

Lời nói đầu

TCVN 7967:2008 hoàn toàn tương đương với ISO 5379:1983;

TCVN 7967:2008 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F.18 Đường, sản phẩm đường và mật ong biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Tinh bột và sản phẩm 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 qui định hai phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh dioxit trong tinh bột và sản phẩm tinh bột: phương pháp đo axit và phương pháp đo độ đục.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi.

TCVN 6910 (ISO 5725), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo.

ISO 1227, Starch, including derivatives and by-products – Vocabulary (Tinh bột, bao gồm cả sản phẩm có nguồn gốc tinh bột và sản phẩm phụ – Từ vựng).

3 Nguyên tắc

Lôi cuốn lưu huỳnh dioxit từ sản phẩm đã axit hoá bằng dòng khí nitơ, gia nhiệt và ổn định sau đó oxi hoá lưu huỳnh dioxit bằng cách sục khí qua dung dịch loãng hydro peroxit trung tính. Chuẩn độ axit sulfuric hình thành bằng natri hydroxit dung dịch thể tích chuẩn hoặc xác định bằng phương pháp đo độ đục trong trường hợp hàm lượng lưu huỳnh dioxit thấp.

4 - Phương pháp đo axit

4.1 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử được sử dụng phải là loại tinh khiết phân tích và không chứa sulfat. Nước phải là nước cất hoặc nước ít nhất có độ tinh khiết tương đương, vừa mới được đun sôi.

4.1.1 Nitơ, không có oxi.

4.1.2 Hydro peroxit, dung dịch chứa khoảng 9 g đến 10 g H_2O_2/l

Cho 150 ml dung dịch hydro peroxit 20 phần thể tích hoặc 30 ml dung dịch hydro peroxit 30 % (khối lượng) (110 thể tích) vào bình định mức một vạch 1 000 ml. Thêm nước đến vạch.

CHÚ THÍCH Sử dụng dung dịch vừa mới được chuẩn bị.

4.1.3 Axit clohydric

Cho 150 ml axit clohydric đậm đặc ($\rho_{20} = 1,19$ g/ml) vào bình định mức một vạch 1 000 ml. Thêm nước đến vạch.

4.1.4 Dung dịch chỉ thị xanh bromphenol

Hoà tan 100 mg xanh bromphenol [α, α -bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl) toluen-2, α -sulton] trong 100 ml etanol 20 % (thể tích).

4.1.5 Dung dịch chỉ thị Tashiro

Hoà tan 30 mg đỏ metyl [axit benzoic 2-[[4-dimetyl(amino)phenyl]-azo] và 50 mg xanh metylen [3,7-bis(dimetyl(amino) phenothiazin-5-ium clorua] trong 120 ml etanol 90 % (tính theo thể tích). Pha loãng đến 200 ml bằng nước, trộn và lọc.

CHÚ THÍCH Chỉ thị Tashiro (4.1.5) chỉ có thể được sử dụng đối với phương pháp chuẩn độ (4.3.4). Chỉ thị xanh bromphenol (4.1.4) thích hợp cho phương pháp chuẩn độ và không cản trở khi sử dụng phương pháp đo độ đục tiếp theo (xem Điều 5). Tuy nhiên, với chất chỉ thị này sẽ khó khăn để phát hiện điểm kết thúc.

4.1.6 Natri hydroxit, dung dịch thể tích chuẩn, $c(NaOH) = 0,1$ mol/l¹⁾; hoặc

4.1.7 Natri hydroxit, dung dịch thể tích chuẩn, $c(NaOH) = 0,01$ mol/l²⁾.

¹⁾ Hiện nay được chỉ định là "dung dịch thể tích chuẩn 0,1 N".

²⁾ Hiện nay được chỉ định là "dung dịch thể tích chuẩn 0,01 N".

Để thu được điểm kết thúc rõ ràng, sử dụng nước không có cacbon dioxit thu được bằng cách làm nguội nước cất đã đun sôi dưới dòng khí nitơ để chuẩn bị dung dịch này.

CHÚ Ý Khuyến cáo sử dụng dung dịch (4.1.6) và buret dạng pittông để lấy các thể tích nhỏ. Tăng khối lượng phần mẫu thử, nếu cần.

4.1.8 lot, dung dịch thể tích chuẩn, $c(I_2) = 0,01 \text{ mol/l}^{1)}$.

