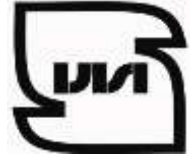




جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iran National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۷۵۸-۴-۸

چاپ اول

۱۴۰۰

INSO
19758-4-8
1st Edition
2022

Identical with
IEC TS
62607-4-8: 2020

فناوری نانو - نانوساخت -
مشخصه‌های کنترلی کلیدی -
قسمت ۴-۸: ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی
نانوپدید - تعیین مقدار آب در نانومواد
الکتروود، روش کارل فیشر

Nanotechnology –
Nanomanufacturing –
Key control characteristics –
Part 4-8: Nano-enabled electrical energy
storage – Determination of water content
in electrode nanomaterials,
Karl Fischer method

ICS: 07.120; 07.030



دارای مقدار رنگی

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۱۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۸۱۱۴۰۳۲۸ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iran National Standardization Organization (INSO)

No.2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، وظیفه تعیین، تدوین، به روزرسانی و نشر استانداردهای ملی را بر عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود 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، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به‌عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار 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 (Organization International de Metrologie Legals)

4-Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو- نانو ساخت- مشخصه‌های کنترلی کلیدی- قسمت ۴-۸: ذخیره‌سازی انرژی

الکتریکی نانوپدید- تعیین مقدار آب در نانومواد الکتروود، روش کارل فیشر»

رئیس:

نجدی، اردشیر

(کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک)

سمت و/یا محل اشتغال:

مدیرعامل- شرکت پارس خزر نقره

دبیر:

نقوی جورشری، فسانه

(کارشناسی ارشد مهندسی برق)

کارشناس مسئول- اداره کل استاندارد استان گیلان

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسلامی پور، الهه

(کارشناسی ارشد زیست شناسی)

کارشناس- گروه استاندارد و ارزیابی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

برادران گورانی، علی

(کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

مدیر فنی- شرکت نوین فن سنجش آویسا

پورمحمدی، زهرا

(دکتری شیمی فیزیک)

کارشناس- اداره کل استاندارد استان گیلان

رجبی جورشری، حامد

(دکتری مهندسی مکانیک)

عضو مستقل

رجبی جورشری، علی

(کارشناسی ارشد مهندسی صنایع)

کارشناس استاندارد و مدرس- دانشگاه احرار رشت

میرابی، مریم

(دکتری مهندسی محیط زیست)

عضو هیئت علمی- دانشگاه شهید بهشتی

هاشمی، سید حسین

(دکتری مهندسی محیط زیست)

عضو هیئت علمی- دانشگاه شهید بهشتی

ویراستار:

سیفی، مهوش

(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

نایب رئیس- کمیته فنی متناظر فناوری نانو

ISIRI/TC 229

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ز	پیش‌گفتار
ح	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۳	۴ اصول
۴	۵ واکنشگرها
۴	۱-۵ واکنشگر کولن‌سنجی کارل فیشر
۴	۲-۵ متانول (بدون آب)
۴	۳-۵ گاز حامل
۵	۴-۵ آب استاندارد برای تیتراسیون کولن‌سنجی کارل فیشر
۵	۶ دستگاه
۵	۱-۶ دستگاه تیتراسیون کولن‌سنجی کارل فیشر
۵	۲-۶ تبخیرکننده
۶	۳-۶ ترازوی آزمایشگاهی
۶	۴-۶ ظرف نمونه
۶	۵-۶ میکروسرنج
۷	۶-۶ نم‌سنج نقطه شبنم
۷	۷ جابه‌جایی نمونه و نمونه‌برداری
۷	۱-۷ جابه‌جایی نمونه
۷	۲-۷ نمونه‌برداری
۷	۸ روش اجرای آزمون
۷	۱-۸ نگهداری
۷	۱-۱-۸ تغییر واکنشگر
۸	۲-۱-۸ تمیزکردن
۸	۳-۱-۸ کالیبراسیون
۸	۲-۸ مراحل اندازه‌گیری
۹	۳-۸ مقدار آب نمونه

صفحه	عنوان
۱۰	۹ دقت
۱۰	۹-۱ کلیات
۱۰	۹-۲ تکرارپذیری
۱۰	۹-۳ تجدیدپذیری
۱۰	۱۰ گزارش آزمون
۱۲	پیوست الف (آگاهی دهنده) مطالعه موردی
۱۶	کتابنامه

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- نانساخت- مشخصه‌های کنترلی کلیدی- قسمت ۴-۸: ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی نانوپدید- تعیین مقدار آب در نانومواد الکترو، روش کارل فیشر» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی / منطقه‌ای به عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در یکصد و دهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۴۰۰/۱۱/۲۴ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

IEC/TS 62607-4-8: 2020, Nanotechnology- Nanomanufacturing – Key control characteristics-Part 4-8: Nano-enabled electrical energy storage- Determination of water content in electrode nanomaterials, Karl Fischer method

مقدمه

ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی نانوپدید در بسیاری از زمینه‌ها مانند وسایل الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و سامانه‌های ذخیره انرژی استفاده شده‌است. باتوجه به توسعه مستمر و سریع این کاربردها، ذخیره انرژی الکتریکی نانوپدید با کارایی بالا مورد تقاضا است. خواص اصلی دستگاه ذخیره سازی انرژی الکتریکی از طریق نانومواد الکتروود آن تعیین می‌شود.

