



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان استاندارد ملی ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۵۴۶

تجدیدنظر اول

۱۳۹۲

INSO

2546

1st. Revision

2013

اندازه‌گیری عدد صابونی شدن فرآورده‌های
نفتی - روش آزمون

Saponification number of petroleum
products- Test method

ICS:75.080

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، تعیین عبار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
«اندازه‌گیری عدد صابونی شدن فرآورده‌های نفتی - روش آزمون»
(تجدیدنظر اول)

رئیس:

شاکرزاده، احسان
(دکتری شیمی)

سمت و/یا نمایندگی

هیات علمی دانشگاه شهید چمران

دبیر:

گل محمدی قانع، حامد
(فوق لیسانس شیمی)

شرکت زرگستر روبینا

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اعرابی، سید مهدی
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

چراغی، حسین
(فوق لیسانس مهندسی مواد و متالورژی)

کارشناس اداره کل استاندارد استان
خوزستان

حاجی‌پور، علیرضا
(فوق لیسانس مهندسی صنایع)

رئیس R&D شرکت فولاد اکسین
خوزستان

زمان، بهجت
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

هیات علمی جهاد دانشگاهی خوزستان

زمانی‌زاده، زاهد
(لیسانس شیمی)

کارشناس

شهبازی، هومن
(لیسانس شیمی)

کارشناس پتروشیمی تندگویان

ظفریان، حمیدرضا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

هاله فلاحیان
(لیسانس مهندسی شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا
بازرس فنی شرکت بازرسی انطباق آوران

کابلی، امین
(فوق لیسانس مهندسی مکانیک)

بازرس فنی شرکت بازرسی انطباق آوران

کریمی بیرگانی، کاوه
(فوق لیسانس شیمی)

سرپرست تولید شرکت فولاد اکسین
خوزستان

محمودزاده، نشیم
(فوق لیسانس مهندسی مواد و متالورژی)

کارشناس

محمودی، اکرم
(لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

نقدی، تینا
(فوق لیسانس شیمی)

فهرست

صفحه		عنوان
ج		آشنایی با سازمان ملی استاندارد
د		کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و		پیش گفتار
۱	۱	هدف و دامنه کاربرد
۱	۲	مراجع الزامی
۲	۳	اصطلاحات و تعاریف
۳	۴	اصول آزمون
	الف	تیتراسیون با شناساگر رنگی
۳	۵	وسایل
۳	۶	مواد و/ یا واکنشگرها
۵	۷	اندازه‌گیری بر روی شاهد
۶	۸	نمونه
۷	۹	روش آزمون
۸	۱۰	محاسبات
۸	۱۱	گزارش آزمون
۸	۱۲	دقت و انحراف
	ب	تیتراسیون با پتانسیومتری
۱۰	۱۳	وسایل
۱۲	۱۴	مواد و/ یا واکنشگرها
۱۴	۱۵	آماده‌سازی، آزمون و نگهداری سیستم الکتروود
۱۵	۱۶	اندازه‌گیری بر روی شاهد
۱۶	۱۷	نمونه
۱۶	۱۸	روش آزمون
۱۷	۱۹	بررسی کنترل کیفیت
۱۸	۲۰	محاسبات
۱۹	۲۱	گزارش آزمون
۱۹	۲۲	دقت و انحراف
۲۰		پیوست الف (اطلاعاتی) نکات تحلیلی برای انجام روش آزمون

پیش گفتار

استاندارد " اندازه‌گیری عدد صابونی شدن فرآورده‌های نفتی- روش آزمون " نخستین بار در سال ۱۳۶۴ تدوین شد. این استاندارد براساس پیشنهادهای رسیده و بررسی توسط شرکت زرگستر روبینا و تایید کمیسیون‌های مربوط برای اولین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در سومین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۲/۷/۱۳ تصویب شد. اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان استاندارد ملی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۲۵۴۶: سال ۱۳۶۴ است.

منبع و مآخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ASTM D 94:2012, Standard Test Methods for Saponification Number of Petroleum Products.

مقدمه

فرآورده‌های نفتی می‌توانند حاوی مواد افزودنی باشند که در واکنش با مواد قلیایی، صابون‌های فلزی تشکیل می‌دهند. چربی‌ها نمونه‌هایی از چنین مواد افزودنی هستند. همچنین، برخی از روغن موتورهای مستعمل، به خصوص روغن توربین یا موتورهای احتراق داخلی، می‌توانند حاوی مواد شیمیایی باشند که به طور مشابه با مواد قلیایی واکنش می‌دهند. عدد صابونی‌شدن بیان‌کننده مقدار بازی است که با ۱ g از نمونه واکنش می‌دهد، چنانچه به شیوه‌ای معین گرم شده باشد. بنابراین عدد صابونی‌شدن، تقریبی از مقدار اسید موجود در نمونه، شامل انواع اسیدهای آزاد و ترکیبی (به عنوان مثال در استرها) که در فرآیند گرمایش به صابون‌های فلزی تبدیل شده‌اند را برآورد می‌کند.

اندازه‌گیری عدد صابونی شدن فرآورده‌های نفتی - روش آزمون

هشدار- افرادی که از این استاندارد استفاده می‌کنند، بهتر است با روش کارهای معمول آزمایشگاهی آشنا باشند. این استاندارد به تمام موارد ایمنی مرتبط با کاربرد آن اشاره نمی‌کند. در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت برقراری ایمنی، سلامتی و تعیین قوانین حدود کاربردی قبل از استفاده به عهده کاربر می‌باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری مقدار ترکیباتی مانند روان‌کننده‌ها، مواد افزودنی و سیالات انتقال در فرآورده‌های نفتی است که تحت شرایط آزمون، صابونی می‌شوند. اعداد صابونی‌شدن در تنظیم مشخصات محصول برای روان‌کننده‌ها و مواد افزودنی کاربرد دارند.

یادآوری - تعریف این روش آزمون و اهمیت آن هنگامی که برای روغن‌های عایق الکتریکی با منشاء معدنی استفاده می‌شود در استاندارد ASTM D 117 آورده شده است. تجربه نشان داده‌است که برای روغن‌های ترانسفورمر، استاندارد ASTM D 94 اصلاح شده با استفاده از به‌کارگیری محلول 0.1 mol/l از هیدروکسید پتاسیم و محلول 0.1 mol/l از هیدروکلریک اسید، مناسب‌تر است.

در این استاندارد دو روش آزمون شرح داده می‌شود:

روش الف- تیتراسیون با شناساگر رنگی (بندهای ۶ تا ۱۳ را ببینید)

روش ب- تیتراسیون پتانسیومتری (بندهای ۱۴ تا ۲۳ را ببینید).

به علت این‌که ترکیبات گوگرد، فسفر، هالوژن‌ها و برخی از عناصر دیگر که گاهی اوقات به فرآورده‌های نفتی اضافه می‌شوند و نیز اسیدها و بازها را مصرف می‌کنند، نتایج به‌دست آمده، علاوه بر مواد قابل صابونی شدن، اثر این مواد غیر اصلی را نشان می‌دهند. نتایج به‌دست آمده بر روی محصولات شامل مواد اشاره‌شده، روغن‌های استفاده شده برای میل لنگ موتورهای احتراق داخلی و روغن‌های استفاده‌شده برای توربین باید با احتیاط تفسیر شوند.

یادآوری ۲- مواد اشاره شده در بالا، که معمولاً ماده قابل صابونی‌شدن در نظر گرفته نمی‌شوند، شامل اسیدهای معدنی یا آلی مشخص، بیشتر صابون‌های غیرقلیایی و غیره می‌باشند. حضور چنین موادی عدد صابونی‌شدن را به بالاتر از مواد چرب قابل صابونی شدن که این روش آزمون برای آن‌ها در نظر گرفته شده است، افزایش می‌دهد. بوی هیدروژن سولفید در نزدیکی پایان تیتراسیون برگشتی در آزمون صابونی‌شدن نشان‌دهنده این است که انواع خاصی از ترکیبات گوگرد واکنش پذیر در نمونه وجود دارند. در مورد دیگر ترکیبات دارای گوگرد واکنش پذیر، کلر و فسفر و سایر مواد مداخله‌کننده، هیچ نشانه ساده‌ای در طول آزمون داده نشده است. احتمالاً تعیین وزن‌سنجی مقدار واقعی اسیدهای چرب قابل اعتمادترین روش برای این قبیل ترکیبات است. استاندارد ASTM D 128 یا IP 284/86 می‌تواند برای تعیین اسیدهای چرب به صورت وزن‌سنجی مورد استفاده قرار گیرد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آنها ارجاع داده شده است.

بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸: سال ۱۳۸۱، آب- مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه- ویژگی‌های و روش‌های آزمون

2-2 ASTM D 117, Guide for Sampling, Test Methods, and Specifications for Electrical Insulating Oils of Petroleum Origin

2-3 ASTM D 128, Test Methods for Analysis of Lubricating Grease

2-4 ASTM D 4057, Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

2-5 ASTM D 4177, Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

2-6 ASTM D 6299, Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance

2-7 ASTM D 6792, Practice for Quality System in Petroleum Products and Lubricants Testing Laboratories

2-8 IP 136, Method of Test for Saponification Number of Petroleum Products

2-9 IP 284, Method of Test for Fatty Acids

۳ اصطلاحات و تعاریف

۱-۳

عدد صابونی‌شدن (SAP)^۱

مقدار پتاسیم هیدروکسید بر حسب میلی‌گرم که در شرایط آزمون به‌وسیله ۱ g از نمونه مصرف می‌شود. **یادآوری-** در این روش آزمون مقدار عدد صابونی‌شدن می‌تواند همان‌طور که در یادآوری ۲ (بند ۱) بیان شده است، تحت تاثیر حضور گونه‌های واکنش‌پذیر قلیایی دیگر، قرار گیرد.

۲-۳

صابونی‌شدن

فرآیند هیدرولیز چربی با قلیا برای تشکیل الکل و نمک از یک اسید چرب می‌باشد.

1- Saponification

۴ اصول آزمون

جرم معینی از نمونه در یک حلال مناسب مانند بوتانول (متیل اتیل کتون)، زایلن‌ها یا حلال استودارد^۱ (حلال بی‌رنگ و آتش‌گیر که بویی شبیه به نفت سفید دارد)، یا ترکیبی از آن‌ها حل می‌شود و با مقدار مشخصی از پتاسیم هیدروکسید (KOH) الکلی حرارت داده می‌شود. باز اضافی با اسید استاندارد تیترو و عدد صابونی شدن محاسبه می‌شود.

هشدار- حلال‌های مورد استفاده در این روش آزمون فوق‌العاده قابل اشتعال هستند. بخارها می‌توانند باعث آتش‌سوزی ناگهانی شوند

نقطه پایانی تیتراسیون را می‌توان با رنگ‌سنجی (روش الف) یا پتانسیومتری (روش ب) شناسایی کرد.

روش الف- تیتراسیون با شناساگر رنگی

۵ وسایل

۱-۵ ارلن و متراکم کننده، یک ارلن با ظرفیت ۲۵۰ ml یا ۳۰۰ ml، مقاوم در مقابل قلیا (یادآوری را ببینید) که به یک متراکم کننده برگشتی نوع مستقیم یا قارچی^۲ متصل است. متراکم کننده نوع مستقیم با یک اتصال شیشه‌ای سنباده‌ای روی ارلن نصب می‌شود. متراکم کننده نوع قارچی باید آزادانه قرار گیرد تا اجازه تخلیه از ارلن را بدهد. متراکم کننده برگشت آب نیز می‌تواند به جای متراکم کننده هوا مورد استفاده قرار گیرد.

یادآوری- از ارلن‌های خراشیده یا حکاکی‌شده استفاده نکنید زیرا پتاسیم هیدروکسید با آن‌ها واکنش می‌دهد. ظروف شیشه‌ای باید از لحاظ شیمیایی تمیز باشند. توصیه می‌شود که ظروف با محلول شستشوی کرومیک اسید تمیز شوند (به عنوان جایگزین می‌توان از محلول شستشوی غیر کرومی (آمونیم پرسولفات حل شده در سولفوریک اسید) یا محصولات مشابه استفاده کرد)

هشدار- باعث سوختگی‌های شدید می‌شود. سرطان‌زا، اکسیدکننده قوی و جاذب رطوبت می‌باشد. در تماس با مواد دیگر می‌تواند باعث آتش‌سوزی گردد.

۲-۵ صفحه داغ، صفحه داغ مناسب که با برق یا بخار گرم می‌شود.

هشدار- خطر حرارتی وجود دارد، علاوه بر اقدامات احتیاطی دیگر، از تماس با پوست زخمی اجتناب شود.

۶ مواد و/یا واکنشگرها

در تمامی آزمون‌ها باید از مواد شیمیایی با درجه خلوص واکنشگر استفاده شود. به جز موارد ذکر شده، درجه‌های دیگر می‌توانند مورد استفاده قرار گیرد، به شرط این‌که ابتدا مشخص شود واکنشگر به اندازه کافی خلوص بالایی برای مجاز به استفاده شدن دارد، بدون این‌که درستی اندازه‌گیری کاهش یابد.

1- Stoddard solvent

2- Straight-type condenser

یادآوری - استفاده از واکنشگرهای تجاری موجود به جای آماده‌سازی آزمایشگاهی مجاز است به شرط این که با ویژگی‌های تعیین شده تطابق داشته باشند.

۱-۶ آب، به جز موارد ذکر شده از آب با خلوص واکنشگر درجه ۱، ۲ یا ۳ مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده کنید.

۲-۶ الکل، اتانول ۹۵٪ (یادآوری ۱ را ببینید) یا اتانول ۹۵٪ که به آن ۱۰ درصد حجمی متانول اضافه شده باشد (یادآوری ۱ و ۲ را ببینید) یا الکل مطلق

هشدار - قابل اشتعال و تقلیبی است، نمی‌تواند به صورت غیرسمی تهیه شود.

یادآوری ۱ - مشخص شده است که ۲-پروپانول (ایزوپروپیل الکل) ۹۹٪ می‌تواند با نتایج کاملاً رضایت بخشی جایگزین اتانول خالص شده شود. با این حال این جایگزینی در آزمون‌های مرجع مجاز نیست.

یادآوری ۲ - این ترکیب تحت نام فرمول ۳۰ تقلیبی ویژه وزارت خزانهداری ایالات متحده آمریکا در دسترس است (مقررات شماره ۳-۱۹۳۸). فرمول 3A به علاوه ۵٪ متانول یک معادل است.

۳-۶ **محلول آبی استاندارد هیدروکلریک اسید (۵ mol/l)**، این محلول را به وسیله تیتراسیون با محلول استاندارد هیدروکسید پتاسیم الکلی برای تشخیص تغییرات مولاریته با دقت ۰٫۰۰۰۵ استاندارد کنید (بند ۶-۷ و یادآوری را ببینید).

یادآوری - هنگامی که اعداد صابونی شدن کمتر از مقدار یک مورد انتظار است، به وسیله جایگزینی محلول ۰٫۱ mol/l از هیدروکسید پتاسیم و هیدروکلریک اسید به جای واکنشگرهای ۰٫۵ mol/l در بندهای ۶، ۷، ۹، ۱۶ و ۱۸ دقت بهتری به دست می‌آید.

۴-۶ **بوتانول (متیل اتیل کتون)**، درجه صنعتی، در بطری‌های تیره یا قهوه‌ای نگهداری شود (بند ۴ را ببینید).

۵-۶ **نفتا**، درجه تهنشینی^۱ ASTM (یا حلال نفتی^۲ ۶۰/۸۰ یا هگزانها) حلال نفتی باید با استاندارد IP 136 مطابقت داشته باشد.

هشدار ۱ - نفتا فوق‌العاده قابل اشتعال است. در صورت استنشاق، مضر است. بخارها می‌توانند باعث آتش‌سوزی‌های ناگهانی شوند.

هشدار ۲ - حلال نفتی ۶۰/۸۰ و هگزانها احتراق‌پذیرند و بخار آنها مضر است.

۶-۶ **محلول فنل فتالین**، خنثی شده

g (۰٫۱ ± ۱٫۰) فنل فتالین را در ۱۰۰ ml الکل حل کرده (بند ۶-۲ را ببینید) و با محلول رقیق هیدروکسید پتاسیم الکلی (۰٫۱ mol/l) تا رسیدن به رنگ صورتی کم‌رنگ خنثی کنید.

1- Precipitation grade

2-Petroleum spirit

۶-۷ محلول استاندارد پتاسیم هیدروکسید الکلی (۰/۵ mol/l)، یک محلول با غلظت تقریباً ۰/۵ mol/l را به وسیله انحلال هیدروکسید پتاسیم در الکل (بند ۶-۲) تهیه کنید. اجازه دهید محلول در یک مکان تاریک باقی بماند. محلول را صاف کنید و اجازه دهید قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت ساکن بماند.

۶-۷-۱ به عنوان جایگزین یک محلول هیدروکسید پتاسیم الکلی با غلظت ۰/۵ mol/l یا ۰/۱ mol/l را به وسیله مخلوط کردن آمپول هیدروکسید پتاسیم تجاری (که فاقد کربنات است) و الکل ۹۵٪ تهیه کنید. با استفاده از این محلول شاهد پایداری به دست می‌آید و نقاط شکست چندگانه ایجاد نمی‌شود. (یادآوری را ببینید).

یادآوری- به دلیل ضریب نسبتاً بزرگ انبساط حجمی مایعات آلی مانند ۲- پروپانول (ایزوپروپیل الکل)، محلول استاندارد الکلی باید در دماهای نزدیک به دمای کاربرد آن‌ها در تیتراسیون نمونه‌ها استاندارد شود.

۶-۷-۲ محلول‌های پتاسیم هیدروکسید باید به وسیله تیتراسیون با محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد شوند (بند ۶-۸ و یادآوری را ببینید).

۶-۸ پتاسیم هیدروژن فتالات ($C_8H_5KO_4$)، محلول استاندارد ۰/۱ mol/l
g (270.422 ± 0.002) پتاسیم هیدروژن فتالات را که در دمای $^{\circ}C (110 \pm 5)$ تا رسیدن به وزن ثابت در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml خشک شده، وزن کنید. سپس آن در آب (بند ۶-۱) حل کنید. ممکن است برای انحلال جامد مقداری حرارت لازم باشد. محلول را پس از سرد شدن با آب مقطر یا آب دیونیزه تا حجم ۱۰۰ ml رقیق کنید.

