

TCVN 6469 : 1998

**PHỤ GIA THỰC PHẨM –
PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ
CÁC CHỈ TIÊU NGOẠI QUAN VÀ VẬT LÝ**

*Food additives – Methods for evaluating
appearance and physical properties*

HÀ NỘI – 1998

Lời nói đầu

TCVN 6469 : 1998 hoàn toàn phù hợp với phần I của sách Hướng dẫn yêu cầu kỹ thuật cho những chú ý chung, thử nhận biết, dung dịch thử và các tài liệu tham khảo khác của JECFA (Guide to specifications, general notices, general analytical techniques, identification tests, test solutions and other reference materials – JECFA – FAO FOOD and nutrition paper – 5 rev 2).

TCVN 6469 : 1998 do ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC/F4 Phụ gia thực phẩm biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường - Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Phụ gia thực phẩm – Phương pháp đánh giá các chỉ tiêu ngoại quan và vật lý

Food additives – Methods for evaluating appearance and physical properties

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp để đánh giá các chỉ tiêu ngoại quan và vật lý của phụ gia thực phẩm.

1 Điểm sôi và dải chưng cất

Phương pháp dưới đây sử dụng 100 ml mẫu. Trong các trường hợp cần thiết hoặc muốn sử dụng lượng mẫu nhỏ hơn, có thể dùng phương pháp của McCullough và các cộng sự [J.Chem. Ed 47, 57 (1970)] chỉ dùng cho lượng mẫu 50 µl.

1.1 Định nghĩa

1.1.1 Dải chưng cất

Khoảng chênh lệch giữa nhiệt độ quan sát được lúc bắt đầu có dịch cất khi chưng cất và nhiệt độ quan sát tại thời điểm đã cất được một thể tích dịch cất được quy định, hay khi đã đạt đến điểm khô.

1.1.2 Điểm sôi ban đầu

Nhiệt độ biểu thị trên nhiệt kế ngay khi giọt ngưng đầu tiên rơi khỏi đáy ống ngưng tụ.

1.1.3 Điểm khô

Điểm khô là nhiệt độ được ghi ngay khi giọt cuối cùng của chất lỏng bay hơi khỏi điểm thấp nhất trong bình chưng cất, không còn một chút chất lỏng nào trên thành bình.

1.2 Thiết bị, dụng cụ

1.2.1 Bình chưng cất

Dùng bình chưng cất đáy tròn 200 ml làm bằng thủy tinh chịu nhiệt có đủ lượng mẫu thử (trên 100 ml). Nếu buộc phải dùng mẫu ít hơn 100 ml, có thể sử dụng bình chưng cất nhỏ hơn có dung tích gấp đôi lượng chất lỏng. Bình 200 ml có chiều dài tổng cộng bằng 17,9 cm và đường kính trong của cổ bình bằng 2,1 cm. Gắn vào khoảng giữa cổ bình, cách đáy khoảng 12 cm, một ống nhánh dài 12,7 cm có đường kính trong bằng 5 mm, nghiêng xuống dưới một góc 75° so với phương thẳng đứng.

1.2.2 Thiết bị ngưng tụ

Dùng một ống ngưng bằng thủy tinh chịu nhiệt, thẳng, dài 56 cm - 60 cm và được bao bọc bởi một lớp nước sao cho khoảng 40 cm ống tiếp xúc với môi trường lạnh. Đáy (đầu dưới) của thiết bị ngưng tụ có thể được uốn cong để đặt ống cung cấp hay nó có thể nối với một bộ phận khớp nối cong, có tác dụng như ống cung cấp.

Chú thích – Mọi dụng cụ thí nghiệm thủy tinh có các đầu nối thon được dùng nếu như dụng cụ này cho các kết quả tương đương như kết quả thu được trong bình chưng cất và thiết bị ngưng tụ đã mô tả ở trên.

1.2.3 Bình hứng (thu)

Bình hứng là một bình hình trụ dung tích 100 ml có vạch chia 1 ml và đã được hiệu chuẩn "để chứa". Bình này dùng để đong mẫu cũng như để hứng sản phẩm chưng cất.

1.2.4 Nhiệt kế

Nên dùng nhiệt kế nhúng một phần đã được chuẩn hoá chính xác, với vạch chia độ thực tế nhỏ nhất (không lớn hơn 0,2°) để tránh việc cần phải nội suy. Các nhiệt kế thích hợp hiện có như sê-ri ASTM 37C tới 41°C, và 102°C tới 107°C hay như loại MCA R – 1 tới R – 4, hoặc tương đương.

1.2.5 Nguồn nhiệt

Đèn đốt Bunsen là nguồn nhiệt được dùng. Tuy nhiên, có thể dùng bếp điện nếu nó cho các kết quả có thể so sánh được với kết quả từ bếp gas.

Chú thích – Nhiệt độ qui định ở tiêu chuẩn này là độ C (°C).

1.2.6 Tấm chắn

Toàn bộ bếp và bộ phận lắp ráp bình chưng cất cần được bảo vệ tránh các luồng khí bên ngoài. Có thể dùng bất kỳ một tấm chắn hiệu quả nào cho mục đích này.

1.2.7 Giá đỡ bình chưng cất

Một tấm amiăng dày 6,5 mm và có một lỗ tròn 10 cm được đặt trên một vòng thích hợp hay một giá đỡ phẳng và được lắp không chặt vào bên trong tấm chắn để đảm bảo khí nóng từ nguồn nhiệt không tới được các thành của cổ bình chưng cất. Một tấm amiăng thứ hai dày 6,5 mm, có diện tích tối thiểu bằng 225 cm², có một lỗ tròn 30 mm, được đặt lên trên tấm thứ nhất. Tấm này được dùng để giữ bình chưng cất 200 ml, bình này cần được lắp chắc trên tấm đó sao cho nhiệt trực tiếp cấp vào bình chưng cất chỉ qua lỗ hổng của tấm này.

