

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7967:2016

ISO 5379:2013

Xuất bản lần 2

**TINH BỘT VÀ SẢN PHẨM TỪ TINH BỘT -
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH ĐIOXIT -
PHƯƠNG PHÁP ĐO AXIT VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ ĐỤC**

*Starches and derived products - Determination of sulfur dioxide content -
Acidimetric method and nephelometric method*

HÀ NỘI - 2016

Lời nói đầu

TCVN 7967:2016 thay thế TCVN 7967:2008;

TCVN 7967:2016 hoàn toàn tương đương với ISO 5379:2013;

TCVN 7967:2016 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F18 Đường, mật ong và sản phẩm tinh bột biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Tinh bột và sản phẩm từ tinh bột - Xác định hàm lượng lưu huỳnh dioxit - Phương pháp đo axit và phương pháp đo độ đục

Starches and derived products - Determination of sulfur dioxide content - Acidimetric method and nephelometric method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp đo axit và phương pháp đo độ đục để xác định hàm lượng lưu huỳnh dioxit trong tinh bột và sản phẩm từ tinh bột.

2 Phương pháp đo axit

2.1 Thuốc thử

CẢNH BÁO: Tất cả các hóa chất phải được xử lý cẩn thận. Cần tuân thủ quy định về an toàn vật liệu để xử lý và xả thải đúng cách.

Tất cả các thuốc thử được sử dụng phải thuộc loại tinh khiết phân tích và không chứa sulfat.

2.1.1 Nước, nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương, vừa mới đun sôi.

2.1.2 Nitơ, không chứa oxy.

2.1.3 Hydro peroxit, dung dịch chứa nồng độ H_2O_2 khoảng 9 g/l đến 10 g/l [$c(H_2O_2) = 0,265$ đến $0,294$ mol/l]

Cho 150 ml dung dịch hydro peroxit 6 % khối lượng (2,08 mol/l) hoặc 30 ml dung dịch hydro peroxit 30 % khối lượng (10,4 mol/l) vào bình định mức một vạch dung tích 1 lít. Thêm nước đến vạch.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi sử dụng.

2.1.4 Axit clohydric

Cho 500 ml nước vào cốc có mỏ 1 lít, thêm từ từ 150 ml axit clohydric đặc (ρ_{20} 1,18 g/ml; 12 mol/l; 37 % khối lượng), vừa thêm vừa khuấy. Chuyển định lượng vào bình định mức 1 lít và thêm nước đến vạch.

CẢNH BÁO: Không được cho nước vào axit đặc.

2.1.5 Dung dịch chỉ thị xanh bromophenol

Hòa tan 100 mg xanh bromophenol [tên gọi khác là α , α -bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl) toluen-2, α -sulfon hoặc 3, 3', 5, 5'-tetrabromophenol sulfophtalein] trong 100 ml etanol 20 % (thể tích).

2.1.6 Dung dịch chỉ thị Tashiro

Hòa tan 30 mg đỏ metyl {axit 2-[[4-(dimethylamino)phenyl]-azo benzoic} và 50 mg xanh metylen [3,7-bis(dimethylamino)phenothiazin-5-ium clorua] trong 120 ml etanol 90 % (thể tích). Thêm nước đến 200 ml, trộn và lọc nếu cần.

CHÚ THÍCH Chất chỉ thị Tashiro chỉ có thể được sử dụng đối với phương pháp chuẩn độ (2.3.4). Chất chỉ thị xanh bromophenol thích hợp cho phương pháp chuẩn độ và không cản trở khi sử dụng trong phương pháp đo độ đục (xem Điều 3). Tuy nhiên, khi sử dụng chất chỉ thị này sẽ khó phát hiện điểm kết thúc chuẩn độ hơn.

2.1.7 Dung dịch chuẩn natri hydroxit, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ hoặc $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mmol/l}$.

