

**TCVN 3167 : 2008
ASTM D 2896 – 07a**

Xuất bản lần 3

**SẢN PHẨM DẦU MỎ – TRỊ SỐ KIỀM –
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN THẾ
BẰNG AXIT PECLORIC**

*Petroleum products – Base number –
Potentiometric pecloric acid titration method*

HÀ NỘI - 2008

Lời nói đầu

TCVN 3167 : 2008 thay thế cho TCVN 3167 : 1995.

TCVN 3167 : 2008 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với *ASTM D 2896-07a Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Pechloric Acid Titration*, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 2896-07a thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 3167 : 2008 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu sinh lỏng – Phương pháp thử* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Sản phẩm dầu mỏ – Trị số kiềm – Phương pháp chuẩn độ điện thế bằng axit pecloric

Petroleum products – Base number – Potentiometric pecloric acid titration method

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn độ điện thế bằng axit pecloric trong axit axetic băng để xác định các thành phần kiềm trong sản phẩm dầu mỏ.

1.2 Qui trình A và B sử dụng các khối lượng mẫu và thể tích dung môi chuẩn độ khác nhau.

CHÚ THÍCH 1 Phép thử nghiệm chéo trên các mẫu dầu mới, dầu qua sử dụng và các phụ gia cho thấy hai qui trình trên cho các kết quả tương đương về mặt thống kê.

1.3 Phụ lục A.2 nêu phương pháp xác định sử dụng hệ dung môi khác, không sử dụng clorobenzen. Việc sử dụng các dung môi khác cho các kết quả tương đương về mặt thống kê, tuy nhiên độ chụm kém hơn. Điều A.2.5.5 nêu hướng dẫn so sánh các kết quả khi sử dụng hai dung môi khác nhau.

1.4 Các thành phần được coi là có tính kiềm bao gồm các chất kiềm hữu cơ và vô cơ, các hợp chất amin, các muối của axit yếu, (xà phòng), muối bazơ polyaxit và muối của các kim loại nặng.

CHÚ THÍCH 2 Phép thử này áp dụng cho cả hai loại dầu mới và dầu qua sử dụng, được nêu trong Điều 16, 17 và 19 và Phụ lục A.1.

1.5 Phương pháp này áp dụng để xác định trị số kiềm lớn hơn 300 mg KOH/g. Tuy nhiên qui định về độ chụm nêu ở Điều 19 nhận được đối với trị số kiềm nhỏ hơn và bằng 300 mg KOH/g.

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

1.7 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 khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi sử dụng. Các cảnh báo, xem Điều 7, Điều 10, và A.2.2.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là 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).

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

3 Định nghĩa

3.1 Các định nghĩa sau đây áp dụng cho tiêu chuẩn này

3.1.1

Trị số kiềm (base number)

Lượng axit pecloric được biểu thị theo số miligam kali hydroxit tương đương cần thiết để trung hòa tất cả các thành phần kiềm có trong 1 g mẫu hòa tan trong dung môi qui định tới điểm uốn đặc trưng trong phương pháp này.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Hoà tan lượng mẫu thử trong hỗn hợp khan gồm clorobenzen và axit axetic băng, và chuẩn độ với dung dịch chuẩn axit pecloric trong axit axetic băng bằng phép chuẩn độ điện thế. Sử dụng hệ điện cực chỉ thị thủy tinh và điện cực so sánh. Điện cực so sánh được nối với dung dịch mẫu bằng cầu muối. Vẽ đồ thị của các số đọc trên máy đo theo các thể tích của dung dịch chuẩn độ tương ứng, và điểm cuối được lấy là điểm uốn trên đường cong thu được.

4.2 Qui trình A sử dụng 120 ml dung môi chuẩn độ. Qui trình B sử dụng 60 ml dung môi chuẩn độ. Ngoài ra hai qui trình sử dụng các công thức tính khác nhau, tương ứng với khối lượng mẫu. Do qui trình A và B có nhiều phần giống nhau, nên trong hai qui trình chỉ nêu riêng các điều khác nhau.

4.3 Đôi khi, những dầu đã sử dụng không cho điểm uốn khi chuẩn độ; trong trường hợp này nên dùng phép chuẩn độ ngược bằng dung dịch chuẩn độ natri axetat tiêu chuẩn.

5 Ý nghĩa và sử dụng

Sản phẩm dầu mỏ mới và đã qua sử dụng có thể chứa các thành phần kiềm có trong phụ gia. Hàm lượng tương đối của các chất trên có thể được xác định bằng chuẩn độ với axit. Trị số kiềm là phép đo lượng kiềm có trong dầu đó luôn được tiến hành dưới các 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.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Máy chuẩn độ điện thế, loại ghi tự động hoặc thủ công.

6.2 Điện cực thủy tinh, pH từ 0 đến 11, loại thông dụng.

6.3 Điện cực so sánh, điện cực so sánh bằng bạc/bạc clorua (Ag/AgCl) có cầu muối không nước, như nêu trong Điều 10. (Xem thêm 19.1).

CHÚ THÍCH 3 Trên thị trường có thể có một số điện cực so sánh có màng ngăn dạng thủy tinh hay dạng sợi và một số hệ điện cực tổ hợp bao gồm cả điện cực thủy tinh và so sánh, như loại tổ hợp điện cực thủy tinh que đơn kết hợp với điện cực tổ hợp bạc/bạc clorua. Trong khi xây dựng phương pháp này, việc sử dụng các điện cực trên trong một số phòng thí nghiệm có trực trực nhưng ở một số phòng thí nghiệm khác thì không. Vì vậy, các điện cực đó được sử dụng trong phương pháp này, miễn là sử dụng cầu natri peclorat, tuy nhiên, nếu độ ổn định hoặc các vấn đề khác nảy sinh khi sử dụng thì phải sử dụng điện cực loại ống tay áo.

6.4 Máy khuấy, loại cơ học hoặc điện, có tốc độ thay đổi và có chân vịt hoặc cánh khuấy bằng vật liệu bền hóa học. Nếu dùng máy khuấy điện thì cần phải nối đất sao cho khi ngắt hoặc nối điện vào mô-tơ sẽ không tạo ra sự thay đổi số đọc trên máy đo trong quá trình chuẩn độ. Máy khuấy từ có thanh khuấy có thể dùng được miễn là đáp ứng được các điều kiện trên.

6.5 Buret, dung tích 10 ml đến 20 ml, chia độ đến 0,05 ml và chuẩn chính xác đến $\pm 0,02$ ml hoặc buret tự động có độ chính xác tương đương.

