị số axit

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

$$\text{Dầu mới} = 0,044 (X + 1) \quad (5)$$

$$\text{Dầu đã sử dụng, điểm cuối của dung dịch đệm} = 0,117X \quad (6)$$

trong đó

X là giá trị trung bình của hai kết quả thử.

15.1.2 Độ tái lập – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai phòng thử nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau:

$$\text{Dầu mới} = 0,141 (X + 1) \quad (7)$$

$$\text{Dầu đã sử dụng, điểm cuối của dung dịch đệm} = 0,44X \quad (8)$$

trong đó

X là giá trị trung bình của hai kết quả thử.

15.2 *Trị số axit mạnh:*

15.2.1 Số liệu về độ chụm của trị số axit mạnh chưa được nghiên cứu xây dựng vì cũng rất ít xuất hiện khi phân tích mẫu.

15.3 *Độ chệch* – Tiêu chuẩn này không qui định độ lệch, vì trị số axit chỉ được xác định theo phương pháp này.

Phụ lục A

(tham khảo)

Kiểm tra tính năng của các điện cực

A.1 Phép thử bằng điện cực động học đo đáp ứng động học của điện cực. Có thể hiệu chuẩn các điện cực qua độ dốc chấp nhận được và các giá trị bị chặn chưa đáp ứng tốt để chuẩn độ. Tốc độ đáp ứng và độ ổn định rất quan trọng đối với điện cực chuẩn độ. Phép kiểm tra thủ công dưới đây có thể thực hiện bằng máy đo pH hoặc thiết bị chuẩn độ để có thể đọc liên tục các giá trị milivon.

A.1.2 Bản chất của phép kiểm tra này là kiểm tra khả năng của các điện cực khi nhúng trong dung dịch nước có chất đệm và đo thế sau 30 giây và 60 giây. Một điện cực nhanh sẽ đạt được điểm ổn định trong thời gian ít hơn 30 giây, và thay đổi ít trong khoảng từ 30 giây đến 60 giây. Khi kiểm tra, nếu cần có thể sử dụng các chất đệm pH 4, pH 7 và pH 11.

A.1.3 Cách tiến hành

A.1.3.1 Đặt thiết bị chuẩn độ hoặc máy đo pH để có thể đọc liên tục giá trị milivon. Cân trang bị dụng cụ khuấy dung dịch đệm với cùng tốc độ khi chuẩn độ.

A.1.3.2 Để điện cực ổn định trong 1 phút trong nước cất hoặc nước khử ion tương đương.

A.1.3.3 Lấy các điện cực ra khỏi nước và đặt trong dung dịch đệm pH 4. Bấm đồng hồ tại thời điểm khi dung dịch đệm chạm vào điện cực.

A.1.3.4 Ghi điện thế sau 30 giây. Sau 30 giây tiếp theo, ghi điện thế lần nữa. Sự chênh lệch giữa hai lần đo gọi là độ lệch.

A.1.3.5 Lặp lại qui trình đối với dung dịch đệm pH 7 và pH 11.

A.1.4 Tính độ chệch cho từng loại dung dịch đệm. Phản ứng của điện cực có thể qui định như sau:

Độ lệch	< 1	rất tốt
1 < Độ lệch	< 2	tốt
2 < Độ lệch	< 3	chấp nhận được
3 < Độ lệch	< 4	cần xem xét
4 < Độ lệch		không chấp nhận

A.1.5 Sự chênh lệch giữa các thế ở 60 giây đối với dung dịch đệm pH 4 và pH 7 phải lớn hơn 162 mV, hoặc 54 mV/pH. Các điện cực có độ dốc nhỏ hơn 54 mV/pH không nên dùng để chuẩn độ.