



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran  
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۵۴۳۳

تجدید نظر اول

۱۳۹۱

INSO

5433

1st.Revision

2013

مواد فعال سطحی و پاک کننده‌ها -  
اندازه‌گیری مقدار آب - روش‌های کارل  
فیشر

Surface-active agents and detergents -  
Determination of water content - Karl  
fischer methods

ICS: 71.100.40

## بنام 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 پیشنهادهای 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)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> 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 استاندارد 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 ) 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 ) وسایل سنجش ، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات آزمون گردی 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

### « مواد فعال سطحی و پاک‌کننده‌ها - اندازه‌گیری مقدار آب - روش‌های کارل فیشر » (تجدید نظر اول)

#### رییس:

حسن زاده، ندا  
(دکترای شیمی)

#### سمت و/یا نمایندگی

هیأت علمی دانشگاه آزاد

#### دبیر:

قمی، متینه  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

#### اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

آتشی، مژگان  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

بوستانی، صغری  
(لیسانس شیمی)

مسئول فنی شرکت صنایع بهداشتی ایران

پرهیزگار، مریم  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس آزمایشگاه پتروشیمی رازی

خزاعی‌فر، علی  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس آزمایشگاه پتروشیمی رازی

دایی، مینا  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت پرشیا پژوهش شریف

طحان حسین، اعظم  
(لیسانس شیمی)

مسئول فنی شرکت زرافشان شیمی

عباس اصل حیزانی، آسیه  
(لیسانس شیمی)

مدیر فنی شرکت پارس لیان اروند

کریمی، چشمه علی  
(فوق لیسانس شیمی)

مدیر فنی شرکت پارس لیان اروند

کارشناس

مکوندی، علی  
(لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

منجم زاده، مرجان  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

نقدی، تینا  
(فوق لیسانس شیمی)

هیأت علمی دانشگاه شهید چمران اهواز

نوبخت، ولی‌اله  
(دکتری شیمی)

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۱	۴ اصول آزمون
۲	۵ روش‌های آزمون
۱۰	۶ دقت
۱۱	۷ گزارش آزمون
۱۲	پیوست الف (اطلاعاتی) تهیه معرف کارل فیشر حاوی پیریدین
۱۴	پیوست ب (اطلاعاتی) نتایج آزمون بین آزمایشگاهی
۱۶	پیوست پ (اطلاعاتی) کتاب‌نامه

## پیش‌گفتار

استاندارد " مواد فعال سطحی و پاک‌کننده‌ها- اندازه‌گیری مقدار آب- روش‌های کارل فیشر" نخستین بار در سال ۱۳۷۷ تدوین شد. این استاندارد بر اساس پیشنهادهای رسیده و بررسی توسط شرکت زرگستر روبینا و تأیید کمیسیون‌های مربوط برای اولین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در هزار و شصت و نهمین اجلاس کمیته ملی صنایع شیمیایی و پلیمر مورخ ۱۳۹۱/۱۲/۱۶ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی 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 ۵۴۳۳: سال ۱۳۸۳، است.

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

ISO 4317 : 2011, Surface-active agents and detergents - Determination of water content - Karl Fischer methods

# مواد فعال سطحی و پاک‌کننده‌ها - اندازه‌گیری مقدار آب - روش‌های کارل فیشر

## ۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روشی برای اندازه‌گیری مقدار آب موجود در مواد فعال سطحی و پاک‌کننده‌ها به دو روش تیتراسیون (حجم سنجی و کولن سنجی)، با استفاده از معرف کارل فیشر است. این روش برای فرآورده‌هایی به شکل پودر، خمیر و محلول کاربرد دارد. وقتی که ترکیب‌های قلیایی با معرف کارل فیشر واکنش می‌دهند، این استاندارد در مورد نمونه‌های حاوی سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، هیدروکسیدها یا بورات‌های فلزهای قلیایی، مقادیر بسیار بالایی را نشان می‌دهد. بنابراین لازم است که نمونه‌ها در حضور چنین نمک‌های فلزات قلیایی قبل از اندازه‌گیری مقدار آب تجزیه شوند. این استاندارد تنها زمانی کاربرد دارند که در استاندارد ویژگی هر فرآورده مشخص باشد.

## ۲ مراجع الزامی

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

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۳۰۹۵، پاک‌کننده‌ها و مواد فعال سطحی - روش‌های تقسیم بندی نمونه  
2-2 ISO 3696:1987, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods.

## ۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاح و تعریف زیر به کار می‌رود.

۱-۳

### مقدار آب

کسر جرمی آب آزاد، آب تبلور، آب جذب شده یا آب به دام افتاده است که از مقدار معرف کارل فیشر مصرفی مطابق این استاندارد ملی محاسبه می‌شود.  
یادآوری - مقدار آب بر حسب درصد جرمی بیان می‌شود.

## ۴ اصول آزمون

مقدار آب یک آزمون، براساس واکنش آب با معرف کارل فیشر تعیین می‌شود.

## ۵ روش‌های انجام آزمون

### ۱-۵ کلیات

دو روش تیتراسیون با استفاده از معرف کارل فیشر توضیح داده شده است: یک روش تیتراسیون حجم‌سنجی و یک روش تیتراسیون کولن‌سنجی.

روش تیتراسیون حجم‌سنجی باید برای نمونه‌هایی با مقدار آب  $2\%$  یا بیش‌تر و روش تیتراسیون کولن‌سنجی باید بر اساس نمونه‌هایی با مقدار آب  $0.1\%$  یا کم‌تر استفاده شود. هر دو روش ممکن است برای مقادیر آب در گستره  $0.1\%$  تا  $2\%$  استفاده شود.