Khi chuẩn bị dung dịch natri hydroxit, sử dụng nước không có cacbon dioxit thu được bằng cách làm nguội nước cất đã đun sôi (2.1.1) dưới dòng khí nitơ (2.1.2), để quan sát rõ điểm kết thúc chuẩn độ.

Nên sử dụng dung dịch chuẩn natri hydroxit có $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ và buret dạng pittông là thích hợp để lấy các thể tích nhỏ. Tăng khối lượng phần mẫu thử, nếu cần.

2.1.8 Dung dịch chuẩn iot, $c(\text{I}_2) = 10 \text{ mmol/l}$. Có thể thay thế bằng dung dịch kali iodat (KIO_3) ở nồng độ thích hợp.

2.1.9 Hồ tinh bột, dung dịch 5 g/l

Hòa tan 0,5 g tinh bột khoai tây biến tính bằng axit hoặc loại tương đương trong 100 ml nước. Đun đến sôi, vừa đun vừa khuấy. Thêm 20 g natri clorua, khuấy và đun sôi cho đến khi hòa tan hết. Để nguội đến nhiệt độ môi trường trước khi sử dụng.

2.1.10 Natri metabisulfít [$c(\text{SO}_2) = 7,8 \text{ mmol/l}$] và muối dinatri của axit etylenđiamintetraaxetic (EDTA) [$c(\text{EDTA}) = 0,5 \text{ mmol/l}$].¹⁾

¹⁾ EDTA được sử dụng để làm giảm quá trình oxi hóa của lưu huỳnh trong không khí khi có mặt lượng nhỏ ion đồng.

Hòa tan 0,74 g natri metabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) và 0,20 g muối dinatri của axit etylendiamintetraaxetic ngậm hai phân tử nước ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) trong nước. Chuyển định lượng dung dịch vào bình định mức 1 lít và thêm nước đến vạch. Hạn chế tối đa sự tiếp xúc của dung dịch với không khí để có kết quả chính xác.

2.2 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ bằng thủy tinh nên được gắn các khớp nối thủy tinh mài. Sử dụng các thiết bị, dụng cụ phòng thử nghiệm thông thường và cụ thể như sau: Xem Hình 1.

2.2.1 Bình định mức một vạch, dung tích 1 lít, phù hợp với loại A, TCVN 7153 (ISO 1042).

2.2.2 Pipet một vạch, dung tích 0,1 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 5 ml và 20 ml, phù hợp với loại A, TCVN 7151 (ISO 648).

2.2.3 Buret, dung tích 10 ml, 25 ml và 50 ml, có thang chia vạch nhỏ nhất, phù hợp với loại A hoặc AS, TCVN 7149 (ISO 385).

2.2.4 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 10 mg.

2.2.5 Máy khuấy từ, được gia nhiệt, được dùng với bình cầu (A) (xem Hình 1).

2.2.6 Thiết bị lôi cuốn, như trong Hình 1 hoặc thiết bị tương đương, đảm bảo tách và lôi cuốn được lưu huỳnh dioxit và chất hấp thụ lưu huỳnh dioxit vào dung dịch hydro peroxit.

Tránh tạo nối giữa bộ ngưng với dụng cụ sục khí vì có thể dẫn đến hấp thụ lưu huỳnh dioxit.

2.2.7 Các phép thử kiểm tra

Các thiết bị, dụng cụ phải đáp ứng các yêu cầu sau:

