

AMONIAC LỎNG TỔNG HỢP
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NƯỚC
Liquid synthetic amoniac
Method for the determination of water content

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp Karl Fisher, xác định hàm lượng nước trong khoảng nồng độ 0,05 – 0,16 %; phương pháp khối lượng xác định hàm lượng nước (phần còn lại sau khi bay hơi) trong khoảng nồng độ từ 0,01 – 1,00 %.

1. PHƯƠNG PHÁP KARL FISCHER

1.1 Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên tác dụng của iot với lưu huỳnh dioxit (SO₂) khi có mặt của nước ở môi trường metanol và piridin trong quá trình chuẩn độ mẫu thử với thuốc thử Karl Fischer hoặc hỗn hợp dung dịch iot axetat.

1.2. Quy định chung

1.2.1 Khi tiến hành thử, nếu không có chỉ dẫn nào khác, phải sử dụng thuốc thử loại TKPT và nước cất theo TCVN 2117-77.

1.2.2 Lấy mẫu để thử theo TCVN 2614-1993, lượng mẫu là 200 ml.

1.2.3 Dùng hỗn hợp metanol với axit axetic (9 + 1) (theo thể tích) làm dung môi hoà tan (chỉ chuẩn bị ngay trước khi thử).

1.2.4 Chỉ tiến hành thử trong tủ hút có thông gió tốt.

1.3. Thiết bị, thuốc thử và dung dịch

1.3.1 Thiết bị dùng để chuẩn độ điện thế xác định hàm lượng nước theo phương pháp Karl Fisher. Trường hợp không có thiết bị thích hợp cho phép chuẩn bị một thiết bị khác theo sơ đồ chỉ dẫn trong phụ lục 1 của tiêu chuẩn này.

1.3.2. Thuốc thử Karl Fisher thương phẩm

Trường hợp không có thuốc thử Karl Fischer thương phẩm, tiến hành chuẩn bị theo chỉ dẫn trong phụ lục của tiêu chuẩn này.

1.3.3 Hỗn hợp dung dịch iot-axetat, chuẩn bị theo chỉ dẫn trong phụ lục 2 của tiêu chuẩn này.

1.3.4 Metanol có hàm lượng nước dưới 0,05 %. Khi có hàm lượng nước lớn hơn, tiến hành khử nước theo chỉ dẫn trong phụ lục 2 của tiêu chuẩn này.

1.3.5 Canxi clorua nung chảy(vừa mới nung)

1.3.6 Magie clorua khan (anhidron)

1.3.7 Etylen glicol có hàm lượng nước không lớn hơn 0,15 %

1.3.8 Axit axetic, TKHH.

1.3.9 Thuốc thử chuẩn để xác định độ chuẩn (hệ số chuẩn) của thuốc Karl Fischer (Na₂C₄H₄O₆ . 2H₂O 0, natri oxalat (hàm lượng nước 0,1565 mg/mg muối)

1.3.10 Dung dịch nước chuẩn trong metanol có hàm lượng nước khoảng 2 mg / cm³ chuẩn bị như sau: Cân khoảng 0,2 g nước với sai số không lớn hơn 0,0002 g cho vào bình định mức khô sạch dung tích 100 ml và thêm metanol đến vạch mức. Phải bảo quản dung dịch này trong bình có nút đậy chặt, dung dịch được chuẩn bị hàng ngày.

1.4. Chuẩn bị thử

1.4.1 Sau khi bốc hơi amoniac, mở bình lấy mẫu và rửa bình bằng 10 ml hỗn hợp metanol với axit axetic.

Dùng hỗn hợp metanol với axit axetic chuyển định lượng chứa trong bình vào bình định mức dung tích 50 ml, thêm đến vạch mức cũng bằng hỗn hợp trên và lắc đều.

1.4.2 Xác định độ chuẩn thuốc thử Karl Fisher

1.4.2.1 Cho vào bình dùng để chuẩn độ một lượng metanol tuyệt đối cần thiết để ngập các điện cực platin và dùng thuốc thử Karl Fischer chuẩn độ ngược lượng nước chứa trong metanol tuyệt đối cùng như lượng nước đã bám dính trên thành bình và các điện cực.