1.3 Cách tiến hành

Chú thích – Qui trình này được dùng với các chất lỏng chưng cất trên 50°C, trong trường hợp này mẫu có thể đo và thu được, và sử dụng thiết bị ngưng tụ nước, ở nhiệt độ phòng (20⁰ - 30⁰). Đối với các chất có nhiệt độ sôi dưới 50°C, làm lạnh chất lỏng xuống dưới 10°C trước khi lấy mẫu, thu dịch cất trong bình cách thủy đã được làm lạnh dưới 10°C và dùng nước đã được làm lạnh dưới 10°C trong thiết bị ngưng.

Đong 100 ml ± 0.5 ml chất lỏng trong ống đong 100 ml có chia vạch và chuyển mẫu này vào bình chưng cất bằng dụng cụ chống va chạm. Không dùng phễu để chuyển hay để bất kỳ lượng mẫu nào đi vào trong ống nhánh của bình chưng cất. Đặt bình chưng cất lên tấm amiăng được đỡ bằng vòng hay đế phẳng, và định vị tấm chắn cho bình chưng cất và bếp đốt. Nối bình chưng cất và ống ngưng, đặt ống đong có chia vạch dưới vòi ra của ống ngưng và lắp nhiệt kế vào. Cần đặt nhiệt kế vào giữa cổ bình sao cho đỉnh của bầu nhiệt kế (khi có bầu phụ) ở ngay phía dưới đáy của vòi ra của ống nhánh. Điều chỉnh nhiệt độ đốt sao cho trong 5 phút – 10 phút có thể thu được giọt chất lỏng đầu đầu tiên.

Đọc nhiệt kế ngay khi giọt chưng cất đầu tiên rơi ra khỏi ống ngưng và ghi nhận đó là điểm sôi ban đầu. Tiếp tục chưng cất với tốc độ 4 ml hay 5 ml dịch cất trong một phút, ghi ngay nhiệt độ khi giọt chất lỏng cuối cùng bốc hơi khỏi đáy bình chưng cất (điểm khô) hoặc khi đã cất được lượng dịch cất đã định. Hiệu chỉnh các số đọc nhiệt độ đã quan sát được cho mọi biến thiên áp suất không khí từ áp suất khí quyển (760 mm Hg) bằng cách cho 0,1⁰ cho từng biến thiên 2,7 mm áp suất, cộng số hiệu chỉnh này nếu áp suất thấp hơn 760 mm, hoặc trừ đi nếu áp suất cao hơn 760 mm. Khi dùng nhiệt kế hiệu chỉnh nhiệt độ của nhiệt kế nhúng bằng công thức:

$$0,00015 \times N (T - t)$$

TCVN 6469 : 1998

trong đó

N là biểu thị nhiệt độ của nhiệt kế thủy ngân kể từ đáy dưới của nút;

T là nhiệt độ chung cất quan sát được;

t là nhiệt độ ghi được bởi một nhiệt kế phụ bầu của nhiệt kế này được đặt ở giữa nhiệt kế thủy ngân; cộng thêm số hiệu chỉnh vào số đọc quan sát trên nhiệt kế chính.

Cách khác, có thể áp dụng công thức hiệu chỉnh đơn giản sau đây:

$$t = t_0 - k (760 - b)$$

trong đó

t_0 là điểm sôi tại áp suất khí quyển 760 mm thủy ngân;

b là áp suất quan sát được tính bằng milimet thủy ngân;

k là hệ số hiệu chỉnh đối với từng milimet chênh lệch so với áp suất khí quyển.

Hệ số k phụ thuộc vào chất nghiên cứu. Nó được cho sẵn trong các Sổ tay tra cứu và biến thiên trong phạm vi 0,033 đến 0,057.

2 Mầu sắc

(Theo thang màu Hazen Platin - Coban)

2.1 Thiết bị và dụng cụ

2.1.1 Các ống so sánh

Các ống Nessler dạng dài dung tích 100 ml, trong suốt đến tận đáy, có nút thủy tinh. Cần lựa chọn các ống nghiệm này sao cho vạch chia độ 100 ml nằm vào khoảng 275 mm - 295 mm kể từ đáy ống nghiệm.

2.1.2 Thiết bị so mầu

Thiết bị so mầu được cấu tạo cho phép so sánh bằng mắt thường ánh sáng truyền qua các ống Nessler dạng dài dọc theo trục ống. Thiết bị so mầu cần được cấu tạo sao cho ánh sáng trắng đi qua hay phản chiếu từ tấm thủy tinh trắng và được chiếu với một cường độ đồng đều qua các ống nghiệm từ thành bên.

2.1.3 Các chuẩn đối chiếu

Dùng TSC Platin – Coban để chuẩn bị các chuẩn đối chiếu theo bảng dưới đây, bằng cách pha loãng bằng nước các thể tích yêu cầu của TSC Platin - Coban tới 100 ml bằng nước trong các ống Nessler. Đậy nút các ống và bịt kín các nút bằng các vật liệu chống thấm nước như senlắc hay xi măng chống thấm.

