

PHỤ LỤC 10.3 ĐỊNH LƯỢNG NƯỚC

Nếu không có chỉ dẫn khác trong chuyên luận riêng, áp dụng Phương pháp 1 và chuẩn độ trực tiếp.

PHƯƠNG PHÁP 1 (Định lượng nước bằng thuốc thử Karl Fischer)

Phương pháp chuẩn độ trực tiếp

Nguyên tắc

Phương pháp định lượng nước bằng chuẩn độ dựa trên phản ứng toàn lượng của nước với lưu huỳnh dioxyd và iod trong dung môi khan phù hợp có thêm một base hữu cơ có vai trò làm chất đệm.

Dung dịch chuẩn độ đầu tiên được sử dụng là thuốc thử Karl Fischer, trong đó lưu huỳnh dioxyd và iod được hòa tan trong pyridin và methanol. Mẫu có thể được chuẩn độ trực tiếp với thuốc thử này, hoặc gián tiếp bằng phương pháp chuẩn độ thừa trừ. Phép cân bằng phản ứng hóa học không thật sự chính xác, độ tái lập của kết quả chuẩn độ phụ thuộc vào các yếu tố như tỉ lệ tương đối giữa các thành phần của thuốc thử, bản chất của dung môi trơ dùng để hòa tan mẫu và kỹ thuật sử dụng trong từng phép chuẩn độ cụ thể. Do đó, để đạt được độ đúng mong muốn, cần chuẩn hóa kỹ thuật dựa trên thực nghiệm. Độ chính xác của phương pháp phụ thuộc rất nhiều vào độ ẩm của môi trường, vì vậy phải loại bỏ sự xâm nhập ẩm của môi trường vào hệ thống.

Quá trình chuẩn độ nước thường sử dụng methanol khan làm dung môi hòa tan mẫu thử. Trong một số trường hợp, có thể sử dụng các dung môi thích hợp khác cho các mẫu thử đặc biệt hoặc không theo thường quy. Khi đó, khuyến cáo nên thêm vào dung môi ít nhất 20 % methanol hay các alcol bậc một khác.

Thiết bị

Có thể sử dụng bất kỳ thiết bị chuẩn độ nào cho phép loại trừ hơi ẩm hiệu quả và xác định được điểm kết thúc. Khi chuẩn độ trực tiếp một dung dịch không màu, có thể quan sát điểm kết thúc bằng mắt thường, là khi có sự chuyển màu từ màu vàng sáng sang màu vàng cam (màu hồ phách). Với mẫu thử chuẩn độ thừa trừ, tại điểm kết thúc có quá trình chuyển màu ngược lại. Tuy nhiên, điểm kết thúc thường được xác định bằng phương pháp đo điện bằng một thiết bị sử dụng một mạch điện và một cặp điện cực platin nhúng vào dung dịch cần chuẩn độ. Tại điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ, thuốc thử hơi dư sẽ làm tăng cường độ dòng và được phát hiện bằng các điện cực trong khoảng thời gian không dưới 30 s. Thời gian sẽ ngắn nhất với những chất hòa tan trong thuốc thử. Với một số thiết bị chuẩn độ tự động, thay đổi đột ngột về cường độ dòng hoặc hiệu điện thế tại điểm kết thúc sẽ làm đóng van kiểm soát buret cung cấp dung dịch chuẩn độ.

Các thiết bị sẵn có trên thị trường thường gồm một hệ thống khép kín với một hoặc hai buret tự động và một bình chuẩn độ được đậy chặt, có lắp các điện cực cần thiết và thiết bị khuấy từ. Không khí trong hệ thống được làm khô bằng một chất hút ẩm thích hợp, có thể loại hơi ẩm trong bình chuẩn độ bằng cách sục một luồng khí nitrogen khô hay không khí khô.

Thuốc thử

Chuẩn bị thuốc thử Karl Fischer như sau: Thêm 125 g *iod (TT)* vào một dung dịch gồm 670 ml *methanol khan (TT)* và 170 ml *pyridin (TT)* và làm mát. Rót 100 ml *pyridin (TT)* vào một ống đong 250 ml, giữ lạnh pyridin trong nước đá, sục *lưu huỳnh dioxyd (TT)* vào cho tới khi thể tích đạt 200 ml. Từ từ thêm dung dịch này vào hỗn hợp chứa iod đã được làm mát, vừa thêm vừa lắc. Tiếp tục lắc để hòa tan iod, chuyển dung dịch vào thiết bị chuẩn độ, để dung dịch ổn định qua đêm trước khi chuẩn hóa thuốc thử.