1.4.2.2 Tiến hành chuẩn độ phù hợp với chỉ dẫn của thiết bị

Trường hợp sử dụng thiết bị theo chỉ dẫn ở phụ lục 1, ban đầu nhỏ từng giọt thuốc thử Karl Fischer vào bình với vận tốc 1 giọt/ giây. Khi đó kim cuar microampe kể bắt đầu giao động mạnh, thêm thuốc thử Karl Fischer vào bình với vận tốc 1 giọt / 5 giây, và gần điểm tương đương với vận tốc 1 giọt / 10 giây. Tiến hành chuẩn độ cho đến khi kim của microampe kể đạt được vạch chia nhất định của thang đo, khác rất nhiều so với điểm 0 và giữ vạch ở vạch chia đó trong khoảng thời gian 30 giây, khi đó việc thêm 1 -2 giọt thuốc Karl Fisher sẽ không làm thay đổi vị trí của kim. Vị trí đó của kim đồng hồ microampe kể chỉ rõ điểm kết thúc chuẩn độ. Lượng thuốc thử, tiêu tốn cho chuẩn độ, không dùng để tính toán.

1.4.2.3 Cho vào hỗn hợp chuẩn độ ngược một lượng cân mẫu chính xác (hoặc một thể tích dung dịch chính xác) của một trong các thuốc thử chuẩn kể tên sao cho tương ứng với 5-8 ml thuốc thử Karl Fischer và ại chuẩn độ. Khi xác định độ chuẩn theo dung dịch nước chuẩn trong metanol, tiến hành chuẩn độ một lượng metanol tương ứng dùng để chuẩn bị dung dịch nước chuẩn (thí nghiệm trắng).

1.4.2.4 Độ chuẩn của thuốc thử Karl Fischer chỉ rõ lượng nước tính bằng mg tương ứng với ml thuốc thử Karl Fischer khi xác định theo nước chuẩn hoặc theo natri oxalat được tính theo công thức:

$$T = \frac{m.a}{V}$$

Trong đó :

m-lượng cân mẫu thuốc thử, tính bằng mg;

a-hàm lượng nước trong thuốc thử chuẩn, tính bằng mg/ ml;

V-thể tích thuốc thử Karl Fischer, tiêu tốn cho chuẩn độ, tính bằng ml.

Khi xác định độ chuẩn theo nước chuẩn; độ chuẩn của thuốc thử Karl Fischer được tính theo công thức:

$$T = \frac{V_1 . a}{V_2 . V_3}$$

Trong đó:

V_1 - Lượng nước chuẩn trong metanol, tiêu tốn cho chuẩn độ, ml;

a-hàm lượng nước trong dung dịch chuẩn, mg/ml;

V_2 -Lượng thuốc thử Karl Fischer , tiêu tốn cho chuẩn độ dung dịch nước chuẩn trong metanol, ml;

V_3 - Lượng thuốc thử Karl Fischer , tiêu tốn cho chuẩn độ mẫu trắng, ml.

Kết quả cuối cùng của phép thử là trung bình cộng kết quả không ít hơn 3 lần xác định song song, sai lệch giữa chúng không được lớn hơn 0,005 mg/ ml.

Chú thích ;

1. Phải kiểm tra độ chuẩn của thuốc thử Karl Fischer trước khi sử dụng , nếu sử dụng liên tục thì kiểm tra mỗi ngày một lần

2. Độ chuẩn của thuốc thử Karl Fischer phải khoảng 3-4 mg/ ml.

3. Để xác định lượng nước ít hơn 0,05 % cho phép sử dụng thuốc thử Karl Fischer có độ chuẩn thấp hơn.