### ۲-۵ روش تیتراسیون حجم‌سنجی

#### ۱-۲-۵ اصول آزمون

هرگونه آب موجود در یک آزمون که قبلاً به‌وسیله تیتراسیون با جرم دقیقاً معلومی از آب استاندارد شده است، با محلولی از ید و گوگرد دی اکسید در یک مخلوط مناسبی (معرف کارل فیشر) واکنش می‌دهد. مقدار آب بر حسب درصد جرمی حاصل از مقدار معرف استفاده شده محاسبه می‌شود.

#### ۲-۲-۵ مواد و/یا واکنشگرها

در طی تجزیه، فقط از مواد با درجه خلوص تجزیه‌ای مشخص و از آب مقطر درجه ۲ استفاده کنید.

۱-۲-۲-۵ آب مقطر، یا آبی با حداقل خلوص معادل، مطابق الزامات استاندارد ISO 3696 برای آب درجه ۲

۲-۲-۲-۵ معرف کارل فیشر، ترجیحاً به‌طور تجاری تهیه شود.

یک معرف حاوی پیریدین می‌تواند در صورت مناسب بودن برای اهداف مطالعاتی مطابق پیوست الف استفاده شود. در این صورت، باید در گزارش آزمون ذکر شود.

یادآوری- یک معرف بدون پیریدین مناسب حاوی ید، گوگرد دی اکسید و یک آمین حل شده در ۲- متوکسی اتانول به‌طور تجاری در دسترس هستند.

۳-۲-۲-۵ دی‌سدیم تارتارات دی‌هیدرات یا اگزالیک اسید دی‌هیدرات، به‌عنوان استاندارد اولیه برای معرف کارل فیشر یا آب (بند ۱-۲-۲-۵) استفاده می‌شود.

۴-۲-۲-۵ حلال، برای مثال ۲- متوکسی اتانول، پروپان-۱-ال یا متانول

اگر مشخص شود که این حلال‌ها در اندازه‌گیری (یعنی برای اندازه‌گیری آب در آلدهیدها یا کتون‌ها) مزاحمت ایجاد می‌کنند، تری‌کلرومتان یا دی‌کلرومتان می‌تواند استفاده شود، در این صورت باید در گزارش آزمون ذکر شود.

هشدار- تری‌کلرومتان یا دی‌کلرومتان در صورت تنفس یا بلعیدن مضر بوده و در صورت تماس مداوم باعث بروز تحریک پوستی با احتمال تاثیرات جبران‌ناپذیر و آسیب شدید به سلامتی می‌شود.

#### ۳-۲-۵ وسایل

از وسایل معمول آزمایشگاهی به‌همراه وسایل زیر استفاده کنید.



۵-۲-۳-۱ دستگاه کارل فیشر، تمام خودکار یا نیمه خودکار، شامل:

- یک تیتراکننده با الکتروود پلاتین دوتایی
- یک بورت پیستونی با حجم ۲۰ ml
- لوله‌های خشک حاوی سیلیکاژل فعال شده، کلسیم کلرید یا منیزیم پرکلرات
- یک ظرف تیتراسیون
- یک وسیله هم‌زن مغناطیسی

۵-۲-۳-۲ سرنگ میکرومتر، با ظرفیت ۱۰۰  $\mu$ l

۵-۲-۳-۳ پی‌پت مدرج، با ظرفیت ۲۰ ml

۵-۲-۳-۴ سرنگ، شامل یک لوله شیشه‌ای با ظرفیت اسمی حدود ۱۰ ml، دارای قطر داخلی ۲ mm تا ۴ mm، با یک سوزن متحرک متصل به سرنگ

۵-۲-۳-۵ ترازو، با درستی ۰/۱ mg

۵-۲-۴ نمونه‌برداری

نمونه آزمایشگاهی مواد فعال سطحی یا پاک‌کننده باید تهیه شود و مطابق با دستورکارهای ارائه شده در استاندارد ملی ایران شماره ۳۰۹۵ نگه‌داری شوند.

۵-۲-۵ روش انجام آزمون

۵-۲-۵-۱ کلیات

رطوبت جوی بزرگ‌ترین منبع مزاحمت در تیتراسیون کارل فیشر است. در خشک کردن کامل وسیله مورد استفاده و جابه‌جایی سریع آزمون‌ها و حلال‌ها دقت کنید. برای استفاده از دستگاه کارل فیشر، دستورکارهای سازنده را دنبال کنید.

۵-۲-۵-۲ اندازه‌گیری آب معادل با معرف کارل فیشر (بند ۵-۲-۲-۲)

آب معادل با معرف را در هر ظرف جدید معرف اندازه‌گیری کرده و حداقل هفته‌ای یک‌بار تکرار کنید. از آنجایی که تیتراسیون محلول‌های استاندارد در معرض تغییر است، لازم است که تیتراسیون معرف کارل فیشر را بررسی کنید. نوع وسیله مورد استفاده و درستی تجزیه‌ای مورد نظر، تکرار این قبیل بررسی‌های تیتراسیون را کنترل می‌کند.

هم‌زن مغناطیسی را با استفاده از گیره‌ها درون ظرف تیتراسیون دستگاه کارل فیشر (بند ۵-۲-۳-۱) قرار داده، ۱۰ ml از یکی از حلال‌های بند (۵-۲-۲-۴) مورد استفاده برای اندازه‌گیری را به درون ظرف تیتراسیون انتقال داده و با معرف کارل فیشر (بند ۵-۲-۲-۲) تیتراسیون کنید.

در صورت ضروری، برای مثال در اندازه‌گیری آب در آلدئیدها و کتون‌ها از کلروفرم یا دی‌کلرومتان (بند ۵-۲-۲-۴) را ببینید) به‌عنوان حلال استفاده کنید.

۲۰۰ mg تا ۲۵۰ mg سدیم تارتارات دو آبه یا اگزالیک اسید دو آبه (بند ۵-۲-۲-۳) را در یک ظرف توزین با تقریب ۰/۱ mg وزن کنید. تارتارات یا اگزالیک اسید را به ظرف تیتراسیون منتقل کرده و ظرف توزین را دوباره وزن کنید. تارتارات یا اگزالیک اسید را با هم زدن آهسته در حلال حل کنید.