Chuẩn màu Platin – Coban (theo Hazen)

Số chuẩn mẫu	Dung dịch TSC Pt – Co ml	Số chuẩn mẫu	Dung dịch TSC Pt – Co ml
5	1	70	14
10	2	100	20
15	3	150	30
20	4	200	40
25	5	250	50
30	6	300	60
35	7	350	70
40	8	400	80
50	10	450	90
60	12	500	100

2.2 Cách tiến hành

Lấy 100ml mẫu cho vào một ống Nessler, lọc mẫu nếu thấy đục. Đậy nút ống, đặt vào thiết bị so màu và so với các mẫu chuẩn.

2.3 Báo cáo

Báo cáo theo mẫu, của số chuẩn mẫu gần tương xứng nhất với mẫu thử. Trong trường hợp mẫu đo nằm giữa hai chuẩn mẫu, khi báo cáo theo mẫu thẫm hơn trong hai chuẩn mẫu này.

Nếu do sự khác nhau về màu sắc giữa mẫu và chuẩn, ta không thể nhận được sự tương xứng nhất định, thì báo cáo theo dải mẫu nhận được sự tương xứng rõ ràng và báo cáo mẫu này là "ngoài dải mẫu".

3 Dải nóng chảy

Trước khi xác định dải nóng chảy của một chất, cần phải làm khô mẫu trong các điều kiện được xác định về hao hụt khi sấy khô được đề cập trong từng chuyên luận riêng. Nếu nhiệt độ không được xác định trong chuyên luận thì làm khô mẫu 24 giờ trong bình hút ẩm.

TCVN 6469 : 1998

Chuyển một lượng bột đã được sấy khô vào một ống mao quản khô, dài khoảng 10 cm và bịt kín một đầu (độ dày của thành ống khoảng 0,10 mm – 0,15 mm, đường kính trong 0,9 mm – 1,1 mm) và nén bột vào ống bằng cách gõ nhẹ ống trên bề mặt cứng để thành một cột nén chặt có chiều cao khoảng 2 mm – 4 mm.

Gắn ống mao quản này và lượng chứa trong đó với một nhiệt kế chuẩn sao cho đầu bịt kín của ống mao quản nằm ở mức giữa của bầu, và gia nhiệt trong một thiết bị thích hợp có chứa chất lỏng thích hợp (paraphin lỏng hay dầu silicon) và được lắp với một bộ phận khuấy và một nhiệt kế phụ. Điều chỉnh sự gia tăng nhiệt độ trong thời kỳ đầu là 3° trong một phút. Khi nhiệt độ đã nâng tới 5° dưới số nhỏ nhất của khoảng chảy đối với chất đang thử nghiệm, thì tăng nhiệt chậm hơn, nếu không có sẵn các chỉ dẫn nào khác, mức độ tăng nhiệt nên trong khoảng 1° – 2° trong một phút.

Trừ khi có các chỉ dẫn khác, đọc nhiệt độ tại điểm cho thấy chất đang thử nghiệm hình thành các giọt nhỏ bám vào thành ống và nhiệt độ tại đó chất thử nghiệm bị nóng chảy hoàn toàn, thì thấy tạo thành một mặt cong rõ nét.

Đối với các số nhiệt độ đọc được dùng số hiệu chỉnh được xác định như sau:

Trước khi bắt đầu xác định khoảng nóng chảy, chỉnh nhiệt kế phụ sao cho bầu (nhiệt kế) sát với nhiệt kế chuẩn ở điểm nằm giữa dải của cho dải nóng chảy dự kiến và bề mặt của vật liệu nung. Khi chất thử đã nóng chảy, đọc nhiệt độ trên nhiệt kế phụ. Tính số hiệu chỉnh để cộng thêm vào các số đọc nhiệt độ trên nhiệt kế chuẩn theo công thức:

$$0.00015 N (T - t)$$

trong đó

T là nhiệt độ đọc trên nhiệt kế chuẩn;

t là nhiệt độ đọc trên nhiệt kế phụ;

N là số các cấp chia trên thang chia của nhiệt kế chuẩn giữa bề mặt của vật liệu nung và mức thủy ngân.

Câu "khoảng tan chảy a° – b° " có nghĩa là nhiệt độ đúng (đã hiệu chỉnh) ít nhất tại đó quan sát thấy vật liệu thử tạo thành các giọt nhỏ ở a° , và vật liệu này phải hoàn toàn nóng chảy ở nhiệt độ b° đã hiệu chỉnh.

4 Xác định độ pH

4.1 Phương pháp đo điện thế

Độ pH của một dung dịch nước có thể được xác định chính xác theo phương pháp đo điện thế bằng pH kế.

Xác định theo thực nghiệm pH của nước có thể được tính theo công thức:

$$\text{pH} = \text{pH}^0 + [(E - E^0) / 0,0591]$$

trong đó

pH là giá trị đối với dung dịch cần đo;

pH⁰ là giá trị đối với dung dịch đệm chuẩn;

E là giá trị điện thế đối với dung dịch cần đo;

E⁰ là giá trị điện thế của dung dịch đệm chuẩn;

0,0591 là giá trị ở 25⁰ của hằng số Nernst.

Phương trình này không áp dụng được đối với các dung môi khác ngoài nước, hoặc đối với các dung môi hỗn hợp bao gồm nước. Tuy nhiên, pH kể cho các số đo có thể suy ra cho các hệ dung môi khác, trên cơ sở hiệu chuẩn với các dung dịch đệm chuẩn trong nước và trong khi các số độ pH không có ý nghĩa về mặt nhiệt động học, thì chúng lại có ích trong việc thiết lập các chỉ tiêu kỹ thuật.

