

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6126:2015

ISO 3657:2013

Xuất bản lần 3

**DẦU MỠ ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT -
XÁC ĐỊNH CHỈ SỐ XÀ PHÒNG HÓA**

Animal and vegetable fats and oils - Determination of saponification value

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 6126:2015 thay thế TCVN 6126:2007;

TCVN 6126:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 3657:2013;

TCVN 6126:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F2
Dầu mỡ động vật và thực vật biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo
lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Dầu mỡ động vật và thực vật - Xác định trị số xà phòng hóa

Animal and vegetable fats and oils - Determination of saponification value

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định trị số xà phòng hóa của dầu mỡ động vật và thực vật. Trị số xà phòng hóa là số đo của axit tự do và axit đã este hoá có trong chất béo và hỗn hợp axit béo.

Phương pháp này cũng có thể áp dụng cho chất béo động thực vật dạng thô và tinh luyện.

Nếu trong sản phẩm có chứa axit vô cơ thì kết quả của phương pháp này sẽ không chính xác, trừ khi các axit vô cơ này đã được tách riêng.

Trị số xà phòng hóa có thể cũng tính được từ dữ liệu axit béo thu được bằng phương pháp phân tích sắc ký khí lỏng nếu trong Phụ lục B. Đối với phép tính này, cần đảm bảo rằng mẫu không có chứa nhiều tạp chất hoặc bị phân hủy do nhiệt.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau 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, bổ sung (nếu có).

TCVN 6128 (ISO 661), *Dầu mỡ động vật và thực vật – Chuẩn bị mẫu thử*.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1

Trị số xà phòng hóa (saponification value)

số miligam kali hydroxit cần để xà phòng hoá 1 g sản phẩm được thử nghiệm.

CHÚ THÍCH 1: Trị số xà phòng hóa là đại lượng không thứ nguyên. Trị số này thường được viết tắt là SV.

4 Nguyên tắc

Mẫu thử được xà phòng hóa bằng cách đun sôi trong hệ thống hồi lưu có lượng dư dung dịch kali hydroxit trong etanol, sau đó chuẩn độ lượng kali hydroxit dư bằng dung dịch axit clohydric chuẩn.

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước đã khử khoáng hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

5.1 Etanol, phần thể tích $\varphi = 95\%$.

5.2 Kali hydroxit, dung dịch $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$ trong etanol.

Dung dịch này không màu hoặc màu vàng nhạt. Dung dịch ổn định không màu có thể được chuẩn bị theo các cách sau đây:

a) Cho hồi lưu 1 lít etanol (5.1) với 8 g kali hydroxit và 5 g nhôm hạt trong 1 h, sau đó chưng cất ngay. Hoà tan một lượng kali hydroxit yêu cầu (khoảng 35 g) trong dịch cất. Để yên trong vài ngày, sau đó gạn chất lỏng trong phía trên lớp kali cacbonat đã kết tủa vào chai thủy tinh màu nâu có tay cầm.

b) Thêm 4 g nhôm *tert*-butylat vào 1 lít etanol và để yên hỗn hợp trong vài ngày. Gạn chất lỏng phía trên và hoà tan bằng một lượng kali hydroxit cần thiết. Để yên một vài ngày, sau đó gạn chất lỏng trong phía trên lớp kali cacbonat đã kết tủa vào chai thủy tinh màu nâu, có tay cầm.

5.3 Axit clohydric, dung dịch chuẩn, $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/l}$.

5.4 Dung dịch phenolphthalein, $\rho = 0,1 \text{ g/100 ml}$ trong etanol (5.1).

5.5 Dung dịch kiểm xanh 6B, $\rho = 2,5 \text{ g/100 ml}$ trong etanol (5.1).

5.6 Chất trợ sôi.

6 Thiết bị, dụng cụ

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

6.1 Bình nón, dung tích 250 ml có cổ mài, được làm bằng thủy tinh bền với kiềm.

6.2 Bộ sinh hàn hồi lưu, có khớp nối thủy tinh mài, nối vừa khít với bình nón (6.1).

6.3 Dụng cụ gia nhiệt (ví dụ: nồi cách thủy, bếp đun nóng bằng điện hoặc các dụng cụ thích hợp khác). Không sử dụng ngọn lửa trực tiếp.