یا

تقریباً 40 mg آب (بند ۵-۲-۱) را از یک قطره چکان که قبل و بعد از وارد کردن آب به درون ظرف تیتراسیون وزن می‌شود، اضافه کنید.

مقدار حلال مورد استفاده باید به اندازه‌ای باشد که الکتروود 2 mm تا 3 mm در آن فرو رود. معرف کارل فیشر را تا رسیدن به نقطه پایانی الکترومتری اضافه کنید. نقطه پایان زمانی است که مقدار مشاهده شده پس از افزودن قطره قطره معرف کارل فیشر، به مدت 30 ثانیه ثابت باقی بماند. آب معادل،  $\rho_{H_2O}$ ، برحسب میلی‌گرم آب در هر میلی‌لیتر معرف از یکی از روابط (۱) و (۲) به دست می‌آید.

$$\rho_{H_2O} = \frac{m_1 \times w_{H_2O}}{100V_1} \quad (1)$$

یا

$$\rho_{H_2O} = \frac{m_2}{V_1} \quad (2)$$

که در آن :

$m_1$  جرم سدیم تارتارات دو آبه یا اگزالیک اسید دو آبه (بند ۵-۲-۳) مورد استفاده، بر حسب میلی‌گرم؛  
 $m_2$  جرم آب (بند ۵-۲-۱) مورد استفاده، بر حسب میلی‌گرم؛  
 $w_{H_2O}$  مقدار آب استاندارد اولیه (بند ۵-۲-۳) مورد استفاده، بر حسب درصد جرمی، یعنی ۱۵/۶۶ برای سدیم تارتارات دو آبه یا ۲۸/۵۷ برای اگزالیک اسید دو آبه؛  
 $V_1$  حجم معرف کارل فیشر (بند ۵-۲-۲) مورد استفاده در تیتراسیون، بر حسب میلی‌لیتر.

#### ۵-۲-۳ اندازه‌گیری مقدار آب

#### ۵-۲-۳-۱ کلیات

بسته به ویژگی‌های نمونه آزمایشگاهی، یکی از دو روش زیر باید انتخاب شود:  
روش کلی (بند ۵-۲-۳-۲) یا روش انحلال (بند ۵-۲-۳-۳)  
روش کلی برای نمونه‌هایی مناسب است که همگن هستند و به آسانی درون ظرف تیتراسیون توزیع می‌شوند. روش انحلال باید برای نمونه‌هایی استفاده شود که همگنی آن‌ها مشکوک باشد و/ یا برای نمونه‌هایی که توزیع آن‌ها درون ظرف تیتراسیون مشکل است.

#### ۵-۲-۳-۲ روش کلی

#### ۵-۲-۳-۱ اندازه‌گیری

20 ml حلال (بند ۵-۲-۴) و همزن مغناطیسی (با استفاده از گیره‌ها) را در ظرف تیتراسیون دستگاه کارل فیشر (بند ۵-۲-۳-۱) قرار دهید. درحالی‌که هم می‌زنید، معرف کارل فیشر (بند ۵-۲-۲) را اضافه کنید تا نقطه پایان به صورت مشخص شده در قرایت برسد. مقدار معرف استفاده شده را یادداشت نکنید. نمونه را اضافه کنید. مقدار حاصل از تفاضل جرم‌ها،  $m_0$ ، را با تقریب 0.1 mg بررسی کنید. مقداری برای مصرف یک حجم از معرف کارل فیشر متناظر با بیش از 50٪ ظرفیت بورت پیستونی انتخاب کنید. هم بزیند تا حل شده و تا همان نقطه پایان تیتراسیون کنید. حجم معرف کارل فیشر استفاده شده،  $V_2$ ، را یادداشت کنید.

دومین اندازه‌گیری را با افزودن آزمون‌های دیگر و تکرار تیتراسیون انجام دهید.

### ۲-۲-۳-۵-۲-۵ بیان نتایج

مقدار آب نمونه،  $w_s$ ، بر حسب درصد جرمی از رابطه (۳) به دست می‌آید.

$$w_s = \frac{\rho_{H_2O} \times V_2}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

که در آن:

$V_2$  حجم معرف کارل فیشر (بند ۲-۲-۲-۵) مورد استفاده برای اندازه‌گیری؛

$m_0$  جرم آزمون بر حسب میلی‌گرم؛

$\rho_{H_2O}$  مطابق بند ۲-۵-۲-۵.

### ۲-۲-۳-۵-۲-۵ روش انحلال

#### ۱-۳-۳-۵-۲-۵ اندازه‌گیری

مقدار مناسبی از نمونه آزمایشگاهی،  $m_1$ ، را درون یک بالن خشک وزن کنید. مقدار مناسبی از هر نوع حلال آلی،  $m_2$ ، را که با معرف کارل فیشر (بند ۲-۲-۲-۵) مزاحمتی ایجاد نمی‌کند، اضافه کنید. مقادیر نمونه و حلال باید به گونه‌ای انتخاب شوند که با بیش‌ترین مقدار نمونه و کم‌ترین نسبت حلال ممکن استفاده شوند، تا یک مخلوط با نسبت کنترل شده به دست آید و نماینده بودن نمونه تغییر نکند. جرم را با تقریب  $0.01$  g یادداشت کنید. درپوش بالا را گذاشته و تکان دهید تا یک مخلوط همگن به دست آید.

اگر در این مرحله، نمک‌های نامحلول در ته بالن باقی بمانند روش باید کنار گذاشته شود، چون:

الف- بخشی از آب ممکن است به وسیله نمک‌های نامحلول به صورت آب تبلور حذف شود.

ب- یک روش کار سخت‌گیرانه باید شامل اندازه‌گیری صحیح جرم نمک‌های نامحلول باشد.