Phép đo pH bằng cách dùng pH kế là việc so sánh số đo trên máy của một dung dịch chưa biết với các số đo trên máy của các dung dịch đệm chuẩn có các giá trị pH đã biết trước một cách chính xác. Phương pháp đo thông thường chỉ sử dụng một dung dịch đệm chuẩn và xấp xỉ độ nghiêng điện cực, thông thường thực hiện bằng một bộ phận bù nhiệt, phép đo pH chính xác tới ± 0,05 đơn vị pH hoặc yêu cầu cao hơn, thì sử dụng hai dung dịch đệm chuẩn, bao hàm (nếu có thể được) khoảng pH dự kiến. Tất cả các mẫu và dung dịch đệm chuẩn cần phải có cùng một nhiệt độ.

Cần chú ý đặc biệt đến việc lựa chọn và bảo quản điện cực thuỷ tinh và điện cực so sánh. Điện cực thuỷ tinh thường nhạy cảm đối với các ca-tion kim loại kiềm ở các giá trị pH lớn hơn 9, dẫn tới cái gọi là sai số kiềm. Nên dùng các điện cực có sai số kiềm nhỏ khi trong môi trường kiềm. Bảo quản các điện cực này trong nước cất khi không dùng để tránh bị khô. Có thể dùng các điện cực "kiểu – dòng chảy" để đo pH nếu đưa ra được cơ sở chắc chắn về phép đo này.

Việc đo pH của "các dung dịch đệm cao" (nước cất hay các dung dịch của các hợp chất hữu cơ không ion hoá trong nước cất) là một phép đo rất khó thực hiện. Thêm 0,3 ml dung dịch kali clorua bão hoà vào 100 ml nước cất sẽ làm dễ hơn do có một lượng điện phân nhỏ. Tuy nhiên, thường phải bảo vệ dung dịch cân đo tránh khỏi cacbon dioxit (CO₂) trong không khí bằng cách sử dụng một lớp phủ nitơ trong khi đo. Đo pH các lượng thử liên tiếp từ nước hay các dung dịch thử, trong khi khuấy mạnh, cho đến khi các kết quả thu được qua hai lần đo kế tiếp nhau nằm trong phạm vi sai số 0,1 đơn vị pH.

4.2 Cách tiến hành

Dùng pH kế thích hợp và theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Sau mỗi lần dùng điện cực, tráng rửa các điện cực này bằng nước cất hay nước đã được khử ion và cần thận thấm khô chúng bằng vải mềm,

TCVN 6469 : 1998

sạch, dễ thấm nước. Lấy môi trường lỏng mới liên kết điện cực so sánh. Tráng cốc đựng mẫu 3 lần mỗi dung dịch đo mới.

Chọn hai dung dịch đệm chuẩn¹ trong khoảng trên và dưới điểm pH dự kiến của dung dịch thử, nếu có thể. Làm nóng hoặc làm lạnh các dung dịch chuẩn này khi cần để có chênh lệch trong khoảng 2^o so với nhiệt độ của mẫu thử và trước hết đặt bộ bù nhiệt tới nhiệt độ đó. Nhúng các cực điện vào dung dịch đệm chuẩn thứ nhất, và theo chỉ dẫn của nhà sản xuất, điều chỉnh bộ phận chuẩn hoá tương ứng (núm, công tắc hay phím bấm) cho đến khi số đọc đúng giá trị của dung dịch đệm chuẩn đó. Lặp lại quá trình này với các lượng mới từ dung dịch đệm chuẩn thứ nhất cho đến khi số đo của hai lần liên tiếp có phạm vi sai số $\pm 0,02$ đơn vị pH mà không cần chỉnh núm điều khiển.

Tráng rửa các điện cực, thấm khô và nhúng vào cốc chứa một lượng dung dịch đệm chuẩn thứ hai có độ pH thấp hơn, giữ nguyên điểm đặt núm điều khiển đã chuẩn hoá. Theo các chỉ dẫn của nhà sản xuất, chỉnh bộ điều khiển độ nghiêng (núm, phím hay thiết bị bù nhiệt độ) cho đến khi đọc được giá trị pH chính xác của dung dịch đệm này.

Lặp lại bước chuẩn hoá với cả hai dung dịch đệm chuẩn cho đến khi các giá trị pH của 2 dung dịch này nằm trong phạm vi sai số $\pm 0,02$ đơn vị pH cho cả hai dung dịch chuẩn mà không cần phải chỉnh bất kỳ một núm hay phím chỉnh nào². Khi đó có thể tiến hành đo độ pH của dung dịch thử³.

Luôn luôn chuẩn lại pH kế, thậm chí ngay cả khi bộ khuếch đại bị tháo ra trong thời gian ngắn.

4.3 Tài liệu tham khảo

Food Chemicals Codes, 3rd Edition (1981) National Academy Press, 531 – 2, EC Directive 81/712/EEC, July 1981.

5 Chỉ số khúc xạ

Chỉ số khúc xạ của một chất trong suốt là tỷ số giữa tốc độ ánh sáng trong không khí và tốc độ ánh sáng trong chất đó trong cùng một điều kiện. Nó bằng tỷ số của sin góc đến tạo bởi một tia trong không khí và sin của góc khúc xạ tạo bởi một tia trong chất đang thử. Các giá trị chỉ số khúc xạ xác định theo đường D của natri (589 nm) trừ khi có các qui định khác. Việc xác định phải thực hiện ở nhiệt độ qui

¹ Xem danh mục Merck, xuất bản lần thứ 11, trang 113 MISC 1989, để tham khảo về dung dịch đệm chuẩn

² Lượng mẫu được dùng trong chuẩn bị mẫu được biết khi áp dụng cho các trường hợp cụ thể.

