

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN VIỆT NAM**

**TCVN 6535 : 1999**

**CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT –  
AXIT ANKYL BENZENSUNFONIC MẠCH THẲNG**

*Surface active agent – Linear alkylbenzenesulfonic acid*

**HÀ NỘI - 1999**

## **Lời nói đầu**

TCVN 6535 : 1999 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC91 "Chất hoạt động bề mặt" biên soạn, trên cơ sở dự thảo đề nghị của Viện Hoá học công nghiệp, Bộ công nghiệp, Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường - Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

## Chất hoạt động bề mặt – Axit ankybenzensunfonic mạch thẳng

*Surface active agent – Linear alkylbenzensulfonic acid*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này áp dụng cho chất hoạt động bề mặt axit ankybenzensunfonic mạch thẳng (LAS).

### 2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 5491 - 91 (ISO 8212 - 1986) Chất hoạt động bề mặt và chất tẩy rửa. Lấy mẫu trong sản xuất.

TCVN 5454 - 1999 (ISO 607 - 1980) Chất hoạt động bề mặt và chất tẩy rửa – Phương pháp phân chia mẫu.

TCVN 5455 - 1998 (ISO 2271 - 1989) Chất hoạt động bề mặt và chất tẩy rửa – Xác định chất hoạt động anion bằng phương pháp chuẩn độ hai pha trực tiếp.

TCVN 6335 - 1998 (ISO 6841 - 1988) Chất hoạt động bề mặt. Natri ankybenzensunfonat mạch thẳng kỹ thuật – Xác định khối lượng phân tử trung bình bằng sắc ký khí lỏng;

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

TCVN 1272 - 86 Thuốc thử và hoá chất tinh khiết đặc biệt. Phương pháp phức chất xác định hàm lượng chất chính.

### 3 Yêu cầu kỹ thuật

Chất hoạt động bề mặt LAS phải phù hợp với qui định trong bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1 – Các chỉ tiêu ngoại quan

Tên chỉ tiêu	Yêu cầu
1. Trạng thái	Lỏng sệt, đồng nhất
2. Màu	Nâu sáng

Bảng 2 – Các chỉ tiêu hoá, lý

Tên chỉ tiêu	Mức chất lượng
1. Hàm lượng LAS, tính bằng phần trăm khối lượng, không nhỏ hơn	95,5
2. Khối lượng phân tử trung bình, tính bằng gam	322 - 324
3. Hàm lượng H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , tính bằng phần trăm khối lượng, không lớn hơn	1,5
4. Hàm lượng nước, tính bằng phần trăm khối lượng, không lớn hơn	1,0
5. Hàm lượng dầu tự do, tính bằng phần trăm khối lượng, không lớn hơn	2,0
6. Chỉ số axit, tính bằng mg KOH	185 - 188
7. Độ màu, tính theo độ Klett, không lớn hơn	70

## 4 Phương pháp thử

### 4.1 Qui định chung

Hoá chất dùng để phân tích là loại TKPT;

Nước phân tích sử dụng theo TCVN 4851 - 89.

### 4.2 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu theo TCVN 5454 - 1999 và TCVN 5491 - 1991 với lượng mẫu trung bình tối thiểu là 300 g.

Mẫu để thí nghiệm được cho vào bình sạch, khô và có nút mài hoặc lọ có nút kín, ngoài lọ có ghi nhãn:

- tên sản phẩm;
- tên nơi sản xuất;
- ngày sản xuất;
- ngày và nơi lấy mẫu;
- ký hiệu tiêu chuẩn.

### 4.3 Đánh giá ngoại quan sản phẩm

Lấy khoảng 50 g mẫu vào cốc thuỷ tinh dung tích 100 ml. Dùng mắt để quan sát mẫu, cần tiến hành ở nơi sạch sẽ, đủ ánh sáng, không chiếu trực tiếp, không có vật gì màu sắc sặc sỡ và không có mùi lạ.

Đánh giá mẫu thử theo các yêu cầu qui định ở bảng 1.

### 4.4 Xác định hàm lượng LAS

Bằng phương pháp chuẩn độ hai pha trực tiếp theo TCVN 5455 - 1998 và xác định khối lượng phân tử trung bình bằng sắc ký khí lỏng theo TCVN 6335 - 1998.

### 4.5 Xác định hàm lượng $H_2SO_4$

#### 4.5.1 Nguyên tắc

Hàm lượng  $H_2SO_4$  (là lượng  $H_2SO_4$  không được sunfonic hoá) của mẫu được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn chì theo chỉ thị dithizon, trong môi trường đệm axeton có  $pH = 4 \pm 0,2$ . Tại điểm tương đương mẫu xanh lá cây của dung dịch chuyển sang màu đỏ gạch.