4.1.9 Hồ tinh bột, dung dịch 5 g/l

Hoà tan 0,5 g tinh bột Lintner (xem ISO 1227) hoặc loại tương tự trong 100 ml nước. Đun đến sôi trong khi khuấy. Thêm 20 g natri clorua, khuấy và đun sôi cho đến khi hoà tan hết. Để nguội đến nhiệt độ môi trường trước khi sử dụng.

4.1.10 Kali disulfit và muối dinatri²⁾ của axit etylenđiamintetraaxetic (EDTA)

Hoà tan trong nước 0,87 g kali disulfit ($K_2S_2O_5$) và 0,20 g dinatri dihydro etylenđiamintetraaxetat (Na_2H_2edta). Chuyển lượng dung dịch này vào bình định mức một vạch 1 000 ml. Thêm nước đến vạch và trộn.

4.2 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ bằng thủy tinh tốt nhất được gắn bằng các khớp thủy tinh mài.

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ phòng thử nghiệm thông thường và cụ thể như sau:

4.2.1 Bình định mức một vạch, dung tích 1 000 ml, phù hợp với yêu cầu loại A của TCVN 7153 (ISO 1042).

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

4.2.3 Semi-microburet, dung tích 10 ml, phù hợp với các yêu cầu loại A của ISO 385/2.

4.2.4 Buret, dung tích 25 ml và 50 ml, phù hợp với các yêu cầu loại A của ISO 385/2.

4.2.5 Cân phân tích.

4.2.6 Máy khuấy từ, làm việc hiệu quả, chịu nhiệt, được dùng với bình cầu (A) (xem 4.2.7.1).

4.2.7 Thiết bị lôi cuốn, nêu trong Hình³⁾ hoặc thiết bị tương đương, đảm bảo lôi cuốn được lưu huỳnh dioxit và chất hấp phụ lưu huỳnh dioxit vào dung dịch hydroperoxit.

¹⁾ Hiện nay được chỉ định là "dung dịch thể tích chuẩn 0,02 N".

²⁾ Sản phẩm dùng để bảo vệ ion sulfit không bị oxi hoá do không khí tạo phức với ion đồng

³⁾ Thiết bị loại Lieb và Zaccherl.

CHÚ Ý Tránh tạo nối giữa ống sinh hàn với dụng cụ sục khí vì điều này có thể dẫn đến hấp phụ lưu huỳnh dioxide.

4.2.7.1 Cấu tạo thiết bị

A: Bình cầu đáy tròn, dung tích 250 ml hoặc lớn hơn, có ống tròn để đặt nhiệt kế vào trong được.

B: Ống sinh hàn thẳng đứng có chiều cao đáng kể, để gắn với bình cầu (A).

C: Phễu chiết, được gắn với bình cầu (A).

D: Ống dẫn nitơ có bộ phận hấp phụ chứa dung dịch kiểm của pyrogallol.

E và E': 2 bộ phận sục khí, được nối với ống sinh hàn (B).

F: Nhiệt kế.

CHÚ Ý Giữa hai lần xác định, nếu việc lôi cuốn chậm và vừa phải, thì chỉ cần làm sạch bình cầu (A).

4.2.7.2 Các phép thử kiểm tra

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

4.2.7.2.1 Cho vào bình cầu (A) 100 ml nước và tiến hành như qui định trong 4.3.3. Đảm bảo lượng chứa trong bình sục khí vẫn trung tính.

4.2.7.2.2 Tiến hành các thao tác như sau:

a) Cho vào bình cầu (A) 100 ml nước. Dùng pipet thêm 20 ml dung dịch (4.1.10). Tiến hành phép lôi cuốn và xác định lưu huỳnh dioxide như qui định trong 4.3.3 và 4.3.4.

b) Dùng pipet, chuyển 20 ml dung dịch iot (4.1.8), 5 ml axit clohydric (4.1.3) và 1 ml dung dịch tinh bột (4.1.9) cho vào bình nón 100 ml.

Dùng buret (4.2.4) chuẩn độ bằng dung dịch EDTA (4.1.10) cho đến khi màu ban đầu biến mất.

Chênh lệch giữa hàm lượng lưu huỳnh dioxide xác định được trong a) và hàm lượng lưu huỳnh dioxide xác định được trong b) không được vượt quá 1 % trung bình số học.

Thao tác b) không được tiến hành quá 15 min sau khi kết thúc thao tác a) để tránh lượng lưu huỳnh dioxide có mặt trong dung dịch kali disulfit/ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ có thể bị thay đổi.