6.6 Cốc chuẩn độ, bằng thủy tinh borosilicat, hoặc loại khác phù hợp, nên dùng cốc có dạng cao.

6.6.1 Qui trình A sử dụng loại cốc có dung tích 250 ml hoặc 300 ml. Qui trình B sử dụng loại cốc có dung tích khoảng 150 ml, như vậy 60 ml dung môi chuẩn độ sẽ phủ lên các điện cực.

CHÚ THÍCH 4 Có thể sử dụng các loại cốc khác có dung tích phù hợp.

6.7 Giá chuẩn độ, để đặt cốc, các điện cực, máy khuấy và buret. Sắp xếp sao cho khi di chuyển cốc không ảnh hưởng đến điện cực, buret và máy khuấy.

CHÚ THÍCH 5 Một số thiết bị có thể rất nhạy cảm với ảnh hưởng tĩnh điện, biểu hiện bằng sự chuyển động thất thường của bút ghi hoặc bộ hiển thị máy đo, khi người phân tích đứng gần các bộ phận chuẩn độ (cốc và các điện cực). Trong trường hợp này phải bọc chặt cốc bằng một lưới đồng mỏng hình trụ nối đất.

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

TCVN 3167 : 2008

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

7.3 Axit axetic băng (Cảnh báo – Độc và kích ứng da).

7.4 Anhydrit axetic (Cảnh báo – Độc và kích ứng da).

7.5 Clorobenzen (Cảnh báo – Độc và kích ứng da).

7.6 Axit pecloric, dung dịch tiêu chuẩn trong axit axetic (0,1 N) (**Cảnh báo** – Là tác nhân oxy hóa mạnh khi khan hoặc đun nóng. Phải hết sức cẩn thận để tránh tiếp xúc với các chất hữu cơ ở điều kiện mà nó có thể gây ra khô hoặc làm nóng. Các vết bắn vào phải được rửa cẩn thận ngay bằng nước) - Trộn 8,5 ml axit pecloric dung dịch 70 % đến 72 % (HClO_4 70 % đến 72 %) hoặc 10,2 ml dung dịch HClO_4 60 % đến 62 %) với 500 ml axit axetic băng và 30 ml (hoặc 35 ml nếu dùng dung dịch HClO_4 60 % đến 62 %) anhydrit axetic. Pha loãng đến 1 lít bằng axit axetic băng. Để yên dung dịch trong 24 giờ trước khi chuẩn hóa.

CHÚ THÍCH 6 Cần phải tránh cho dư anhydrit axetic để ngăn ngừa sự axetyl hóa các amin bậc một và bậc hai có thể có trong mẫu khi thử.

7.7 Kali hydro phtalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).

7.8 Chất điện ly natri peclorat (Cảnh báo – Natri peclorat độc và kích ứng da. Nó cũng là tác nhân oxy hóa mạnh khi đun nóng. Phải hết sức cẩn thận để tránh tiếp xúc với các chất hữu cơ ở điều kiện mà nó có thể gây ra khô hoặc làm nóng. Các vết bắn vào phải được rửa cẩn thận ngay bằng nước). Chuẩn bị dung dịch bão hòa natri peclorat (NaClO_4) trong axit axetic băng. Luôn luôn có lượng dư của NaClO_4 không hòa tan ở dưới đáy của dung dịch.

7.9 Dung môi chuẩn độ – Cho một thể tích axit axetic băng vào hai thể tích clorobenzen.

7.10 Natri cacbonat khan (Na_2CO_3).

7.11 Dung dịch natri axetat, 0,1 N trong axit acetic (để chuẩn ngược, xem Điều 16 và Điều 17) – Hòa tan 5,3 g Na_2CO_3 khan vào 300 ml axit axetic băng. Pha loãng đến 1 lít bằng axit axetic sau khi hòa tan xong.

8 Chuẩn hóa thuốc thử

8.1 Dung dịch Axit pecloric – Việc chuẩn hoá dung dịch axit pecloric (HClO_4) đối với hai qui trình khác nhau như sau:

8.1.1 Qui trình A (120 ml) – Làm khô một lượng kali hydro phtalat trong tủ sấy ở 120 °C trong 2 h và để nguội. Cân 0,1 g đến 0,2 g kali hydro phtalat với độ chính xác tới 0,1 mg và hòa tan trong 40 ml axit axetic băng đang ấm. Cho 80 ml clorobenzen, để nguội và chuẩn độ với HClO_4 0,1 N, sử dụng hệ điện cực và qui trình qui định trong 10.1 đến 10.4 và 11.4 đến 11.7. Phát hiện điểm cuối

theo qui trình như khi xác định trị số kiềm (xem 14.2). Tiến hành chuẩn độ mẫu trắng với 40 ml axit axetic băng và 80 ml clorobenzen (xem 11.8).

8.1.2 Qui trình B (60 ml) – Sấy nóng một lượng kali hydro phtalat trong tủ sấy ở 120 °C trong 2 h và để nguội. Cân 0,05 g đến 0,1 g kali hydro phtalat với độ chính xác tới 0,1 mg và hòa tan trong 20 ml axit axetic băng đang ấm. Cho 40 ml clorobenzen, để nguội và chuẩn độ với HClO₄ 0,1 N như nêu tại 8.1.1. Tiến hành chuẩn độ mẫu trắng với 20 ml axit axetic băng và 40 ml clorobenzen (xem 11.8).

8.1.3 Tính toán

Độ chuẩn N_A của dung dịch HClO₄ được tính theo công thức:

$$N_A = \frac{1\,000\,W}{204,23 \times (V - b)} \quad (1)$$

trong đó

W khối lượng của kali hydro phtalat, tính bằng gam;

V thể tích dung dịch HClO₄ đã dùng, tính bằng mililit;

b thể tích tương ứng với V dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit.

CHÚ THÍCH 7 Vì hệ số giãn nở thể tích của các chất lỏng hữu cơ tương đối lớn, nên phải sử dụng dung dịch HClO₄ trong khoảng ± 5 °C so với nhiệt độ chuẩn hóa. Nếu nhiệt độ dung dịch axit pecloric cao hơn nhiệt độ chuẩn hóa trên 5 °C, thì phải nhân thể tích dung dịch đã sử dụng với hệ số [1 - (t × 0,001)]. Nếu nhiệt độ của dung dịch axit pecloric thấp hơn nhiệt độ chuẩn hóa hơn 5 °C thì nhân với hệ số [1 + (t × 0,001)], trong đó, t là hiệu số giữa nhiệt độ chuẩn hóa và nhiệt độ của dung dịch axit pecloric tính bằng độ Censius và luôn dương).