مقدار آب برای نانومواد الکتروود یکی از مشخصه‌های مهمی است که باید به‌عنوان آزمون کنترل کیفیت تعیین شود. آب می‌تواند بر عملکرد الکتریکی، چرخه عملکرد و عملکرد ایمنی دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی نانوپدید تأثیر بگذارد [1]، [2]. مقدار زیاد آب مواد الکتروود تأثیر بحرانی بر روی هر دوی مواد فعال و سلول‌های باتری دارد [3] و ممکن است بر عملکرد یا مشخصه‌های ایمنی اثر بگذارد.

روش‌های مختلفی برای تعیین مقدار آب وجود دارد. روش تیتراسیون کارل فیشر یک روش مستقیم است که برای آزمون آب در نمونه‌های گاز، مایع و جامد مناسب است. این روش برای مقدار آب کم مفید است (کمتر از ۱٪). به‌طور ویژه، روش تیتراسیون کولن‌سنجی کارل فیشر یک روش کامل است که می‌تواند مقدار آب را از روی مقدار الکتروسیته مصرفی در طول آزمون تعیین کند. این روش می‌تواند سطوح ناچیز از آب آزاد (در سطح ppm) را آشکار کند که این سطوح با روش‌های معمولی خشک‌کردن یا وزن‌سنجی قابل آشکارسازی نیست. روش تیتراسیون کولن‌سنجی کارل فیشر قادر است سطوح آب به ناچیزی ۰/۰۰۰۱٪ را آشکار سازد.

در حال حاضر، تعداد ۲۱ استاندارد و/یا ویژگی‌های فنی بین‌المللی وجود دارد که روش کارل فیشر را برای اندازه‌گیری مقدار آب ذکر کرده‌است که ۱۶ مورد از روش تیتراسیون حجمی و ۵ مورد از روش تیتراسیون کولن‌سنجی استفاده می‌کنند. درستی و وضوح روش حجمی برای نانومواد الکتروودی که مقدار آب آنها کمتر از ۱٪ باشد، مناسب نیست. کنترل‌های نمونه‌برداری و اندازه‌گیری استانداردهای روش کولن‌سنجی فعلی برای نانومواد الکتروود دارای مشخصه‌های رطوبت بالا، مناسب نیست. بنابراین، استانداردهای موجود برای نانومواد الکتروود مناسب نیستند. این استاندارد با در نظر گرفتن مشخصه یک نمونه، به تعیین مقدار آب نانومواد الکتروود در زمان کوتاه و با دقت بالا کمک خواهد کرد و برای کنترل کیفیت در آزمایشگاه‌ها و تولیدکنندگان صنعتی مفید خواهد بود.

این روش استاندارد شده برای استفاده در مقایسه مشخصه‌های مواد اولیه [به‌عنوان مثال اکسید لیتیم کبالت (LCO)^۲، لیتیم نیکل کبالت آلومینیوم اکسید (NCA)^۳، لیتیم نیکل کبالت منگنز اکسید (NCM)^۴ و لیتیم آهن فسفات (LFP)^۵] بدون هیچگونه افزودنی [به‌عنوان مثال نانومواد کربنی مانند کربن سیاه (CB)^۶،

۱- اعداد داخل کروشه به کتاب‌نامه ارجاع می‌دهد.

- 2- Lithium Cobalt Oxide
- 3- Lithium Niclel Cobalt Manganese
- 4- Lithium Iron Phosphate
- 5- Carbon Black

نانولوله‌های کربنی یا الیاف [یا چسب آلی] به‌عنوان مثال پلی وینیلیدین دی فلوراید (PVDF)^۱ یا لاستیک استایرن بوتادین (SBR)^۲، فرآیندهای انتخاب آنها و همانند یک روش کنترل کیفیت برای ماده الکتروود کاملاً فرموله‌شده در نظر گرفته شده‌است و برای ارزشیابی الکتروود در محصولات نهایی به کار نمی‌رود.

1- Polyvinylidene Fluoride
2- Styrene Butadiene Rubber

فناوری نانو- نانساخت- مشخصه‌های کنترلی کلیدی- قسمت ۸-۴: ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی نانوپدید- تعیین مقدار آب در نانومواد الکتروود، روش کارل فیشر

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این قسمت از مجموعه استانداردهای ملی ایران شماره ۱۹۷۵۸، ارائه یک روش آزمون برای تعیین مقدار آب در نانومواد الکتروود برای افزاره‌های ذخیره انرژی الکتریکی نانوپدید، با استفاده از روش تیتراسیون کولن-سنجی کارل فیشر است.