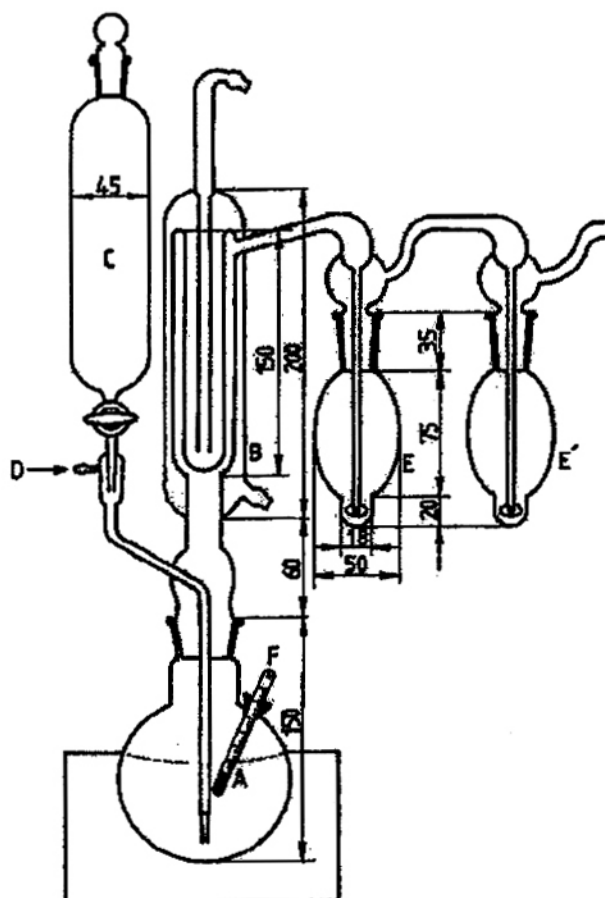
a) Cho vào bình cầu (A) 100 ml nước và tiến hành như quy định trong 2.3.3. Đảm bảo lượng chứa trong bình sục khí duy trì trung tính.

b) Tiến hành các thao tác như sau:

1) Cho 100 ml nước vào bình cầu (A). Dùng pipet thêm 20 ml dung dịch natri metabisulfit/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (2.1.10). Tiến hành chưng cất lôi cuốn và xác định lưu huỳnh dioxit như quy định trong 2.3.3 và 2.3.4.

2) Dùng pipet, chuyển 20 ml dung dịch iot (2.1.8), 5 ml axit clohydric (2.1.4) và 1 ml dung dịch tinh bột (2.1.9) vào bình nón 100 ml.

Kích thước bằng milimet



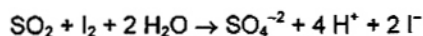
CHÚ DẪN

- A Bình cầu đáy tròn, dung tích 250 ml hoặc lớn hơn, có ống tròn để đựng nhiệt kế.
 B Ống sinh hàn thẳng đứng có hiệu quả cao, gắn với bình cầu (A).
 C Phễu chiết, được gắn với bình cầu (A).
 D Ống dẫn nitơ có bộ phận hấp thụ chứa dung dịch kiềm của pyrogallol.
 E và E' 2 bộ sục khí, được nối với ống sinh hàn. (B).
 F Nhiệt kế.

Giữa hai phép xác định, nếu việc chưng cất lõi cuộn chậm và vừa phải thì chỉ cần làm sạch bình cầu (A).

Hình 1 – Sơ đồ thiết bị chưng cất lõi cuộn (kiểu Liebig và Zaccheri)

Dùng buret chuẩn độ dung dịch cho đến khi màu ban đầu biến mất. Hàm lượng lưu huỳnh dioxit (SO₂) có thể được tính theo phương trình hóa học dưới đây:



Trong đó:

I₂ là công thức hóa học của iot;

H₂O là công thức hóa học của nước;

SO₂ là công thức hóa học của lưu huỳnh dioxit;

H⁺ là ký hiệu hóa học của ion hydro;

I⁻ là ký hiệu hóa học của ion iot;

SO₄²⁻ là ký hiệu hóa học của ion sulfat.

Chênh lệch giữa hàm lượng lưu huỳnh dioxit xác định được trong thao tác 1) và thao tác 2) không được vượt quá 1 % giá trị trung bình.

Thao tác 2) không được tiến hành quá 15 min sau khi kết thúc thao tác 1) để tránh thay đổi lượng lưu huỳnh dioxit có mặt trong dung dịch natri metabisulfít/Na₂H₂EDTA.