³ Chênh lệch các kết quả giữa hai lần xác định pH do cùng một người phân tích tiến hành nhanh đồng thời, trong cùng một điều kiện, không được vượt quá 0.05 đơn vị pH.

định trong mỗi chuyên luận riêng, hoặc ở nhiệt độ 25^o nếu như không qui định nhiệt độ khác. Hằng số vật lý này được dùng để nhận biết, và phát hiện các tạp chất trong các dầu dễ bay hơi và các chất lỏng khác. Có thể dùng khúc xạ kế Abbé hay khúc xạ kế khác, có độ chính xác tương đương hay cao hơn, tùy theo mục đích của người thử nghiệm.

6 Điểm đông đặc

6.1 Phạm vi áp dụng

Phương pháp này thiết lập để xác định điểm đông đặc của các hoá phẩm sử dụng trong ngành thực phẩm có nhiệt nóng chảy đáng kể. Nó có thể áp dụng cho các hoá chất có điểm đông đặc trong khoảng – 20^o đến + 150^o.

Điểm đông đặc là một hằng số thực nghiệm, được xác định là nhiệt độ tại đó pha lỏng của một chất gần như cân bằng với một phần tương đối nhỏ của pha rắn. Nó được đo bằng cách ghi lại nhiệt độ lớn nhất đạt được trong qui trình làm nguội có kiểm soát sau khi xuất hiện một pha rắn.

Điểm đông đặc khác với điểm băng ở chỗ khái niệm điểm băng áp dụng cho nhiệt độ cân bằng giữa trạng thái rắn và trạng thái lỏng của các hợp chất thuần khiết. Một số hợp chất hoá học có hai nhiệt độ, tại đó có thể có một nhiệt độ cân bằng giữa trạng thái rắn và lỏng tùy theo dạng tinh thể của chất rắn hình thành.

6.2 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị được ghi ở hình 1 và bao gồm các bộ phận được mô tả trong các mục sau.

6.2.1 Ống chứa mẫu

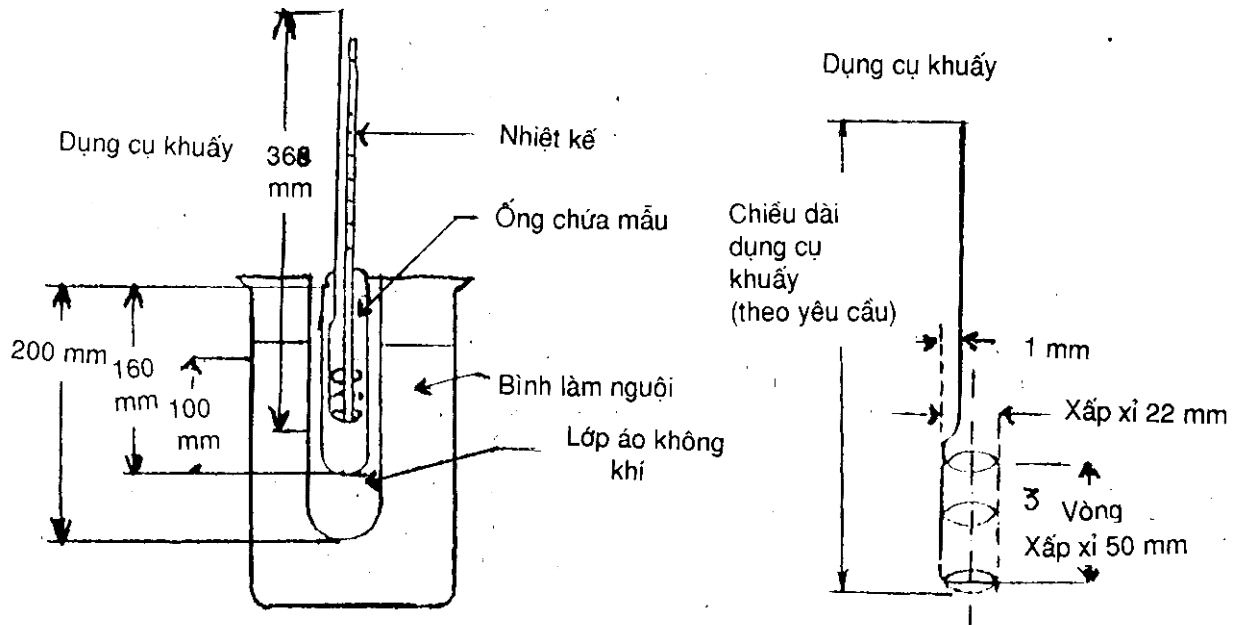
Sử dụng một ống nghiệm thuỷ tinh chuẩn có kích thước 25 mm x 150 mm có miệng được lắp với một nút li-e có khoan lỗ để giữ nhiệt kế ở đúng vị trí và cho phép khuấy bằng dụng cụ khuấy.

6.2.2 Nhiệt kế

Nên dùng nhiệt kế có phạm vi đo không vượt quá 30^o, với các vạch chia 0,1^o và có thể sử dụng nhiệt kế nhúng được hiệu chỉnh 76 mm. Các sê-ri nhiệt kế thích hợp, với dải nhiệt độ từ – 20^o đến +150^o đã có sẵn như ASTM – E1 89C tới 96C. Cần chọn nhiệt kế sao cho điểm đông đặc không bị che bởi nút li-e của ống chứa mẫu.