۶-۹ حلال استودارد، درجه صنعتی

هشدار- فوق العاده قابل اشتعال است و در صورت استنشاق، مضر است.

۶-۱۰ زایلن، درجه خلوص تجزیه ای (هشدار بند ۶-۹ را ببینید)

۷ اندازه‌گیری‌های شاهد

۷-۱ به صورت هم‌زمان با هر یک یا بیشتر مجموعه از نمونه‌ها، یک اندازه‌گیری شاهد را نیز به صورت زیر انجام دهید (یادآوری ۱ را ببینید). ml (25 ± 0.3) محلول هیدروکسید پتاسیم الکلی و ml (25 ± 1) بوتانول (متیل اتیل کتون) یا یکی از حلال‌های جایگزین را با استفاده از بورت یا پی‌پت حجم‌سنجی (بند ۲ را ببینید) به درستی درون ارلن اندازه‌گیری کنید. متراکم کننده را به ارلن متصل کنید و مدت زمانی برابر زمان استفاده‌شده برای نمونه بعد از آغاز تقطیر برگشتی^۱ حرارت دهید.

هشدار- متراکم کننده جریان برگشتی باید به خوبی بسته شود تا از افتادن روی صفحه داغ و احتمالاً شکستگی ظروف شیشه‌ای جلوگیری شود. همچنین یادآوری ۳ را ببینید.

1- Refluxing

بلافاصله ۵۰ ml از نفتا (بند ۶-۵) اضافه کنید (یادآوری ۴ و یادآوری ۵ را ببینید). با احتیاط نفتا را درون متراکم کننده بریزید (اگر از نوع قارچی استفاده می‌شود متراکم کننده را قطع کنید) و شاهد را در حالی که گرم است، بدون گرمایش مجدد، با اسید هیدروکلریک ۰/۵ mol/l با استفاده از سه قطره محلول شاخص فنل فتالئین خنثی شده تیترا کنید.

یادآوری ۱- برای نمونه‌هایی که نیاز به حداکثر درستی دارند، اندازه‌گیری بر روی شاهد را دو بار انجام دهید. داده‌های دقت مبنی بر دو بار تکرار اندازه‌گیری شاهد می‌باشد. یک شاهد برای کار معمولی کافی است.

یادآوری ۲- اگر از یک پی‌پت حجم‌سنجی برای اندازه‌گیری محلول هیدروکسید پتاسیم الکلی استفاده می‌شود، ۳۰ ثانیه بعد از انتقال صبر کنید و اجازه دهید تا کامل تخلیه شود.

یادآوری ۳- اگر چه روش استاندارد، نیاز به ۳۰ دقیقه تقطیر برگشتی دارد اما برخی از چربی‌ها به آسانی صابونی می‌شوند و صابونی شدن کامل حدود ۱۰ دقیقه انجام می‌شود. از طرف دیگر، موادی که به سختی صابونی می‌شوند، بیش از ۲ ساعت زمان نیاز دارند. توصیه می‌شود از هیچ کدام از زمان‌های کوتاه یا بلند استفاده نشود به جز در مواردی که مورد توافق متقابل بین طرفین ذینفع است.

یادآوری ۴- ریختن ۵۰ ml نفتا در متراکم کننده در پایان صابونی شدن نه تنها باعث شستشوی متراکم کننده می‌شود بلکه مخلوط واکنش را سرد می‌کند.

یادآوری ۵- در مورد روغن‌های عایق، افزودن نفتای با درجه تهنشینی ASTM یا حلال نفتی ضروری نیست.

۲-۷ پس از این که رنگ شناساگر تغییر کرد، محلول شناساگر بیشتری را به صورت قطره قطره اضافه کنید. در صورتی که این افزایش شناساگر باعث بازگرداندن رنگ شد، تیتراسیون را ادامه دهید. در صورت لزوم، مقدار بیشتری از شناساگر را به صورت قطره قطره اضافه کنید، تا نقطه پایان به دست آید (یادآوری). نقطه پایان زمانی به دست می‌آید که رنگ شناساگر به طور کامل تغییر کند و با اضافه کردن محلول شناساگر به صورت قطره قطره فوراً دوباره ظاهر نشود. نتیجه را به عنوان V_1 (بند ۱۰-۱) یادداشت کنید.

یادآوری - مخلوط تیتراسیون را به شکل امولسیون درنیاورید، اما در نزدیکی نقطه پایان با چرخش شدید ارلن از تماس فازی اطمینان حاصل کنید.

۸ نمونه

۱-۸ از استاندارد ASTM D 4057 (نمونه‌برداری دستی) یا استاندارد ASTM D 4177 (نمونه‌برداری خودکار) به عنوان یک راهنما برای به دست آوردن یک نمونه نماینده استفاده کنید و مطمئن شوید که نمونه همگن باشد. مقدار نمونه را طوری انتخاب کنید که حجم تیتراسیون برگشتی از ۴۰٪ تا ۸۰٪ شاهد باشد اما وزن نمونه از ۲۰ g بیشتر نشود (یادآوری را ببینید).

یادآوری - اندازه نمونه به صورت جدول ۱ پیشنهاد می‌شود:

جدول ۱- اندازه نمونه، براساس عدد صابونی شدن

اندازه نمونه g	عدد صابونی شدن
۱	۴۰۰ تا ۱۸۱
۲	۱۸۰ تا ۱۱۱
۳	۱۱۰ تا ۷۱
۵	۷۰ تا ۳۱
۱۰	۳۰ تا ۱۶
۲۰	۱۵ تا ۰

۹ روش انجام آزمون

۹-۱ نمونه را با تقریب 0.1 g (به عنوان W در بند ۱-۱۰ یادداشت کنید)، به صورت توزین تفاضلی، از یک بشر کوچک به درون ارلن‌مایر وزن کنید. (1 ± 25) ml بوتانول یا یکی از حلال‌های جایگزین (بند ۴ را ببینید) و به دنبال آن (3 ± 0.25) ml محلول هیدروکسید پتاسیم الکلی (بند ۶-۲ را ببینید) را که به درستی با یک بورت یا پی‌پت حجم‌سنجی (یادآوری بند ۶-۳ را ببینید) اندازه‌گیری شد، اضافه کنید.

۹-۲ نمونه‌هایی که سخت حل می‌شوند، مانند روان‌کننده‌ها و مواد افزودنی، را قبل از افزودن بوتانول (بند ۴ را ببینید) ابتدا در 15 ml تا 25 ml حلال استودارد (بند ۶-۱۰ را ببینید) یا زایلن (بند ۶-۱۱ را ببینید) حل کنید.

۹-۳ متراکم‌کننده را به بالن متصل کنید و به مدت 30 دقیقه پس از شروع تقطیر برگشتی حرارت دهید (یادآوری بند ۷-۱ را ببینید). بلافاصله 50 ml از نفتا (بند ۶-۵) را با احتیاط به داخل متراکم‌کننده بریزید (یادآوری بند ۷-۱ را ببینید) (اگر متراکم‌کننده از نوع قارچی بود قبل از اضافه کردن نفتا متراکم‌کننده را جدا کنید).

هشدار- در حالی که بالن بر روی صفحه داغ است نفتا را نریزید (بند ۶-۵ را ببینید)

۹-۴ محلول را زمانی که داغ است (بدون گرما کردن مجدد) با محلول هیدروکلریک اسید 0.5 mol/l و اضافه کردن سه قطره محلول شناساگر فنل‌فتالین خنثی‌شده (بند ۷-۳ را ببینید) تیترا کنید. پس از این که رنگ شناساگر تغییر کرد، محلول شناساگر بیشتری را به صورت قطره قطره اضافه کنید. در صورتی که این افزایش شناساگر باعث بازگرداندن رنگ شد، تیتراسیون را ادامه دهید. در صورت لزوم، مقدار بیشتری از شناساگر را به صورت قطره قطره اضافه کنید تا نقطه پایان به دست آید (یادآوری بند ۷-۲). نقطه پایان زمانی به دست می‌آید که رنگ شناساگر به طور کامل تغییر کند و با اضافه کردن محلول شناساگر به صورت قطره قطره فوراً دوباره ظاهر نشود (نتیجه را به عنوان V_2 در بند ۱-۱۰ یادداشت کنید). ممکن است هنگام آزمایش موم‌ها، لازم باشد به منظور جلوگیری از انجماد نمونه، مجدداً محلول در طی تیتراسیون گرم شود.

۱۰ محاسبات

۱-۱۰ عدد صابونی شدن، A ، را با استفاده از رابطه ۱ به دست آورید.

$$A = 56.1M(V_1 - V_2)/W \quad (۱)$$

که در آن:

M مولاریته هیدروکلریک اسید؛

V_1 حجم اسید مورد استفاده در تیتراسیون شاهد، بر حسب میلی لیتر؛

V_2 حجم اسید مورد استفاده در تیتراسیون نمونه، بر حسب میلی لیتر؛

W وزن نمونه، بر حسب گرم؛

۵۶٫۱ وزن مولکولی پتاسیم هیدروکسید می باشد.