این استاندارد شامل موارد زیر است:

- توصیه‌هایی برای آماده‌سازی نمونه،
- طرح کلی روش‌های تجربی استفاده شده برای اندازه‌گیری خواص نانوماده الکتروودی؛
- روش‌های تفسیر نتایج و بررسی تحلیل داده‌ها.

یادآوری- این روش دارای دقت 0.0001% است. بهترین گستره اندازه‌گیری کاربردی 0.01% تا 1% است.

این استاندارد برای نمونه‌هایی که می‌توانند با اجزاء اصلی واکنشگر کارل فیشر واکنش نشان دهند و آب تولید کنند یا نمونه‌هایی که می‌توانند با ید یا یون یدید واکنش نشان دهند، کاربرد ندارد.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی 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:

2-1 ISO 760, Determination of water- Karl Fischer method (General method)

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۱۸۴۸۱: سال ۱۳۹۲، اندازه‌گیری آب به روش کارل فیشر، با استفاده از استاندارد ISO 760:1978 تدوین شده است.

2-2 ISO 12492, Rubber, raw- Determination of water content by Karl Fischer method

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۶۲: سال ۱۳۹۳، لاستیک خام- اندازه‌گیری مقدار آب به روش کارل فیشر- روش آزمون، با استفاده از استاندارد ISO 12492:2012 تدوین شده است.

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف زیر کاربرد دارد!

۱-۳

مقیاس نانو

nanoscale

محدوده طول تقریبی از ۱ nm تا ۱۰۰ nm [۴] است.

یادآوری- خواصی که حاصل برون‌یابی اندازه‌های بزرگ‌تر نیستند عمدتاً در این محدوده طول نمایش داده می‌شوند.

[منبع: زیربند ۱-۲، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵]

۲-۳

نانوماده

nanomaterial

ماده‌ای با هر ابعاد خارجی در مقیاس نانو یا دارای ساختار داخلی یا ساختار سطحی در مقیاس نانو [۴] است.

یادآوری- این اصطلاح عمومی شامل ماده نانوشیء و نانوساختار است.

[منبع: زیربند ۲-۴، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵]

۳-۳

نانو ماده الکترو

electrode nanomaterial

ماده مورد استفاده در افزاره‌های ذخیره‌سازی انرژی نانوپدید مانند باتری‌های لیتیم- یون یا خازن‌های

الکتروشیمیایی که حاوی کسری از نانوماده بوده و کارآیی یا عملکردی از خود نشان می‌دهد که فقط با

اعمال فناوری نانو امکان‌پذیر است [۵].

۱- اصطلاحات و تعاریف به‌کار رفته در استانداردهای ISO و IEC در وبگاه‌های <http://www.iso.org/obp> و <http://www.electropedia.org/> در دسترس است.

یادآوری- در این استاندارد، به پودرهای ماده اولیه (مانند LCO, NCA, NCM و LFP) بدون هرگونه افزودنی (مانند نانومواد کربنی همچون CB، نانولوله های کربنی یا الیاف) یا چسب آلی (مانند PVDF یا SBR) اشاره دارد.

[منبع: زیربند ۳-۱-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۳-۴-۱۹۷۵۸: سال ۱۳۹۶]

۴-۳

مقدار آب

water content

درصد کسر جرمی آب مطابق با روش مشخص شده در این استاندارد است [۶].

[منبع: زیربند ۳-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۷۷: سال ۱۳۹۷، تغییر یافته- در تعریف، «جرم، برحسب گرم بر ۱۰۰ گرم از نمونه» با عبارت «درصد کسر جرمی» جایگزین شده است.]

۵-۳

نقطه شبنم

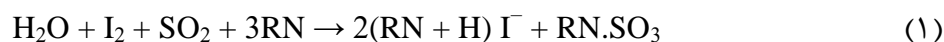
dew-point

دمایی که در آن فشار بخار یک گاز مرطوب برابر است با فشار بخار اشباع روی مایع خالص و جایی که در اثر خنک شدن گاز، میعانات به صورت مایع تشکیل می شوند [۷].

[منبع: زیربند 7-3 استاندارد ISO 7183:2007]

۴ اصول

در روش کارل فیشر، آب (H₂O) از نظر کمی با ید (I₂) و دی اکسید گوگرد (SO₂) در حضور الکل ضعیف تر مانند متانول (CH₃OH) و یک باز آلی (RN) واکنش می دهد تا یون یدید تولید کند، که به شرح زیر است:



که در آن:

RN یک باز آلی است.