#### 4.5.2 Hoá chất và thuốc thử

- axeton 99%;
- etanol 95 %;
- axit nitric, dung dịch 1N;
- amoni hidroxit, dung dịch 10%;
- natri hidroxit, dung dịch 40 g/lit và 1 N;
- dithizon, dung dịch 0,5 g/lit trong axeton, bảo quản trong chai nâu và bền trong 1 tuần;
- amoni dicloaxetat, dung dịch đệm  $pH 1,5 \pm 1,6$ ;

## TCVN 6535 : 1999

- hoà tan 110 ml axit dicloaxetic trong 500 ml H<sub>2</sub>O. Trung hoà dung dịch này bằng amoni hidroxit theo giấy đo pH đến pH khoảng 7, để nguội, thêm tiếp 55 ml axit dicloaxetic. Thêm nước đến 1000 ml. (Dung dịch đệm này trong môi trường axeton 70-85% (V/V) có giá trị pH = 4,1 ± 0,2);
- dung dịch chuẩn độ chì 0,01 M - Hoà tan 3,25 g Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> trong 1000 ml H<sub>2</sub>O. Xác định lại nồng độ dung dịch chì bằng phương pháp chuẩn độ complexon III theo TCVN 1272 - 86.

### 4.5.3 Thiết bị và dụng cụ

- cốc, dung tích 250 ml;
- buret 25 ml, phân vạch 0,1 ml;
- bình tam giác, dung tích 250 ml;
- bình định mức, dung tích 100 ml, 1000 ml;
- máy khuấy từ, tốc độ 150 – 300 vòng/phút và que khuấy;
- cân phân tích có độ chính xác 0,001 g.

### 4.5.4 Cách tiến hành

Cân khoảng 3 g mẫu (chính xác đến 0,001 g) vào cốc 250 ml, hoà tan mẫu bằng 10 ml etanol. Trung hoà mẫu bằng dung dịch NaOH 1 N theo chỉ thị phenolphtalein, pha loãng bằng nước, định mức tới vạch 100 ml, lắc kỹ. Hút 10 ml dung dịch trên vào bình tam giác 250 ml, thêm vào đó 75 ml axeton và 1 ml chỉ thị dithizon. Thêm ba giọt axit nitric 1 N và 2 ml dung dịch đệm amoni dicloaxetat.

Chuẩn độ mẫu trên máy khuấy từ bằng dung dịch chì với tốc độ 1 giọt trên 1 giây cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ xanh lá cây sang đỏ gạch, bên trong 15 giây. Thể tích dung dịch chì tiêu tốn để chuẩn độ là V ml.

### 4.5.5 Tính kết quả

Hàm lượng axit sunfuric tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{V \times C \times 98,08 \times 100}{m \times 1000}$$

trong đó

V là thể tích dung dịch chì tiêu tốn để chuẩn độ, tính bằng mililit;

C là nồng độ dung dịch chì, tính bằng mol;

m là khối lượng mẫu lấy để chuẩn độ, tính bằng gam;

98,08 là khối lượng phân tử H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tính bằng gam.

#### 4.5.6 Độ chính xác của phương pháp

##### 4.5.6.1 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả xác định song song tiến hành trên cùng một mẫu thử hoặc được thực hiện liên tiếp, do cùng một người phân tích, sử dụng cùng loại thiết bị không được vượt quá 0,05% axit sunfuric.

##### 4.5.6.2 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thu được trên cùng một mẫu thử ở hai phòng thí nghiệm không được vượt quá 0,08 % axit sunfuric.

### 4.6 Xác định hàm lượng nước bằng phương pháp Karl Fisher

#### 4.6.1 Phạm vi áp dụng

Phương pháp này áp dụng để xác định hàm lượng nước không lớn hơn 1% trong chất hoạt động bề mặt LAS.

#### 4.6.2 Định nghĩa hàm lượng nước

Hàm lượng nước bao gồm nước tự do, nước kết tinh, nước hấp thụ và nước ở trong sản phẩm.

#### 4.6.3 Nguyên tắc

Thuốc thử Karl Fisher có màu nâu, khi kết hợp với nước trong mẫu thử nó trở thành không màu. Dung dịch thuốc thử này được chuẩn hoá trước bằng cách chuẩn độ với một khối lượng nước chính xác đã biết trước. Hàm lượng nước được tính là % khối lượng từ lượng thuốc thử đã dùng.

#### 4.6.4 Hoá chất và thuốc thử

- metanol, hàm lượng nước nhỏ hơn 0,005% (m/m);
- thuốc thử Karl Fisher, tốt nhất mua sẵn trên thị trường hoặc điều chế theo phụ lục A.1.