4.3 Cách tiến hành

4.3.1 Chuẩn bị mẫu thử

Trộn kỹ mẫu phòng thử nghiệm.

4.3.2 Phần mẫu thử

Cân khối lượng mẫu thử (xem 4.3.1), chính xác đến 0,01 g như qui định trong Bảng sau đây:

Hàm lượng lưu huỳnh dioxit mong muốn mg/kg	Khối lượng xấp xỉ của phần mẫu thử g
< 50	100
50 đến 200	50

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

Nếu hàm lượng mong muốn lớn hơn 200 mg/kg, thì giảm phần mẫu thử một cách thích hợp sao cho không chứa nhiều hơn 10 mg lưu huỳnh dioxit và chuyển lượng này vào bình cầu (A). Đối với một số sản phẩm tinh bột nhất định, thì khối lượng của phần mẫu thử có thể được xác định bằng chênh lệch khối lượng của vật chứa. Thêm 100 ml nước vào phần mẫu thử¹⁾ và trộn kỹ bằng cách lắc.

4.3.3 Lôi cuốn

4.3.3.1 Cho vào phễu (C) 50 ml axit clohydric (4.1.3).

4.3.3.2 Trong mỗi bộ phận sục khí (E và E'), dùng pipet cho 3 ml dung dịch hydro peroxit (4.1.2), 0,1 ml dung dịch chỉ thị xanh bromphenol (4.1.4) (xem chú thích trong 4.1.5) và trung hoà dung dịch hydro peroxit bằng dung dịch natri hydroxit (4.1.7).

4.3.3.3 Nối ống sinh hàn (B) và các bộ phận sục khí (E và E') với thiết bị, cho dòng khí nitơ chảy chậm để đuổi khí trong toàn bộ thiết bị. Bắt đầu cho dòng nước vào ống sinh hàn.

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

4.3.3.5 Đem đun hỗn hợp đến điểm sôi trong 30 min. Đun sôi trong 30 min trong khi dòng khí nitơ chảy qua và khuấy bằng máy khuấy (4.2.6).

¹⁾ Trong trường hợp phần mẫu thử lớn hơn 100 g (ví dụ D-glucoza), thì khối lượng nước bổ sung phải bằng khối lượng phần mẫu thử.

4.3.4 Chuẩn độ

Cho lượng chứa trong bộ phận sục khí thứ hai vào lượng chứa của bộ phận sục khí thứ nhất, và phụ thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh dioxide mong muốn, chuẩn độ axit sulfuric hình thành bằng dung dịch natri hydroxit (4.1.6 hoặc 4.1.7).

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

4.3.5 Kiểm tra

Nếu thể tích V nhỏ hơn 5 ml khi sử dụng dung dịch natri hydroxit 0,01 mol/l, hoặc nhỏ hơn 0,5 ml khi sử dụng dung dịch natri hydroxit 0,1 mol, thì tiến hành xác định bằng phương pháp đo độ đục (xem Điều 5).

4.3.6 Số lần xác định

Tiến hành hai lần xác định trên cùng mẫu thử (4.3.1).

4.4 Biểu thị kết quả

4.4.1 Phương pháp tính và công thức

Nếu không cần (xem 4.3.5) xác định bằng phương pháp đo độ đục, thì hàm lượng lưu huỳnh dioxide được biểu thị bằng miligam trên kilogam 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 (4.3.2), tính bằng gam;

V là thể tích của dung dịch natri hydroxit 0,01 mol/l (4.1.7) hoặc 10 lần thể tích của dung dịch natri hydroxit 0,1 mol/l (4.1.6) đã dùng.

Kết quả là trung bình số học của các giá trị thu được trong hai lần xác định (4.3.6), với điều kiện là đáp ứng được yêu cầu về độ lặp lại (xem 4.4.2).

4.4.2 Độ lặp lại¹⁾

Chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả của hai lần xác định tiến hành đồng thời hoặc kế tiếp nhau do cùng một người phân tích trên cùng mẫu thử không được vượt quá 5 % giá trị trung bình của hai lần xác định.

¹⁾ Xem TCVN 6910 (ISO 5725).

4.4.3 Độ tái lập¹⁾

Chênh lệch giữa các kết quả của hai lần xác định tiến hành trong các phòng thử nghiệm khác nhau trên cùng mẫu thử không được vượt quá 10 % giá trị trung bình của hai lần xác định.