1.5 Tiến hành thử

1.5.1 Lấy 20 ml dung dịch thử chuẩn bị theo điều 1.4.1 cho vào bình để chuẩn độ, trong đó đã chứa sẵn dung dịch metanol chuẩn và tiến hành chuẩn độ theo điều 1.4.2

1.5.2 Lấy 2 ml etylen glicol cho vào bình lấy mẫu kể trên để tiến hành thí nghiệm kiểm tra song song như đã làm với mẫu thử sau khi đã bốc hơi amoniac.

1.6 Tính kết quả

1.6.1 Hàm lượng nước (X) được tính bằng phần trăm theo công thức :

$$X = \frac{(V_1 - V_0) \cdot K_1 \cdot 50 \cdot K \cdot 100}{(V_2 - V_3) \cdot 0.682 \cdot 20 \cdot 100}$$

trong đó :

V_1 - lượng thuốc thử Karl Fischer tiêu tốn cho chuẩn độ mẫu thử, ml;

V_0 - lượng thuốc thử Karl Fischer, tiêu tốn cho chuẩn độ trong thí nghiệm kiểm tra, ml;

K_1 - hệ số hiệu chỉnh (độ chuẩn) thuốc thử Karl Fischer theo nước, mg/ ml (theo điều 1.4.2.3).

50-dung tích bình định mức, ml.

20-lượng dung dịch mẫu lấy để thử, ml

V_2 - lượng mẫu thử, ml

V_3 - lượng dung dịch etylen glicol, ml;

0,682 - khối lượng riêng của amoniac lỏng, g/ ml;

K- hệ số bay hơi theo phụ lục 4 của tiêu chuẩn này.

1.6.2 Kết quả cuối cùng là trung bình cộng các kết của hai phép xác định song song, sai lệch giữa chúng không được vượt quá 0,005% ở xác suất $P = 0,95$

2. PHƯƠNG PHÁP THỂ TÍCH

2.1 Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên việc cho bay hơi tự do amoniac trong bình lấy mẫu và đo thể tích cặn còn lại có chứa nước, dầu và các chất khác, không bay hơi trong điều kiện thử.

2.2 Tiến hành thử

Đặt bình lấy mẫu có chứa mẫu amoniac vào tủ hút, và để amoniac lỏng bay hơi qua ống dẫn khí trong 4 -10 giờ(phụ thuộc vào lượng mẫu) . Sau đó cho phần dưới của bình lấy mẫu vào bếp cách thủy để điều nhiệt ở nhiệt độ 15 -20 °C và đo thể tích phần còn lại

2.3 Tính kết quả

2.3.1 Hàm lượng nước (X) được tính bằng phần trăm theo công thức

$$X = \frac{V_2 \cdot K \cdot 0,890 \cdot 0,684 \cdot 100}{V \cdot 0,682}$$

Trong đó :

V₂- thể tích phần còn lại sau khi bay hơi, ml;

K - hệ số bay hơi theo bảng phụ lục 4 TCVN 2616 -1993

0,890- khối lượng riêng phần còn lại sau khi bay hơi

0,684 – hàm lượng nước trong phần sau khi bay hơi;

0,682- khối lượng riêng của amoniac, g/ ml.

2.3.2 Kết quả của phép thử là trung bình cộng các kết quả của hai lần xác định song song, sai lệch giữa chúng không vượt quá 0,05 % ở xác suất P = 0,95.

TCVN 2616-1993

PHỤ LỤC 1

CHUẨN BỊ THUỐC THỬ ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NƯỚC THEO PHƯƠNG PHÁP KARLFISCHER

1. Thuốc thử và dụng dịch

- Metanol có hàm lượng nước dưới 0,5 %. Khi hàm lượng nước lớn hơn, tiến hành khử nước theo mục 2 của phụ lục 2
- Kali hidroxit;
- Piridin có hàm lượng nước dưới 0,05%. Khi hàm lượng nước lớn hơn tiến hành khử nước theo mục 2 của phụ lục này.
- Etylen glicol; có hàm lượng nước dưới 0,05 %.. Khi hàm lượng nước lớn hơn tiến hành khử nước theo mục 2 của phụ lục này
- Magie kim loại dạng phôi(mìn cưa)
- Anhidrit sunfuro(lưu huỳnh dioxit) sấy khô
- Iot thăng hoa làm khô trên canxi oxit (CaO)
- Kali clorua, nung chảy, mới nung
- Magie clorua khan (anhidron)