8.2 Dung dịch natri axetat – Việc chuẩn hoá dung dịch natri axetat (Na₂CO₃) đối với hai qui trình khác nhau như sau:

8.2.1 Qui trình A (120 ml) – Dùng 120 ml dung môi chuẩn độ và 8,00 ml dung dịch HClO₄ 0,1 N. Chuẩn độ bằng dung dịch 0,1 N natri axetat, sử dụng hệ điện cực và qui trình qui định trong 10.1 đến 10.4 và 11.4 đến 11.7. Phát hiện điểm cuối theo qui trình như xác định trị số kiềm (xem 14.2). Tính độ chuẩn của dung dịch natri axetat như sau:

$$N_B = \frac{(8,00 - b) N_A}{G} \quad (2)$$

trong đó

b thể tích tương ứng với V dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit;

N_A độ chuẩn N_A của dung dịch HClO₄;

G thể tích dung dịch natri axetat tiêu chuẩn dùng để chuẩn độ, tính bằng mililit.

8.2.2 Qui trình B (60 ml) – Dùng 60 ml dung môi chuẩn độ và 4,00 ml dung dịch HClO₄ 0,1 N. Chuẩn độ theo qui trình qui định trong 8.2.1. Tính độ chuẩn của dung dịch natri axetat như sau:

$$N_B = \frac{(4,00 - b) N_A}{G} \quad (3)$$

trong đó

b thể tích tương ứng với V dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit;

N_A độ chuẩn N_A của dung dịch HClO_4 ;

G thể tích dung dịch natri axetat tiêu chuẩn dùng để chuẩn độ, tính bằng mililit.

9 Chuẩn bị mẫu thử

Điều chủ yếu là phải đảm bảo rằng mẫu thử là đại diện vì bất kỳ phần cặn lắng nào cũng có thể là axit hoặc kiềm hoặc chúng đã hấp thụ axit hoặc kiềm từ mẫu. Nếu cần, có thể hâm nóng mẫu để giúp trộn đều. Phải lắc mạnh các dầu đã sử dụng để đảm bảo đồng nhất trước khi lấy mẫu thử.

CHÚ THÍCH 8 Các dầu đã dùng đặc biệt bị thay đổi trong quá trình tồn chứa, do vậy cần tiến hành thử nghiệm mẫu ngay sau khi lấy từ hệ thống bôi trơn và ghi lại ngày lấy mẫu và ngày thử nghiệm, nếu biết.

10 Chuẩn bị điện cực

10.1 Chuẩn bị các điện cực – Nếu điện cực so sánh được chuyển từ cầu nước sang cầu không nước, thì phải tháo hết dung dịch nước, rửa sạch tất cả các tinh thể kali clorua bằng nước sau đó súc rửa vỏ bọc ngoài (cầu muối) nhiều lần bằng dung dịch điện ly NaClO_4 . Cuối cùng đổ chất điện ly NaClO_4 vào vỏ bọc ngoài tới miệng lỗ dùng để cho dung dịch vào. Khi sử dụng điện cực loại có ống bọc ngoài (tay áo), cẩn thận tháo ống thủy tinh nhám và lau cẩn thận cả hai mặt nhám. Lắp lại ống bọc ngoài một cách lỏng lẻo rồi để cho vài giọt chất điện ly chảy qua chỗ nối nhám và làm ướt toàn bộ bề mặt nhám bằng chất điện ly. Đặt ống bọc ngoài cẩn thận vào vị trí, lại đổ chất điện ly NaClO_4 vào vỏ bọc ngoài rồi rửa điện cực bằng clorobenzen. Khi dùng, phải giữ mức của chất điện ly trong điện cực so sánh cao hơn mức chất lỏng trong cốc chuẩn độ để tránh làm nhiễm bẩn cầu muối. Khi không sử dụng nạp chất điện ly NaClO_4 đầy điện cực so sánh, đẩy nút vào lỗ nạp và nhúng cả hai điện cực vào nước, giữ cho mức của chất điện ly nằm trên mức nước.

10.2 Kiểm tra điện cực – Kiểm tra tổ hợp các điện cực của máy chuẩn độ lần đầu đem dùng hoặc khi lắp ráp các điện cực mới và kiểm tra lại theo định kỳ như sau:

10.2.1 Qui trình A – Nhúng các điện cực vào hỗn hợp 100 ml axit axetic băng và 0,2 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ đã trộn kỹ và ghi số đọc trên máy chuẩn độ. Rửa điện cực bằng clorobenzen và nhúng vào hỗn hợp 100 ml axit axetic băng và 1,5 ml dung dịch HClO_4 0,1 N. Chênh lệch giữa các số đọc ít nhất phải là 0,3 V.

10.2.2 Qui trình B – Nhúng các điện cực vào hỗn hợp 60 ml axit axetic băng và 0,1 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ đã trộn kỹ và ghi số đọc trên máy chuẩn độ. Rửa điện cực bằng clorobenzen và nhúng vào hỗn hợp 50 ml axit axetic băng và 0,75 ml dung dịch HClO_4 0,1 N. Chênh lệch giữa các số đọc ít nhất phải là 0,3 V.

CHÚ THÍCH 9 Xem Phụ lục A.4 về qui trình kiểm tra tính năng của điện cực.

10.3 Làm sạch điện cực

Sau mỗi phép chuẩn độ, đầu tiên rửa các điện cực bằng dung môi chuẩn độ để làm sạch dầu dính lại từ phép chuẩn trước đó. Sau đó rửa bằng nước để hòa tan NaClO_4 có thể bám quanh vỏ bọc ngoài của điện cực so sánh và phục hồi lại lớp gel của điện cực thủy tinh. Rửa lại bằng dung môi chuẩn độ. Sau khi rửa, trước khi bắt đầu một loạt phép chuẩn độ mẫu, phải tiến hành một hoặc hai phép chuẩn độ mẫu trắng với dung môi để ổn định điện cực. Lặp lại phép chuẩn độ mẫu trắng này nếu cần.

10.4 Bảo dưỡng điện cực

Nếu điện cực thủy tinh bị nhiễm bẩn, phải rửa sạch bằng cách nhúng 5 min trong dung dịch rửa axit cromic nguội (**Cảnh báo** – Có tính ăn mòn và ung thư) hoặc dung dịch rửa axit oxy hóa mạnh không chứa crom, rồi rửa cẩn thận bằng nước. Sau đó kiểm tra điện cực như nêu tại 10.2. Điện cực so sánh có thể rửa sạch bằng cách tháo hết rồi lại đổ đầy dung dịch NaClO_4 mới pha vào. Luôn giữ cho mức của chất điện ly trong điện cực so sánh ở trên mức chất lỏng trong cốc chuẩn độ. Không để các điện cực nhúng trong dung môi chuẩn độ lâu hơn thời gian cần thiết giữa các lần chuẩn độ. Mặc dù các điện cực không dễ vỡ song phải luôn cẩn thận và đặc biệt tránh làm xước điện cực thủy tinh.