5 Phương pháp đo độ đục

Nếu thể tích V nhỏ hơn 5 ml khi sử dụng dung dịch natri hydroxit 0,01 mol/l, hoặc nhỏ hơn 0,5 ml khi sử dụng dung dịch natri hydroxit 0,1 mol/l, thì chỉ xác định bằng phương pháp đo độ đục là có hiệu quả. Với phần mẫu thử 100 g, thì giới hạn 5 ml tương ứng với hàm lượng 16 mg lưu huỳnh dioxit trên kilogram.

Với giới hạn trên, thì phương pháp đo axit có thể đáp ứng được.

5.1 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử được sử dụng phải là loại tinh khiết phân tích và không có sulfat. Nước phải là nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương, vừa mới được đun sôi.

5.1.1 Axit sulfuric, dung dịch chuẩn

Cho 31,2 ml dung dịch axit sulfuric thể tích chuẩn 0,1 mol/l vào bình định mức một vạch 1 000 ml và pha loãng đến vạch bằng nước.

1 ml dung dịch này tương đương với 0,1 mg SO_2 .

5.1.2 Dung dịch polyvinylpyrrolidon (PVP)

Hoà tan trong nước 5,0 g polyvinylpyrrolidon (khối lượng phân tử tương đối 44 000 hoặc 85 000) trong bình định mức một vạch 100 ml. Pha loãng đến vạch bằng nước và trộn. Lọc qua giấy lọc gấp nếp và bảo quản trong chai thủy tinh màu nâu.

CHÚ Ý Sử dụng dung dịch đã chuẩn bị trong tuần.

5.1.3 Bari clorua, dung dịch gốc

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

5.1.4 Dung dịch hỗn hợp

Cho 15 ml dung dịch bari clorua (5.1.3)²⁾, 64 ml nước, 15 ml etanol 95 % (theo thể tích)²⁾ và 5 ml dung dịch PVP (5.1.2)²⁾ vào lọ thủy tinh 100 ml (5.2.4).

¹⁾ Xem TCVN 6910 (ISO 5725).

²⁾ Dùng pipet.

Trộn dung dịch và sử dụng nổi cách thủy (5.2.3) đưa về nhiệt độ 20 °C. Trước khi sử dụng thuốc thử 30 min, dùng pipet thêm 1 ml dung dịch axit sulfuric (5.1.1). Trộn kỹ.

5.2 Thiết bị, dụng cụ

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

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

5.2.3 Nổi cách thủy, duy trì được nhiệt độ ở $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

5.2.5 Máy đo phổ, phù hợp cho việc đo ở bước sóng 650 nm, với cuvet 10 mm.

5.3 Cách tiến hành

5.3.1 Đường chuẩn

Cho vào sáu bình định mức một vạch (5.2.1): 0 ml, 2 ml, 4 ml, 8 ml, 12 ml và 16 ml dung dịch axit sulfuric chuẩn (5.1.1), 20 ml nước, 0,1 ml dung dịch chỉ thị xanh bromphenol (4.1.4), 1 ml axit clohydric (4.1.3) và 5 ml dung dịch hỗn hợp (5.1.4), tương đương với 0 mg, 0,2 mg, 0,4 mg, 0,8 mg, 1,2 mg và 1,6 mg lưu huỳnh dioxit, tương ứng. Thêm nước đến vạch và trộn đều.

Dùng máy đo phổ (5.2.5) đo độ hấp phụ ở bước sóng 650 nm sau khi thêm thuốc thử (5.1.4) từ 15 min đến 20 min.

Vẽ đường chuẩn của độ hấp phụ dựa theo khối lượng lưu huỳnh dioxit, tính bằng miligam.

5.3.2 Xác định

Sau khi chuẩn độ (4.3.4) rót lượng chứa trong bộ phận sục khí và nước được dùng để rửa vào trong bình định mức một vạch (5.2.1), thêm 1 ml axit clohydric (4.1.3) và 5 ml dung dịch đã trộn (5.1.4). Pha loãng đến vạch bằng nước và trộn.

Dùng máy đo phổ (5.2.5) đo độ hấp phụ ở bước sóng 650 nm sau khi thêm thuốc thử (5.1.4) từ 15 min đến 20 min.

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

5.3.3 Số lần xác định

Tiến hành xác định trên hai dung dịch đã chuẩn độ trong 4.3.4.