۱۱ گزارش آزمون

۱-۱۱ برای عددهای صابونی شدن کمتر از ۵۰، عدد صابونی شدن را با تقریب ۰٫۵ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه گزارش کنید.

۲-۱۱ برای عددهای صابونی شدن ۵۰ یا بیشتر، عدد صابونی شدن را با تقریب ۱ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه گزارش کنید.

۳-۱۱ برای روغن های عایق الکتریکی، مقادیر عدد صابونی شدن را با تقریب ۰٫۱ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه گزارش کنید.

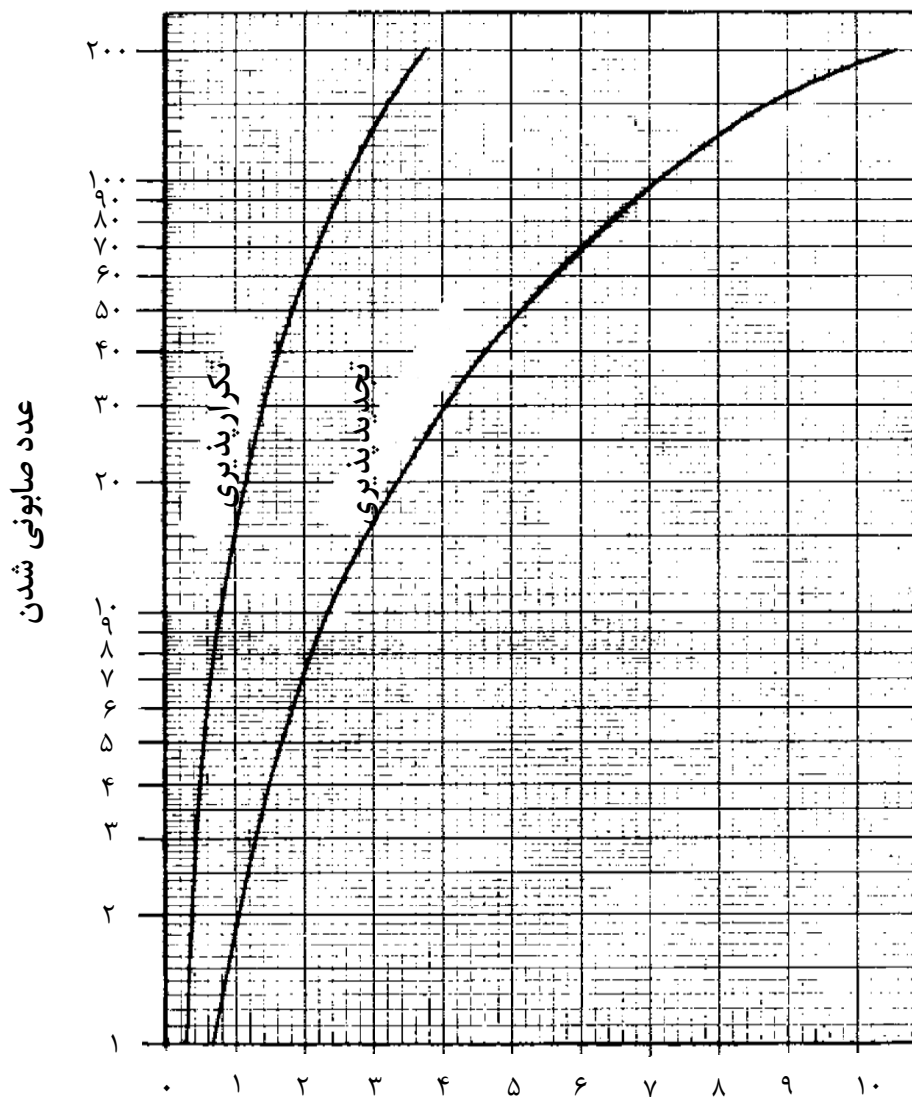
۴-۱۱ اعداد صابونی شدن را به عنوان اعداد به دست آمده از این استاندارد گزارش کنید.

۱۲ دقت و انحراف

۱-۱۲ دقت

داده هایی که در شکل ۱ نشان داده شده است باید برای قضاوت در مورد قابل قبول بودن نتایج (احتمال ۹۵٪) استفاده شود (یادآوری را ببینید).

یادآوری - با توجه به این که رنگ می تواند در تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون مزاحمت ایجاد کنند، در مورد روغن های پررنگ استفاده نشده یا استفاده شده، یا برای روغن هایی که در هنگام صابونی شدن محلول های رنگی تیره ایجاد می کنند، نمی توان هیچ دقتی ارائه داد. در چنین مواردی، تیتراسیون های پتانسیومتری (روش ب) می توانند استفاده شوند.



اختلاف، عدد صابونی شدن

شکل ۱- داده‌های دقت

۱-۱-۱۲ تکرار پذیری، تفاوت بین دو نتیجه آزمون که توسط آزمون گر یکسان با وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد آزمون یکسان در مدت طولانی، در فرآیند معمولی و صحیح این روش آزمون به دست آمده باشد، تنها در یک مورد از بیست مورد از مقادیر شکل ۱ تجاوز می‌کند.

۲-۱-۱۲ تجدید پذیری، تفاوت بین دو نتیجه منفرد و مستقل که توسط آزمون‌گرهای مختلف در آزمایشگاه‌های مختلف روی مواد آزمون یکسان، در مدت طولانی، در فرآیند معمولی و صحیح این روش آزمون به دست آمده باشد تنها در یک مورد از بیست مورد از مقادیر شکل ۱ تجاوز می‌کند.

۱۲- انحراف

این یک روش آزمون تجربی است و مواد مرجع پذیرفته شده برای مقایسه وجود ندارند. از این رو، انحراف را نمی‌توان تعیین کرد.

روش ب- تیتراسیون پتانسیومتری

۱۳ وسایل

۱۳-۱ ارلن و متراکم کننده، یک ارلن، با ظرفیت ۲۵۰ ml یا ۳۰۰ ml، مقاوم در برابر قلیا (یادآوری ۲ از بند ۱ را ببینید) که به یک متراکم کننده برگشتی نوع مستقیم یا قارچی متصل است. متراکم کننده نوع مستقیم با یک اتصال شیشه‌ای سنباده‌ای روی ارلن نصب می‌شود، متراکم کننده نوع قارچی باید آزادانه قرار گیرد تا اجازه تخلیه از ارلن را بدهد. متراکم کننده برگشت آب نیز می‌تواند به جای متراکم کننده هوا مورد استفاده قرار گیرد.

۱۳-۲ صفحه داغ، یک صفحه داغ مناسب که به وسیله برق یا بخار (بند ۵-۲ را ببینید) گرم می‌شود.

۱۳-۳ تیتراکننده پتانسیومتری خودکار، ثبت کننده یا دستی، تیتراکننده با دقت بالا که قادر به تشخیص کربنات از سود خالص در تیتراسیون هیدروکسید پتاسیم با درجه خلوص تجزیه‌ای به وسیله هیدروکلریک اسید باشد.

۱۳-۴ الکترودها، باید الکترودهای با کیفیت بالا استفاده شود. تمیزکاری و نگهداری الکترودها برای عملکرد رضایت بخش آن‌ها، بسیار مهم است.

۱۳-۴-۱ الکترودهای شیشه ترکیبی، یا یک الکتروده شیشه مناسب و یک الکتروده مرجع مناسب، نقره کلرید (AgCl) / لیتیم کلرید (LiCl) الکلی اشباع یا الکتروده کالومل با غلاف شیشه‌ای وارونه با پتاسیم کلرید (KCl) اشباع می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۱۳-۵ میله‌های همزن مغناطیسی، از آنجایی که در تیتراسیون، دو فاز مایع امتزاج‌ناپذیر ایجاد می‌شود و پتاسیم کلرید (KCl) رسوب داده می‌شود، شرایط هم‌زدن بسیار مهم و هم‌زدن بسیار شدید ضروری است (یادآوری را ببینید)