2. Chuẩn bị metanol khử nước

Cho vào bình cầu đáy tròn dung tích 1 lit có nút đậy bằng ống sinh hàn hồi lưu chứa canxi clorua; 5 g magie kim loại dạng mùn cưa, 0,5 g iot và thêm từ 250-300 ml metanol. Khi đó xuất hiện sự tách khí hidro. Nếu hidro tách ra yếu, thì đun nhẹ hỗn hợp trên bếp cách thủy cho đến khi hòa tan các hạt nhỏ magie. Sau đó qua ống sinh hàn ngược thêm 500 – 600 ml metanol và đun sôi hỗn hợp trong khoảng 30 phút. Sau đó dùng thiết bị hồi lưu chưng cất metanol. Lấy phần cất sôi ở không nhiệt độ từ 65- 67 °C cho vào bình thu có nút thủy tinh chứa canxi clorua ở áp suất 0,102 Mpa.

Khi chưng cất phải tuân thủ các biện pháp phòng ngừa tránh để độ ẩm khí quyển thấm vào metanol

Cho phép điều chế metanol khử nước bằng cách chưng cất metanol trên cột chưng cất cũng như các phương pháp khác, đảm bảo được hàm lượng nước cho trước.

3. Chuẩn bị piridin tuyệt đối

Đun sôi kali hidroxit có khối lượng từ 150 đến 200 g và 1 lit piridin khoảng 30 phút trong bình cầu đáy tròn dung tích 2 lit; có nút là ống sinh hàn ngược với canxi clorua. Sau đó đổi sinh hàn ngược bằng sinh hàn thường và chưng cất piridin. Lấy phần cất có nhiệt độ sôi từ 114 – 116 °C ở áp suất 0,104 MPa cho vào bình thu có nút đậy kín chứa canxi clorua khan. Khi chưng cất phải tuân thủ các biện pháp phòng ngừa tránh để độ ẩm khí quyển thấm vào piridin.

4. Chuẩn bị etylen glicol

Khử nước etylen glicol bằng cách chưng cất etylen glicol, bỏ đi phần đoạn chưng cất đầu tiên có chứa nước.

5. Chuẩn bị thuốc thử Karl Fisher

Cho vào bình khô 670 ml metanol đã khử nước hoặc etylen glicol, thêm 85 g iot, đậy kín bằng nút mài và lắc cho đến khi iot tan hoàn toàn. Sau đó thêm 270 ml piridin và lại lắc. Đậy bình bằng nút ba lỗ. Lỗ thứ nhất cắm nhiệt kế, còn hai lỗ khác- các ống thủy tinh. Một ống cắm sâu xuống gần đáy bình để đưa SO₂ vào để làm ống thoát khí. Cho bình vào một bình khác có đá, cân với độ chính xác tới 1 g và khi làm lạnh tiến hành bão hòa dung dịch bằng SO₂ cho đến khi khối lượng đạt 65 g. Nhiệt độ củ dung dịch trong thời gian bão hòa không được lớn hơn 20°C. Đậy bình bằng nút mài, lắc đều dung dịch và để yên trước khi dùng 24 giờ.