در تیتراسیون کولن سنجی کارل فیشر، ید (I₂) به صورت الکتروشیمیایی از یدید (I⁻) تولید می شود. هنگامی که ید (I₂) با آب موجود در نمونه تماس می یابد، آب با توجه به واکنش (۱) و (۲) تیتراسیون می شود. هنگامی که تمام آب موجود واکنش نشان داد، واکنش کامل می شود. مقدار آب در نمونه با

اندازه‌گیری جریان موردنیاز برای تولید الکتروشیمیایی ید (I_2) از یدید (I^-) طبق واکنش زیر محاسبه می‌شود:



طبق معادله الکترولیز قانون فارادی (۴)، مقدار ید تولیدی متناسب با جریان تولیدشده است. همانطور که در واکنش (۱) نشان داده شده‌است، ید و آب به نسبت استوکیومتری ۱:۱ با یکدیگر واکنش نشان می‌دهند. بنابراین، ۱ مول آب (۱۸ گرم) معادل 2×96500 C یا 10722 C بر ۱ گرم H_2O است. براساس این اصل، می‌توان مقدار آب را از مقدار برق مصرفی، با توجه به رابطه (۵) تعیین کرد:

$$m = KQ \quad (4)$$

$$m = \frac{18}{2 \times 96500} \times Q = \frac{1}{10722} \times Q \quad (5)$$

که در آن:

m	جرم آب است، g؛
K	ثابت نسبی است (معادل الکتروشیمیایی)؛
Q	مقدار الکتریسیته است، C.

۵ واکنشگرها

فقط از واکنشگرهایی با کیفیت تحلیلی شناخته‌شده و آب مقطر یا آب غیرمعدنی یا آب خالص مشابه استفاده کنید.

۵-۱ واکنشگر کولن‌سنجی کارل فیشر

واکنشگرهای استاندارد کولن‌سنجی تجاری موجود در دسترس برای کارل فیشر، همانگونه که در استاندارد ISO 760 تشریح شده‌است.

۵-۲ متانول (بدون آب)

متانول (بدون آب) با کمینه خلوص با کسر جرمی ۹۹٫۹٪ و بیشینه مقدار آب با کسر جرمی ۰٫۱٪ (ترجیحاً کمتر از ۰٫۰۵٪).

۵-۳ گاز حامل

توصیه می‌شود در همه آزمون‌ها از ابزاری با درجه‌بندی گاز حامل خشک (به‌عنوان مثال گاز نیتروژن)، حداقل با کسر حجمی ۹۹٫۹۹۹٪، استفاده شود.

۴-۵ آب استاندارد برای تیتراسیون کولن سنجی کارل فیشر

آب تجاری استاندارد^۱ موجود با کسر جرمی ۰٫۱٪ است.

۶ دستگاه

۱-۶ دستگاه تیتراسیون کولن سنجی کارل فیشر

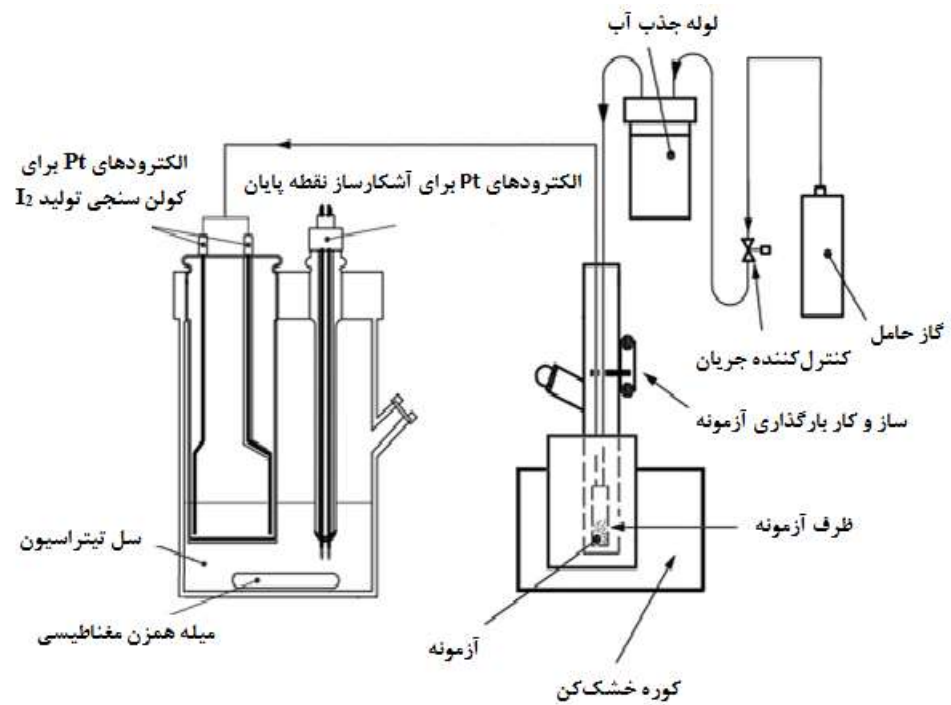
دستگاه کارل فیشر باید دارای سل تیتراسیون^۲، الکترودهای پلاتین^۳، همزن مغناطیسی^۴ و واحد کنترل باشد. نمونه‌ای از دستگاه تیتراسیون کولن سنجی کارل فیشر در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۶ تبخیرکننده

تبخیرکننده آب باید دارای کوره خشک‌کن با قابلیت گرم کردن محفظه آزمون تا 300°C ، واحد کنترل دما، جریان سنج برای گاز حامل و لوله خشک‌کن گاز حامل (لوله جذب آب) حاوی ماده خشک‌کننده باشد. مثالی از تبخیرکننده در شکل ۱ نشان داده شده است.