مقدار آب هر دو حلال،  $w_2$ ، و مخلوط،  $w_b$ ، را پس از روش کار ارایه شده در بند ۲-۳-۵-۲-۵ تعیین کنید.

### ۲-۳-۳-۵-۲-۵ بیان نتایج

مقدار آب محصول،  $w_p$ ، بر حسب درصد جرمی از رابطه (۴) به دست می‌آید.

$$w_p = \frac{w_b(m_1 + m_2) - m_2 \times w_2}{m_1} \quad (4)$$

که در آن:

$m_1$  جرم نمونه برداشته شده در بند ۱-۳-۳-۵-۲-۵؛

$m_2$  جرم حلال استفاده شده در بند ۱-۳-۳-۵-۲-۵؛

$w_b$  مقدار آب در مخلوط مطابق بند ۱-۳-۳-۵-۲-۵، بر حسب درصد (کسر جرمی)؛

$w_2$  مقدار آب در حلال مطابق بند ۱-۳-۳-۵-۲-۵، بر حسب درصد (کسر جرمی).

### ۳-۵ روش تیتراسیون کولن سنجی

#### ۱-۳-۵ اصول آزمون

محلول الکترولیت و نمونه را در یک سل الکترولیز قرار داده و با جاری ساختن جریان الکترولیتی، الکترولیز کنید. واکنش کارل فیشر را در محلول، بین یید تولید شده و آب انجام داده و با استفاده از مقدار کمی

الکتریسیته مورد نیاز برای رسیدن به نقطه پایان در تیتراسیون، مقدار آب را پیدا کنید. نقطه پایان را به وسیله یک روش تشخیص بر اساس ولتاژ<sup>۱</sup> با کنترل جریان مشخص کنید.

هشدار- روش تیتراسیون کولن سنجی نباید به کار رود. برای مثال، در صورتی که نمونه حاوی آنیلین یا فنول موجب یک واکنش الکترودی با خودش شود یا در صورتی که نمونه به دلیل یک ناخالصی بتواند موجب انسداد دیافراگم شده یا بر بازده جریان تاثیر بگذارد. به ویژه در مورد یک نمونه جامد، تایید کنید که آیا نمونه کاملاً حل می شود یا خیر.

#### ۵-۳-۲ مواد و / یا واکنشگرها

در طی تجزیه، فقط از مواد با درجه خلوص تجزیه‌ای مشخص و فقط از آب مقطر درجه ۲ (بند ۵-۲-۲-۱) استفاده کنید. آنولیت، کاتولیت و محلول آب-الکل یا محلول آب-پروپیلن کربنات خریداری شده می تواند استفاده شود.

۵-۳-۲-۱ محلول الکترولیت آند (آنولیت)، آنولیت برای مثال باید مخلوطی از یون ید، گوگرد دی اکسید، پیریدین یا یک باز جایگزین و حلال آلی مانند متانول باشد.

برای نمونه‌هایی حاوی ترکیباتی مانند آلدهیدها یا کتون‌ها که ممکن است با متانول واکنش دهند، از کلروفرم، ۲-متوکسی اتانول، پروپیلن کربنات یا حلال‌های مشابه متانول استفاده کنید.

۵-۳-۲-۲ محلول الکترولیت کاتد (کاتولیت)، کاتولیت باید به وسیله مخلوط کردن نمک‌های معدنی و نمک‌های آلی مانند نمک آمونیوم چهارتایی یا آمین هیدروکلرید با یک حلال آلی مانند متانول یا مشابه آن تهیه شود.

۵-۳-۲-۳ محلول الکل-آب یا محلول آب-پروپیلن کربنات، آب را به ۲-متوکسی اتانول یا به پروپیلن کربنات اضافه کنید، به طوری که ۱ ml از محلول حاوی حدود ۴ mg آب باشد. این محلول می تواند برای افزایش مقادیر کوچکی از آب استفاده شود.

#### ۵-۳-۳ وسایل

از وسایل معمول آزمایشگاهی، به ویژه وسایل زیر استفاده کنید.

۵-۳-۳-۱ وسیله تیتراسیون خودکار، شامل یک قسمت تیتراسیون، یک قسمت کنترل و یک قسمت شناسایی و ثبت. مثالی از ساختار در شکل ۱ نشان داده شده است.

۵-۳-۳-۲ سل الکترولیتی، شامل یک مخزن شیشه‌ای با ظرفیت حدود ۲۰۰ ml بوده و از یک محفظه آند و یک محفظه کاتد مجهز به الکتروود پلاتین خالص که به وسیله یک دیافراگم جدا شده (برای مثال دیافراگم سرامیکی، غشای تبادل یون یا مشابه آن) تشکیل شده است.

وقتی که از یک میکروسرنج یا تزریق کننده برای نمونه برداری استفاده می شود، سوراخ پرکردن برای نمونه باید مجهز به یک درپوش از جنس فولاد زنگ نزن یا رزین تترا فلئوئورو اتیلن با یک بسته بندی باشد. سل الکترولیتی باید مجهز به یک آشکارساز و لوله خشک کننده حاوی مواد خشک کننده مانند سیلیکاژل باشد.