11 Qui trình A (120 ml)

11.1 Tính lượng mẫu thử cần thiết từ trị số kiểm, BN dự kiến như sau:

$$\text{Khối lượng gần đúng của mẫu thử, g} = 28/\text{BN dự kiến} \quad (4)$$

CHÚ THÍCH 10 Đối với qui trình chuẩn độ ngược (xem 16.2), hoặc khi phân tích dầu đã qua sử dụng, có thể dùng khối lượng mẫu nhỏ hơn.

11.1.1 Cân lượng mẫu thử vào cốc chuẩn độ, theo các giới hạn cho sau đây. Lượng cao nhất được lấy để phân tích là 20 g.

Lượng mẫu thử, g	Độ chính xác của phép cân, g
Trên 10 đến 20	0,05
Trên 5 đến 10	0,02
Trên 1 đến 5	0,005
Trên 0,25 đến 1,0	0,001
Từ 0,1 đến 0,25	0,0005

11.2 Cho 120 ml dung môi chuẩn độ vào mẫu thử.

11.3 Đặt cốc lên giá chuẩn độ và khuấy dung dịch cho đến khi hòa tan hết lượng mẫu thử.

CHÚ THÍCH 11 Nếu việc hòa tan mẫu khó khăn, thì hòa tan bằng cách cho 80 ml clorobenzen vào cốc chuẩn độ, sau đó thêm 40 ml axit axetic băng. Nhiều loại dầu đã qua sử dụng chứa một số chất rắn không hòa tan. Việc có mặt những chất không tan là bình thường.

TCVN 3167 : 2008

11.4 Chuẩn bị các điện cực theo 10.1, 10.2 và 10.3. Bố trí các điện cực trong dung dịch sao cho chúng được nhúng chìm sâu càng tốt. Khuấy tiếp tục trong suốt quá trình xác định với tốc độ đủ để khuấy mạnh nhưng không bắn toé và không để không khí đi vào trong dung dịch. Điều chỉnh máy chuẩn độ sao cho số đọc luôn ở phần trên của thang milivon (mV); ví dụ, 700 mV. Đối với những máy chuẩn độ đơn giản không có sự điều chỉnh này, có thể cần thiết phải đưa vào một nguồn điện thế mắc nối tiếp với điện cực. Một pin khô 1,5 V và bộ chia thế là thích hợp.

11.5 Đổ dung dịch chuẩn axit pecloric vào buret và đặt buret vào vị trí trong tổ hợp để chuẩn độ, chú ý là đầu nhọn phải được nhúng xuống dưới bề mặt chất lỏng trong cốc. Ghi số ban đầu của buret và số đọc (điện thế) của máy chuẩn độ.

11.6 Chuẩn độ

11.6.1 Chuẩn độ bằng tay – Cho từng lượng nhỏ thích hợp chất chuẩn độ, và sau mỗi lần thêm, phải chờ đến khi đạt được điện thế ổn định (Chú thích 12), ghi số đọc ở buret và trên máy chuẩn độ điện thế. Khi bắt đầu chuẩn và ở những vùng tiếp theo (uốn), nếu cứ mỗi lần thêm 0,1 ml dung dịch mà tạo ra sự thay đổi điện thế lớn hơn 0,03 V (tương đương với 0,5 đơn vị trên thang pH) thì thêm từng lượng 0,05 ml dung dịch chuẩn axit pecloric vào. Ở những miền trung gian (ở đoạn bằng) nếu cứ thêm 0,1 ml mà điện thế thay đổi ít hơn 0,03 V, thì phải thêm lượng dung dịch chuẩn axit pecloric lớn hơn, sao cho đủ để tạo ra sự thay đổi điện thế xấp xỉ bằng nhưng không lớn hơn 0,03 V. Dừng phép chuẩn độ nếu khi cho thêm 0,1 ml dung dịch chuẩn axit pecloric mà điện thế chỉ thay đổi ít hơn 0,005 V (tương ứng với 0,1 đơn vị trên thang PH).

CHÚ THÍCH 12 Điện thế ổn định khi tốc độ thay đổi điện thế phải nhỏ hơn 0,005 V/min.

11.6.2 Chuẩn độ ghi tự động – Điều chỉnh thiết bị theo đúng hướng dẫn của nhà sản xuất và đặt tốc độ chuẩn cực đại là 1,0 ml/min.

11.7 Khi chuẩn độ xong, tháo cốc ra và súc rửa các điện cực và đầu buret bằng dung môi chuẩn độ, sau đó rửa bằng nước, rồi lại rửa bằng dung môi (xem 10.3). Bảo quản các điện cực trong nước khi không dùng (xem 10.1).

11.8 Đối với mỗi một loạt mẫu, tiến hành chuẩn độ mẫu trắng với 120 ml dung môi chuẩn độ. Đối với phép chuẩn độ bằng tay thì cho từng lượng 0,05 ml dung dịch HClO_4 0,1 N vào, sau mỗi lần thêm phải chờ cho điện thế ổn định. Ghi số đọc ở buret và trên máy chuẩn độ sau mỗi lần thêm. chuẩn độ tự động theo 11.6.2.

12 Qui trình B (60 ml)

12.1 Tính lượng mẫu thử cần thiết từ trị số kiểm BN dự kiến như sau:

$$\text{Khối lượng gần đúng của mẫu thử, g} = 10/\text{BN dự kiến} \quad (5)$$

CHÚ THÍCH 13 Đối với qui trình chuẩn độ ngược (xem 17.2), có thể dùng khối lượng mẫu nhỏ hơn.

12.1.1 Cân lượng mẫu thử vào cốc chuẩn độ, theo các giới hạn cho sau đây. Lượng cao nhất được lấy để phân tích là 10 g.

Lượng mẫu thử, g	Độ chính xác của phép cân, g
Trên 5 đến 10	0,02
Trên 1 đến 5	0,005
Trên 0,25 đến 1,0	0,001
Từ 0,1 đến 0,25	0,0005

CHÚ THÍCH 14 Đối với qui trình b, điều đặc biệt quan trọng là khi cân phải rất cẩn thận, đảm bảo chính xác, nhất là các mẫu có trị số kiềm cao thì cần lấy các lượng mẫu rất nhỏ.