۱- آب خالص

2- Titration cell
3- Platinum electrodes
4- Magnetic stirrer



شکل ۱- مثالی از دستگاه تیتراسیون کولن سنجی کارل فیشر و تبخیرکننده

۳-۶ ترازوی آزمایشگاهی

جرم نمونه‌ها به وسیله ترازوی الکترونیکی با درستی 0.0001 g و با ظرفیتی که جرم ظرف نمونه (زیربند ۴-۶) حاوی آن را پوشش می‌دهد، تعیین می‌شود.

وسیله را قبل از استفاده کالیبره کنید.

۴-۶ ظرف نمونه

از یک ظرف شیشه‌ای هوابندی شده^۱ به عنوان ظرف نمونه استفاده کنید. ظرف شیشه‌ای هوابندی شده باید قبل از پر شدن با نمونه، کاملاً تمیز و در محفظه خشک کن خلاء نگهداری شود. دمای محفظه خشک کن خلاء باید $40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ باشد.

۵-۶ میکروسرنگ

برای تزریق واکنشگر کارل فیشر (زیربند ۱-۵) و آب استاندارد (زیربند ۴-۵)، از یک میکروسرنگ شیشه‌ای با ظرفیت ۵ ml یا ۱۰ ml استفاده کنید. میکروسرنگ شیشه‌ای باید کاملاً تمیز باشد و در یک محفظه خشک کن خلاء در دمای $40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (زیربند ۴-۶) نگهداری شود.

1- Airtight glass jar

۶-۶ نم سنج^۱ نقطه شبنم

نم سنج نقطه شبنم باید محدوده دمای نقطه شبنم موردنظر را پوشش دهد.

۷ جابه جایی نمونه و نمونه برداری

۱-۷ جابه جایی نمونه

الف- برای محافظت از نمونه در برابر رطوبت محیط، بسته بندی اصلی نباید در حین حمل و نقل یا جابه جایی آسیب ببیند یا تغییر یابد.

ب- در تمام مراحل نمونه برداری (بند ۷) و روش اجرای آزمون (بند ۸)، دمای نقطه شبنم باید در اتاق آزمون در زیر مقدار 20°C کنترل شود.

۲-۷ نمونه برداری

الف- توصیه می شود یک نمونه به عنوان نماینده به آزمایشگاه ارسال شود. نمونه در حین جابه جایی یا انبارش نباید آسیب دیده یا تغییر کرده باشد (جرم نمونه پیشنهادی 0.1 تا 1 g، انتخاب شده براساس مقدار آب مشخص شده در جدول شماره ۱). نمونه موردآزمون را بلافاصله پس از توزین، در ظرف نمونه خشک و تمیز قرار دهید (زیربند ۴-۶). جرم نمونه را ثبت کنید، M ، از بازکردن ظرف شیشه ای هوابندی شده پس از پر شدن با نمونه اجتناب کنید، مگر اینکه ضروری باشد.

جدول ۱- جرم نمونه تعیین شده در برابر آب

جرم نمونه g	مقدار آب %
۰.۱ تا ۰.۱۱	۱
۱ تا ۰.۱	۰.۱
۱	۰.۰۱

ب- تعداد ۳ ظرف شیشه ای تمیز و هوابندی شده را به عنوان نمونه های شاهد بردارید و در اتاق آزمون قرار دهید. نمونه های شاهد باید تحت شرایط مشابه نمونه های مورد آزمون قرار داده شوند.

۸ روش اجرای آزمون

۱-۸ نگهداری

۱-۱-۸ تغییر واکنشگر

توصیه می‌شود محلول‌های الکترولیت تغییر کنند، اگر:

الف- ظرفیت واکنشگر تمام شده باشد؛

ب- رانش^۱ خیلی زیاد باشد؛

اگر بدون کوره خشک‌کن، رانش بیش از $4 \mu\text{g}/\text{min}$ باشد یا با کوره خشک‌کن، رانش بیش از $10 \mu\text{g}/\text{min}$ باشد، حوضچه تیتراسیون را تکان دهید. اگر مقدار رانش کاهش پیدا نکرد، به این معنی است که رانش خیلی زیاد است.

برای نتایج درست، مقدار رانش قبل از شروع تیتراسیون، پایدار و تا حد امکان پایین باشد.

پ- قبل و در حین آنالیز، پیام خطا ظاهر شود.

۸-۱-۲ تمیزکردن

الکتروود و محفظه تیتراسیون را طبق دستورالعمل‌های سازنده دستگاه تمیز کنید. پس از تمیزکردن، همه قسمت‌ها را کاملاً خشک کنید. برای خشک‌کردن قطعات می‌توان از دمنده هوای گرم استفاده کرد. اگر قطعات در کوره خشک شوند، دما نباید از 70°C بیشتر باشد.