#### 4.6.5 Thiết bị và dụng cụ

- thiết bị Karl Fisher tự động hoặc bán tự động theo phụ lục A.2;
- bình chuẩn độ có điện cực bạch kim kép hoặc bình thường, dung tích 100 ml;
- buret tự động hoặc bình thường, 25 ml có phân vạch 0,1 ml;
- bình làm khô có chứa silicagel hoạt tính, hoặc clorua canxi, dung tích 500 ml;

## TCVN 6535 : 1999

- bình chứa dung dịch chuẩn độ , dung tích 1 lit;
- thiết bị khuấy từ, tốc độ 150 - 300 vòng/phút;
- bơm tiêm microlit, dung tích 100  $\mu$ l ;
- bơm tiêm thủy tinh, dung tích 20 ml, có đường kính từ 2 mm đến 4 mm có thể gắn thay đổi các kim khác nhau.

### 4.6.6 Cách tiến hành

Độ ẩm của môi trường là nguyên nhân sai số lớn nhất trong phương pháp chuẩn độ Karl Fisher. Đặc biệt phải chú ý làm khô toàn bộ các thiết bị được sử dụng và thao tác nhanh với các dung môi và mẫu thử.

#### 4.6.6.1 Xác định hàm lượng nước tương đương trong dung dịch Karl Fisher

Phải xác định hàm lượng nước tương đương trong mỗi bình dung dịch thuốc thử Karl Fisher và phải kiểm tra lại trước khi sử dụng.

Đưa 20 ml metanol vào bình chuẩn độ của thiết bị Karl Fischer (Phụ lục A.2) bằng bơm tiêm 20ml, bật máy khuấy từ rồi chuẩn độ với dung dịch thuốc thử Karl Fisher, không ghi thể tích tiêu tốn lần chuẩn độ này.

Đưa chính xác 40  $\mu$ l nước cất từ bơm tiêm microlit tương đương 40 mg H<sub>2</sub>O, (m<sub>1</sub>) vào bình chuẩn độ của thiết bị Karl Fischer.

##### 4.6.6.1.1 Chuẩn độ bằng phương pháp đo điện (khi thiết bị có bộ điện cực bạch kim ghép)

Điều chỉnh các điện cực sao cho chúng được nhúng ngập dưới bề mặt 2 mm  $\pm$  3 mm.

Chuẩn độ dung dịch bằng thuốc thử Karl Fisher cho đến khi đạt điểm tương đương, lúc đó kim điện kế trên máy đo điện giữ không đổi trong 30 giây sau khi thêm thuốc thử.

##### 4.6.6.1.2 Chuẩn độ bằng phương pháp thay đổi màu tại điểm tương đương. (Khi thiết bị không có bộ điện cực bạch kim ghép).

Chuẩn độ dung dịch bằng thuốc thử Karl Fisher cho đến khi đạt điểm tương đương dung dịch không màu trở thành màu nâu.

Thể tích tiêu tốn chuẩn độ này là V<sub>1</sub> ml.



Hàm lượng nước tương đương trong 1 ml thuốc thử Karl Fisher  $\rho(\text{H}_2\text{O})$ , tính bằng miligam trên mililit, theo công thức:

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_1}{V_1}$$

trong đó

$m_1$  là khối lượng nước đưa vào chuẩn độ, tính bằng miligam;

$V_1$  là thể tích thuốc thử Karl Fisher dùng trong chuẩn độ, tính bằng mililit.

#### 4.6.6.2 Chuẩn bị mẫu thử

Nếu mẫu có hàm lượng nước nhỏ hơn 1% (m/m) thì cân 5 g đến 10 g, nếu mẫu có hàm lượng nước lớn hơn 1% (m/m) thì cân 1 g đến 5 g (chính xác đến 0,001 g) (phần mẫu để xác định có khoảng 10 mg đến 50 mg nước là tốt nhất).

#### 4.6.6.3 Xác định hàm lượng nước trong mẫu

Đưa 20 ml metanol vào bình chuẩn độ của thiết bị Karl Fischer, bật máy khuấy từ rồi chuẩn độ bằng thuốc thử Karl Fisher như (4.6.6.1.1) hay như (4.6.6.1.2) đến điểm tương đương, không ghi thể tích lần chuẩn độ này.

Đưa mẫu thử (4.6.6.2) vào bình chuẩn độ và khuấy kỹ cho tan mẫu, rồi chuẩn độ đến điểm tương đương. Thể tích dung dịch Karl Fisher chuẩn độ lần này tiêu tốn là V ml.