6.2.3 Dụng cụ khuấy

Dụng cụ khuấy bao gồm một dây thép không rỉ đường kính 1 mm, được uốn cong thành ba vòng nối tiếp, cách nhau 25 mm. Cần phải làm sao cho que khuấy này dễ di động trong khoảng trống nhiệt kế và thành trong của ống chứa mẫu. Cán của que khuấy phải có một độ dài thích hợp, được thiết kế để dễ cho qua lỗ khoan trong nút li-e giữ nhiệt kế. Việc khuấy có thể thực hiện bằng tay hay máy, với thao tác 20 – 30 vòng khuấy trong một phút.



Hình 1 – Thiết bị xác định điểm đông

6.2.4 Lớp áo không khí

Sử dụng một ống nghiệm thuỷ tinh tiêu chuẩn 38 mm x 200 mm miệng được đậy bằng nút li-e có khoan lỗ để có thể dễ dàng lắp ống chứa mẫu qua miệng ống.

6.2.5 Bình làm lạnh

Dùng một cốc có mở dung tích 2 lít hay một bình thích hợp tương tự để làm bình làm lạnh. Đổ đầy một dung dịch làm lạnh thích hợp như glyxerin hay dầu mỡ, nước, nước và nước đá, hay đá - cồn tuyệt đối vào bình.

6.3 Lắp ráp

Lắp thiết bị sao cho bình làm lạnh có thể làm nóng lên hay làm lạnh đi để có thể kiểm soát được dải nhiệt độ mong muốn. Kẹp chặt lớp áo khí sao cho nó được giữ chắc ngay dưới miệng ống và nhúng nó vào bình làm lạnh tới độ sâu 160 mm.

6.4 Chuẩn bị mẫu

Điểm đông đặc thường được xác định trên các hoá phẩm ngay sau khi giao nhận. Tuy nhiên, một vài chất có thể hút ẩm và cần được sấy khô đặc biệt; điều này nếu có sẽ được đề cập trong tài liệu chuyên biệt. Các sản phẩm bình thường đông đặc ở nhiệt độ phòng phải cho nóng chảy rất cẩn thận ở nhiệt độ trên điểm đông đặc dự kiến khoảng 10° . Cần quan sát cẩn thận để tránh gia nhiệt theo cách phân huỷ hay chung cất bất kỳ một lượng mẫu nào.

6.5 Cách tiến hành

Chỉnh nhiệt độ của bình làm lạnh tới dưới điểm đông đặc dự kiến khoảng 5° . Lắp nhiệt kế và que khuấy vào nút li-e sao cho nhiệt kế ở giữa và bầu nhiệt kế nằm cách đáy ống chứa mẫu khoảng 20 mm. Chuyển một lượng mẫu vừa đủ, đã nóng chảy từ trước, nếu cần, vào trong ống chứa mẫu, đổ đầy khoảng 90 mm khi ở trạng thái tan chảy. Đặt nhiệt kế và que khuấy vào ống chứa mẫu và chỉnh nhiệt kế sao cho đường nhúng ngập sẽ ở bề mặt của chất lỏng và đáy của bầu nhiệt kế sẽ cách đáy của ống chứa mẫu là 20 ± 4 mm. Khi nhiệt độ của mẫu cao hơn khoảng 5° , so với điểm đông đặc dự kiến, đặt tổ hợp ống mẫu vào lớp áo khí.

Để cho mẫu nguội dần trong khi khuấy ở tốc độ 20 – 30 lần khuấy/một phút, sao cho que khuấy không chạm vào nhiệt kế. Khuấy mẫu liên tục trong khi vẫn đang tiến hành thử nghiệm.

Đầu tiên nhiệt độ sẽ dần dần giảm, sau đó sẽ trở nên không đổi khi bắt đầu tinh thể hoá và tiếp tục trong các điều kiện cân bằng, và cuối cùng lại bắt đầu hạ dần. Một số chất đông chậm, dưới ($0,5^{\circ}$) điểm đông đặc; khi tinh thể hoá bắt đầu, nhiệt độ sẽ tăng và giữ không đổi khi các điều kiện cân bằng đã được lập. Các chất khác có thể nguội sớm hơn $0,5^{\circ}$ và gây ra khoảng lệch so với sự thay đổi độ nhiệt thông thường của mẫu. Nếu nhiệt độ tăng quá $0,5^{\circ}$ sau khi quá trình tinh thể hoá ban đầu xuất hiện, lặp lại thí nghiệm và rắc vào chất đã tan chảy các tinh thể nhỏ của mẫu ở các khoảng nhiệt độ $0,5^{\circ}$, khi nhiệt độ tiến đến điểm đông đặc dự kiến. Các tinh thể dùng để rắc có thể thu nhận được bằng cách cho đóng băng trực tiếp một lượng mẫu nhỏ trong một ống nghiệm trong bình làm lạnh. Nên dùng các hạt của pha ổn định từ mẫu đã xác định trước đây.

Quan sát và ghi lại các số đo nhiệt độ tại các khoảng cách nhiệt độ đều đặn cho đến khi nhiệt độ nâng lên từ giá trị nhỏ nhất, do đông lạnh chậm, tới giá trị lớn nhất, và rồi cuối cùng lại hạ thấp. Nhiệt độ lớn

TCVN 6469 : 1998

nhất đo được là điểm đông đặc. Cần tiến hành đọc nhiệt độ cách nhau 10 giây để lập nhiệt độ ở mức tối đa và tiếp tục cho đến khi lập được nhiệt độ hạ thấp.

7 Khối lượng riêng

Khối lượng riêng là tỷ số của khối lượng mẫu với khối lượng của một thể tích tương đương vật liệu chuẩn. Khối lượng riêng (d_t^t) có nghĩa là tỷ số của khối lượng của mẫu "t" đối với khối lượng của một thể tích tương đương của nước tại t° . Trừ khi các khái niệm khác được xác định, khối lượng riêng có nghĩa d_{20}^{20} . Khối lượng riêng được xác định bằng một trong số các phương pháp sau, nếu không có các chỉ dẫn khác bắt buộc.