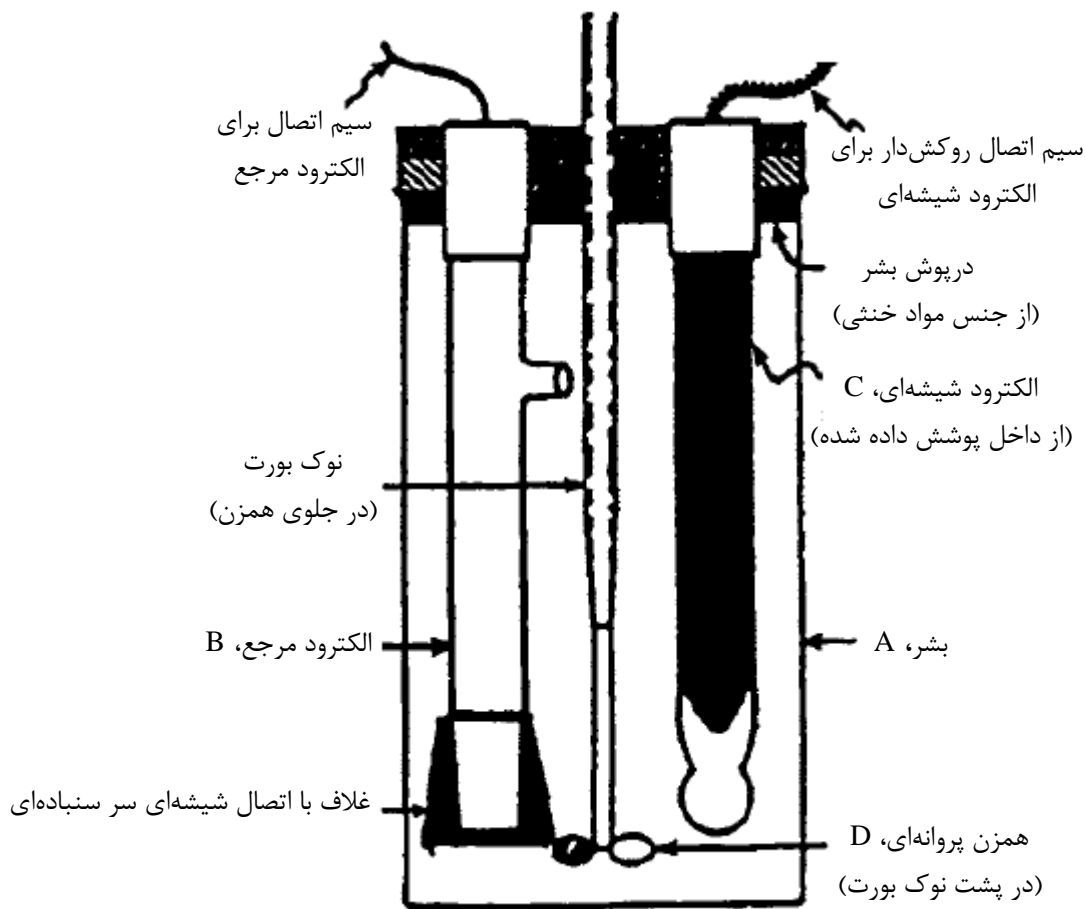
یادآوری- در صورت استفاده از یک میله همزن مغناطیسی بزرگ، فقط استفاده از سرعت آهسته امکان پذیر است و در صورت استفاده از یک میله همزن مغناطیسی خیلی کوچک، سرعت‌های چرخشی بالا باعث هم‌زدن ناکافی توده مایع می‌شود. مشخص شده است که میله همزن مغناطیسی بهینه یک استوانه صاف ۲/۵ cm در ۰/۵ cm پوشش داده شده با پلی تترا فلورو اتیلن (PTFE)^۱ است. در صورت استفاده از یک همزن پروانه‌ای یا پارویی، نیاز به همزن مغناطیسی نیست.

1- polytetrafluoroethylene

۶-۱۳ بشر بلند، بشر شیشه‌ای بلند نوع برزیلیوس^۱ با حجم ۲۵۰ ml یا ۳۰۰ ml با دهانه یا بدون دهانه (یادآوری را ببینید).

یادآوری - انجام تیتراسیون‌های پتانسیومتری در ارلن‌مایر مورد استفاده برای هضم امکان‌پذیر نیست. دهانه کوچک این ارلن‌مایر نمی‌تواند الکترودها را در خود جای دهد، مگر این‌که یک الکتروده ترکیبی استفاده شود.

۷-۱۳ همزن، پایه بورت، ظرف تیتراسیون، یک مجموعه سلول نوعی در شکل ۲ نشان داده شده است. در صورتی که یک همزن مغناطیسی استفاده می‌شود، نیازی به همزن پروانه‌ای یا پارویی نیست.



شکل ۲- سلول برای تیتراسیون پتانسیل سنجی

۱۳-۷-۱ همزن، مکانیکی یا الکتریکی، با سرعت‌های متغیر و با همزن پروانه‌ای یا پارویی ساخته شده از مواد شیمیایی بی‌اثر. در صورتی که یک همزن الکتریکی استفاده می‌شود، باید به زمین وصل باشد به طوری که قطع یا وصل برق موتور یک تغییر دائمی در قرایت اعداد در طول زمان تیتراسیون تولید نکند. یک همزن مغناطیسی با میله همزن مغناطیسی به شرط مطابقت با شرایط فوق می‌تواند استفاده شود.

۱۳-۷-۲ بورت، ۱۰ ml یا ۲۰ ml، مدرج در قسمت‌های ۰٫۰۵ ml و کالیبره شده با درستی ± 0.02 ml یا یک بورت خودکار با درستی مشابه

۱۳-۷-۳ پایه تیتراسیون، مناسب برای نگهداری بشر، الکترودها، همزن و بورت. یک چیدمان که امکان حذف بشر را بدون اخلال در الکترودها، بورت و همزن ایجاد کند، مناسب است (یادآوری را ببینید).

یادآوری - ممکن است برخی از دستگاه‌ها به الکتریسیته ساکن حساس باشند که این حساسیت هنگامی که آزمون‌گر به مجموعه تیتراسیون (بشر و الکترودها) نزدیک می‌شود، با حرکات نامنظم قلم ثبات یا نمایش‌گر مشخص می‌شود. در این موارد، بشر را با یک استوانه ساخته شده از توری مسی که با زمین اتصال الکتریکی دارد، احاطه کنید.

روش ب - تیتراسیون با پتانسیومتری

۱۴ مواد و / یا واکنشگرها

در تمامی آزمون‌ها باید مواد شیمیایی با درجه خلوص واکنشگر استفاده شود. به جز در موارد ذکر شده، درجه‌های دیگر می‌توانند مورد استفاده قرار گیرد، به شرط این که ابتدا مشخص شود واکنشگر به اندازه کافی خلوص بالایی برای مجاز به استفاده شدن دارد، بدون این که درستی اندازه‌گیری کاهش یابد.

یادآوری - استفاده از واکنشگرهای تجاری در دسترس در آزمایشگاه مجاز است، به شرط این که با مشخصات تعیین شده تطابق داشته باشند.

۱-۱۴ آب، به جز موارد ذکر شده از آب با خلوص واکنشگر درجه اول، دوم یا سوم مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده شود.

۲-۱۴ الکل، بند ۶-۲ را ببینید.

۳-۱۴ محلول آبی استاندارد هیدروکلریک اسید (۰٫۵ mol/l)، این محلول را به صورت مکرر برای تشخیص تغییرات مولاریته ۰٫۰۰۰۵ در تیتراسیون با محلول استاندارد هیدروکسید پتاسیم الکلی استاندارد کنید (بند ۱۴-۷ و یادآوری بند ۶-۳ را ببینید).

۴-۱۴ بوتانول (متیل اتیل کتون)، درجه صنعتی. در بطری‌های تیره یا قهوه‌ای نگهداری شود. (بند ۴ را ببینید).

۱۴-۵ نفتا، درجه تهنشینی^۱ ASTM (یا حلال نفتی ۶۰/۸۰ یا هگزانها) حلال نفتی^۲ باید با استاندارد IP 136 مطابقت داشته باشد.

هشدار ۱- نفتا فوق‌العاده قابل اشتعال است. در صورت استنشاق، مضر است. بخارها می‌توانند باعث آتش‌سوزی‌های ناگهانی شوند.

هشدار ۲- حلال نفتی ۶۰/۸۰ و هگزانها احتراق‌پذیرند و بخار آنها مضر است.

۱۴-۶ محلول استاندارد پتاسیم هیدروکسید الکلی (۰٫۵ mol/l)، یک محلول با غلظت تقریباً ۰٫۵ mol/l را به‌وسیله انحلال هیدروکسید پتاسیم در الکل (بند ۶-۲) تهیه کنید. اجازه دهید محلول در یک مکان تاریک باقی بماند. محلول را صاف کنید و اجازه دهید قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت ساکن بماند.

۱۴-۶-۱ به عنوان جایگزین یک محلول هیدروکسید پتاسیم الکلی با غلظت ۰٫۵ mol/l یا ۰٫۱ mol/l را به‌وسیله مخلوط کردن آمپول هیدروکسید پتاسیم تجاری (که فاقد کربنات است) و الکل ۹۵٪ تهیه کنید. با استفاده از این محلول شاهد پایداری به‌دست می‌آید و نقاط شکست چندگانه ایجاد نمی‌شود. (یادآوری را ببینید).

یادآوری- به دلیل ضریب نسبتاً بزرگ انبساط حجمی مایعات آلی مانند ۲- پروپانول (ایزوپروپیل الکل)، محلول استاندارد الکلی باید در دماهای نزدیک به دمای کاربرد آنها در تیتراسیون نمونه‌ها استاندارد شود.

۱۴-۶-۲ محلول‌های پتاسیم هیدروکسید باید به‌وسیله تیتراسیون با محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد شوند (بند ۶-۸ و یادآوری را ببینید).

۱۴-۷ پتاسیم هیدروژن فتالات، $g(0.0002 \pm 0.422)$ پتاسیم هیدروژن فتالات را که در دمای $^{\circ}C(5)$ تا رسیدن به وزن ثابت در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml خشک شده، وزن کنید. سپس آن در آب (بند ۶-۱) حل کنید. ممکن است برای انحلال جامد مقداری حرارت لازم باشد. محلول را پس از سرد شدن با آب مقطر یا آب دیونیزه تا حجم ۱۰۰ ml رقیق کنید.