Thực hiện phép xác định lần thứ hai bằng cách cho tiếp lượng mẫu thử như trên và lặp lại sự chuẩn độ.

#### 4.6.7 Tính kết quả

Hàm lượng nước trong mẫu ( $\text{H}_2\text{O}$ ), được tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}) \times V \times 100}{m}$$

trong đó

V là thể tích thuốc thử Karl Fischer dùng để chuẩn độ mẫu, tính bằng mililit;

m là khối lượng của mẫu đưa vào chuẩn độ, tính bằng miligam.

#### 4.6.8 Độ chính xác của phương pháp

##### 4.6.8.1 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả xác định song song tiến hành trên cùng một mẫu thử hoặc được thực hiện liên tiếp, do cùng một người phân tích, sử dụng cùng loại thiết bị không được vượt quá 0,03% khối lượng H<sub>2</sub>O.

##### 4.6.8.2 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thu được trên cùng một mẫu thử ở hai phòng thí nghiệm không được vượt quá 0,05% khối lượng H<sub>2</sub>O.

#### 4.7 Xác định hàm lượng dầu tự do

##### 4.7.1 Nguyên tắc

Hàm lượng dầu tự do (là các chất hữu cơ không được sunfonic hoá) của mẫu được hoà tan trong etanol, sau đó chiết với ete dầu hoả và xác định bằng phương pháp khối lượng.

##### 4.7.2 Hoá chất và thuốc thử

- ete dầu hoả;
- etanol , 95% và (1:1);
- phenolphtalein, dung dịch 10 g/lit pha trong etanol 95%;
- natri hidroxit, dung dịch 0,5 N;
- natri sunfat, khan.

##### 4.7.3 Dụng cụ

- phễu chiết, dung tích 250 ml;
- cốc, dung tích 250 ml;
- bình tam giác, dung tích 250 ml;
- tủ sấy, duy trì ở nhiệt độ 105 °C.
- cân phân tích có độ chính xác 0,01 g.

##### 4.7.4 Cách tiến hành

Cân khoảng 10 g mẫu (chính xác đến 0,01 g) vào cốc 250 ml, hoà tan trong 100 ml etanol (1:1).

Chuyển dung dịch mẫu và tráng cốc nhiều lần bằng lượng nhỏ tổng cộng khoảng 50 ml etanol (1:1) vào phễu chiết thứ nhất. Thêm vài giọt phenolphtalein và trung hoà bằng NaOH 0,5 N đến mẫu hồng.

Cho vào phễu 50 ml ete dầu hoả, đậy nút và lắc mạnh trong 1 phút, để yên mẫu đến khi phân thành hai pha, chuyển pha etanol dưới sang phễu chiết thứ hai. Lọc pha ete dầu hoả qua phễu có sẵn khoảng 3 g natri sunfat khan vào bình tam giác 250 ml đã được sấy khô và cân trước đến khối lượng không đổi  $m_0$ .

Lặp lại quá trình chiết này hai lần nữa trong phễu chiết thứ hai, mỗi lần dùng 50 ml ete dầu hoả. Thu gộp tất cả pha ete dầu hoả vào bình tam giác trên.

Cô nhẹ bình tam giác này trên bếp cách thuỷ đến khô, sau đó cho bình vào tủ sấy ở nhiệt độ  $105^{\circ}\text{C}$  trong 15 phút. Để nguội bình trong bình hút ẩm, sau 30 phút đem cân là giá trị  $m_1$ .

Lặp lại quá trình sấy này đến khi chênh lệch giữa hai lần cân liên tiếp không lớn hơn 0,1%.

#### 4.7.5 Tính kết quả

Hàm lượng dầu tự do (D), tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức sau:

$$D = \frac{(m_1 - m_0) \times 100}{m}$$

trong đó

$(m_1 - m_0)$  là khối lượng của cặn ở trong bình, tính bằng gam;

$m$  là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam.

#### 4.7.6 Độ chính xác của phương pháp

##### 4.7.6.1 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả từ hai lần cân liên tiếp trên cùng một mẫu thử hoặc được thực hiện liên tiếp, do cùng một người phân tích, sử dụng cùng loại thiết bị không lớn hơn 0,1 % khối lượng dầu.

##### 4.7.6.2 Độ tái lập

Chênh lệch giữa hai kết quả thu được trên cùng một mẫu thử ở hai phòng thí nghiệm không lớn hơn 0,15 % khối lượng dầu tuyệt đối.

### 4.8 Chỉ số axit

#### 4.8.1 Định nghĩa chỉ số axit

Chỉ số axit được thể hiện bằng đơn vị mg KOH, dùng để trung hoà 1 g sản phẩm trong etanol theo chỉ thị phenolphthalein.

