

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9670:2013

ISO 6885:2006

Xuất bản lần 1

**DẦU MỠ ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT –
XÁC ĐỊNH TRỊ SỐ ANISIDIN**

Animal and vegetable fats and oils – Determination of anisidine value

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 9670:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 6885:2006;

TCVN 9670:2013 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 anisidin

Animal and vegetable fats and oils – Determination of anisidine value

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định trị số anisidin trong dầu mỡ động vật và thực vật. Phương pháp này đo lượng aldehyd có mặt (chủ yếu là các aldehyd chưa bão hòa α , β).

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 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*.

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 sử dụng thuật ngữ và định nghĩa sau đây:

3.1

Trị số anisidin (anisidine value)

Một trăm lần độ hấp thụ của dung dịch thử khi phản ứng với *p*-anisidin trong điều kiện thử nghiệm được quy định trong tiêu chuẩn này, đo được ở bước sóng 350 nm trong cuvet 10 mm.

CHÚ THÍCH: Trị số anisidin không có thứ nguyên, được tính toán và xác định trên 1 g mẫu thử trong 100 ml hỗn hợp dung môi và thuốc thử.

4 Nguyên tắc

Dung dịch thử được chuẩn bị trong isooctan (2,2,4-trimethylpentan). Dung dịch này phản ứng với dung dịch *p*-anisidin trong axit axetic. Sự tăng độ hấp thụ được đo ở bước sóng 350 nm. Tính trị số anisidin.

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích và nước phù hợp với loại 3 trong TCVN 4851 (ISO 3696).

5.1 Natri sulfat (Na_2SO_4), khan.

5.2 Isooctan (2,2,4-trimethylpentan), có độ hấp thụ không vượt quá 0,01 so với nước, được đo trong dải bước sóng từ 300 nm đến 380 nm.

5.3 4-Methoxyanilin (*p*-anisidin), tinh thể màu kem, dạng khan.

CẢNH BÁO – *p*-anisidin là chất độc và cần thận không để tiếp xúc với da.

Bảo quản *p*-anisidin trong chai tối màu với nhiệt độ từ 0 °C đến 4 °C ở nơi tối.

Dung dịch này không được có màu (xám hoặc hồng). Nếu dung dịch có màu thì tinh sạch *p*-anisidin như sau.

Hoà tan 4 g *p*-anisidin trong 100 ml nước ở 75 °C. Thêm 0,5 g natri sulfit (Na_2SO_3) và 2 g than. Khuấy trong 5 min và lọc qua giấy lọc trung bình để thu được dung dịch trong. Làm lạnh phần dịch lọc đến 0 °C và để ở nhiệt độ này ít nhất 4 h. Lọc các tinh thể, tốt nhất là trong điều kiện chân không và rửa bằng một lượng nhỏ nước ở khoảng 0 °C. Làm khô trong bình hút ẩm chân không chứa chất hút ẩm hiệu quả.

5.4 Axit axetic băng, chứa hàm lượng nước nhỏ hơn 0,1 % (khối lượng).

5.5 Thuốc thử anisidin

Ngay trong ngày sử dụng chuẩn bị một lượng nhỏ nhất thuốc thử cần dùng, lưu ý đến độc tính và hạn dùng của thuốc thử. Ví dụ chuẩn bị 50 ml thuốc thử như sau:

Hoà tan 0,125 g *p*-anisidin (5.3) trong axit axetic băng (5.4) trong bình định mức 50 ml và thêm axit axetic băng đến vạch, tránh ánh sáng mạnh.

Kiểm tra độ hấp thụ dựa vào isooctan trước khi sử dụng và loại bỏ thuốc thử này khi sự chênh lệch độ hấp thụ lớn hơn 0,2. Trong mọi trường hợp, loại bỏ các thuốc thử còn thừa trong ngày sử dụng.