6.4 Buret, dung tích 50 ml, có vạch chia 0,1 ml hoặc buret tự động.

6.5 Pipet, dung tích 25 ml hoặc pipet tự động.

6.6 Cân phân tích, có thể đọc đến 0,0001 g, cân chính xác 0,001 g.

7 Lấy mẫu

Việc lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo TCVN 2625 (ISO-5555) ^[1].

Mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải đúng là mẫu đại diện và không bị hư hỏng hoặc thay đổi trong suốt quá trình vận chuyển và bảo quản.

8 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử theo TCVN 6128 (ISO 661).

Mẫu thử phải được trộn kỹ và lọc, nếu nhìn thấy có tạp chất. Nếu phải lọc thì cần được nêu trong báo cáo thử nghiệm.

9 Cách tiến hành

9.1 Phần mẫu thử

Cân khoảng 2 g mẫu thử, chính xác đến 5 mg (Điều 8) cho vào bình nón (6.1).

Phần mẫu thử 2 g để xác định trị số xà phòng hóa từ 170 đến 200. Đối với các trị số xà phòng hóa khác, khối lượng phần mẫu thử cần được thay đổi cho phù hợp sao cho khoảng một nửa dung dịch kali hydroxit trong etanol được trung hoà. Khối lượng phần mẫu thử nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 – Khối lượng phần mẫu thử

Trị số xà phòng hoá dự kiến	Khối lượng phần mẫu thử
150 đến 200	2,2 g đến 1,8 g
200 đến 250	1,7 g đến 1,4 g
250 đến 300	1,3 g đến 1,2 g
> 300	1,1 g đến 1,0 g

9.2 Xác định

9.2.1 Dùng pipet (6.5) lấy 25,0 ml dung dịch kali hydroxit trong etanol (5.2) và một ít chất trợ sôi (5.6) cho vào phần mẫu thử. Nối bộ sinh hàn hồi lưu (6.2) với bình, đặt bình lên dụng cụ gia nhiệt (6.3) và đun sôi từ từ, thỉnh thoảng lắc nhẹ trong suốt thời gian 60 min, hoặc 2 h trong trường hợp dầu và mỡ có điểm nóng chảy cao và khó xà phòng hoá.

9.2.2 Thêm vào dung dịch đang nóng 0,5 ml đến 1 ml dung dịch phenolphthalein (5.4) và chuẩn độ với dung dịch axit clohydric chuẩn (5.3) cho đến khi màu hồng của chất chỉ thị biến mất. Nếu dung dịch có màu đậm thì sử dụng 0,5 ml đến 1 ml dung dịch kiềm xanh 6B (5.4).

9.3 Phép thử trắng

Tiến hành phép thử trắng theo trình tự qui định trong 9.2, dùng 25,0 ml dung dịch kali hydroxit trong etanol (5.2) nhưng không có phần mẫu thử.

10 Biểu thị kết quả

Trị số xà phòng hoá, I_s , được tính theo Công thức:

$$I_s = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 56,1}{m}$$

Trong đó:

V_0 là thể tích của dung dịch axit clohydric chuẩn (5.3) dùng cho phép thử trắng, tính bằng mililit (ml);

V_1 là thể tích của dung dịch axit clohydric chuẩn (5.3) dùng cho phép xác định, tính bằng mililit (ml);

c là nồng độ chính xác của dung dịch axit clohydric chuẩn (5.3), tính bằng mol trên lít (mol/l);

m là khối lượng của phần mẫu thử (9.1), tính bằng gam (g).

Kết quả là trung bình cộng của hai phép xác định với điều kiện thoả mãn yêu cầu về độ lặp lại (Điều 11).

Kết quả được làm tròn đến số nguyên.

11 Độ chụm

11.1 Phép thử liên phòng thử nghiệm

Phép thử liên phòng thử nghiệm ở quy mô quốc tế do DIN thực hiện năm 2000, gồm 22 phòng thử nghiệm tham gia, mỗi phòng tiến hành hai phép xác định trên mỗi mẫu đã cho kết quả thống kê được

đưa ra trong Bảng A.1 (được đánh giá phù hợp với TCVN 6910-1 (ISO 5725-1)^[2] và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)^[3]).