#### 4.8.2 Hoá chất và thuốc thử

- etanol 95 %, dung dịch trung tính;
- đun hồi lưu các dung dịch này trong 5 phút để loại CO<sub>2</sub>. Để nguội đến nhiệt độ phòng và trung hoà bằng dung dịch KOH 0,1 N theo chỉ thị phenolphtalein đến bắt đầu chuyển sang hồng;
- kali hidroxit, dung dịch tiêu chuẩn 0,5 N, xác định lại nồng độ trước khi dùng và 0,1 N;
- phenolphtalein, dung dịch 10 g/lit pha trong etanol 95 %.

#### 4.8.3 Dụng cụ

- bình tam giác, dung tích 250 ml;
- buret, dung tích 25 ml, phân vạch 0,1 ml.
- cân phân tích có độ chính xác 0,001 g.

#### 4.8.4 Cách tiến hành

Cân khoảng 2 g mẫu (chính xác đến 0,001 g) vào bình tam giác 250 ml, cho vào 100 ml etanol, lắc cho tan mẫu hoàn toàn rồi thêm 4 đến 5 giọt dung dịch phenolphtalein. Dùng buret 25 ml chứa dung dịch KOH 0,5 N chuẩn độ đến xuất hiện màu hồng.

#### 4.8.5 Tính kết quả

Chỉ số axit (T) là số miligam KOH dùng để trung hoà 1 gam sản phẩm, được tính theo công thức sau:

$$T = \frac{V \times C \times 56,1}{m}$$

trong đó

V là thể tích của dung dịch tiêu tốn khi chuẩn độ KOH, tính bằng mililit;

C là nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn độ KOH, tính bằng nồng độ N;

m là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam;

56,1 là khối lượng phân tử KOH, tính bằng gam.

#### 4.8.6 Độ chính xác

##### 4.8.6.1 Độ lặp lại

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song được tiến hành trên cùng một mẫu thử hoặc được thực hiện liên tiếp, do cùng một người phân tích, sử dụng cùng loại thiết bị không được vượt quá 5 mg.

#### 4.8.6.2 Độ tái lập

Chênh lệch giữa hai kết quả thu được trên cùng một mẫu thử ở hai phòng thí nghiệm khác nhau, không được vượt quá 8 mg.

### 4.9 Xác định độ mẫu

#### 4.9.1 Nguyên tắc

Độ mẫu Klett (M) là số đo sự hấp thụ dung dịch mẫu thử 5% trong etanol ở bước sóng  $\lambda = 420$  nm và cuvet 40 mm, bằng máy đo mẫu Klett - Summerson.

#### 4.9.2 Hoá chất và thuốc thử

Etanol 95%.

#### 4.9.3 Dụng cụ

- máy đo mẫu Klett - Summerson, kính lọc số 42, có thang đơn vị Klett;
- cuvet thạch anh,  $l = 40$  mm;
- cốc thủy tinh, dung tích 250 ml.

#### 4.9.4 Cách tiến hành

Cân khoảng 5 g mẫu (chính xác đến 0,01 g) vào cốc 250 ml, sau thêm etanol sao cho khối lượng toàn dung dịch là 100 g. Khuấy kỹ dung dịch để tan mẫu hoàn toàn.

Điều chỉnh máy đo mẫu đến điểm không bằng etanol.

Đo dung dịch mẫu thử trong cuvet 40 mm ở kính lọc số 42.

Ghi giá trị độ mẫu M theo đơn vị Klett trên máy.

## 5 Báo cáo kết quả

Báo cáo các kết quả xác định gồm những mục sau đây:

- tất cả các thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- các phương pháp sử dụng (theo tiêu chuẩn này);
- các kết quả thu được và cách biểu thị các kết quả;
- các chi tiết của mọi thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này hoặc các tiêu chuẩn trích dẫn khác, hoặc bất kỳ thao tác tùy ý nào cũng như các sự cố xảy ra ảnh hưởng đến kết quả.

## **6 Bao gói, ghi nhãn, vận chuyển và bảo quản sản phẩm**

### **6.1 Bao gói**

Chất hoạt động bề mặt LAS được đựng trong thùng nhựa chuyên dụng.

### **6.2 Ghi nhãn (Nếu chứa bằng thùng nhựa)**

- tên cơ sở sản xuất;
- tên sản phẩm LAS, hàm lượng;
- khối lượng tịnh, theo yêu cầu khách hàng;
- ký hiệu của tiêu chuẩn;
- số đăng ký;
- ngày sản xuất.

### **6.3 Vận chuyển**

Vận chuyển bằng phương tiện thông dụng.