12.2 Cho 60 ml dung môi chuẩn độ vào mẫu thử.

11.3 Đặt cốc lên giá chuẩn độ và khuấy dung dịch cho đến khi hòa tan hết lượng mẫu thử.

CHÚ THÍCH 15 Nếu việc hòa tan mẫu khó khăn, thì hòa tan bằng cách cho 40 ml clorobenzen vào cốc chuẩn độ, sau đó thêm 20 ml axit axetic băng.

12.4 Chuẩn bị các điện cực theo 10.1, 10.2 và 10.3. Bố trí các điện cực trong dung dịch sao cho chúng được nhúng chìm sâu càng tốt. Khuấy tiếp tục trong suốt quá trình xác định với tốc độ đủ để khuấy mạnh nhưng không bắn toé và không để không khí đi vào trong dung dịch. Điều chỉnh máy chuẩn độ sao cho số đọc luôn ở phần trên của thang milivon (mV); ví dụ, 700 mV. Đối với những máy chuẩn độ đơn giản không có sự điều chỉnh này, có thể cần thiết phải đưa vào một nguồn điện thế mắc nối tiếp với điện cực. Một pin khô 1,5 V và bộ chia thế là thích hợp.

12.5 Đổ dung dịch HClO_4 0,1 N vào buret và đặt buret vào vị trí trong tổ hợp để chuẩn độ, chú ý đầu nhọn phải được nhúng xuống dưới bề mặt chất lỏng trong cốc. Ghi số ban đầu của buret và số đọc (điện thế) của máy chuẩn độ.

12.6 Chuẩn độ

12.6.1 Chuẩn độ bằng tay – Cho từng lượng nhỏ thích hợp chất chuẩn độ, và sau mỗi lần thêm, phải chờ đến khi đạt được điện thế ổn định (Chú thích 12) và ghi số đọc ở buret và trên máy chuẩn độ điện thế. Khi bắt đầu chuẩn và ở những vùng uốn, nếu cứ mỗi lần thêm 0,1 ml dung dịch mà tạo ra sự thay đổi điện thế lớn hơn 0,03 V (tương đương với 0,5 đơn vị trên thang pH) thì thêm từng lượng 0,05 ml dung dịch chuẩn axit pecloric vào. Ở những miền trung gian (ở đoạn bằng) nếu cứ thêm 0,1 ml mà điện thế thay đổi ít hơn 0,03 V, thì phải thêm từng lượng dung dịch chuẩn axit pecloric lớn hơn, sao cho đủ để tạo ra sự thay đổi điện thế xấp xỉ bằng nhưng không lớn hơn 0,03 V. Dừng phép chuẩn độ nếu khi cho thêm 0,1 ml dung dịch chuẩn axit pecloric mà điện thế chỉ thay đổi ít hơn 0,005 V (tương ứng với 0,1 đơn vị trên thang PH).

12.6.2 Chuẩn độ ghi tự động – Điều chỉnh thiết bị theo đúng hướng dẫn của nhà sản xuất và đặt tốc độ chuẩn cực đại là 1,0 ml/min.

TCVN 3167 : 2008

12.7 Khi chuẩn độ xong, tháo cốc ra và súc rửa các điện cực và đầu buret bằng dung môi chuẩn độ, sau đó rửa bằng nước, rồi lại rửa bằng dung môi (xem 10.3). Bảo quản các điện cực trong nước khi không dùng (xem 10.1).

12.8 Đối với mỗi một loạt mẫu, tiến hành chuẩn độ mẫu trắng với 60 ml dung môi chuẩn độ. Cho từng lượng 0,05 ml dung dịch HClO_4 0,1 N vào, sau mỗi lần thêm phải chờ cho điện thế ổn định. Ghi số đọc ở buret và trên máy chuẩn độ sau mỗi lần thêm. chuẩn độ tự động theo 12.6.2.

13 Kiểm soát chất lượng

Xác nhận tính năng của thiết bị hoặc qui trình thực hiện của từng ngày thông qua việc phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC). Để đảm bảo chất lượng các kết quả phân tích, khuyến cáo phân tích thêm các mẫu QC, ví dụ khi kết thúc mỗi loạt mẫu, hoặc sau một số lượng mẫu cố định. Sử dụng kỹ thuật biểu đồ kiểm soát để phân tích các kết quả của mẫu QC. Khi kết quả của mẫu QC vượt quá các giới hạn kiểm soát của phòng thử nghiệm, thì cần thực hiện các hành động khắc phục, như hiệu chuẩn lại thiết bị. Nguồn cung cấp mẫu QC phải luôn sẵn sàng để sử dụng cho kế hoạch đã định và phải đảm bảo đồng đều, ổn định trong điều kiện bảo quản qui định. Mẫu QC nên là đại diện cho các mẫu đem phân tích, giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC phải được xác định trước khi thực hiện quá trình phân tích. Kiểm tra độ chụm của phép thử mẫu QC theo qui định về độ chụm và độ chệch của tiêu chuẩn này để đảm bảo rằng thiết bị hoạt động đúng chức năng.

CHÚ THÍCH 16 Trong khi bảo quản mẫu QC, trị số axit và kiềm có thể thay đổi, nếu xảy ra sinh tình huống không kiểm soát được, thì độ ổn định của mẫu QC sẽ là nguồn gốc gây sai lỗi.

14 Tính kết quả

14.1 Đối với phép chuẩn độ bằng tay, vẽ đồ thị thể tích axit được cho thêm theo số đọc tương ứng trên máy chuẩn độ.

14.2 Xác định điểm cuối trên đồ thị nhận được từ phép chuẩn độ bằng tay và chuẩn độ tự động. Điểm cuối là điểm giữa của phần uốn, là điểm tại đó đường cong thay đổi từ lõm sang lồi. Một sự chỉ dẫn hữu ích nhưng không bắt buộc là điểm cuối sẽ ở trước phần có độ lệch ít nhất là 50 mV/ml chất chuẩn độ.

14.3 Nếu không có điểm uốn hoặc chỉ là điểm uốn không rõ ràng thì tiến hành theo Điều 16 hoặc Điều 17 về chuẩn độ ngược. Điểm uốn nhận được trong phép chuẩn độ ngược sẽ đáp ứng tốt hơn các nguyên tắc qui định tại 14.2.