2.3 Cách tiến hành

2.3.1 Chuẩn bị mẫu thử

Trộn kỹ mẫu phòng thử nghiệm.

2.3.2 Phần mẫu thử

Cân lượng mẫu thử (xem 2.3.1), chính xác đến 10 mg như quy định trong Bảng 1 sau đây:

Bảng 1 – Khối lượng mẫu thử

| Hàm lượng lưu huỳnh dioxit dự kiến mg/kg | Khối lượng gần đúng của phần mẫu thử g |
|---|---|
| < 50 | 100 |
| 50 đến 200 | 50 |

Khối lượng này có thể phải tăng lên, cụ thể trong trường hợp của D-glucose.

TCVN 7967:2016

Nếu hàm lượng dự kiến lớn hơn 200 mg/kg thì giảm phần mẫu thử tương ứng sao cho phần mẫu thử chứa không nhiều hơn 10 mg lưu huỳnh dioxit và chuyển định lượng vào bình cầu (A). Đối với một số sản phẩm nhất định từ tinh bột, khối lượng của phần mẫu thử có thể được xác định bằng cách tính chênh lệch khối lượng của vật chứa. Thêm 100 ml nước vào phần mẫu thử và trộn kỹ bằng cách lắc. [Trong trường hợp phần mẫu thử nhiều hơn 100 g (ví dụ D-glucose), lượng nước thêm vào phải bằng với khối lượng phần mẫu thử].

2.3.3 Chưng cất lôi cuốn

2.3.3.1 Cho vào phễu (C) 50 ml axit clohydric (2.1.4).

2.3.3.2 Trong mỗi bộ sục khí (E và E'), dùng pipet cho 3 ml dung dịch hydro peroxit (2.1.3), 0,1 ml dung dịch chỉ thị xanh bromophenol (2.1.5, xem chú thích trong 2.1.6 dung dịch chỉ thị Tashiro) và trung hòa dung dịch hydro peroxit bằng dung dịch natri hydroxit (2.1.7).

2.3.3.3 Nối bình ngưng (B) và các bộ sục khí (E và E') với thiết bị chưng cất, cho dòng khí nitơ chảy chậm để đuổi khí trong toàn bộ thiết bị. Bắt đầu cho dòng nước chảy vào bình ngưng.

2.3.3.4 Để axit clohydric đựng trong phễu (C) chảy vào bình (A) (cho dòng khí nitơ ngừng chảy một lúc, nếu cần).

CẢNH BÁO: Khi mở D thì áp suất dương trong bộ chưng cất có thể đuổi axit clohydric ra khỏi C gây nguy hiểm. Do đó phải khóa D khi mở C.

2.3.3.5 Đun hỗn hợp đến điểm sôi trong 30 min. Giữ hỗn hợp sôi 30 min trong khi vẫn cho dòng khí nitơ chảy qua và khuấy bằng máy khuấy từ.

CẢNH BÁO Điều này kéo theo việc đun sôi hỗn hợp axit dưới áp suất dương nhẹ. Thiết bị chưng cất lôi cuốn nên được đặt trong tủ hút và tất cả các khớp không bị rò rỉ.

2.3.4 Chuẩn độ

Cho lượng chứa trong bộ sục khí thứ hai vào lượng chứa trong bộ sục khí thứ nhất và chuẩn độ axit sulfuric tạo thành bằng dung dịch natri hydroxit, phụ thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh dioxit dự kiến.

Nếu sự có mặt của axit hữu cơ bay hơi làm cho điểm kết thúc không rõ thì đun sôi dung dịch trong 2 min và làm nguội đến nhiệt độ phòng trước khi chuẩn độ.

2.3.5 Kiểm tra

Nếu thể tích chuẩn độ V nhỏ hơn 5 ml khi sử dụng dung dịch natri hydroxit 10 mmol/l hoặc nhỏ hơn 0,5 ml khi sử dụng dung dịch natri hydroxit 0,1 mol/l thì tiến hành xác định bằng phương pháp đo độ đục (xem Điều 3).