11.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ độc lập, thu được khi sử dụng cùng một phương pháp, trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong cùng một phòng thử nghiệm, do cùng một người thao tác, sử dụng cùng một thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, không được vượt quá 5% các trường hợp lớn hơn giới hạn lặp lại, r , được nêu trong Bảng A.1.

11.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ, thu được khi sử dụng cùng một phương pháp, trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong các phòng thử nghiệm khác nhau, do những người thao tác khác nhau, sử dụng các thiết bị khác nhau, không được vượt quá 5% các trường hợp lớn hơn giới hạn tái lập, R , được nêu trong Bảng A.1.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo kết quả phải ghi rõ:

- a) mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ mẫu;
- b) phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- c) phương pháp lọc mẫu thử, nếu cần;
- d) phương pháp thử được sử dụng và viện dẫn tiêu chuẩn này;
- e) các chất chỉ thị đã sử dụng trong 5.4 hoặc 5.5;
- f) 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;
- g) kết quả thử nghiệm thu được hoặc nếu kiểm tra độ lặp lại, thì nêu kết quả cuối cùng thu được.

Phụ lục A
(Tham khảo)

Kết quả thử liên phòng thử nghiệm

Phép thử liên phòng thử nghiệm với sự tham gia của 22 phòng thử nghiệm của 8 nước tiến hành trên năm mẫu sau:

A: dầu dừa; B: dầu cọ; C: dầu hạt cải dầu; D: dầu có triglyxerit mạch trung bình (MCT); E: hỗn hợp 60 % A và 40 % D.

Phép thử do DIN tổ chức năm 2000 và các kết quả thu được đã được phân tích thống kê theo TCVN 6910-2 (ISO 5725 -2) ^[3] cho dữ liệu về độ chụm nêu trong Bảng A.1.

Bảng A.1 – Tổng hợp các kết quả phân tích thống kê

Thông số	Dầu cải dầu	Dầu cọ	Dầu dừa	60 % A + 40 % D	Dầu MCT
Số phòng thử nghiệm tham gia (N)	22	22	22	22	20
Số phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ (n)	19	17	20	18	16
Số kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên từng mẫu (z)	38	34	40	36	32
Giá trị trung bình (\bar{I}_i)	190,2	199,5	256,8	287,5	334,1
Độ lệch chuẩn lặp lại (s_r)	0,7	0,6	0,7	0,7	1,4
Hệ số biến thiên lặp lại ($C_{V,r}$), %	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4
Giới hạn lặp lại (r)	1,1	0,8	0,8	0,6	1,6
Độ lệch chuẩn tái lập (s_R)	1,8	2,0	4,2	2,4	2,9
Hệ số biến thiên tái lập ($C_{V,R}$), %	0,9	1,0	1,6	0,8	0,9
Giới hạn tái lập (R)	2,5	2,8	4,5	2,2	2,5

Phụ lục B

(Tham khảo)

Phép tính trị số xà phòng hóa từ dữ liệu thành phần axit béo

B.1 Yêu cầu chung

Công thức trong B.3 đến B.6 cho phương pháp tính trị số xà phòng hóa của dầu, mỡ và các thành phần acylglycerol của chúng sử dụng thành phần axit béo đã cho như axit béo, methyl este của axit béo hoặc các este của axit béo khác.

Các công thức đã cho như vậy rất phù hợp đối với việc sử dụng máy vi tính. Khi đưa ra mẫu làm việc thì tiến hành phép tính thông thường (B.7).

Methyl este của axit béo được xác định sử dụng TCVN 10475 (ISO 5508)^[4], TCVN 9675-2 (ISO 12966-2)^[9] và TCVN 9675-3 (ISO 12966-3)^[6].