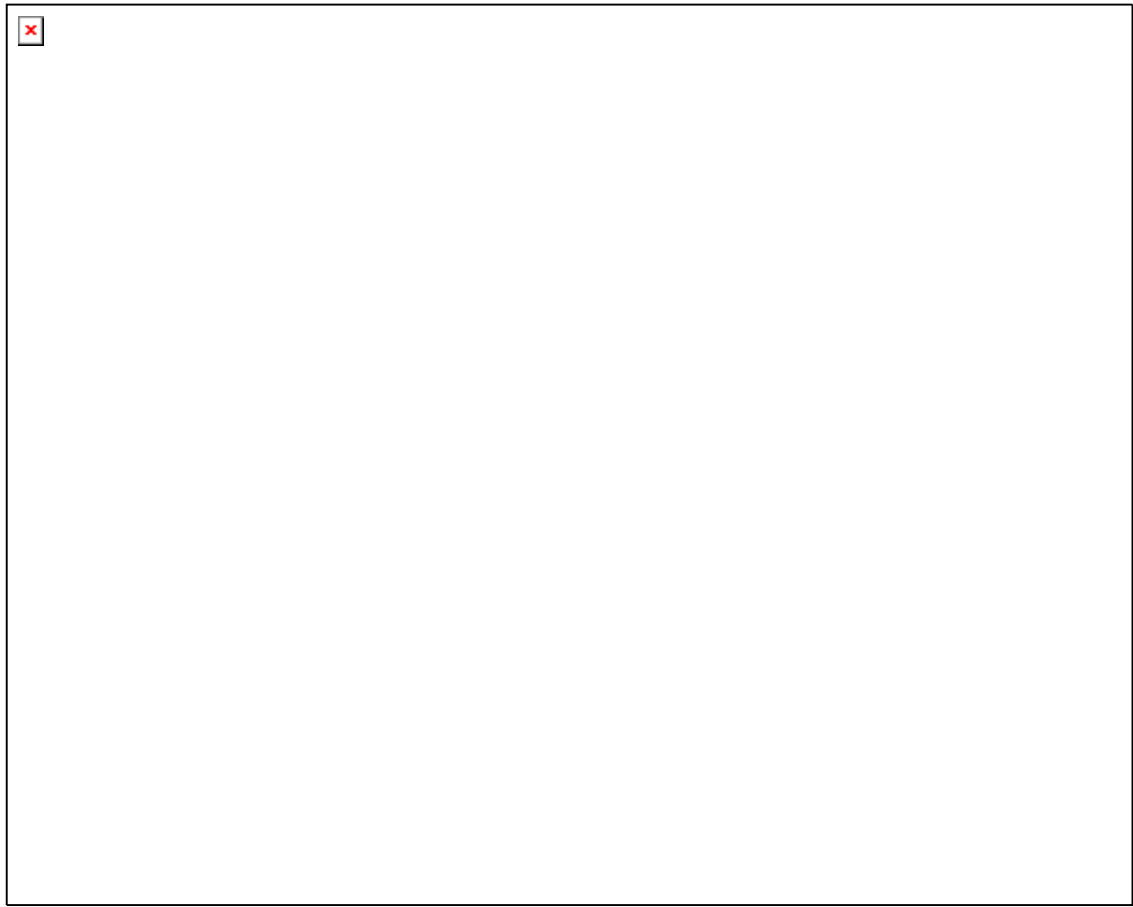
Độ chuẩn của thuốc thử Karl Fischer, chuẩn bị theo cách này đạt 3-4 mg /ml.

Bảo quản thuốc thử Karl Fischer trong bình nút mài tránh ánh sáng.

TCVN 2116-1993

Phụ lục 2

SƠ ĐỒ ĐỂ CHẨN ĐỘ ĐIỆN THẾ



- | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1. Quả bóp | 2. Bình sấy |
| 3. Bình chứa thuốc thử Karl Fischer; | 4. Microburet dung tích 10 ml; |
| 5.6. Ống sấy | 7. Bình để chuẩn độ- bình cầu đáy tròn có ba lỗ nút nhám; |
| 8. Ống nối có mao quản | 9. Điện cực platin |
| 10. Các khuấy từ | 11. Microampe kế 100 Ma |
| 12. Von kế điện trở | 13. Nguồn điện một chiều 1,5 V |
| 9-11.K; | 14 Cái ngắt điện |