Khi mới chuẩn bị, 1 ml dung dịch thuốc thử này tương đương với khoảng 5 mg nước, nhưng thuốc thử sẽ từ từ bị biến đổi, do đó cần tiến hành chuẩn lại trong vòng 1 h trước khi sử dụng hoặc chuẩn lại hàng ngày nếu sử dụng liên tục. Bảo vệ thuốc thử tránh ánh sáng khi sử dụng. Bảo quản thuốc thử trong đồ đựng thủy tinh nút mài thích hợp, kín, hoàn toàn tránh ánh sáng và bảo quản lạnh. Để định lượng nước ở mức độ vết (dưới 1 %), nên sử dụng một thuốc thử có hệ số đương lượng nước không

lớn hơn 2,0 để có thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu thụ đủ lớn. Có thể sử dụng thuốc thử Karl Fischer thương mại có tính ổn định sẵn có trên thị trường. Các thuốc thử này có thể sử dụng các dung môi hay base không phải là pyridin và các alcol không phải là methanol. Có thể có các loại dung dịch thuốc thử đơn hoặc thuốc thử được tạo thành tại chỗ bằng cách phối hợp hai dung dịch riêng rẽ. Khi cần pha loãng thuốc thử, tiến hành pha loãng theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Có thể dùng methanol hoặc một dung môi thích hợp khác như ethylen glycol hoặc monoethyl ether làm dung môi pha loãng.

Chuẩn bị mẫu thử

Nếu không có chỉ dẫn tại chuyên luận riêng, cân chính xác hoặc lấy chính xác một lượng mẫu ước tính chứa từ 2 mg đến 250 mg nước. Lượng nước tùy thuộc vào hệ số đương lượng nước của thuốc thử và phương pháp xác định điểm kết thúc. Trong phần lớn trường hợp, có thể ước tính lượng mẫu tối thiểu M (mg) theo công thức sau:

$$M = FCV/KF$$

Trong đó:

F (mg/ml): hệ số đương lượng nước của thuốc thử.

C (%): tỷ lệ phần trăm thể tích thuốc thử tiêu thụ so với tổng thể tích buret (C thường từ 30 % đến 100 % với chuẩn độ tay, và từ 10 % đến 100 % với phương pháp xác định điểm kết thúc bằng thiết bị).

V (ml): thể tích buret.

KF (%): giới hạn hay hàm lượng nước ước tính trong mẫu.

Ghi chú: Khuyến cáo giá trị FCV nên lớn hơn hoặc bằng 200 khi tính toán để đảm bảo lượng nước tối thiểu được chuẩn độ lớn hơn hoặc bằng 2 mg.

Với mẫu thuốc khí dung có chất đẩy, để mẫu đông lạnh trong ít nhất 2 h, mở đồ đựng và thử trên 10,0 ml mẫu đã được trộn kỹ. Khi chuẩn độ mẫu, xác định điểm kết thúc tại nhiệt độ không dưới 10 °C.

Với thuốc nang, lấy bột thuốc trộn đồng nhất từ không ít hơn 4 nang.

Với viên nén, dùng bột của không ít hơn 4 viên nén đã được nghiền mịn trong điều kiện môi trường mà nhiệt độ và độ ẩm không ảnh hưởng tới kết quả.

Khi mẫu thử có tính chất hút ẩm, thực hiện cân và chuyển mẫu rắn vào bình chuẩn độ nhanh nhất có thể và chú ý tránh hơi ẩm từ môi trường hấp thụ vào mẫu. Nếu mẫu rắn có khối lượng hạn chế như sản phẩm đông khô hay bột đựng trong lọ, dùng một bơm tiêm khô bơm một thể tích chính xác *methanol khan (TT)* hay một dung môi phù hợp khác vào đồ đựng mẫu đã cân khối lượng rồi lắc để hòa tan mẫu. Dùng cùng bơm tiêm hút dung dịch từ trong đồ đựng mẫu ra và chuyển vào bình chuẩn độ được chuẩn bị theo hướng dẫn ở phần Định lượng nước trong mẫu thử. Dùng một thể tích chính xác *methanol khan (TT)* hoặc dung môi phù hợp khác để tráng đồ đựng, hút phần dịch tráng này chuyển vào bình chuẩn độ và tiến hành chuẩn độ ngay. Lấy một lượng dung môi bằng tổng lượng dung môi đã dùng để hòa tan mẫu và tráng rửa đồ đựng mẫu cũng như bơm tiêm, xác định hàm lượng nước theo hướng dẫn ở phần Chuẩn hóa dung dịch nước cho chuẩn độ thừa trừ ở Phương pháp chuẩn độ thừa trừ. Lượng nước có trong mẫu bằng lượng nước xác định được từ phép chuẩn độ mẫu phân tích ở trên trừ đi lượng nước trong dung môi, các kết quả tính theo mg. Sấy khô đồ đựng mẫu và nắp ở 100 °C trong 3 h, để nguội trong bình hút ẩm và cân. Khối lượng mẫu thử là chênh lệch khối lượng thu được so với khối lượng đồ đựng ban đầu.