۸-۱-۳ کالیبراسیون

دستگاه کارل فیشر را مطابق با روش تعیین شده در استاندارد ISO 12492 کالیبره کنید.

۸-۲ مراحل اندازه‌گیری

الف- دستگاه را طبق دستورالعمل سازنده آن روشن کنید و توسط همزن مغناطیسی، همزدن ملایمی را آغاز کنید. اجازه دهید رطوبت باقیمانده در ظرف تیتراسیون تا رسیدن به نقطه پایانی تیتراژ شود. دستگاه را حداقل به مدت 30 min تثبیت کنید. در طول دوره تثبیت، تبخیرکننده (زیربند ۶-۲) و محفظه واکنش دستگاه باید با گاز حامل خشک پاک شود (زیربند ۵-۳) و تبخیرکننده باید در دمای 200°C نگه‌داشته شود.

ب- هنگامی که دستگاه تثبیت شد، نمونه‌های شاهد (زیربند ۷-۲) را طبق دستورالعمل سازنده دستگاه در کوره خشک‌کن قرار دهید. پس از شروع تیتراسیون، اجازه دهید تا رطوبت باقیمانده در نمونه‌های شاهد تیتراژ شود تا دوباره به نقطه پایانی برسد. پس از آزمون، مقدار خوانده شده جرم آب در نمونه شاهد را ثبت کنید.

یادآوری- مقدار آزمون‌های شاهد، میانگین مقدار ۳ آزمون شاهد است، m_0 . اگر انحراف معیار نسبی جرم آب اندازه‌گیری شده تعداد ۳ نمونه شاهد بیش از ۸٪ باشد، نشان می‌دهد که محیط نمونه‌برداری مناسب نیست که این موضوع بر درستی آزمون مقدار آب مؤثر است، بنابراین محیط نمونه‌برداری نیاز به بررسی دارد.

پ- ظرف نمونه را مطابق با دستورات سازنده ابزار در کوره خشک‌کن قرار دهید. پس از شروع تیتراسیون، اجازه دهید تا رطوبت باقیمانده در نمونه‌های شاهد تیتراژ شود تا به نقطه پایانی برسد. مقدار خوانده شده جرم آب را ثبت کنید، m .

ت- برای هر نمونه باید حداقل ۳ تکرار انجام شود تا نتایج درست‌تری به دست آید. در این صورت، نتیجه هر تکرار را ثبت کنید، $w_{H_2O,i}$ ($i=1,2,3,\dots,n$).

امکان دارد اثر رانش (پیش‌زمینه) ^۱ و/ یا عوامل دیگر، به‌طور خودکار توسط دستگاه یا به‌صورت دستی جبران شود.

۳-۸ مقدار آب نمونه

مقدار آب یک نمونه آزمون، w_{H_2O} را که به‌صورت درصد کسر جرمی بیان می‌شود، با استفاده از رابطه (۶) محاسبه کنید:

$$w_{H_2O,1} = \frac{m - \bar{m}_0}{M} \times 100\% \quad (۶)$$

که در آن:

$w_{H_2O,1}$ اولین مقدار مقدار آب در نمونه آزمون است، %؛

\bar{m}_0 مقدار میانگین آزمون‌های شاهد است، g؛

m جرم آب اندازه‌گیری شده است، g؛

M جرم نمونه آزمون است، g.

مقدار آب را برای هر تکرار محاسبه کنید. مقدار آب نمونه آزمون با استفاده از رابطه (۷) به‌عنوان مقدار میانگین تعداد n تکرار، \bar{w}_{H_2O} ، بیان می‌شود که به‌صورت درصد کسر جرمی است:

$$\bar{w}_{H_2O} = \frac{\sum_{i=1}^n w_{H_2O,i}}{n} \quad (۷)$$

که در آن:

\bar{w}_{H_2O} مقدار آب در نمونه است، %؛

i شماره تکرار است، $i=1,\dots,n$.

جزئیات آزمون و نتایج آزمون نمونه نانولیتیم فسفات آهن نمونه الف در پیوست الف خلاصه و محاسبه شده‌است.

۹ دقت

۱-۹ کلیات

مقادیر تکرارپذیری و تجدیدپذیری حاصل از آزمون بین آزمایشگاهی مطابق با استانداردهای [8] ISO 5725-1 و [9] ISO 5725-2 تعیین شده است.

۲-۹ تکرارپذیری

نتایج حاصل از تعداد ۳ نتیجه آزمون مستقل که با استفاده از یک روش بر روی ماده آزمایشی یکسان در همان آزمایشگاه توسط همان کاربر با استفاده از تجهیزات مشابه در یک بازه زمانی کوتاه به دست آمده است، باید انحراف معیار نسبی کمتر از ۲٪ را نشان دهد. اگر اختلاف از مقدار تکرارپذیری نشان داده شده بیشتر شود، نتایج را رد کنید و اندازه‌گیری مجدد را انجام دهید.