5.4 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 có cùng giá trị như trong 4.4.1;

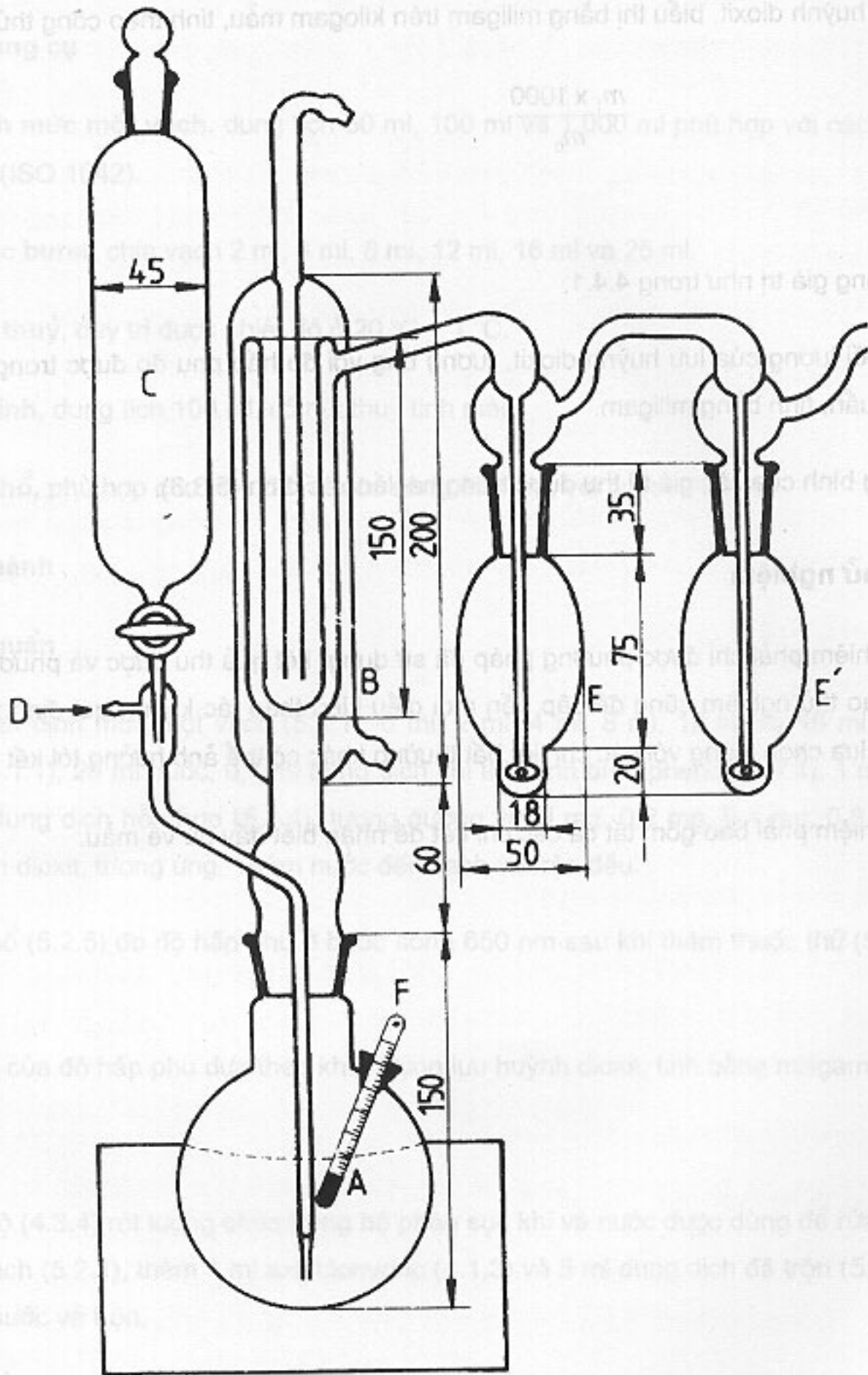
m_1 là khối lượng của lưu huỳnh dioxit, tương ứng với độ hấp phụ đo được trong 5.3.2 và đọc từ đường chuẩn, tính bằng miligam.

Kết quả là trung bình của các giá trị thu được trong hai lần xác định (5.3.3).

6 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải chỉ được phương pháp đã sử dụng, kết quả thu được và phương pháp biểu thị kết quả. Báo cáo thử nghiệm cũng đề cập đến mọi điều kiện thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này, hoặc tùy ý lựa chọn, cùng với các chi tiết bất thường khác có thể ảnh hưởng tới kết quả.

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm tất cả các chi tiết để nhận biết đầy đủ về mẫu.



Hình - Sơ đồ của thiết bị lò cuốn