Trong điều kiện thích hợp, có thể tách nước từ mẫu bằng cách làm nóng mẫu trong một buồng sấy ngoài, được kết nối với bình chuẩn độ và đẩy lượng hơi nước này vào bình chuẩn độ bằng một khí mang trơ và khô như nitrogen tinh khiết. Cần lưu ý và hiệu chỉnh độ trôi do khí mang đến kết quả của phép thử. Chú ý lựa chọn điều kiện làm nóng để tránh tạo thành nước từ quá trình phân hủy mẫu, khi đó phương pháp này không còn phù hợp.

Xác định đương lượng nước của thuốc thử

Cho một thể tích *methanol khan (TT)* hoặc dung môi thích hợp khác vào bình chuẩn độ đủ để làm ngập điện cực, và cho thêm đủ thuốc thử để tạo ra màu đặc trưng tại điểm kết thúc hay đáp ứng điện cực

phù hợp.

Có thể chuẩn hóa thuốc thử bằng *nước tinh khiết*, chất đối chiếu *natri tartrat dihydrat* hoặc các chất đối chiếu có chứng chỉ phân tích được liên kết chuẩn tới một chuẩn quốc gia. Hệ số đương lượng của thuốc thử, thể tích thuốc thử khuyến cáo khi chuẩn độ, dung tích buret và lượng chất chuẩn dùng để chuẩn hóa là các yếu tố cần cân nhắc khi lựa chọn thuốc thử nào và với lượng bao nhiêu. Khi sử dụng *nước tinh khiết* hay các chuẩn nước, thêm nhanh một lượng tương đương với từ 2 mg đến 250 mg nước. Tính hệ số đương lượng nước F của thuốc thử, tính bằng mg nước/ml thuốc thử, theo công thức sau:

$$F = W/V$$

Trong đó:

W (mg): khối lượng nước chứa trong lượng chuẩn sử dụng.

V (ml): thể tích thuốc thử dùng khi chuẩn độ.

Với natri tartrat dihydrat, thêm nhanh khoảng 20 mg đến 125 mg natri tartrat dihydrat ($C_4H_4Na_2O_6 \cdot 2H_2O$) được cân chính xác vào bình chuẩn độ và chuẩn độ đến điểm kết thúc. Hệ số đương lượng nước F, tính bằng mg nước/ml thuốc thử, được tính theo công thức:

$$F = (W/V) \times (36,04/230,08)$$

Trong đó:

36,04: 2 lần phân tử lượng của nước

230,08: phân tử lượng của natri tartrat dihydrat

W (mg): khối lượng natri tartrat dihydrat chuẩn độ.

V (ml): thể tích thuốc thử tiêu thụ trong lần chuẩn độ thứ hai.

Chú ý: Do độ tan của natri tartrat dihydrat trong methanol chỉ có mức độ nên có thể cần bổ sung thêm methanol cho những lần chuẩn độ natri tartrat dihydrat tiếp theo.

Định lượng nước trong mẫu thử

Nếu không có chỉ dẫn khác trong chuyên luận riêng, cho *methanol khan (TT)* hoặc dung môi thích hợp khác vào bình chuẩn độ đủ ngập điện cực (khoảng 30 ml đến 40 ml) rồi chuẩn độ nước trong dung môi nếu có bằng thuốc thử tới điểm kết thúc phát hiện bằng phương pháp đo điện hay mắt thường. Bỏ qua thể tích thuốc thử tiêu thụ vì không sử dụng trong tính toán kết quả. Nhanh chóng thêm mẫu thử chuẩn bị như ở phần Chuẩn bị mẫu thử, khuấy hòa tan mẫu rồi chuẩn độ bằng thuốc thử tới điểm kết thúc phát hiện bằng đo điện hay mắt thường. Tính lượng nước X (tính bằng mg) có trong mẫu theo công thức:

$$X = S \times F$$

Trong đó:

S (ml): thể tích thuốc thử tiêu thụ trong lần chuẩn độ thứ hai.