14.4 Tính trị số kiềm BN theo công thức:

$$\text{BN, mgKOH/g} = (E - F) N_A \times 56,1/S \quad (6)$$

trong đó

- E thể tích của dung dịch HClO_4 dùng để chuẩn độ mẫu đến điểm uốn trên đường cong chuẩn độ, tính bằng mililít;
- F thể tích tương ứng với E dùng để chuẩn độ mẫu trắng tại cùng điện thế như đối với mẫu thử, tính bằng mililít;
- N_A độ chuẩn của dung dịch HClO_4 ;
- S khối lượng mẫu thử, tính bằng gam.

15 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả như sau: Trị số kiểm (TCVN 3167-Quy trình A hoặc B) = Kết quả (7)

Có thể không báo cáo kết quả theo cách trên nếu sử dụng các dung môi khác như nêu trong phụ lục A.2. Thay vào đó báo cáo kết quả theo A.2.4.

16 Chuẩn độ ngược, Quy trình A (120 ml)

16.1 Một số dầu đã sử dụng không cho điểm uốn hoặc chỉ cho một điểm uốn không rõ ràng nếu tiến hành theo qui trình nêu tại Điều 11. Khi gặp tình huống này, có thể dùng phương pháp cải biến sau đây: Cho dư dung dịch tiêu chuẩn HClO_4 vào mẫu thử và lượng dư đó được chuẩn độ ngược với dung dịch chuẩn natri axetat.

16.2 Cân chính xác lượng mẫu thử đã qui định trong 11.1 vào cốc chuẩn độ (xem Chú thích 17).

CHÚ THÍCH 17 Khối lượng mẫu thử dùng cho phép chuẩn độ ngược không được vượt quá 5 g. Nếu với 5 g mẫu thử mà không tìm được điểm uốn, thì phải giảm lượng mẫu thử xuống 3 g và lặp lại phép thử. Nói chung khi giảm lượng mẫu thử thì điểm uốn sẽ rõ rệt hơn. Tuy nhiên, cần phải chú ý là để đạt được độ chính xác của phép thử (xem 19.2) nên dùng lượng mẫu thử nhiều nhất là 5 g.

16.3 Hòa tan phần mẫu thử vào 80 ml clorobenzen và thêm 40 ml axit axetic băng.

16.4 Dùng buret hoặc pipet để cho chính xác 8,00 ml dung dịch tiêu chuẩn HClO_4 vào cốc chuẩn độ (Dung dịch này phải dư. Nếu cần, cho hơn 8,00 ml và hiệu chỉnh cho phù hợp (16.7)).

16.5 Khuấy dung dịch trong cốc 2 min.

16.6 Chuẩn dung dịch axit pecloric dư bằng dung dịch tiêu chuẩn natri axetat 0,1 N. Tiến hành chuẩn độ theo Điều 11. Đối với phép chuẩn độ ngược thì điểm bắt đầu sẽ nằm trong khoảng từ 0 mV đến 100 mV.

16.7 Thay cho việc cân mẫu thử riêng và tiến hành như Điều 16.6; qui trình chuẩn độ ngược có thể dùng phần mẫu thử đang được chuẩn độ theo 11.1 đến 11.6.2 miễn là khối lượng mẫu thử không lớn hơn 5 g (xem Chú thích 17). Nếu phép chuẩn độ thuận chiều không nhận được một điểm uốn thích

TCVN 3167 : 2008

hợp thì ghi lại thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn HClO₄ đã dùng, sau đó tiến hành theo 16.6. Phép chuẩn hóa (8.2.1) phải được cải biến để tính lượng dung dịch chuẩn HClO₄ đã dùng.

16.8 Tính trị số kiểm BN theo công thức:

$$BN, \text{ mg KOH/g} = (G - H) N_B \times 56,1/S \quad (8)$$

trong đó

- G thể tích của dung dịch natri axetat dùng để chuẩn hoá, tính bằng mililít (xem 8.2.1 hoặc 8.2.2);
- N_B độ chuẩn của dung dịch natri axetat;
- H thể tích của dung dịch natri axetat để chuẩn độ ngược, tính bằng mililít;
- S khối lượng mẫu thử, tính bằng gam.

17 Chuẩn độ ngược, Qui trình B (60 ml)

17.1 Một số dầu đã sử dụng không cho điểm uốn hoặc chỉ cho một điểm uốn không rõ ràng nếu tiến hành theo qui trình nêu tại Điều 12. Khi gặp tình huống này, có thể dùng phương pháp cải biến sau đây: Cho dư dung dịch tiêu chuẩn HClO₄ vào mẫu thử và lượng dư đó được chuẩn độ ngược với dung dịch chuẩn natri axetat.

17.2 Cân chính xác lượng mẫu thử qui định trong 12.1 cho vào cốc chuẩn độ (xem Chú thích 18).

CHÚ THÍCH 18 Khối lượng mẫu thử dùng cho phép chuẩn độ ngược không được vượt quá 2,5 g. Nếu với 2,5 g mẫu thử mà không tìm được điểm uốn, thì phải giảm lượng mẫu thử xuống 1,5 g và lặp lại phép thử. Nói chung khi giảm lượng mẫu thử thì điểm uốn sẽ rõ rệt hơn.

17.3 Hòa tan phần mẫu thử vào 40 ml clorobenzen và thêm 20 ml axit axetic băng.

17.4 Dùng buret hoặc pipet để cho chính xác 4,00 ml dung dịch tiêu chuẩn HClO₄ vào cốc chuẩn độ (Dung dịch này phải dư. Nếu cần, cho hơn 4,00 ml và hiệu chỉnh cho phù hợp (17.7)).

17.5 Khuấy dung dịch trong cốc 2 min.

17.6 Chuẩn dung dịch axit pecloric dư bằng dung dịch tiêu chuẩn natri axetat 0,1 N. Tiến hành chuẩn độ theo Điều 12. Đối với phép chuẩn độ ngược thì điểm bắt đầu sẽ nằm trong khoảng từ 0 mV đến 100 mV.

17.7 Thay cho việc cân mẫu thử riêng và tiến hành như Điều 17.6; qui trình chuẩn độ ngược có thể dùng phần mẫu thử đang được chuẩn độ theo 12.1 đến 12.6.2 miễn là khối lượng mẫu thử không lớn hơn 2,5 g (xem Chú thích 18). Nếu phép chuẩn độ thuận chiều không nhận được một điểm uốn thích hợp thì ghi lại thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn HClO₄ đã dùng, sau đó tiến hành theo 17.6. Phép chuẩn hóa (8.2.2) phải được cải biến để tính lượng dung dịch chuẩn HClO₄ đã dùng.