7.1 Đo bằng tỷ trọng kế

Bình đo tỷ trọng (tỷ trọng kế) là một bình làm bằng thủy tinh có dung tích thông thường là 10 ml đến 100 ml. Tỷ trọng kế có nút thủy tinh tròn có lắp nhiệt kế và có một ống bên khắc vạch mức và một nắp thủy tinh tròn. Cân tỷ trọng kế đã được rửa sạch và làm khô từ trước và ghi lại khối lượng W của nó. Tháo nút và nắp đậy, đổ đầy mẫu vào tỷ trọng kế, giữ ở nhiệt độ thấp hơn khoảng 1° đến 3° so với nhiệt độ đã xác định, và đậy nút lại, cẩn thận không để có các bọt khí. Nâng dần dần nhiệt độ cho đến khi nhiệt kế chỉ tới nhiệt độ đã định. Lấy ra lượng mẫu quá vạch mức theo ống bên, lắp lại nắp và cẩn thận lau chùi bên ngoài. Cân và ghi khối lượng W_1 . Sử dụng cùng một tỷ trọng kế, tiến hành xác định tương tự như trên với nước. Cân tỷ trọng kế chứa nước ở nhiệt độ đã định và ghi lại khối lượng W_2 . Tính toán khối lượng riêng theo công thức sau:

$$d = \frac{W_1 - W}{W_2 - W}$$

7.2 Đo bằng cân Mohr – Westphal

Giữ cân nằm ngang, gắn ống thủy tinh trong đó có một nhiệt kế được buộc bằng dây vào đầu tay đòn cân. Nhúng ống thủy tinh vào nước chứa trong bình trụ, đặt con mã lớn nhất trên tay đòn cân tại mức 10, và chỉnh cân bằng cách di chuyển đai ốc ở nhiệt độ xác định.

Sau đó, nhúng ống thủy tinh vào trong mẫu, chỉnh cân bằng cách treo các con mã lên tay đòn cân và đọc khối lượng riêng tại các vạch đặt các con mã. Cần phải tạo độ dài của phần dây được nhúng trong mẫu bằng với phần được nhúng trong nước bằng cách thay đổi chiều cao của mẫu trong bình trụ.

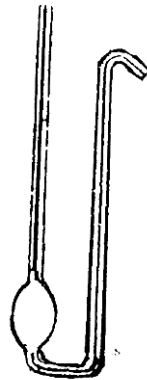
7.3 Đo bằng thủy kế (Hydrometer)

Sử dụng một thủy kế có độ chính xác cần thiết cho việc sử dụng ở nhiệt độ xác định.

Làm sạch thủy kế bằng rượu. Lắc mẫu đều và cho vào thủy kế sau khi các bọt đã biến mất. Tại nhiệt độ định trước, khi thủy kế đã ổn định, đọc khối lượng riêng ở phía trên của mặt cong. Tuy nhiên, trong trường hợp thủy kế bất kỳ nào, đã có các chỉ dẫn đặc biệt cho nó, thì phải tuân theo các chỉ dẫn đó.

7.4 Đo bằng Tỷ trọng kế loại Sprengel – Owtwald

Tỷ trọng kế loại Sprengel – Owtwald (xem hình 2) là một bầu làm bằng thủy tinh với dung tích thông thường từ 1 tới 10 ml. Như đã chỉ trên hình 2, cả hai đầu là các ống nhỏ thành dây một trong hai đầu có khắc độ. Một dây platin hoặc nhôm được gắn liền để treo lên tay đòn của cân phân tích.



Hình 2 – Tỷ trọng kế Pycnometer Sprengel – Owtwald

Cân tỷ trọng kế, đã làm sạch và sấy khô từ trước (W). Nhúng ống cong vào trong mẫu được giữ ở nhiệt độ thấp hơn $3 - 5^{\circ}$ so với nhiệt độ qui định, gắn một ống cao su vào đầu ống thẳng và hút mẫu nhẹ nhàng cho đến trên vạch mức, cẩn thận không làm tạo bọt. Nhúng tỷ trọng kế vào trong một bình cách thủy được giữ ở nhiệt độ qui định khoảng 15 phút, và bằng cách gắn một miếng giấy lọc vào đầu ống cong, chỉnh đầu của mẫu tới vạch dấu. Lấy tỷ trọng kế từ bình cách thủy ra, và lau thành ngoài. Cân và ghi lại trọng lượng W_1 . Dùng cùng một tỷ trọng kế, tiến hành xác định tương tự như trên đối với nước. Cân tỷ trọng kế chứa nước ở nhiệt độ đã định và ghi lại khối lượng W_2 . Tính toán khối lượng riêng theo công thức sau:

$$d = \frac{W_1 - W}{W_2 - W}$$

8 Độ quay cực riêng

8.1 Độ quay quang học của các hoá phẩm nói chung được biểu thị bằng độ, hoặc là theo "độ quay cực" (được quan sát) hay "đơn vị quay" (tính toán trên cơ sở nồng độ riêng của 1 g chất hoà tan trong 1 ml dung dịch, đo trong các điều kiện xác định).

Độ quay cực thông thường được biểu thị bằng $[\alpha]_x^t$, trong đó t biểu thị nhiệt độ C tại đó độ quay được xác định, và x biểu thị đường phổ đặc trưng hay bước sóng của ánh sáng sử dụng. Các đường phổ thường được dùng nhiều nhất là đường D của natri (cặp đôi tại bước sóng 589 và 589,6 nm) và đường vàng – xanh lục của thuỷ ngân tại 546,1 nm). Khối lượng riêng và năng lượng quay biến đổi đáng kể theo nhiệt độ.