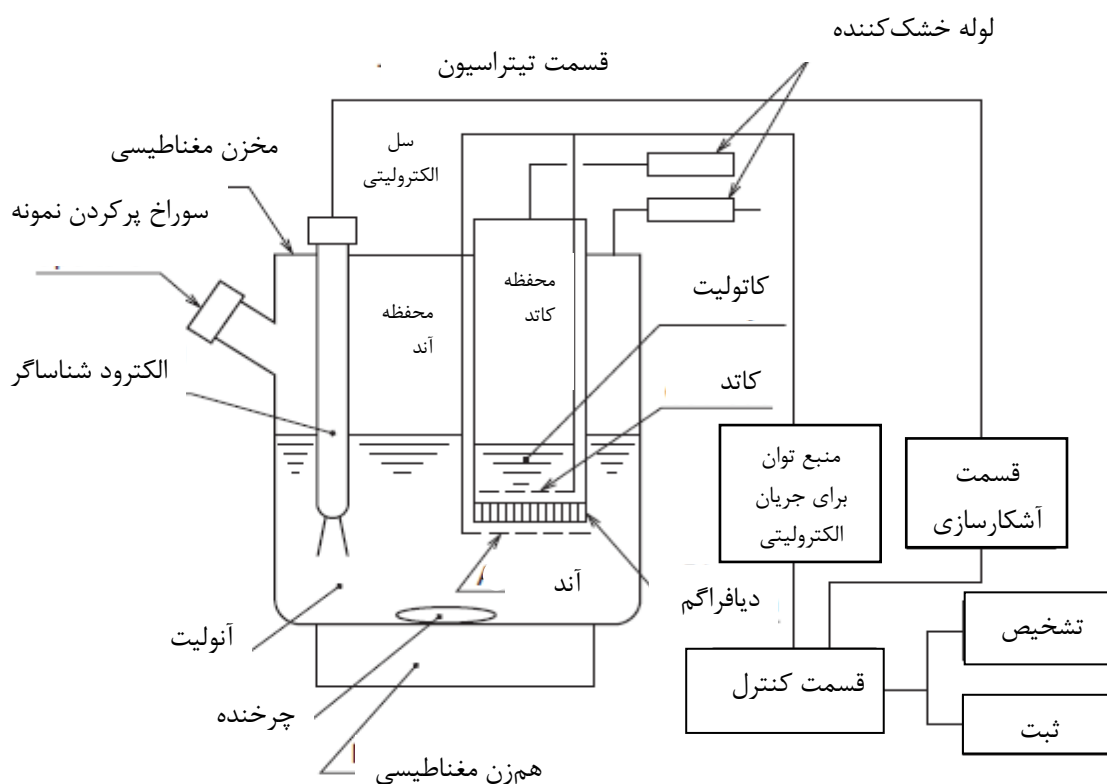
یک مثال از سل در شکل ۲ نشان داده شده است. توصیه می‌شود هنگام انجام تیتراسیون، یک چرخنده<sup>۱</sup> در سل قرار داده شود.

۳-۳-۳-۵ تزریق کننده، با ظرفیت ۱ ml تا ۲۰ ml، قطر خارجی سوزن اندازه‌گیری ۱ mm تا ۲ mm و طول سوزن ۵۰ mm تا ۱۰۰ mm. یک درپوش لاستیکی باید برای درزبندی در انتهای سوزن ثابت شود. بدین منظور یک لاستیک سیلیکونی از نوع گرد، با قطر ۱۳ mm تا ۱۵ mm و ضخامت ۵ mm تا ۷ mm می‌تواند استفاده شود.

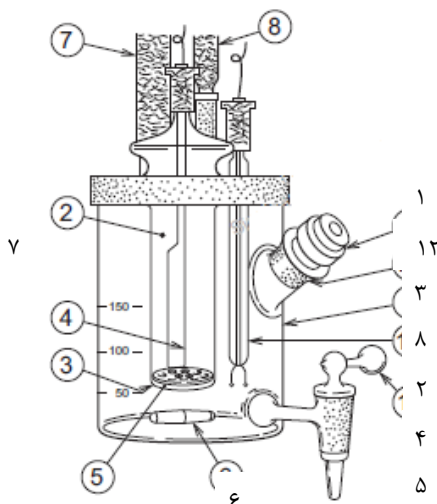
۴-۳-۳-۵ ترازو، با درستی ۰/۱. یک ترازوی الکتریکی می‌تواند به راحتی استفاده شود. در صورتی که از طریق یک رابط مناسب به یک وسیله تیتراسیون خودکار متصل شود.

### ۴-۳-۵ نمونه برداری

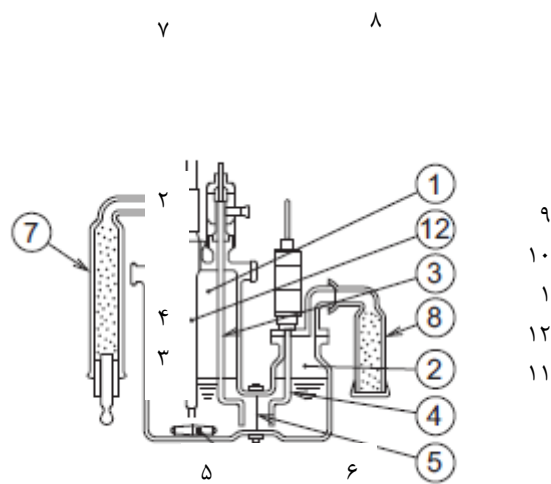
نمونه آزمایشگاهی عامل فعال سطحی یا شوینده باید مطابق دستور کارهای ارایه شده در استاندارد ملی ایران شماره ۳۰۹۵ تهیه و نگهداری شود.