17.8 Tính trị số kiểm BN theo 16.8.

18 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả như sau:

Trị số kiểm theo phương pháp chuẩn ngược (TCVN 3167-Quy trình A hoặc B) = Kết quả (7)

19 Độ chụm và độ chệch

19.1 Độ chụm sơ bộ – Độ lặp lại sơ bộ của phương pháp này được xây dựng trên cơ sở sử dụng điện cực so sánh bạc/bạc clorua cho thấy bằng hoặc tốt hơn khi sử dụng điện cực so sánh như qui định trong các phương pháp thử hiện hành. Các kết quả sơ bộ được nêu trong Bảng 1. Tiêu chuẩn sẽ tiếp tục xác định độ chụm trong vài năm tiếp sau.

Bảng 1 – Độ chụm sơ bộ lấy từ phân bố logarit

	Bạc/Bạc clorua	Thủy tinh/Calomen
Độ lặp lại	0,004 X	0,013 X

Trong đó: X là giá trị trung bình của ít nhất hai phép xác định.

19.2 Quy trình A (120 ml)

19.2.1 Độ chụm của phương pháp được xác định bằng cách kiểm tra thống kê các kết quả giữa các phòng thí nghiệm như sau (xem Chú thích 15 và 17):

19.2.1.1 Độ lặp lại – Chênh lệch giữa hai kết quả thử nhận được từ một người phân tích với cùng một thiết bị trong cùng các điều kiện thử, trên cùng một mẫu thử với cùng một thao tác chuẩn xác như phương pháp qui định, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị sau:

	% trung bình
Tất cả các loại dầu sử dụng phép chuẩn độ thuận	3
Dầu dùng rồi phải sử dụng phép chuẩn độ ngược	24

CHÚ THÍCH 19 Do không có đủ các số liệu từ chương trình hợp tác thực hiện năm 1986 để xác định độ chụm của qui trình chuẩn độ ngược đối với các dầu qua sử dụng, nên các số liệu về độ chụm của qui trình chuẩn độ ngược đã lấy từ kết quả của nghiên cứu năm 1972. Hiện nay một chương trình hợp tác mới đang được lập kế hoạch để xác định độ chụm của qui trình chuẩn độ ngược, sử dụng thiết bị hiện đại.

19.2.1.2 Độ tái lập – Chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập, nhận được từ những người phân tích khác nhau trong các phòng thử nghiệm khác nhau trên cùng một mẫu thử, với thao tác chuẩn xác như phương pháp thử qui định, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị sau:

	% trung bình
Tất cả các loại dầu sử dụng phép chuẩn độ thuận	7
Dầu dùng rồi phải sử dụng phép chuẩn độ ngược	32

TCVN 3167 : 2008

CHÚ THÍCH 20 Độ chụm được thiết lập trên dải các giá trị của trị số kiểm được nêu trong phụ lục A.1.

19.2.2 Độ chệch – Tiêu chuẩn này không qui định độ chệch về trị số kiểm vì các giá trị này chỉ xác định theo đúng điều kiện của phương pháp này.

19.3 Qui trình B (60 ml)

19.3.1 Độ chụm của phương pháp được xác định bằng cách kiểm tra thống kê các kết quả giữa các phòng thí nghiệm như sau (xem Chú thích 15 và 17):

19.3.1.1 Độ lặp lại – Chênh lệch giữa hai kết quả thử nhận được từ một người phân tích với cùng một thiết bị trong cùng các điều kiện thử, trên cùng một mẫu thử với cùng một thao tác chuẩn xác như phương pháp qui định, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị sau:

	% trung bình
Tất cả các loại dầu sử dụng phép chuẩn độ thuận	5

19.3.1.2 Độ tái lập – Chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập, nhận được từ những người phân tích khác nhau trong các phòng thử nghiệm khác nhau trên cùng một mẫu thử, với thao tác chuẩn xác như phương pháp thử qui định, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị sau:

	% trung bình
Tất cả các loại dầu sử dụng phép chuẩn độ thuận	7

19.3.2 Độ chệch – Tiêu chuẩn này không qui định độ chệch về trị số kiểm vì các giá trị này chỉ xác định theo đúng điều kiện của phương pháp này.

Phụ lục A

(tham khảo)

A.1 Thông tin về phép thử

A.1.1 Trong quá trình xây dựng phương pháp thử ban đầu (Qui trình A) và phương pháp sử dụng thể tích dung môi chuẩn độ giảm (Qui trình B), một chương trình nghiệm hợp tác được thực hiện trên các mẫu bao gồm nhiều loại dầu, các phụ gia đậm đặc dùng để pha chế các dầu này, và các loại hình dịch vụ sử dụng dầu này. Cho dù vậy, nhưng vẫn chưa phủ hết tất cả dải của trị số kiểm. Người ta cho rằng phép nội suy và phép ngoại suy hợp lý từ phạm vi đã sử dụng cũng không đưa ra được các sai số nghiêm trọng về độ chụm.

A.1.2 Các loại đã dùng để xác định độ chụm là:

A.1.2.1 *Các loại dầu mới* – Trị số kiểm từ 6 đến 70.

A.1.2.2 *Các nồng độ phụ gia* – Trị số kiểm từ 5 đến 300.

A.1.2.3 *Các loại dầu qua sử dụng, đã áp dụng chuẩn độ thuận* – Trị số kiểm từ 5 đến 27.

A.2 Dung môi khác

A.2.1 Để loại được clorobenzen khỏi phương pháp này, một loại dung môi khác đã được sử dụng. Phép thử hợp tác đã được thực hiện trên các mẫu bao gồm dải rộng các loại dầu, cả loại mới và đã qua sử dụng, và cả các phụ gia đậm đặc dùng để pha chế các dầu này. Các kết quả cho thấy có hai dung môi cho các kết quả tương đương nhau về mặt thống kê; tuy nhiên độ chụm của dung môi này cho thấy kém hơn so với dung môi dùng ban đầu. Điều A.2.5.5 nêu cách so sánh các kết quả, sử dụng hai dung môi khác nhau.

A.2.2 Thuốc thử

A.2.2.1 *Xylen, pha trộn (Cảnh báo – Dễ cháy, hơi có tính độc)*

A.2.2.2 *Dung môi chuẩn độ khác* – Cho một phần thể tích axit acetic băng và hai phần thể tích hỗn hợp xylen.

A.2.3 Cách tiến hành

A.2.3.1 Áp dụng chính xác theo qui trình A của phương pháp này, riêng xylen hỗn hợp được thay cho clorobenzen và dung môi chuẩn độ khác thay cho dung môi chuẩn độ vẫn dùng.

CHÚ THÍCH A.2.1 Việc cho thêm khoảng 10 % thể tích aceton vào dung môi chuẩn độ khác cho thấy giảm nhiều điện cực và có thể sử dụng. Tuy nhiên chưa xác định được độ chụm cho trường hợp cho thêm aceton vào dung môi chuẩn độ khác.