2.3.6 Số phép xác định

Tiến hành hai phép xác định trên cùng mẫu thử (2.3.1).

2.4 Biểu thị kết quả

2.4.1 Phương pháp tính và công thức tính

Nếu không cần xác định bằng phương pháp đo độ đục (xem 2.3.5) thì hàm lượng lưu huỳnh dioxit được biểu thị bằng miligam trên kilogram mẫu, tính theo công thức sau đây:

$$\frac{0,3203 \times V \times 1000}{m_0} = \frac{320,3 \times V}{m_0}$$

Trong đó:

m_0 là khối lượng của phần mẫu thử (2.3.2), tính bằng gam;

V là thể tích của 10 mmol/l dung dịch chuẩn natri hydroxit hoặc 10 lần thể tích của dung dịch chuẩn natri hydroxit 0,1 mol/l đã dùng, tính bằng mililit (ml).

Kết quả là trung bình của các giá trị thu được trong hai phép xác định (2.3.6), với điều kiện là đáp ứng được yêu cầu về độ lặp lại (xem 2.4.2).

2.4.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả của hai phép xác định tiến hành đồng thời hoặc liên tiếp nhanh do cùng một người phân tích trên cùng mẫu thử không vượt quá 5 % giá trị trung bình của hai phép xác định [Xem TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)].

2.4.3 Độ tái lập

Chênh lệch giữa các kết quả của hai phép xác định tiến hành trong các phòng thử nghiệm khác nhau trên cùng mẫu thử không vượt quá 10 % giá trị trung bình của hai phép xác định [Xem TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)].

3 Phương pháp đo độ đục

Nếu thể tích V nhỏ hơn 5 ml khi sử dụng dung dịch natri hydroxit 10 mmol/l hoặc nhỏ hơn 0,5 ml khi sử dụng dung dịch natri hydroxit 0,1 mol/l thì chỉ có phương pháp đo độ đục là có hiệu quả. Với phần mẫu thử 100 g, giới hạn 5 ml này tương ứng với hàm lượng lưu huỳnh dioxit 16 mg/kg. Trên giới hạn này, phương pháp đo axit là thích hợp.

3.1 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử được sử dụng phải thuộc loại tinh khiết phân tích và không chứa sulfat. Sử dụng các thuốc thử sau:

3.1.1 Nước, nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương, vừa mới đun sôi.

3.1.2 Axit sulfuric, dung dịch chuẩn

Cho 31,2 ml dung dịch chuẩn axit sulfuric 0,1 mol/l vào bình định mức một vạch 1 lít và thêm nước đến vạch. 1 ml dung dịch này tương đương với 0,1 mg SO_2 .

3.1.3 Dung dịch polyvinylpyrrolidon (PVP)

Hòa tan 5,0 g polyvinylpyrrolidon (khối lượng phân tử tương đối 44 000 hoặc 85 000) trong nước đựng trong bình định mức một vạch 100 ml. Thêm nước đến vạch và trộn. Lọc qua giấy lọc mịn và bảo quản trong chai thủy tinh màu nâu. Dung dịch đã chuẩn bị bền trong một tuần.

3.1.4 Bari clorua, dung dịch gốc

Hòa tan 122,14 g bari clorua ngậm hai phân tử nước ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) trong nước đựng trong bình định mức một vạch 1 000 ml. Thêm nước đến vạch và trộn. Lọc qua giấy lọc mịn.

3.1.5 Dung dịch hỗn hợp

Dùng pipet cho 15 ml dung dịch bari clorua (3.1.4), 64 ml nước (3.1.1), 15 ml etanol 95 % (thể tích) và 5 ml dung dịch PVP (3.1.3) vào lọ thủy tinh 100 ml (3.2.4). Trộn dung dịch và sử dụng nổi cách thủy (3.2.2) đưa về nhiệt độ 20 °C. Trước khi sử dụng thuốc thử 30 min, dùng pipet thêm 1 ml dung dịch axit sulfuric (3.1.2). Trộn kỹ.