B.2 Ký hiệu và từ viết tắt

I_{sc} trị số xà phòng hóa tính được

i axit béo từng phần hoặc este hoặc triacylglycerol

$M_{F(i)}$ khối lượng phân tử tương đối của axit béo hoặc este có số thứ tự i

$M_{T(i)}$ khối lượng phân tử tương đối của triacylglycerol có số thứ tự i

M_{CH_2} khối lượng phân tử tương đối của CH_2 (14,026 7)

M_{H_2} khối lượng phân tử tương đối của H_2 (2,015 9)

M_{HCOOH} khối lượng phân tử tương đối của $HCOOH$ (46,025 5)

$C_{F(i)}$ số cacbon của axit béo hoặc este có số thứ tự i

$C_{T(i)}$ số cacbon của triacylglycerol có số thứ tự i

$n_{F(i)}$ số liên kết đôi trong axit béo hoặc este có số thứ tự i

TCVN 6126:2015

k hệ số nguyên đối với dẫn xuất của axit béo

$M_{T(i)}$ khối lượng phân tử tương đối của triacylglycerol có số thứ tự i

$C_{T(i)}$ số cacbon của triacylglycerol có số thứ tự i

$N_{T(i)}$ số liên kết đôi trong triacylglycerol có số thứ tự i

\bar{M} khối lượng phân tử tương đối trung bình của tất cả các axit béo trong mẫu thử

$w_{F(i)}$ phần trăm khối lượng của axit béo hoặc este có số thứ tự i

$x_{F(i)}$ phần trăm mol của axit béo hoặc este có số thứ tự i

$w_{T(i)}$ phần trăm khối lượng của triacylglycerol có số thứ tự i

$x_{T(i)}$ phần trăm mol của triacylglycerol có số thứ tự i

B.3 Tính khối lượng phân tử tương đối của axit béo hoặc este

$$M_{F(i)} = M_{CH_2} \times (C_{F(i)} - 1) - (M_{H_2} \times n_{F(i)}) + M_{HCOOH} + (M_{CH_2} \times k)$$

Thay vào Công thức:

$$M_{F(i)} = 14,0267 \times (C_{F(i)} - 1) - (2,0159 \times n_{F(i)}) + 46,0255 + (14,0267 \times k)$$

Trong đó:

$k = 0$ đối với axit

$k = 1$ đối với methyl este

$k = 2$ đối với ethyl este

$k = 3$ đối với propyl este

$k = 4$ đối với butyl este

hoặc đối với axit có khối lượng phân tử tương đối đã cho theo nhà sản xuất

$$M_{F(i)} = M_{F(i)} + (14,0267 \times k)$$

B.4 Tính khối lượng phân tử tương đối của triacylglycerol

$$M_{T(i)} = M_{F1(i)} + M_{F2(i)} + M_{F3(i)} (M_{C_3H_5} + 3 \times M_{CO_2} + 3 \times M_H) - (3 \times M_{HCOOH} + M_{CH_2} \times k)$$

Thay số vào Công thức:

$$M_{T(i)} = M_{F1(i)} + M_{F2(i)} + M_{F3(i)} + 176,1248 - 3 \times (46,0255 + 14,0267 \times k)$$

$$M_{T(i)} = 14,0267 \times [C_{T(i)} - 3] - 2,0159 \times n_{T(i)} + 176,1248$$

B.5 Tính trung bình khối lượng phân tử tương đối của triacylglycerol

$$\bar{M} = \sum_i X_{F(i)} \times M_{F(i)}$$

$$\bar{M} = \sum_i X_{T(i)} \times M_{T(i)}$$

B.6 Tính trị số xà phòng hóa

Từ định nghĩa trị số xà phòng hóa (hệ số 3), đối với triacylglycerol:

$$I_{sc} = \frac{3 \times 56,1 \times 1000}{\bar{M}}$$

Đối với diacylglycerol, hệ số 3 được thay bằng hệ số 2 và đối với axit béo và monoacylglycerol thì thay bằng hệ số 1.

B.7 Ví dụ

B.7.1 Thành phần methyl este của axit béo trong mẫu

Sử dụng mẫu có thành phần methyl este sau: 16:0 (10,6 % phần khối lượng), 18:0 (4,2 % phần khối lượng), 18:1 (22,7 % phần khối lượng), 18:2 (54,5 % phần khối lượng), 18:3 (8,0 % phần khối lượng).