شکل ۱- مثالی از وسیله تیتراسیون کولن سنجی



شکل ۲-۲ نوع محفظه کاتد خارجی



شکل ۲-۱ نوع محفظه کاتد داخلی

راهنما:

۷	لوله خشک کننده برای محفظه آند	۱	محفظه آند
۸	لوله خشک کننده برای محفظه کاتد	۲	محفظه کاتد
۹	درپوش	۳	کاتد
۱۰	سوراخ پر کردن نمونه	۴	آند
۱۱	شیر تخلیه	۵	دیافراگم
۱۲	آشکارساز	۶	چرخنده

شکل ۲- مثالی از سل الکترولیتی

### ۵-۳-۵ روش انجام آزمون

#### ۱-۵-۳-۵ کالیبراسیون وسیله تیتراسیون

درون یک سل الکترولیتی را به وسیله تیتراسیون کولن سنجی بی آب کنید تا یک نقطه پایان در حین هم زدن آنولیت در سل الکترولیتی به دست آید. ۵  $\mu\text{l}$  آب را با استفاده از یک میکروسرنج به درون آنولیت تزریق کرده و تیتراسیون کولن سنجی را انجام دهید تا یک نقطه پایان جهت یافتن مقدار آب به دست آید. این روش کار را ۲ بار یا بیش تر تکرار کنید و تایید کنید که مقدار آب یافت شده با این روش، در گستره  $(500 \pm 250) \mu\text{g}$  قرار می گیرد. در صورتی که مقدار آب خارج از این گستره است، پس از تجدید کردن محلول الکترولیتی یا شستشوی یک الکتروود یا دیافراگم، یک کالیبراسیون انجام دهید.

#### ۲-۵-۳-۵ اندازه گیری مقدار آب

حدود ۱۰۰ ml آنولیت را درون محفظه آند از یک سل الکترولیتی قرار داده و حدود ۵ ml کاتولیت در محفظه کاتد قرار دهید. به دقت سل الکترولیتی را درزبندی کرده و آن را پس از تنظیم کردن بر روی وسیله تیتراسیون سوار کنید.

آنولیت را در حین هم زدن در سل الکترولیتی به طور کولن سنجی تیتراسیون کنید تا نقطه پایان به دست آید و درون سل را بی آب کنید. در این مورد حجم تیتراکننده لازم نیست که خوانده شود.

وجود ید آزاد مانع از جاری شدن جریان الکترولیتی می شود. بنابراین ترجیح داده می شود که به آب، محلول آب-الکل یا محلول آب-پروپیلن کربنات اضافه شود تا اضافی آب از  $2000 \mu\text{g}$  تا  $3000 \mu\text{g}$  به دست آید.

تزریق کننده (بند ۵-۳-۳) را قبل از استفاده شسته، خشک کرده و در یک دسیکاتور نگهداری کنید. تزریق کننده را از دسیکاتور خارج کرده و یک درپوش لاستیکی به انتهای سوزن تزریق کننده متصل کنید. درپوش را برداشته، سوزن تزریق کننده را تا عمق ممکن به درون نمونه (که ترجیحاً حاوی ۰٫۵ mg تا ۵ mg آب است) موجود در ظرف نمونه فرو کنید. به آرامی درپوش را بیرون کشیده و نمونه را در حدود ۱/۱۰ حجم تزریق کننده بردارید.

تزریق کننده را از ظرف نمونه خارج کنید. تزریق کننده را برعکس کنید به گونه‌ای که سوزن به سمت بالا باشد تا هوا خارج شود. درپوش لاستیکی را به نوک سوزن متصل کنید. به آرامی فشار اعمال کنید تا نمونه سطوح پایینی را مرطوب کند. سپس نمونه را خالی کنید.

این عملیات (شستشوی تزریق کننده با نمونه) را دو یا سه بار انجام دهید.

به تدریج نمونه را به مقیاس تزریق کننده برسانید، نمونه اضافی را خالی کنید تا درحالی که تزریق کننده به طرف بالا است نمونه تا مقیاس، تنظیم شود و به‌طور هم‌زمان هوای نگه‌داشته شده را خارج کنید. فوراً درپوش لاستیکی را به نوک سوزن متصل کنید. جرم تزریق کننده با نمونه را با تقریب ۰٫۱ mg وزن کنید. درپوش لاستیکی متصل به تزریق کننده را برداشته و نمونه را از طریق درپوش یا پس از باز کردن درپوش سوراخ، به‌درون آنولیت در سل الکترولیتی تزریق کنید. سپس، همان درپوش لاستیکی را به سوزن متصل کرده و جرم آن را با تقریب ۰٫۱ mg وزن کنید.

آنولیت را به اندازه کافی هم بزنید تا نمونه حل شود. در حین هم‌زدن آنولیت، به‌وسیله کولن‌سنجی تیتراژ کنید تا نقطه پایان به‌دست آید و نشانه مقدار آب را بخوانید.

### ۳-۵-۳-۵ بیان نتایج

مقدار آب محصول،  $w_p$ ، برحسب درصد جرمی از رابطه زیر به‌دست می‌آید.

$$w_p = \frac{m_{in} \times 100}{m_s \times 10^6} \quad (5)$$

که در آن:

$m_{in}$  مقدار مشخصی از مقدار آب بر حسب میکروگرم؛

$m_s$  جرم نمونه بر حسب گرم.

### ۶ دقت

#### ۱-۶ دقت روش تیتراسیون حجم‌سنجی

##### ۱-۱-۶ تکرارپذیری

اختلاف مطلق بین دو نتیجه آزمون منفرد مستقل، که با استفاده از روش یکسان بر روی ماده آزمون یکسان در یک آزمایشگاه، به‌وسیله یک آزمون‌گر با استفاده از تجهیزات یکسان در فاصله زمانی کوتاه به‌دست آمده، در بیش‌تر از ۵٪ موارد از حد تکرارپذیری،  $r$ ، تجاوز نخواهد کرد. مطابق نتایج آزمون حلقه<sup>۱</sup> ارایه شده در پیوست ب، حد تکرارپذیری،  $r$ ، باید به‌صورت زیر باشد.

جدول ۱- حد تکرارپذیری برای روش تیتراسیون حجم‌سنجی

مقدار آب کسر جرمی (%)	حد تکرارپذیری
۰٫۲۴	حداکثر ۰٫۱۳ g / ۱۰۰ g
۲۸٫۸	حداکثر ۱٫۷۴ g / ۱۰۰ g

۲-۱-۶ فاصله تجدیدپذیری

اختلاف مطلق بین دو نتیجه آزمون منفرد مستقل، که با استفاده از روش یکسان بر روی ماده آزمون یکسان در آزمایشگاه‌های مختلف، به وسیله آزمون گره‌های مختلف با استفاده از تجهیزات مختلف به دست آمده، در بیش‌تر از ۵٪ موارد از حد تجدیدپذیری،  $R$ ، تجاوز نخواهد کرد.