3.2 Thiết bị, dụng cụ

3.2.1 Bình định mức một vạch, dung tích 50 ml, 100 ml và 1 000 ml, phù hợp với loại A, TCVN 7153 (ISO 1042).

3.2.2 Pipet hoặc buret, chia vạch 2 ml, 4 ml, 8 ml, 12 ml, 16 ml và 25 ml.

3.2.3 Nồi cách thủy, duy trì được nhiệt độ ở 20 °C ± 1 °C.

3.2.4 Lọ thủy tinh, dung tích 100 ml, có nút thủy tinh mài.

3.2.5 Máy đo phổ, phù hợp để đo ở bước sóng 650 nm, với cuvet có chiều dài đường quang 10 mm.

3.3 Cách tiến hành

3.3.1 Dụng cụ chuẩn

Cho vào sáu bình định mức một vạch dung tích 50 ml (3.2.1): 0 ml, 2 ml, 4 ml, 8 ml, 12 ml và 16 ml dung dịch axit sulfuric chuẩn (3.1.2), 20 ml nước (3.1.1), 0,1 ml dung dịch chỉ thị xanh bromophenol (2.1.5), 1 ml axit clohydric (2.1.4) và 5 ml dung dịch hỗn hợp (3.1.5), tương ứng với 0 mg, 0,2 mg, 0,4 mg, 0,8 mg, 1,2 mg và 1,6 mg lưu huỳnh dioxit. Thêm nước đến vạch và trộn đều. Trong khoảng 15 min đến 20 min sau khi thêm dung dịch hỗn hợp, đo độ hấp thụ ở bước sóng 650 nm, sử dụng máy đo phổ (3.2.5). Dụng cụ chuẩn của độ hấp thụ dựa theo khối lượng lưu huỳnh dioxit, tính bằng miligam.

3.3.2 Xác định

Sau khi chuẩn độ (2.3.4), rót lượng chứa trong bộ sục khí vào trong bình định mức một vạch 50 ml, dùng nước để rửa bộ sục khí và đưa nước rửa vào bình định mức, thêm 1 ml axit clohydric (2.1.4) và 5 ml dung dịch hỗn hợp (3.1.5). Thêm nước đến vạch và trộn. Trong khoảng 15 min đến 20 min sau khi thêm thuốc thử, đo độ hấp thụ ở bước sóng 650 nm, sử dụng máy đo phổ.

Việc dụng cụ chuẩn và phép xác định phải được tiến hành ở cùng nhiệt độ và không được vượt quá $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.3 Số phép xác định

Tiến hành xác định trên hai dung dịch đã chuẩn độ trong 2.3.4.

3.4 Biểu thị kết quả

Hàm lượng lưu huỳnh dioxit, biểu thị bằng miligam trên kilogam mẫu, tính theo công thức sau:

$$\frac{m_1 \times 1000}{m_0}$$

Trong đó:

m_0 là khối lượng của phần mẫu thử (2.3.2), tính bằng gam (g);

m_1 là khối lượng của lưu huỳnh dioxit, tương ứng với độ hấp thụ đo được trong 3.3.2 và đọc từ đường chuẩn, tính bằng miligam (mg).

Kết quả là trung bình cộng của các giá trị thu được trong hai phép xác định (3.3.3).

4 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- phương pháp đã sử dụng, kết quả thu được và chỉ rõ phương pháp biểu thị kết quả.
- mọi điều kiện thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được xem là tùy chọn, cùng với mọi tình huống bất thường có thể ảnh hưởng đến kết quả;
- tất cả các chi tiết để nhận biết đầy đủ về mẫu.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 7149 (ISO 385), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Buret*
 - [2] TCVN 7151 (ISO 648), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet một mức*
 - [3] TCVN 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức*
 - [4] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.*
-