۳-۹ تجدیدپذیری

مقادیر آزمون بین ۲ نتیجه آزمون مستقل که با استفاده از روشی یکسان بر روی ماده مورد آزمون یکسان در اتاق‌های آزمون مختلف با کاربرهای مختلف با استفاده از تجهیزات مختلف به دست می‌آید، باید انحراف معیار نسبی کمتر از ۵٪ را نشان دهد.

۱۰ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

الف - اطلاعات لازم برای شناسایی نمونه، به‌عنوان مثال:

- شماره شناسایی منحصر به فرد نمونه؛

- شرح نمونه و منشأ آن؛

- روش تهیه قطعه نمونه برای آزمون؛

- تاریخ نمونه‌برداری.

ب - روش آزمون مورداستفاده، با ارجاع به این استاندارد.

پ - جزئیات آزمون:

- دمای اتاق آزمون؛

- دمای نقطه شبنم اتاق آزمون؛

- اطلاعات اختیاری که بر نتایج آزمون تأثیر دارد؛
- ت- نتایج آزمون (ارجاع به جدول الف-۱):
- شماره نمونه آزمون؛
 - نتایج آزمون شاهد؛
 - نتایج آزمون مجزا؛
 - میانگین نتایج و انحراف معیار نسبی.
- ث- تاریخ آزمون.

پیوست الف
(آگاهی دهنده)
مطالعه موردی^۱

الف-۱ کلیات

پیوست الف مثالی برای تعیین مقدار آب در نانولیتیم فسفات آهن (nano-LiFePO₄) با روش تیتراسیون کولن سنجی کارل فیشر ارائه می‌دهد.

الف-۲ واکنشگرها

الف-۲-۱ واکنشگر کولن سنجی کارل فیشر

KFR-C20

الف-۲-۲ متانول (بدون آب)

خلوص ۹۹٫۹٪

الف-۲-۳ گاز حامل

گاز نیتروژن، خلوص ۹۹٫۹۹۹٪

الف-۲-۴ آب استاندارد برای تیتراسیون کولن سنجی کارل فیشر

آب استاندارد تجاری موجود با کسر جرمی ۰٫۱٪.

الف-۳ دستگاه

الف-۳-۱ دستگاه تیتراسیون کولن سنجی کارل فیشر

دستگاه تیتراسیون کولن کارل فیشر ۸۳۱

الف-۳-۲ تبخیرکننده

ترموپروپ 860KF

۱- پیوست الف مثال‌هایی از محصولات مناسب تجاری موجود را ارائه می‌دهد. این اطلاعات برای راحتی کاربران این استاندارد ارائه شده‌است و به منزله تأیید این محصولات نیست.

الف-۳-۳ ترازوی آزمایشگاهی

درستی 0.0001 g

الف-۳-۴ ظرف نمونه

ظرف شیشه‌ای هوابندی شده

الف-۳-۵ میکروسرنگ

۵ ml

الف-۳-۶ نم‌سنج نقطه شبنم

الف-۴ نمونه برداری

الف-۴-۱ تحت محیط دمای نقطه شبنم -20°C ، تعداد ۳ نمونه با جرم 0.3 g تا 0.7 g را در یک ظرف شیشه‌ای هوابندی شده وزن کنید، مهروموم کنید تا تحت آزمون قرار گیرد (مطابق با شکل الف-۱)، و کیفیت نمونه را به صورت M_1 ، M_2 و M_3 یادداشت کنید.

الف-۴-۲ تعداد ۳ ظرف شیشه‌ای تمیز و خالی هوابندی شده را به عنوان نمونه‌های شاهد بردارید (نمونه‌های شاهد ۱ تا ۳) و آنها را در اتاق آزمون قرار دهید. نمونه‌های شاهد باید تحت شرایط مشابه نمونه‌های آزمون قرار داده شوند.



شکل الف-۱- ظرف نمونه

الف-۵ مراحل اندازه‌گیری

الف-۵-۱ دستگاه تیتراسیون کولن کارل فیشر را روشن کنید و با همزن مغناطیسی، همزدن یکنواخت را آغاز کنید. دستگاه را به مدت ۳۰ min تثبیت کنید. اجازه دهید رطوبت باقیمانده در ظرف تیتراسیون تا رسیدن به نقطه پایانی تیتراسیون شود. در طول دوره تثبیت، تبخیرکننده و محفظه واکنش ابزار را با گاز حامل خشک تمیز کنید. و تبخیرکننده را در 200°C نگاه دارید.

الف-۵-۲ زمانی که ابزار تثبیت شد، نمونه‌های شاهد (نمونه‌های شاهد ۱ تا ۳) را در کوره خشک‌کن قرار دهید. پس از شروع تیتراسیون، اجازه دهید تا رطوبت باقیمانده در نمونه‌های شاهد تیتراسیون شود تا مجدداً به نقطه پایانی برسد. پس از آزمون، جرم آب در نمونه شاهد را یادداشت و میانگین را محاسبه کنید (\bar{m}_0).