مطابق نتایج آزمون حلقه ارایه شده در پیوست ب، حد تجدیدپذیری،  $R$ ، باید به صورت زیر باشد.

جدول ۲- حد تجدیدپذیری برای روش تیتراسیون حجم‌سنجی

مقدار آب کسر جرمی (%)	حد تجدیدپذیری
۰٫۲۴	حداکثر ۰٫۰۲۶ g / ۱۰۰ g
۲۸٫۸	حداکثر ۳٫۷۹ g / ۱۰۰ g

۲-۶ دقت روش تیتراسیون کولن‌سنجی

۱-۲-۶ تکرارپذیری

اختلاف مطلق بین دو نتیجه آزمون منفرد مستقل، که با استفاده از روش یکسان بر روی ماده آزمون یکسان در یک آزمایشگاه، به وسیله یک آزمون گر با استفاده از تجهیزات یکسان در فاصله زمانی کوتاه به دست آمده، در بیش‌تر از ۵٪ موارد از حد تکرارپذیری،  $r$ ، تجاوز نخواهد کرد.

مطابق نتایج آزمون حلقه ارایه شده در پیوست ب، حد تکرارپذیری،  $r$ ، باید به صورت زیر باشد.

جدول ۳- حد تکرارپذیری برای روش تیتراسیون کولن‌سنجی

مقدار آب کسر جرمی (%)	حد تکرارپذیری
۰٫۰۴	حداکثر ۰٫۰۰۷ g / ۱۰۰ g
۰٫۲۳	حداکثر ۰٫۰۱۶ g / ۱۰۰ g

۲-۲-۶ تجدیدپذیری

اختلاف مطلق بین دو نتیجه آزمون منفرد مستقل، که با استفاده از روش یکسان بر روی ماده آزمون یکسان در آزمایشگاه‌های مختلف، به وسیله آزمون گره‌های مختلف با استفاده از تجهیزات مختلف به دست آمده، در بیش‌تر از ۵٪ موارد از حد تجدیدپذیری،  $R$ ، تجاوز نخواهد کرد.



مطابق نتایج آزمون حلقه ارایه شده در پیوست ب، حد تجدیدپذیری،  $R$ ، باید به صورت زیر باشد.

جدول ۴- حد تجدیدپذیری برای روش تیتراسیون کولن سنجی

مقدار آب کسر جرمی (%)	حد تجدیدپذیری
۰٫۰۴	حداکثر ۰٫۱۶ g / ۱۰۰ g
۰٫۲۳	حداکثر ۰٫۰۵۸ g / ۱۰۰ g

## ۷ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۷ روش آزمون مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۷۲۵ و نوع حلال و واکنشگرهای کارل فیشر مورد استفاده؛

۲-۷ تمامی اطلاعات لازم برای شناسایی کامل نمونه؛

۳-۷ نتایج به دست آمده و روش بیان آن‌ها؛

۴-۷ شرایط آزمون؛

۵-۷ هر گونه مورد مشاهده شده در طی اندازه‌گیری و هر نوع عملیاتی که در این استاندارد مشخص نشده و می‌تواند روی نتایج تأثیر بگذارد.

۶-۷ تاریخ آزمون؛

۷-۷ نام و نام خانوادگی آزمون‌گر.

## پیوست الف

### (اطلاعاتی)

#### تهیه معرف کارل فیشر حاوی پیریدین

الف-۱ ۶۷۰ ml متانول یا ۲- متوکسی اتانول (بند ۵-۲-۲-۴) را در یک بالن شیشه‌ای قهوه‌ای رنگ خشک با درپوش شیشه‌ای سنباده‌ای و ظرفیت ۱ l قرار دهید.

الف-۲ حدود ۸۵ g ید اضافه کنید. درپوش بالن را گذاشته و گهگاهی آن را تکان دهید تا ید کاملاً حل شود. سپس حدود ۲۷۰ ml پیریدین حاوی حداکثر ۵۰۰ mg آب به ازای هر کیلوگرم اضافه کنید. مجدداً درپوش بالن را گذاشته و کاملاً مخلوط کنید. به دلیل گرماده بودن واکنش، بالن را برای مثال به وسیله غوطه‌ور کردن آن در یک حمام یخ، در دمای حدود ۰ °C نگه‌داری کنید. با استفاده از روش شرح داده شده در زیر، ۶۵ g گوگرد دی اکسید را در این محلول حل کرده و اطمینان حاصل کنید که دمای مایع از ۲۰ °C فراتر نرود.

الف-۳ درپوش شیشه‌ای سنباده‌ای را به وسیله یک اتصالی برای ورود گوگرد دی اکسید (شامل یک چوب پنبه با یک دماسنج و یک لوله شیشه‌ای ورودی که از میان آن عبور می‌کند، دماسنج و لوله ورودی که تا حدود ۱۰ mm ته بالن می‌رسد) و یک لوله موئین کوچک برای ارتباط با اتمسفر جایگزین کنید.

الف-۴ تمام مجموعه را همراه با حمام خنک‌کننده بر روی ترازو قرار داده و با تقریب ۱ g وزن کنید. سپس لوله ورودی را به وسیله یک رابط انعطاف‌پذیر و یک لوله خشک پر شده با مواد جاذب رطوبت به یک سیلندر گوگرد دی اکسید متصل کنید و شیر سیلندر را به آرامی باز کنید.

الف-۵ نرخ جریان گوگرد دی اکسید را به گونه‌ای تنظیم کنید که همه گاز جذب شود ولی مایع در لوله ورودی بالا نرود.