### **6.4 Bảo quản**

Bảo quản LAS ở nơi khô mát.

## Phụ lục A

(Qui định)

### A.1 Chuẩn bị dung dịch thuốc thử Karl Fischer

Cho 670 ml metanol vào bình cầu dung tích 1 lít có nút bằng lie và khoảng 85 g iot. Đậy nút bình và thỉnh thoảng lắc cho đến khi iot tan hoàn toàn. Sau đó cho thêm 270 ml pyridin (trong 1 kg pyridin chứa ít hơn 500 mg nước). Đậy nút và lắc tròn.

Chú thích – Nút bằng lie có nhiệt kế và ống thủy tinh dẫn khí  $\text{SO}_2$  xuyên qua, đầu dưới ống này cách đáy bình 10 mm và một ống mao quản nhỏ nối với ngoài bình.

Khi phản ứng bắt đầu toả nhiệt, giữ bình này ở  $0^\circ\text{C}$  trong chậu đá.

Đặt toàn bộ bình và chậu đá lên trên cân và cân chúng đến độ chính xác 1 g, ghi giá trị này.

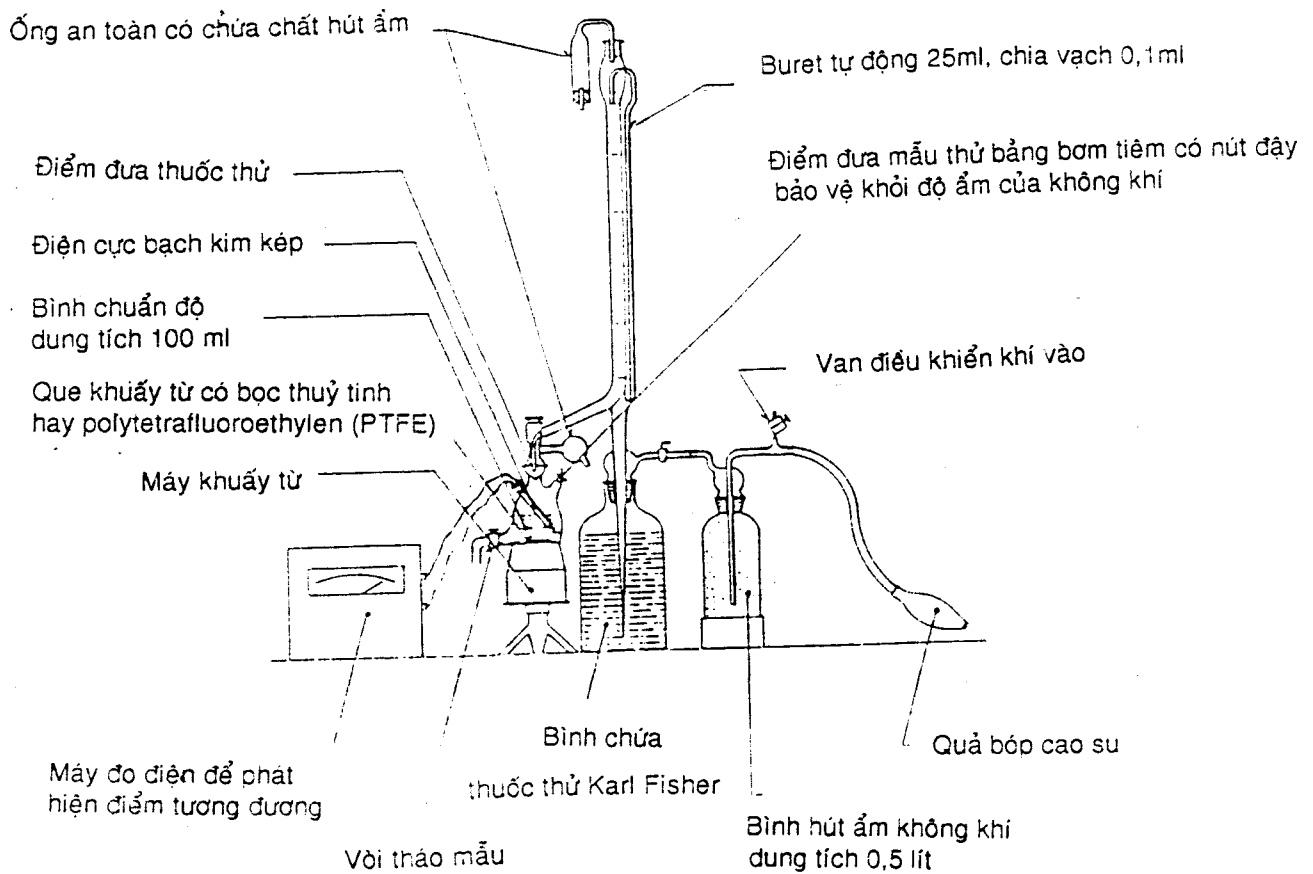
Nối bình với một ống dẫn khí oxit sunfuro, điều chỉnh dòng khí sao cho tất cả các khí được hấp thụ hết mà dung dịch không bị đẩy lên ống mao quản nhỏ. Giữ dung dịch trong bình dưới  $20^\circ\text{C}$ , thỉnh thoảng cân. Khoá bình dẫn khí  $\text{SO}_2$  khi trọng lượng trong bình tăng lên từ 60 g đến 70 g. Đậy bình, lắc dung dịch và để yên ít nhất trong 24 giờ trước khi sử dụng.