TCVN 3167 : 2008

A.2.4 Báo cáo kết quả

A.2.4.1 Báo cáo kết quả như sau:

Trị số kiểm (TCVN 3167-Dung môi khác, A.2)) = Kết quả

A.2.5 Độ chụm và độ chệch

A.2.5.1 Độ chụm và độ chệch của phương pháp dùng dung môi chuẩn độ khác được xác định qua chương trình thử nghiệm chéo, sử dụng các loại dầu mới và dầu qua sử dụng, cũng như các phụ gia đậm đặc. Các giá trị trị số kiểm bao gồm dải từ 0,5 đến 400. Các phân tích mang tính thống kê các kết quả thử nghiệm chéo có sẵn trong các báo cáo nghiên cứu.

A.2.5.2 *Độ lặp lại* – Chênh lệch giữa hai kết quả thử nhận được từ một người phân tích với cùng một thiết bị trong cùng các điều kiện thử, trên cùng một mẫu thử, với cùng thao tác chuẩn xác như phương pháp thử qui định, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị sau:

6,2 % giá trị trung bình

CHÚ THÍCH A.2.2 Là một phần của chương trình thử nghiệm chéo, các mẫu này được phân tích có sử dụng clorobenzen. Độ lặp lại khi sử dụng clorobenzen tính được phải bằng 3,4 % giá trị trung bình.

A.2.5.3 *Độ tái lập* – Chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập, nhận được từ những người phân tích khác nhau trong các phòng thử nghiệm khác nhau trên cùng một mẫu thử, với thao tác chuẩn xác như phương pháp thử qui định, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị sau:

16,2 % giá trị trung bình

CHÚ THÍCH A.2.3 Là một phần của chương trình thử nghiệm chéo, các mẫu này được phân tích có sử dụng clorobenzen. Độ tái lập khi sử dụng clorobenzen tính được phải bằng 8,7 % giá trị trung bình.

A.2.5.4 *Độ chệch* – Không phát hiện được độ chệch mang tính hệ thống giữa hai phương pháp sử dụng clorobenzen và xylen pha trộn.

A.2.5.5 Để so sánh các kết quả thu được khi sử dụng các dung môi khác nhau, áp dụng như sau:

A.2.5.5.1 *Độ lặp lại* – Chênh lệch giữa hai kết quả thử, sử dụng hai hệ dung môi khác nhau, thu được từ một người phân tích với cùng một thiết bị trong cùng các điều kiện thử, trên cùng một mẫu thử với cùng một thao tác chuẩn xác như phương pháp qui định, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị sau:

5,0 % giá trị trung bình

A.2.5.5.2 *Độ tái lập* – Chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập, sử dụng hai hệ dung môi khác nhau, thu được từ những người phân tích khác nhau, trên cùng mẫu thử, trong các phòng thử nghiệm khác nhau với thao tác chuẩn xác như phương pháp thử qui định, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị sau:

13,0 % giá trị trung bình

A.3 Các điện cực khác nhau

A.3.1 Việc sử dụng các điện cực khác đã được nghiên cứu trong các phòng thử nghiệm xác định. Các số liệu hữu hạn tiến hành trên các loại dầu và phụ gia cho thấy hai loại điện cực khác cung cấp các số liệu tương đương về mặt thống kê như natri pecloric trong axit acetic băng.

A.3.2 Thuốc thử

A.3.2.1 Tetraetylammonium brom (TEABr)

A.3.2.2 Etylen glycol

A.3.2.3 Chất điện phân tetraetylammonium brom – Chuẩn bị dung dịch TEABr 0,4M trong etylen glycol.

A.3.2.4 Etanol (**Cảnh báo** – Dễ cháy và có tính độc, đặc biệt khi đã biến tính).

A.3.2.5 Clorua liti, LiCl

A.3.2.6 Chất điện phân clorua liti – Chuẩn bị dung dịch clorua liti (LiCl) 1 M-3 M trong glycol.

A.3.3 Cách tiến hành

A.3.3.1 Áp dụng chính xác theo qui trình A và B của phương pháp này, riêng LiCl trong etanol hoặc TEABr trong etylen glycol thay cho NaClO₄ trong axit acetic là chất điện phân trong điện cực so sánh.

A.3.4 Báo cáo kết quả

A.3.4.1 Báo cáo kết quả như sau:

Trị số kiểm (TCVN 3167-Chất điện phân khác, A.3)) = Kết quả

A.3.5 Độ chụm và độ chệch

A.3.5.1 Độ chụm và độ chệch của các chất điện phân khác chưa được thiết lập. Các số liệu ban đầu cho thấy có mối tương quan tốt khi so sánh với các số liệu nhận được từ chất điện phân peclorat qui định trong phương pháp này.

A.4 Kiểm tra tính năng của điện cực

A.4.1 Phép thử bằng điện cực động học đo phản 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 phản ứng đủ để chuẩn độ. Tốc độ phản ứng và độ ổn định rất quan trọng để chuẩn độ điện cực. 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.4.2 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 s và 60 s. Một điện cực nhanh sẽ đạt được điểm ổn định trong thời gian ít hơn 30 s và thay đổi ít trong khoảng từ 30 s đến 60 s. Khi kiểm tra, nếu cần có thể sử dụng các chất đệm pH 4, pH 7 và pH 11.

TCVN 3167 : 2008

A.4.3 Có thể tiến hành thử như sau: Đặt thiết bị chuẩn độ hoặc máy đo pH để có thể đọc liên tục giá trị milivon. Cần trang bị dụng cụ khuấy dung dịch đệm với cùng tốc độ khi chuẩn độ. Để điện cực ổn định trong 1 min trong nước cất hoặc nước khử ion tương đương. 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. Ghi điện thế sau 30 s. Sau 30 s tiếp theo, ghi điện thế lần nữa. Chênh lệch giữa hai lần đo gọi là độ lệch. Lặp lại qui trình đối với dung dịch đệm pH 7 và pH 11.

A.4.4 Tính độ lệch cho từng loại dung dịch đệm. Phản ứng của điện cực có thể qui định như sau:

(1)	Độ lệch < 1	rất tốt
(2)	1 < Độ lệch < 2	tốt
(3)	2 < Độ lệch < 3	chấp nhận được
(4)	3 < Độ lệch < 4	cần xem xét
(5)	4 < Độ lệch	không chấp nhận

A.4.5 Chênh lệch giữa các thế 60 s 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.