الف-۵-۳ ظرف نمونه را طبق دستور سازنده دستگاه در کوره خشک‌کن قرار دهید. پس از آغاز تیتراسیون، اجازه دهید تا رطوبت باقیمانده در نمونه‌های شاهد تیتراسیون شود تا به نقطه پایانی برسد. مقدار جرم آب خوانده شده را یادداشت کنید، m_1 ، m_2 و m_3 .

الف-۶ نتایج آزمون

باتوجه به روابط (۶) و (۷) مقدار آب موجود در لیتیم آهن فسفات (در حد نانومقیاس) محاسبه شد.

جدول الف-۱- داده‌های حاصل از آزمون مقدار آب در نمونه الف

شماره	نمونه	وزن نمونه	جرم آب اندازه‌گیری شده	مقدار میانگین نمونه‌های شاهد	مقدار آب (%)		
					مقدار آزمون	میانگین	انحراف معیار
		M	M	\bar{m}	\bar{W}_{H_2O}	σ	σ_{rel}
		g	g	g	W_{H_2O}	σ	%
۱	الف	0.3125	1.3166×10^{-4}	2.101×10^{-5}	0.3541	0.3579	0.000371
۲		0.5241	2.1046×10^{-4}		0.3615		
۳		0.4514	1.8269×10^{-4}		0.3582		

مقدار آب حاصل از آزمون در نمونه الف، w_{H_2O} (%) برابر است با:

$$w_{H_2O,1} = \frac{m_1 - \bar{m}_0}{M_1} \times 100\% = \frac{1.3166 \times 10^{-4} - 2.101 \times 10^{-5}}{0.3125} \times 100\% = 0.03541 \%$$

$$w_{H_2O,2} = \frac{m_2 - \bar{m}_0}{M_2} \times 100\% = \frac{2.1046 \times 10^{-4} - 2.101 \times 10^{-5}}{0.5241} \times 100\% = 0.03615 \%$$

$$w_{H_2O,3} = \frac{m_3 - \bar{m}_0}{M_3} \times 100\% = \frac{1.8269 \times 10^{-4} - 2.101 \times 10^{-5}}{0.4514} \times 100\% = 0.03582 \%$$

مقدار آب در نمونه الف، \bar{w}_{H_2O} (%) برابر است با:

$$\bar{w}_{H_2O} = \frac{\sum_{i=1}^3 w_{H_2O,i}}{3} = \frac{0.03541 + 0.03615 + 0.03582}{3} = 0.035793 \%$$

انحراف معیار (σ) برابر است با:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w_{H_2O,i} - \bar{w}_{H_2O})^2}{n-1}} = 0.000371 \%$$

انحراف معیار نسبی (σ_{rel}) برابر است با:

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma}{\bar{w}_{H_2O}} \times 100\% = \frac{0.000371}{0.035793} \times 100\% = 1.0 \%$$

کتابنامه

- [1] Marino, C., et al. "Interface and Safety Properties of Phosphorus-Based Negative Electrodes in Li-Ion Batteries." *Chemistry of Materials* 29.17(2017):7151-7158
- [2] Xu, Chao, et al. "Interface layer formation in solid polymer electrolyte lithium batteries: an XPS study." *Journal of Materials Chemistry* 2.20 (2014): 7256-7264
- [3] Rodriguez, Erwin F., et al. "N-doped Li₄Ti₅O₁₂ nanoflakes derived from 2D protonated titanate for high performing anodes in lithium ion batteries." *Journal of Materials Chemistry* 4.20 (2016): 7772-7780
- [۴] استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵: فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۱: اصطلاحات اصلی
- [۵] استاندارد ملی ایران شماره ۳-۴-۱۹۷۵۸: سال ۱۳۹۶: فناوری نانو- نانساخت- مشخصه‌های کنترلی کلیدی- قسمت ۳-۴: ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی نانوپدید- اندازه‌گیری‌های مقاومت تماسی و پوششی برای نانومواد
- [۶] استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۷۷: سال ۱۳۹۷: چربی‌ها و روغن‌های حیوانی و گیاهی- اندازه‌گیری میزان آب- روش کارل فیشر (بدون پیریدین)
- [7] ISO 7183:2007, *Compressed-air dryers – Specifications and testing*
- [8] ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 1: General principles and definitions
- یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۱-۷۴۴۲: سال ۱۳۸۳، درستی (صحت و دقت) روش‌ها و نتایج اندازه‌گیری- قسمت ۱: تعاریف و اصول کلی، با استفاده از استاندارد ISO 5725-1:1994+Cor1 (1998) تدوین شده‌است.
- [9] ISO 5725-2, 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
- یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۲-۷۴۴۲: سال ۱۳۸۴، درستی (صحت و دقت) روش‌ها و نتایج اندازه‌گیری- قسمت ۲: روش پایه برای تعیین تکرارپذیری و تجدیدپذیری روش اندازه‌گیری استاندارد، با استفاده از استاندارد ISO 5725-2:1994+Technical Corrigendum1 (2002) تدوین شده‌است.