F (mg/ml): hệ số đương lượng nước của thuốc thử.

Phương pháp chuẩn độ thừa trừ

Nguyên tắc

Nguyên tắc như phương pháp chuẩn độ trực tiếp. Trong chuẩn độ thừa trừ, một lượng dư thuốc thử được thêm vào mẫu thử, cần có đủ thời gian để phản ứng xảy ra hoàn toàn và phần thuốc thử còn thừa được chuẩn độ bằng một dung dịch nước chuẩn trong một dung môi như methanol. Quy trình chuẩn độ thừa trừ được áp dụng với các chất có nước trong phân tử chậm giải phóng khi chuẩn độ trực tiếp, gây kéo dài thời gian chuẩn độ và khó phát hiện điểm kết thúc.

Thiết bị, thuốc thử, chuẩn bị mẫu thử

Thực hiện như Phương pháp chuẩn độ trực tiếp

Chuẩn hóa dung dịch nước cho chuẩn độ thừa trừ

Chuẩn bị một dung dịch nước bằng cách pha loãng 2 ml *nước* với *methanol khan (TT)* hoặc dung môi thích hợp khác thành 1000 ml. Chuẩn hóa dung dịch này bằng cách lấy 25,0 ml chuẩn độ với thuốc thử

đã được chuẩn hóa như hướng dẫn ở phần Xác định đương lượng nước của thuốc thử. Tính hàm lượng nước W, tính bằng mg/ml, của dung dịch nước chuẩn theo công thức sau:

$$W = V \times F / 25$$

Trong đó:

V (ml): thể tích thuốc thử tiêu thụ.

F (mg/ml): hệ số đương lượng nước của thuốc thử.

Xác định hàm lượng nước của dung dịch nước chuẩn hàng tuần, và chuẩn hóa thuốc thử dùng để xác định hàm lượng nước định kỳ theo yêu cầu.

Định lượng nước trong mẫu thử

Khi yêu cầu áp dụng phương pháp chuẩn độ thừa trừ được chỉ ra ở chuyên luận riêng, cho *methanol khan* (TT) hoặc dung môi thích hợp khác vào bình chuẩn độ sao cho đủ ngập điện cực (khoảng 30 ml đến 40 ml) rồi chuẩn độ bằng thuốc thử tới điểm kết thúc phát hiện bằng đo điện hay mắt thường. Thêm nhanh mẫu thử được chuẩn bị như ở phần Chuẩn bị mẫu thử, khuấy đều để hòa tan, rồi thêm một thể tích dư chính xác thuốc thử. Dành đủ thời gian để phản ứng xảy ra hoàn toàn, phần thuốc thử còn thừa được chuẩn độ bằng dung dịch nước chuẩn đến điểm kết thúc phát hiện bằng đo điện hay mắt thường. Tính hàm lượng nước A, tính theo mg, trong mẫu theo công thức sau:

$$A = F \times V_1 - W \times V_2$$

Trong đó:

F (mg/ml): hệ số đương lượng nước của thuốc thử;

V₁ (ml): thể tích thuốc thử dư thêm vào sau khi cho mẫu vào bình chuẩn độ;

V₂ (ml): thể tích dung dịch nước chuẩn đã tiêu thụ để định lượng thuốc thử còn dư;

W (mg/ml): hàm lượng nước của dung dịch nước chuẩn tính được ở trên.

PHƯƠNG PHÁP 2 (Phương pháp chuẩn độ đo điện tích)

Nguyên tắc

Phương pháp chuẩn độ đo điện tích có nguyên tắc tương tự Phương pháp 1. Khác với Phương pháp 1, iod không được thêm vào trong dung dịch chuẩn độ mà được tạo ra bằng kỹ thuật điện hóa trong buồng phản ứng. Buồng phản ứng thường gồm một ngăn anod lớn và một ngăn cathod nhỏ được ngăn cách bằng một màng ngăn. Có thể sử dụng các loại buồng phản ứng thích hợp khác, ví dụ loại không có màng ngăn. Mỗi ngăn có một điện cực platin dẫn dòng điện qua buồng phản ứng. Iod tạo ra tại anod lập tức phản ứng với nước có mặt trong ngăn. Khi tất cả nước đã phản ứng hết, iod dư được phát hiện bằng đo điện, chỉ ra điểm kết thúc. Hơi ẩm trong hệ thống được loại bỏ bằng quá trình điện phân trước khi chuẩn độ.