الف-۶ سپس ترازو را به وسیله افزایش تدریجی وزن ظرف در تعادل نگه‌دارید و اطمینان حاصل کنید که دمای مایع از ۲۰ °C بالاتر نرود. شیر سیلندر را به محض این که افزایش جرم به ۶۵ g رسید، ببندید.

الف-۷ فوراً رابط انعطاف‌پذیر را برداشته و بالن را همراه با حمام یخ و لوله ورودی مجدداً وزن کنید. توصیه می‌شود جرم گوگرد دی اکسید حل شده بین ۶۰ g (حداقل) و ۷۰ g باشد. اگر مقدار گوگرد دی اکسید کمی بیش‌تر شود، مهم نیست.

الف-۸ درپوش بالن را گذاشته، محلول را مخلوط کرده و بگذارید حداقل به مدت ۲۴ ساعت قبل از استفاده آن بماند (آب معادل با معرف، به دلیل واکنش‌هایی که به‌طور ناقص در معرف تازه اتفاق می‌افتند، در ابتدا به سرعت و سپس آهسته‌تر کاهش می‌یابد).

الف-۹ این آب معادل باید بین ۳٫۵ mg/ml و ۴٫۵ mg/ml باشد. در صورت استفاده از متانول، آب معادل باید به‌طور روزانه اندازه‌گیری شود. ولی در صورت استفاده از ۲- متوکسی اتانول، ممکن است به دفعات کم‌تری اندازه‌گیری شود.

الف-۱۰ با رقیق سازی محلول تهیه شده با متانول خشک مطابق متن بالا تهیه معرف کارل فیشر که دارای مقدار آب کم‌تری است، امکان‌پذیر است.

الف-۱۱ معرف را در تاریکی نگه داشته و از رطوبت اتمسفر محافظت کنید. توصیه می‌شود معرف ترجیحاً در بطری معرف دستگاه کارل فیشر (بند ۵-۲-۳-۱) نگهداری شود.

پیوست ب  
(اطلاعاتی)

نتایج آزمون بین آزمایشگاهی

ب-۱ کلیات

داده‌های آماری موجود در جدول‌های ب-۱ تا ب-۴ به وسیله آزمون حلقه با "JISC/TC 91 WG Analysis" در سال ۲۰۱۰ به دست آمده است. ارزیابی مطابق استاندارد ISO 5725-2 انجام شده است.

ب-۲ روش تیتراسیون حجم‌سنجی

جدول ب-۱- نمونه و روش‌های استفاده شده

نمونه	توصیف	روش استفاده شده
A	اولئیل بیس (۲- هیدروکسی اتیل) متیل آمونیوم کلرید	کلیات (بند ۲-۵-۳-۲)
B	سدیم پلی اکسی اتیلن (2EO) لوریل اتر سولفات	انحلال (بند ۲-۵-۳-۳)

جدول ب-۲- داده‌های دقت

نمونه B	نمونه A	شناسه‌گذاری
۹	۹	تعداد آزمایشگاه‌های شرکت‌کننده
۹	۹	تعداد آزمایشگاه‌های حذف نشده
۴۵	۴۵	تعداد مقادیر منفرد همه آزمایشگاه‌ها
۲۸٫۸	۰٫۲۴	مقدار میانگین (g/۱۰۰g)
۰٫۶۲	۰٫۰۰۵	انحراف استاندارد تکرار پذیری، $S_r$ (g/۱۰۰g)
۱٫۷۴	۰٫۰۱۳	حد تکرارپذیری، $r = (2.8 \times S_r)(g/100 g)$
۲٫۲	۱٫۹	تکرارپذیری ضریب تغییرات، $V_r$ (%)
۱٫۳۵	۰٫۰۰۹	انحراف استاندارد تجدید پذیری، $S_R$ (g/۱۰۰g)
۳٫۷۹	۰٫۰۲۶	حد تجدید پذیری، $R = (2.8 \times S_R)(g/100 g)$
۴٫۷	۳٫۸	تجدید پذیری ضریب تغییرات، $V_R$ (%)

ب-۳ روش تیتراسیون کولن‌سنجی

جدول ب-۳- نمونه و روش‌های استفاده شده

نمونه	توصیف
C	پلی اکسی اتیلن (2EO) لوریل اتر
D	اولئیل بیس (۲- هیدروکسی اتیل) متیل آمونیوم کلرید

جدول ب-۴- داده‌های دقت

نمونه D	نمونه C	شناسه‌گذاری
۱۰	۱۰	تعداد آزمایشگاه‌های شرکت کننده
۱۰	۱۰	تعداد آزمایشگاه‌های حذف نشده
۵۰	۵۰	تعداد مقادیر منفرد همه آزمایشگاه‌ها
۰٫۲۳	۰٫۴۱	مقدار میانگین (g/۱۰۰g)
۰٫۰۰۶	۰٫۰۲۶	انحراف استاندارد تکرار پذیری، $S_r$ (g/۱۰۰g)
۰٫۰۱۶	۰٫۰۷۳	حد تکرار پذیری، $r = (2.8 \times S_r)(g/100 g)$
۲٫۵	۶٫۳	تکرار پذیری ضریب تغییرات، $V_r$ (%)
۰٫۰۲۱	۰٫۰۵۸	انحراف استاندارد تجدید پذیری، $S_R$ (g/۱۰۰g)
۰٫۰۵۸	۰٫۱۶۳	حد تجدید پذیری، $R = (2.8 \times S_R)(g/100 g)$
۹٫۱	۱۴٫۰	تجدید پذیری ضریب تغییرات، $V_R$ (%)

پيوسٽ پ  
(اطلاعاتي)

ڪتاب نامہ

- 1) JIS K 0068, Test methods for water content of chemical products
- 2) ISO 760, Determination of water - Karl Fischer method (General method)
- 3) ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -Part 2:Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
- 4) EN 13267:2001, Surface active agents - Determination of water content - Karl Fischer method