B.7.2 Tính khối lượng phân tử tương đối của methyl este ($k = 1$)

$$M_{F(i)} = 14,0267 \times (C_{F(i)} - 1) - (2,0159 \times n_i) + 46,0255 + (14,0267 \times 1)$$

Một số khối lượng phân tử tương đối được liệt kê như sau:

axit palmitic	270,45
axit stearic	298,51
axit oleic	296,49
axit linoleic	294,47
axit linolenic	292,46

B.7.3 Tính khối lượng phân tử tương đối của triacylglycerol khi $k = 1$

Khối lượng phân tử của triacylglycerol (TAG) là tổng khối lượng của ba methyl este của axit béo trừ đi khối lượng của bốn nguyên tử hydro (4,0318).

TCVN 6126:2015

$$M_{T(0)} = m_{F1(0)} + m_{F2(0)} + m_{F3(0)} - 4,0318$$

Đối với 16:0 TAG cho kết quả là: $270,45 + 270,45 + 270,45 - 4,0318 = 806,72$

Đối với 18:0 TAG cho kết quả là: $298,51 + 298,51 + 298,51 - 4,0318 = 891,50$

Đối với 18:1 TAG cho kết quả là: $296,49 + 296,49 + 296,49 - 4,0318 = 885,44$

Đối với 18:2 TAG cho kết quả là: $294,47 + 294,47 + 294,47 - 4,0318 = 879,38$

Đối với 18:3 TAG cho kết quả là: $292,46 + 292,46 + 292,46 - 4,0318 = 873,35$

B.7.4 Tính khối lượng phân tử tương đối trung bình

Đối với phép tính thông thường để đảm bảo an toàn lấy gần đúng bằng cách giả định rằng $w_{T(0)} = w_{F(0)}$, nghĩa là phần khối lượng của đương lượng TAG giống như phần khối lượng của methyl este của axit béo.

Khối lượng phân tử trung bình đối với tất cả triacylglycerol là:

$$\bar{M}_T = \frac{(10,6 \times 806,72 + 4,2 \times 891,50 + 22,7 \times 885,44 + 54,5 \times 879,38 + 8,0 \times 873,35)}{100}$$

$$\bar{M}_T = 872,42$$

B.7.5 Tính trị số xà phòng hóa

$$I_{SC} = \frac{3 \times 1000 \times 56,1}{872,42} = 193$$

CHÚ THÍCH: Các kết quả được biểu thị đến số nguyên.

B.8 Hiệu chỉnh axit béo tự do, glycerol từng phần và chất không xà phòng hóa

Đối với axit béo tự do (FFA) và glycerol từng phần (PG) tính trị số xà phòng hóa và khối lượng phân tử thích hợp theo Công thức B.3 đến B.6, sau đó khối lượng tổng thể và trị số xà phòng hóa được tính theo khối lượng cân bằng từ phần trăm FFA và PG đã cho.

Có thể tiến hành hiệu chỉnh chất không xà phòng hóa theo Công thức:

$$I_s = I_{SC} \times \frac{(100 - w_U)}{100}$$

Trong đó w_U là phần khối lượng của chất không xà phòng hóa.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 2625 (ISO 5555), *Dầu mỡ động vật và thực vật - Lấy mẫu.*
 - [2] TCVN 6910-1 (ISO 5725-1), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung.*
 - [3] 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.*
 - [4] TCVN 10475 (ISO 5508) *Dầu mỡ động vật và thực vật – Phân tích methyl este của các axit béo bằng sắc ký khí.*
 - [5] TCVN 9675-2 (ISO 12966-2), *Dầu mỡ động vật và thực vật – Sắc kí khí các methyl este của axit béo – Phần 2: Chuẩn bị methyl este của axit béo*
 - [6] TCVN 9675-3 (ISO 12966-3), *Dầu mỡ động vật và thực vật – Sắc kí khí các methyl este của axit béo – Phần 3: Chuẩn bị methyl este bằng trimethylsulfoxit (TMSH)*
-