Không cần thay dung dịch Karl Fischer sau mỗi lần chuẩn độ vì có thể thực hiện các lần chuẩn độ liên tiếp với cùng một dung dịch thuốc thử.

Phương pháp này yêu cầu mỗi thành phần trong mẫu thử phải tương thích với các thành phần khác và không xảy ra phản ứng phụ nào.

Mẫu dạng dung dịch thường được đưa vào buồng phản ứng bằng cách tiêm qua một màng ngăn. Mẫu dạng khí được đưa vào buồng phản ứng qua một ống dẫn khí phù hợp.

Độ chính xác của phương pháp chủ yếu phụ thuộc vào mức độ ngăn chặn sự xâm nhập độ ẩm từ môi trường vào hệ thống. Vì thế, cần thận trọng khi đưa mẫu rắn vào buồng phản ứng, chẳng hạn phải thực hiện phép thử trong một hộp có lồng găng tay và trong môi trường khí trơ khô. Kiểm soát hệ thống bằng cách theo dõi độ trôi đường nền, tuy nhiên vẫn phải thực hiện hiệu chỉnh mẫu trắng khi có dùng dung môi để đưa mẫu vào hệ thống.

Phương pháp này đặc biệt phù hợp cho các chất trơ về hóa học như hydrocarbon, alcol và ether. So sánh với chuẩn độ thể tích với thuốc thử Karl Fischer, phương pháp chuẩn độ đo điện tích là phương pháp vi phân tích.

Trong điều kiện thích hợp, có thể tách nước từ mẫu bằng cách làm nóng mẫu trong một buồng sấy ngoài, được kết nối với bình chuẩn độ và đẩy lượng hơi nước này vào buồng phản ứng bằng một khí

mang tro và khô như nitrogen tinh khiết. Cần lưu ý và hiệu chỉnh độ trôi do khí mang đến kết quả của phép thử. Chú ý lựa chọn điều kiện làm nóng để tránh tạo thành nước từ quá trình phân hủy mẫu, khi đó phương pháp này không còn phù hợp.

Thiết bị

Có thể sử dụng thiết bị sẵn có trên thị trường bao gồm một hệ thống kín tuyệt đối với các điện cực cần thiết và một bộ phận khuấy từ. Bộ vi xử lý của thiết bị kiểm soát quá trình phân tích và hiển thị kết quả. Hiệu chỉnh máy trước khi sử dụng là không cần thiết vì dòng điện tiêu thụ được đo bằng giá trị tuyệt đối.

Thuốc thử

Xem các khuyến cáo của nhà sản xuất.

Chuẩn bị mẫu thử

Với mẫu là chất rắn có thể hòa tan, cân chính xác một lượng mẫu thích hợp rồi hòa tan bằng *methanol khan (TT)* hoặc dung môi khan thích hợp khác.

Với mẫu là chất rắn không thể hòa tan, cân chính xác một lượng mẫu thích hợp rồi chiết bằng một dung môi khan thích hợp, tiêm dịch chiết vào ngăn anod. Hoặc có thể sử dụng kỹ thuật bay hơi để giải phóng và làm bay hơi nước bằng cách làm nóng mẫu trong một ống có luồng khí tro khô thổi qua, luồng khí sau đó được đưa vào buồng đo.

Với những mẫu không cần hòa tan, có thể cân chính xác một lượng mẫu thích hợp đưa trực tiếp vào buồng đo.

Với mẫu ở thể lỏng có thể trộn lẫn với *methanol khan (TT)* hay dung môi thích hợp khác bằng cách cân chính xác một lượng mẫu thích hợp và thêm một lượng dung môi phù hợp.

Định lượng nước trong mẫu thử

Dùng một dụng cụ khô để tiêm hay đưa trực tiếp một lượng cân chính xác mẫu hay mẫu đã được chuẩn bị ước tính có chứa từ 0,5 mg đến 5 mg nước hay theo khuyến cáo của nhà sản xuất thiết bị vào ngăn anod và tiến hành chuẩn độ đo điện tích, phát hiện điểm dừng bằng phương pháp đo điện. Đọc trực tiếp lượng nước có trong mẫu đem chuẩn độ được hiển thị trên thiết bị, tính toán hàm lượng phần trăm nước có trong mẫu. Tiến hành chuẩn độ mẫu trắng và hiệu chỉnh trong trường hợp cần thiết.