Dung dịch thuốc thử này có lượng nước tương đương khoảng 3,5 mg đến 4,5 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$  thuốc thử.

Nếu muốn có dung dịch hàm lượng nước nhỏ hơn thì pha loãng bằng metanol.

Bảo quản dung dịch thuốc thử này trong bình tối và tránh hút ẩm từ ngoài vào.

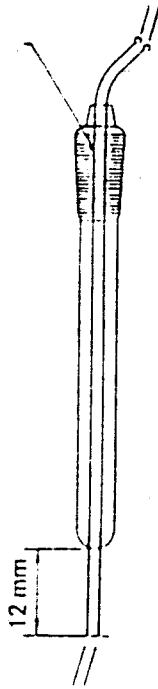
## A.2 Thiết bị chuẩn độ bằng thuốc thử Karl Fisher bằng phương pháp chuẩn độ hay chuẩn độ đo điện



Hình A.1 - Mô hình chung

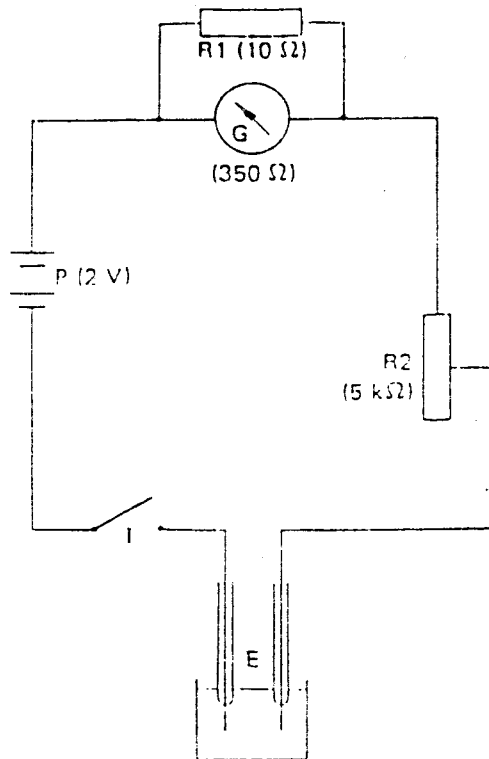


Điểm nối hình nón



Dây đồng, một dây được bọc bằng plastic

Hình A.2 - Điện cực bạch kim



P - Pin  
 I - Nút đóng, mở  
 E - Điện cực bạch kim  
 R, R - Điện trở  
 G - galvanometer

Hình A.3 - Sơ đồ mạch của máy đo dòng điện (dòng tăng)

## Phụ lục B

**Phương pháp thử nhanh các thành phần của LAS  
bằng chuẩn độ điện thế****B.1 Phạm vi áp dụng**

Phương pháp chuẩn độ điện thế xác định đồng thời các hàm lượng axit sunfonic ( $\text{RSO}_3\text{H}$ ), axit sunfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), chỉ số axit của LAS, dùng theo dõi trong sản xuất.

**B.2 Nguyên tắc**

Mẫu thử trong dung dịch metanol (hoặc isopropanol) được chuẩn độ với dung dịch chuẩn cyclohexylamin và thu được đường cong điện thế có hai điểm uốn (đường cong vi phân) hay hai pic (đường cong đạo hàm).

Điểm uốn (hay pic) thứ nhất đại diện cho sự trung hoà axit sunfonic và sunfuric nấc thứ nhất  $V_1$  (ml).

Điểm uốn (hay pic) thứ hai đại diện cho sự trung hoà axit sunfuric nấc thứ hai  $V_2$  (ml).

Toàn bộ thể tích của dung dịch chuẩn ( $V_1 + V_2$ ) (ml) tương đương với chỉ số axit (T) của mẫu thử.

Hàm lượng axit sunfonic được tính từ thể tích dung dịch chuẩn ( $V_1 - V_2$ ) (ml).