TCVN 2616- 1993

Phụ lục 3

CHUẨN BỊ DUNG DỊCH IOT AXETAT

1. Thuốc thử

- Metanol khử nước

| | | | | | | | | | | |
|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0,10 | -34 | 1,00 | 1,00 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 0,98 | 0,98 | 0,97 | 0,97 |
| 0,11 | -32 | | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 0,98 | 0,97 | 0,97 | 0,96 | 0,96 |
| 0,12 | -30 | | 0,99 | 0,98 | 0,97 | 0,97 | 0,97 | 0,96 | 0,96 | 0,96 |
| 0,14 | -28 | 1,00 | 0,98 | 0,97 | 0,97 | 0,97 | 0,96 | 0,96 | 0,95 | 0,95 |
| 0,15 | -26 | 0,99 | 0,97 | 0,97 | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,95 | 0,94 | 0,94 |
| 0,17 | -24 | 0,98 | 0,97 | 0,96 | 0,96 | 0,95 | 0,95 | 0,94 | 0,94 | 0,94 |
| 0,19 | -22 | 0,98 | 0,96 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,94 | 0,94 | 0,93 | 0,93 |
| 0,19 | -20 | 0,97 | 0,95 | 0,95 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,93 | 0,93 | 0,92 |
| 0,21 | -18 | 0,96 | 0,95 | 0,94 | 0,94 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,92 | 0,92 |
| 0,23 | -16 | 0,96 | 0,94 | 0,94 | 0,93 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,91 | 0,91 |
| 0,26 | -14 | 0,95 | 0,93 | 0,93 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,91 | 0,91 | 0,90 |
| 0,29 | -12 | 0,94 | 0,93 | 0,92 | 0,92 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,90 | 0,90 |
| 0,30 | -10 | 0,94 | 0,92 | 0,92 | 0,91 | 0,91 | 0,90 | 0,90 | 0,89 | 0,89 |
| 0,32 | -8 | 0,93 | 0,91 | 0,91 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,89 | 0,89 | 0,88 |
| 0,35 | -6 | 0,92 | 0,91 | 0,90 | 0,90 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,88 | 0,88 |
| 0,39 | -4 | 0,92 | 0,90 | 0,90 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,88 | 0,87 | 0,87 |
| 0,42 | -2 | 0,91 | 0,80 | 0,89 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,87 | 0,87 | 0,87 |
| 0,44 | 0 | 0,90 | 0,89 | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,87 | 0,87 | 0,86 | 0,86 |
| 0,46 | +2 | 0,90 | 0,88 | 0,87 | 0,87 | 0,87 | 0,87 | 0,86 | 0,86 | 0,85 |
| 0,51 | +4 | 0,89 | 0,87 | 0,87 | 0,86 | 0,86 | 0,86 | 0,85 | 0,85 | 0,85 |
| 0,55 | +6 | 0,88 | 0,87 | 0,86 | 0,86 | 0,86 | 0,85 | 0,85 | 0,84 | 0,84 |
| 0,59 | +8 | 0,88 | 0,86 | 0,86 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,84 | 0,84 | 0,83 |
| 0,63 | +10 | 0,87 | 0,85 | 0,85 | 0,84 | 0,84 | 0,84 | 0,83 | 0,83 | 0,83 |
| 0,67 | +12 | 0,86 | 0,85 | 0,84 | 0,84 | 0,83 | 0,83 | 0,83 | 0,82 | 0,82 |
| 0,72 | +14 | 0,86 | 0,84 | 0,84 | 0,83 | 0,83 | 0,83 | 0,83 | 0,82 | 0,82 |
| 0,77 | +16 | 0,85 | 0,83 | 0,81 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| 0,82 | +18 | 0,84 | 0,83 | 0,82 | 0,82 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,80 | 0,80 |
| 0,87 | +20 | 0,84 | 0,82 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,80 | 0,80 | 0,80 | 0,79 |
| 0,93 | +22 | 0,83 | 0,81 | 0,81 | 0,80 | 0,80 | 0,80 | 0,79 | 0,79 | 0,79 |
| 0,99 | +24 | 0,82 | 0,81 | 0,80 | 0,80 | 0,79 | 0,79 | 0,79 | 0,78 | 0,78 |
| | | 0,81 | | | | | | | | |
| | | 0,81 | | | | | | | | |