۱۴-۸ حلال استوارد، درجه صنعتی (بند ۶-۹ را ببینید).

۱۴-۹ پتاسیم کلرید، آبی (۳٫۰ mol/l)، ۲۲۵٫۲ g پتاسیم کلرید از درجه واکنشگر را در ۱٫۰ آب مقطر یا آب دیونیزه حل کنید.

۱۴-۱۰ زایلن، درجه خلوص تجزیه‌ای، (هشدار- بند ۶-۱۰ را ببینید) بند ۱۴ را ببینید.

۱۴-۱۱ کلروبنزن، درجه خلوص تجزیه‌ای، بند ۱۴ را ببینید.

1- Precipitation grade

2-Petroleum spirit

۱۵ آماده‌سازی، آزمون و نگهداری سیستم الکتروود

۱-۱۵ آماده‌سازی الکتروودها

۱-۱-۱۵ در صورتی که الکتروود کالومل از پل نمکی غیرآبی به آبی تغییر کند، محلول غیرآبی را تخلیه کنید و با آب و متانول بشویید. سپس پوشش خارجی (پل نمکی) را چند بار با محلول الکتروولیت آبی پتاسیم کلرید 370 mol/l شستشو دهید. در نهایت، پوشش خارجی را با محلول آبی الکتروولیت پتاسیم کلرید 370 mol/l تا پر شدن روزنه پر کنید.

۲-۱-۱۵ هنگام استفاده از الکتروود نوع غلافی، غلاف شیشه‌ای سر سنباده‌ای را با احتیاط بردارید و هر دو سطح سنباده‌ای را کاملاً پاک کنید. غلاف را آزادانه در جای خود قرار دهید. اجازه دهید چند قطره از الکتروولیت تخلیه شود و از این طریق اتصال شیشه‌ای سنباده‌ای شسته شود و سطوح آن به طور کامل با الکتروولیت تر شود. غلاف را محکم در جای خود قرار دهید، پوشش خارجی را مجدداً با محلول آبی الکتروولیتی پتاسیم کلرید 370 mol/l پر کنید و الکتروود را با کلروبنزن بشویید.

۳-۱-۱۵ سطح الکتروولیت در الکتروود کالومل در حال استفاده، باید بالاتر از مایع در بشر تیتراسیون نگه‌داشته شود تا از ورود آلاینده‌ها به پل نمکی جلوگیری شود. هنگامی که الکتروود کالومل استفاده نمی‌شود، آن را با محلول آبی الکتروولیتی پتاسیم کلرید 370 mol/l پر کنید، درپوش را روی روزنه پرکننده قرار دهید و هر دو الکتروود را در آب مقطر غوطه‌ور کنید تا سطح الکتروولیت بالاتر از آب مقطر بماند.

۲-۱۵ آزمون الکتروودها، الکتروودهای جدید را در هنگام نصب و پس از آن، هر ماه یکبار به وسیله استاندارد کردن 10 ml از هیدروکسید پتاسیم الکلی 0.5 mol/l با HCl آبی 0.5 mol/l دوباره آزمون کنید.

۳-۱۵ نگهداری الکتروودها

۱-۳-۱۵ الکتروودهای شیشه‌ای را حداقل هفته‌ای یک بار در طول استفاده مداوم با فروبردن در محلول کرومیک اسید سرد (بند ۱۵-۳-۳) یا محلول Nochromix تمیز کنید.

۲-۳-۱۵ الکتروود کالومل را حداقل هفته‌ای یکبار خالی کنید و با الکتروولیت پتاسیم کلرید آبی 370 mol/l تا سوراخ پرکننده مجدداً پر کنید. از حضور پتاسیم کلرید بلوری اطمینان حاصل کنید. همیشه سطح الکتروولیت در الکتروود کالومل را بالاتر از سطح مایع در بشر تیتراسیون نگه دارید.

۳-۳-۱۵ نیمه پایینی الکتروودها را هنگامی که استفاده نمی‌شوند در آب غوطه‌ور کنید. اجازه دهید که الکتروودها در خلال تیتراسیون‌ها برای مدت زمان طولانی در خلال تیتراسیون غوطه‌ور بمانند. اگرچه الکتروودها زیاد شکننده نیستند، همیشه آن‌ها را با احتیاط جابه‌جا کنید.

هشدار- شستشوی کامل الکتروودها، حفظ اتصالات سنباده‌ای از وجود مواد خارجی و بررسی منظم الکتروودها برای دستیابی به پتانسیل‌های تکرارپذیر مهم هستند. زیرا آلودگی‌ها می‌توانند پتانسیل‌های مشکوک و نامنظمی را در تماس مایعات ایجاد کنند و به نتایج غیر تکرارپذیر منجر شوند.

۱۵-۳-۴ در پایان تیتراسیون شاهد و بین تیتراسیون‌های متوالی، یک لایه نازک از بلورهای KCl، الکتروود و نوک انتقال‌دهنده تیرانت را می‌پوشاند. از یک جت آب ایجاد شده به وسیله بطری پلاستیکی فشاری برای حذف این لایه استفاده کنید. سپس الکتروود را با فروبردن در یک بشر پر از آب به مدت چند ثانیه آب‌کشی کنید. الکتروود را با یک دستمال کاغذی خشک کنید. الکتروود را مالش ندهید.

۱۵-۳-۵ در انتهای یک مجموعه تیتراسیون‌های نمونه، مخلوطی از بلور KCl و قسمتی از نمونه، الکتروود و نوک انتقال‌دهنده تیرانت را می‌پوشاند. شستشو را با فروبردن الکتروود در یک بشر تیتراسیون که شامل ۵۰ ml از حلال استوارد، ۲۸ ml از ۲-پروپانول و ۳۸ ml از آب مقطر است، انجام دهید.

محلول را برای مدت به اندازه کافی طولانی، معمولاً کمتر از ۱ دقیقه هم بزنید تا پوشش حل شود. اثر محلول شستشو را به وسیله پاشش آب از یک بطری پلاستیکی فشاری از الکتروود بزدا کنید. سپس الکتروود را به وسیله فروبردن در یک بشر پر از آب در حال هم‌خوردن به مدت چند ثانیه بیشتر شستشو دهید. الکتروود را به وسیله پاک کردن با یک دستمال کاغذی خشک کنید. الکتروود را مالش ندهید.

۱۵-۳-۶ الکتروود باید به‌طور محکم در یک نگه‌دارنده، ثابت نگه‌داشته شود به طوری که وقتی مایع به شدت هم می‌خورد، تکان نخورد. تکان‌های الکتروود نویزهای الکتریکی تولید می‌کند که در اندازه‌گیری نقطه پایان مزاحمت ایجاد می‌کند و به نتایج غیرتکرارپذیر منجر می‌شود.

۱۶ اندازه‌گیری‌های شاهد

۱۶-۱ به‌طور هم‌زمان با هر یکی یا بیشتر مجموعه از نمونه‌ها، اندازه‌گیری‌های شاهد را به صورت زیر انجام دهید (یادآوری بند ۶-۳ را ببینید): مقدار (25 ± 0.3) ml محلول هیدروکسید پتاسیم الکلی و (1 ± 1) ml بوتانول (متیل اتیل کتون) یا یکی از حلال‌های جایگزین را از بورت یا پی‌پت حجم‌سنجی (یادآوری ۲ بند ۷-۱ را ببینید) به درستی درون ارلن‌مایر اندازه‌گیری کنید. متراکم‌کننده را به ارلن متصل و به مدت ۳۰ دقیقه پس از شروع تقطیر برگشتی حرارت دهید (بند ۷-۱ و یادآوری ۳ را ببینید). بلافاصله ۵۰ ml از نفتا (بند ۱۴-۵) را اضافه کنید (بند ۶-۵ را ببینید) (همچنین یادآوری ۴ و ۵ از بند ۷-۱ را ببینید) با احتیاط نفتا را درون متراکم‌کننده بریزید (در صورت استفاده از نوع قارچی، متراکم‌کننده را قطع کنید) و شاهد را بدون گرمایش مجدد و در حالی که گرم است، به صورت پتانسیومتری با محلول 0.5 mol/l هیدروکلریک اسید تیترا کنید.

۱۶-۲ محلول را به یک بشر بوروسیلیکات ۲۰۰ ml انتقال دهید و با احتیاط شست‌وشوی بالن را با دو قسمت ۱۰ ml از نفتا انجام دهید (بند ۱۴-۵ را ببینید).

۱۶-۳ محلول تیتراسیون را همراه با یک میله همزن مغناطیسی روی یک صفحه همزن مغناطیسی قرار دهید. الکترودها را تا آنجا که ممکن است بدون تماس با میله همزن مغناطیسی فرو برید. سرعت همزن را در حالت حداکثر ممکن بدون ایجاد حباب بیش از حد یا پاشیدن محلول، تنظیم کنید.