**B.3 Hoá chất và thuốc thử**

- metanol, 99% kiểm tra độ trung tính trước khi sử dụng;
- isopropanol, 99% kiểm tra độ trung tính trước khi sử dụng;
- cyclohexylamin 99 %, dung dịch tiêu chuẩn 0,1 N - Hoà tan 10 g thuốc thử Cyclohexylamin trong 1000 ml metanol (hoặc isopropanol). Xác định độ chuẩn của dung dịch theo (C.5);
- axit sunfamic, chất chuẩn axit.

**B.4 Dụng cụ**

- máy chuẩn độ điện thế với điện cực so sánh calomel;
- buret 25 ml, phân vạch 0,1 ml ;
- cốc chuẩn độ dáng cao dung tích 250 ml;
- bình định mức dung tích 500 ml;
- máy khuấy từ và thanh khuấy.
- cân phân tích có độ chính xác 0,1 g.

### B.5 Xác định độ chuẩn dung dịch cyclohexylamin 0,10 N

Cân ba lần  $m_0$ , mỗi lần khoảng 0,1 g axit sunfamic (chính xác đến 0,1 mg) vào cốc, hoà tan axit kỹ bằng 100 ml metanol (hoặc isopropanol).

Chuẩn độ dung dịch axit với dung dịch cyclohexylamin (B.3) bằng phương pháp chuẩn độ điện thế cho đến khi có một điểm uốn (hay pic). Thể tích dung dịch cyclohexylamin này là  $V_0$  (ml).

Tính nồng độ dung dịch chuẩn cyclohexylamin ( $N_{\text{cyheamin}}$ ) như sau:

$$N_{\text{cyheamin}} = \frac{m_0 \times 1000}{V_0 \times 97,09}$$

trong đó: 97,09 là khối lượng phân tử của axit sunfamic, tính bằng gam.

Độ chuẩn của dung dịch cần tiến hành 3 lần.

### B.6 Cách tiến hành

Cân khoảng 0,4 g mẫu thử chính xác đến 0,1 mg vào cốc dung tích 250 ml. Hoà tan kỹ mẫu bằng máy khuấy từ với 100 ml metanol (hoặc isopropanol). Chuẩn độ mẫu với dung dịch cyclohexylamin bằng phương pháp chuẩn độ điện thế cho đến khi có được hai điểm uốn (hay hai pic) tương ứng với  $V_1$  và  $V_2$  (ml).

### B.7 Tính kết quả

B.7.1 Hàm lượng axit sunfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{V_2 \times N_{\text{cyheamin}} \times 98,08 \times 100}{m \times 1000}$$

B.7.2 Hàm lượng axit sunfonic ( $\text{RSO}_3\text{H}$ ), tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức:

$$\% \text{RSO}_3\text{H} = \frac{(V_1 - V_2) \times N_{\text{cyheamin}} \times M_m \times 100}{m \times 1000}$$

B.7.3 Chỉ số axit (T) là số miligam KOH dùng để trung hoà 1 gam sản phẩm, được tính theo công thức:

$$T = \frac{(V_1 + V_2) \times N_{\text{cyheamin}} \times 56,1}{m}$$

trong đó từ B.7.1 đến B.7.3:

$V_1, V_2$  là thể tích dung dịch chuẩn cyclohexylamin trung hoà đến điểm uốn (hay pic) thứ nhất và thứ hai, tính bằng mililit;

$N_{\text{cyclohexamin}}$  là nồng độ của dung dịch chuẩn cyclohexylamin, tính bằng nồng độ N;

$M_m$  là khối lượng phân tử trung bình của axit sunfonic, tính bằng gam (theo 4.4);

98,08 là khối lượng phân tử của axit  $H_2SO_4$ , tính bằng gam;

56,1 là khối lượng phân tử của KOH, tính bằng gam;

$m$  là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam.

## B.8 Độ chính xác của phương pháp

### B.8.1 Độ lặp lại

Chênh lệch giữa các kết quả từ hai lần xác định song song tiến hành trên cùng một mẫu thử hoặc được thực hiện liên tiếp nhau, do cùng một người phân tích, sử dụng cùng loại thiết bị không được vượt quá 0,05% đối với axit sunfuric, 0,16 % đối với axit sunfonic và 5 mg KOH đối với chỉ số axit.

### B.8.2 Độ tái lập

Chênh lệch <sup>tuyệt đối</sup> giữa hai kết quả thu được trên cùng một mẫu thử ở hai phòng thí nghiệm không được vượt quá 0,08 % đối với axit sunfuric, 0,36 % đối với axit sunfonic và 8 mg KOH đối với chỉ số axit.

---