Độ chính xác và độ tập trung của các phép đo độ quay quang học sẽ tăng nếu như chúng được thực hiện đúng theo các chỉ dẫn chung dưới đây.

Nguồn chiếu sáng cần được trợ giúp bởi một hệ thống lọc có thể truyền ánh sáng đơn sắc. Các phân cực kế chính xác nói chung được thiết kế để điều tiết các đĩa có thể đổi lẫn nhau để cách ly đường D khỏi ánh sáng natri hay đường 546,1 nm khỏi phổ thuỷ ngân. Với các phân cực kế không được thiết kế như vậy, có thể sử dụng các cuvét chứa các chất lỏng có màu thích hợp làm chức năng lọc [xem "Kỹ thuật hoá học hữu cơ", A. Weissberger. Tập 1, phần II, chỉnh lý lần thứ 3 (1960 nhà xuất bản Interscience, New York)].

Phải chú ý đặc biệt đến kiểm soát nhiệt độ của dung dịch và của phân cực kế. Các quan sát cần phải chính xác và có khả năng tái lập đối với phạm vi mà các chênh lệch giữa các lần lặp hay các giá trị quan sát và giá trị thực của góc quay (giá trị sau được thiết lập bằng cách hiệu chỉnh thang phân cực kế với các chuẩn thích hợp), được tính toán theo hoặc đơn vị quay hay góc quay, tùy theo độ thích hợp, sẽ không vượt quá 1/4 dải đã cho trong các chuyên luận riêng về góc quay của đối tượng thử nghiệm. Nói chung một phân cực kế có góc quay chính xác tới $0,05^\circ$ và có thể đọc với cùng độ chính xác là đủ. Trong một vài trường hợp, có thể cần đến một phân cực kế có góc quay chính xác tới $0,01^\circ$ (hoặc nhỏ hơn), và đọc với độ chính xác có thể so sánh được.

Các ống phân cực kế cần được đổ đầy để tránh tạo ra hay để lại các bọt khí, các bọt này gây ảnh hưởng đến đường đi của chùm tia sáng. Ảnh hưởng do các bọt được giảm thiểu nhờ các ống trong đó lỗ khoan được mở rộng ở một đầu. Tuy nhiên với các ống có đường kính đồng đều, như các ống tương đối nhỏ hay rất nhỏ, cần phải thận trọng khi đổ đầy một cách thích hợp. Vào lúc đổ đầy, các ống và chất lỏng hay dung dịch cần ở cùng nhiệt độ, không cao hơn nhiệt độ đã xác định cho phép thử, để không làm thành các bọt do việc làm lạnh và làm co các chất.

Trong các ống kín có tấm bịt ở đầu có thể tháo ra, được lắp với các miếng đệm và các nắp, các nắp này cần vặn chặt đủ để đảm bảo bịt kín chống rò rỉ giữa tấm bịt đầu và thân ống. Áp suất dư trên tấm có thể tạo nên ứng suất gây nhiễu cho các số đo. Trong khi xác định độ quay cực riêng của một chất có năng

lượng quay thấp, cần nới lỏng các nắp và cố định lại chúng giữa các lần đọc kế tiếp trong phép đo độ quay cực và cả điểm Zê-rô (điểm số không). Các chênh lệch xuất hiện từ ứng suất trên tấm đặt đầu ống nói chung sẽ bộc lộ và có thể tiến hành các hiệu chỉnh thích hợp để loại trừ chúng.

8.2 Cách tiến hành

Trong trường hợp một chất rắn, hoà tan chất này vào một dung môi thích hợp. Lấy một phần riêng của dung môi cho thử nghiệm đối chứng. Tiến hành ít nhất năm lần đọc độ quay cực của dung dịch hoặc của bản thân chất đó nếu nó là chất lỏng, ở nhiệt độ 25⁰ hay nhiệt độ qui định trong chuyên luận. Thay dung dịch trên bằng phần trăm dung môi được giữ lại (hoặc, trong trường hợp một chất lỏng, dùng ống nghiệm rỗng), thực hiện cùng số lần đọc, và dùng giá trị trung bình làm giá trị mẫu trắng. Giá trị góc quay chính xác sẽ nhận được bằng cách trừ bớt giá trị mẫu trắng trong giá trị trung bình của góc quay đã quan sát được, nếu như hai số này có cùng dấu hoặc cộng thêm vào nếu như chúng ngược dấu.

8.3 Tính toán

Tính độ quay cực riêng của một chất lỏng hay của một chất rắn trong dung dịch bằng cách áp dụng một trong các công thức sau:

(I) Đối với các chất lỏng: $[\alpha]_x^t = (a/l)d$;

(II) Đối với các chất rắn: $[\alpha]_x^t = (100a)/lpd = 100a/lc$;

trong đó

a là độ quay cực của góc (góc quay cực), tính bằng độ tại nhiệt độ t;

l là chiều dài ống phân cực kế, tính bằng đêximét (dm);

d là tỷ trọng (trọng lượng riêng) của chất lỏng hay dung dịch tại nhiệt độ làm thử nghiệm;

p là nồng độ của dung dịch, được tính bằng số gam chất thử trong 100 g dung dịch;

c là nồng độ của dung dịch, được tính bằng số gam chất thử trong 100 ml dung dịch;

Nên tính nồng độ p và c trên cơ sở chất khô hay khan, trừ các trường hợp đặc biệt.