۱۶-۴ محلول شاهد را با استفاده از یک تیتراکننده پتانسیومتری با محلول 0.5 mol/l آبی هیدروکلریک اسید که با نرخ 2 ml/min اضافه می‌شود، تیترا کنید. دو نقطه عطف با نقاط معادل مربوطه انتظار می‌رود. اولی مربوط به هیدروکسید پتاسیم آزاد (به عنوان V_B در بند ۲۰-۱ یادداشت کنید) و دومی مربوط به مقدار جزیی پتاسیم کربنات (K_2CO_3) است که به طور معمول در پتاسیم هیدروکسید تجاری موجود است (شکل ۳ را ببینید).

۱۶-۵ از قبل یک افزایش تیترانت به شاهد به منظور کاهش زمان تیتراسیون انجام می‌شود.

۱۷ نمونه

۱۷-۱ مطمئن شوید که نمونه همگن باشد. مقدار نمونه را طوری انتخاب کنید که حجم تیتراسیون برگشتی از 40% تا 80% شاهد ولی وزن نمونه از 20 g تجاوز نکند (یادآوری بند ۸-۱ را ببینید).

۱۸ روش انجام آزمون

۱۸-۱ نمونه را با تقریب 0.1 g (به عنوان W در بند ۲۰-۱ یادداشت کنید)، به وسیله توزین تفاضلی، از یک بشر کوچک به درون ارلن‌مایر وزن کنید. $(1 \pm 25) \text{ ml}$ بوتانول یا یکی از حلال‌های جایگزین (بند ۴ را ببینید) و به دنبال آن $(3 \pm 0.25) \text{ ml}$ محلول هیدروکسید پتاسیم الکلی (بند ۶-۲ را ببینید) را که به درستی از یک بورت یا پی‌پت حجم‌سنجی (یادآوری بند ۶-۳ را ببینید) اندازه‌گیری شده، اضافه کنید.

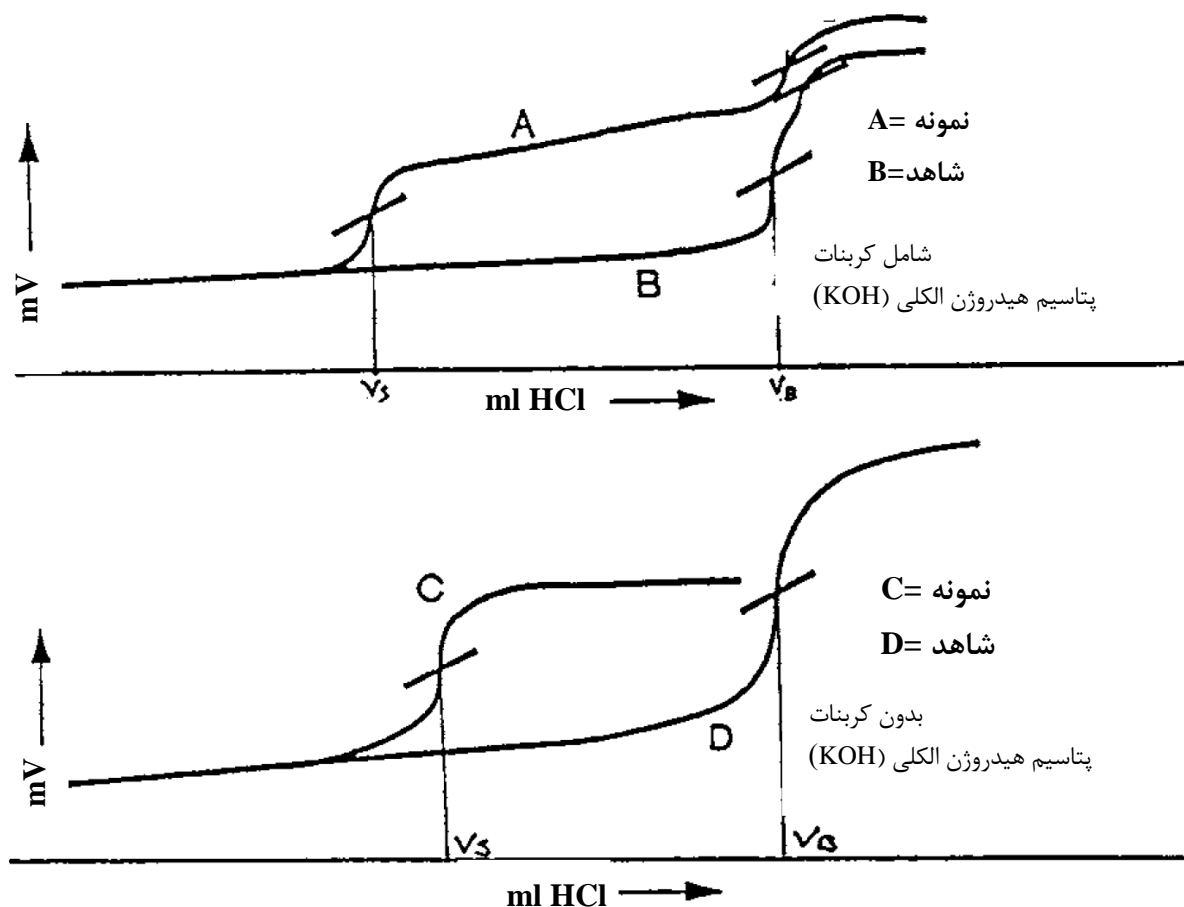
۱۸-۲ نمونه‌هایی که سخت حل می‌شوند، مانند روان‌کننده‌ها و مواد افزودنی، را قبل از افزودن بوتانول (بند ۴ را ببینید) ابتدا در 15 ml تا 25 ml حلال استودارد (بند ۶-۹ را ببینید) یا زایلن (بند ۶-۸ را ببینید) حل کنید.

۱۸-۳ متراکم‌کننده را به ارلن متصل کنید و به مدت 30 دقیقه پس از شروع جریان برگشتی حرارت دهید (بند ۷-۱ و یادآوری ۳ را ببینید). بلافاصله 50 ml از نفتای (بند ۶-۵ را ببینید) را با احتیاط به داخل متراکم‌کننده بریزید. (یادآوری ۴ بند ۷-۱ را ببینید) (در صورتی که متراکم‌کننده از نوع قارچی است قبل از اضافه کردن نفتا متراکم‌کننده را جدا کنید).

هشدار- در حالی که بالن بر روی صفحه داغ است نفتا را نریزید.

۱۸-۴ محلول را زمانی که داغ است (بدون گرمایش مجدد) با محلول 0.5 mol/l هیدروکلریک اسید تیترا کنید. فرآیند تیتراسیون مورد استفاده برای نمونه شاهد را (بند ۱۶ را ببینید) با استفاده از تیتراکننده پتانسیومتری دنبال کنید. شکل ۳ یک منحنی تیتراسیون کامل برای یک نمونه را نشان می‌دهد. تفاوت

تیتراسیون نمونه با شاهد این است که در آن هیچ پیش افزایش تیترانتی انجام نمی‌شود و شرایط تیتراسیون کمتر بحرانی است.



شکل ۳- منحنی تیتراسیون کامل برای یک نمونه

۱۸-۴-۱ قرایت پتانسیل نسبتاً ثابت است. قرایت قبل از هر اضافه کردن تیترانت 520 mV است. نقطه عطف اول نسبتاً تیز است و در حدود 300 mV اتفاق می‌افتد. نقطه عطف دوم بسیار تیز است و در حدود 50 mV اتفاق می‌افتد.

۱۹ بررسی کنترل کیفیت

۱۹-۱ عملکرد این روش آزمون را با تجزیه و تحلیل یک نمونه کنترل کیفیت (QC)، که در صورت امکان نماینده نمونه‌های معمولی تجزیه شده، تایید کنید.

۱۹-۲ قبل از پایش فرآیند اندازه‌گیری، کاربر این روش نیاز دارد که مقدار میانگین و محدودیت‌های کنترل نمونه کنترل کیفیت را تعیین کند (استاندارد ASTM MNL 7 را ببینید).

۳-۱۹ نتایج QC را یادداشت کنید و با استفاده از نمودارهای کنترلی یا تکنیک آماری معادل دیگر تجزیه و تحلیل کنید تا وضعیت کنترل آماری کل فرآیند آزمون مشخص شود (استاندارد ASTM MNL 7 را ببینید). هر گونه داده خارج از کنترل باید محرکی برای بررسی علل ریشه‌ای شود. ممکن است نتایج حاصل از این تحقیق، اما نه لزوماً، به کالیبراسیون مجدد فرآیند منجر شود.

۴-۱۹ تکرار آزمون QC به بحرانی بودن کیفیت در حال اندازه‌گیری، پایداری فرآیند آزمون اثبات شده و نیاز مشتری وابسته است. به طور کلی، در هر روز آزمون باید یک نمونه QC مورد بررسی قرار گیرد. اگر تعداد زیادی نمونه به طور معمول تجزیه و تحلیل می‌شوند، تکرار QC باید افزایش یابد. به هر حال، هرگاه نشان داده شود که آزمایش تحت کنترل آماری است، کاهش تکرار آزمون QC مجاز است. به منظور اطمینان از کیفیت داده‌ها، باید دقت QC به صورت دوره‌ای در برابر دقت ذکر شده در بند دقت و انحراف این روش بررسی شود. برای بحث بیشتر در این زمینه استاندارد ASTM D 6792 را ببینید.

۵-۱۹ توصیه می‌شود که در صورت امکان نوع نمونه QC که به طور منظم مورد آزمایش قرار می‌گیرد نماینده نمونه‌هایی باشد که به طور معمول مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. توصیه می‌شود یک ذخیره فراوان از نمونه QC برای دوره استفاده مورد نظر در دسترس باشد و باید تحت شرایط ذخیره‌سازی پیش‌بینی شده همگن و پایدار باشد.

۶-۱۹ استانداردهای ASTM MNL 7 و ASTM D 6299 را برای راهنمایی بیشتر روی QC و تکنیک‌های نموداربندی کنترلی ببینید.

۲۰ محاسبات

۱-۲۰ عدد صابونی شدن، A ، را با استفاده از رابطه ۲ به دست آورید.

$$A = \frac{56.1M(V_B - V_S)}{W} \quad (2)$$

که در آن:

۵۶۱ وزن مولکولی پتاسیم هیدروکسید؛

M مولاریته هیدروکلریک اسید؛

V_B حجم اسید مورد استفاده در تیتراسیون شاهد، بر حسب میلی‌لیتر؛

V_S حجم اسید مورد استفاده در تیتراسیون نمونه، بر حسب میلی‌لیتر؛

W وزن نمونه، بر حسب گرم می‌باشد.

۲۰-۲ اولین نقطه عطف به علت هیدروکسید و به عنوان نقطه پایانی در تیتراسیون به کار می‌رود. اگر هیدروکسید پتاسیم افزوده شده شامل آلودگی کربنات باشد، ممکن است نقطه عطف دوم وجود داشته باشد (شکل ۳ را ببینید). در چنین مواردی، از نقطه عطف اول به عنوان نقطه پایان تیتراسیون برای شاهد (V_B) و نمونه (V_S) استفاده کنید.

۲۱ گزارش آزمون

۲۱-۱ برای عددهای صابونی شدن کمتر از ۵۰، عدد صابونی را با تقریب ۰٫۵ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه گزارش کنید.

۲۱-۲ برای عددهای صابونی شدن ۵۰ یا بیشتر، عدد صابونی را با تقریب ۱ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه گزارش کنید.

۲۱-۳ برای روغن‌های عایق الکتریکی، مقادیر عدد صابونی را با تقریب ۰٫۱ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه گزارش کنید.

۲۱-۴ عددهای صابونی شدن را به عنوان اعداد به دست آمده از این استاندارد، روش ب، گزارش کنید.

۲۲ دقت و انحراف

۲۲-۱ برآورد دقت با استفاده از هفت مواد افزودنی روغن روان‌کننده و مایعات انتقال خودکار و ۱۶ آزمایشگاه براساس آزمون‌های مشارکتی به صورت زیر به دست آمد.

۲۲-۱-۱ تکرارپذیری، تفاوت بین دو نتیجه آزمون که توسط آزمون‌گر یکسان با وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد آزمون یکسان در مدت طولانی، در فرآیند معمولی و صحیح این روش آزمون به دست آمده است تنها در یک مورد از ۲۰ مورد از ۲٫۷۶ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه تجاوز می‌کند.

۲۲-۱-۲ تجدیدپذیری، تفاوت بین دو نتیجه منفرد و مستقل که توسط آزمون‌گر مختلف در آزمایشگاه‌های مختلف روی مواد آزمون یکسان، در مدت طولانی، در فرآیند معمولی و صحیح این روش آزمون به دست آمده است تنها در یک مورد از ۲۰ مورد از ۱۰٫۴ میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه تجاوز می‌کند.

۲۲-۲ انحراف

این یک روش آزمون تجربی است و مواد مرجع پذیرفته شده برای مقایسه وجود ندارد، از این رو، انحراف را نمی‌توان تعیین کرد.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

نکات تجزیه‌ای برای انجام این روش آزمون

الف-۱ در زیر لیست مفیدی از راهنمایی‌های تحلیلی برای انجام این استاندارد ارائه شده است. این راهنمایی‌ها به هیچ وجه جایگزین متن کامل این استاندارد نمی‌شود.

الف-۱-۱ از ارلن‌های خراشیده یا حکاکی شده استفاده نکنید زیرا احتمال این که پتاسیم هیدروکسید با آن‌ها واکنش دهد، بیشتر می‌شود. توصیه می‌شود بالن‌ها با کرومیک اسید یا برخی محلول‌های شوینده غیر کرومی با قدرت اکسیدکنندگی بالا تمیز شوند.

الف-۱-۲ هیدروکلریک اسید آبی را با پتاسیم هیدروکسید الکلی استاندارد کنید تا قادر به تشخیص تغییرات مولاریته تا ۰٫۰۰۰۵ باشد.

الف-۱-۳ محلول پتاسیم هیدروکسید الکلی را با محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد کنید.

الف-۱-۴ محلول پتاسیم هیدروکسید الکلی در طول ذخیره‌سازی طولانی مدت بی‌رنگ می‌شود و در چنین مواردی باید دور ریخته شود.

الف-۱-۵ بهتر است برای آماده‌سازی محلول پتاسیم هیدروکسید از آمپول پتاسیم هیدروکسید تجاری قابل دسترس استفاده شود. این نوع محلول، شاهد‌های پایداری ایجاد می‌کند. از آن‌جایی که این محلول حاوی کربنات نیست، نقاط عطف چندتایی ایجاد نمی‌شود.

الف-۱-۱-۶ هنگامی که عدد صابونی شدن زیر مقدار یک مورد انتظار است، دقت بهتر را می‌توان با استفاده از پتاسیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید 0.1 mol/l به جای محلول‌های 0.5 mol/l تعیین نمود.

الف-۱-۷ شاهدها را در تکرار با تمام نمونه‌ها آزمون کنید.

الف-۱-۸ از جرم‌های نمونه پیشنهاد شده در یادآوری بند ۸-۱ استفاده کنید، اما نمونه از حد 20 g تجاوز نکند.

الف-۱-۹ ممکن است برخی از نمونه‌ها به هضم طولانی‌تر از ۳۰ دقیقه پیشنهاد شده، نیاز داشته باشند. برای نمونه‌های مجهول، باید مدت بهینه مورد نیاز بررسی شود.

الف-۱-۱۰ برای نمونه‌های تیره رنگ، روش پتانسیومتری به دلیل توانایی آن در تشخیص نقطه پایان، به روش رنگ‌سنجی ترجیح داده می‌شود.

الف-۱-۱۱ از آن جا که در تیتراسیون، دو فاز امتزاج ناپذیر پدیدار می شود و پتاسیم کلرید رسوب می کند، شرایط تکان دادن مهم است و هم زدن شدید ضروری است. از میله همزن $2.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ پوشش داده شده با پلی تترافلوراتیلن (PTFE) استفاده کنید.

الف-۱-۱۲ اگر نشان دهنده دستگاه تیتراسیون با نزدیک شدن آزمون گر حرکت های نامنظم و بی هدف نشان دهد ممکن است نیاز به اتصال به زمین داشته باشد.

الف-۱-۱۳ تمیز کردن کامل الکترودها، حفظ اتصالات شیشه ای سنباده ای از دسترس مواد خارجی و آزمودن الکترودها به طور منظم برای به دست آوردن پتانسیل تکرارپذیر بسیار مهم است.

الف-۱-۱۴ در پایان تیتراسیون شاهد و بین تیتراسیون های متوالی، ممکن است یک فیلم نازک از بلورهای پتاسیم کلرید بر روی الکترودها و نوک انتقال دهنده تیرانت پوشانده شود. برای حذف این لایه از یک جت آب استفاده کنید و آن را با آب مقطر بشویید.

الف-۱-۱۵ الکترودها را به وسیله یک حوله کاغذی خشک کنید. الکترودها را مالش ندهید.

الف-۱-۱۶ در پایان یک مجموعه تیتراسیون، بلورهای پتاسیم کلرید رسوب کرده و باقی مانده نمونه را با آب تمیز کنید و سپس الکترودها را در یک بشر شامل 50 ml قسمت میانی مایع حاصل از تقطیر به همراه 38 ml ایزوپروپانول به اضافه 38 ml آب به مدت ۱ دقیقه بشویید. الکترودهای را با آب مقطر بیشتر تمیز کنید و با دستمال کاغذی خشک کنید.

الف-۱-۱۷ الکترودها را به صورت پایدار و محکم در یک نگه دارنده ثابت در طول تیتراسیون نگاه دارید. الکترودهای لرزان با تولید نویز الکتریکی نتایج تکرار ناپذیر ایجاد می کنند.

الف-۱-۱۸ ممکن است در منحنی تیتراسیون دو نقطه عطف به دست آید. اگر محلول پتاسیم هیدروکسید با مقدار کمی از پتاسیم کربنات آلوده شود، نقطه عطف اول ناشی از پتاسیم هیدروکسید و نقطه دوم ناشی از پتاسیم کربنات است.

الف-۱-۱۹ عددهای صابونی شدن نباید از تعداد عدد اسید کل (TAN)^۱ محاسبه شوند. بیشتر اوقات این محاسبات، با توجه به حضور اسید آزاد از طریق هیدرولیز محصولات، منجر به نتایج بالاتر از مقدار واقعی عدد صابونی شدن می شود.

1- Total acid number