6 Thiết bị, dụng cụ

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

6.1 Máy đo phổ, hai chùm tia hoặc một chùm tia, thích hợp để sử dụng ở bước sóng 350 nm, với cuvet có chiều dài đường quang là 10 mm.

Khi sử dụng máy đo phổ hai chùm tia thì nên sử dụng một cặp cuvet 10 mm phù hợp.

6.2 Bình định mức, dung tích 25 ml.

6.3 Ống nghiệm, dung tích 10 ml, có nút đậy bằng thủy tinh mài.

6.4 Pipet, dung tích 1 ml và 5 ml, được trang bị một bộ phận hút an toàn

7 Lấy mẫu

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

Việc lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo TCVN 2625 (ISO 5555).

8 Chuẩn bị mẫu thử

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

Nếu hàm lượng ẩm của mẫu lớn hơn 0,10 % (khối lượng), cần được làm khô theo quy trình sau.

Thêm natri sulfat (5.1) tỷ lệ với 1 g đến 2 g trên 10 g mẫu đã trộn kỹ, ở nhiệt độ không lớn hơn 10 °C trên điểm nóng chảy trong trường hợp chất béo dạng rắn. Khuấy kỹ và lọc, duy trì nhiệt độ để tránh đông đặc.

Cần thận loại bỏ hơi ẩm từ bên ngoài trong suốt quá trình chuẩn bị mẫu thử vì hơi ẩm sẽ tạo thành nước và có thể ảnh hưởng đến phản ứng cân bằng.

9 Cách tiến hành

9.1 Phần mẫu thử và chuẩn bị dung dịch thử

Cân một lượng vừa đủ mẫu thử đã chuẩn bị (Điều 8), chính xác đến 1 mg, trực tiếp trong bình định mức 25 ml. Làm nóng trước mẫu rắn đến 10 °C trên điểm nóng chảy. Hoà tan mẫu trong 5 ml đến 10 ml isooctan (5.2) và thêm cùng dung môi đến vạch.

Cỡ phần mẫu thử phụ thuộc vào lượng mẫu và đặc tính của máy đo phổ được sử dụng và cần được chọn để tránh các số đọc gần giới hạn trên và giới hạn dưới của thang đo. Nói chung nên sử dụng khoảng từ 0,4 g đến 4,0 g.

TCVN 9670:2013

9.2 Dung dịch thử không phản ứng

Dùng pipet (6.4), chuyển 5 ml dung dịch thử (9.1) vào ống nghiệm (6.3). Thêm 1 ml axit axetic băng (5.4), đậy ống nghiệm và lắc kỹ. Giữ ống nghiệm ở nơi tối ở (23 ± 3) °C trong 8 min.

Trong vòng 2 min tiếp theo, chuyển các dung dịch này vào cuvet đo phổ khô, sạch. Sau tổng thời gian phản ứng là $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$, tiếp tục quy trình quy định trong 9.5.

9.3 Dung dịch thử phản ứng

Dùng pipet (6.4) chuyển 5 ml dung dịch thử (9.1) vào ống nghiệm (6.3). Dùng pipet (6.4) thêm 1 ml thuốc thử anisidin (5.5). Đậy chặt ống nghiệm và lắc kỹ. Giữ ống nghiệm ở nơi tối trong 8 min ở (23 ± 3) °C.

Trong vòng 2 min tiếp theo, chuyển các dung dịch này vào cuvet đo phổ khô, sạch. Sau tổng thời gian phản ứng là $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ kể từ khi thêm thuốc thử anisidin, tiếp tục quy trình quy định trong 9.5.

9.4 Mẫu trắng

Dùng pipet (6.4) chuyển 5 ml isooctan (5.2) vào ống nghiệm (6.3). Dùng pipet (6.4) thêm 1 ml thuốc thử anisidin (5.5). Đậy chặt ống nghiệm và lắc kỹ. Giữ ống nghiệm ở nơi tối trong 8 min ở (23 ± 3) °C.

Trong vòng 2 min tiếp theo, chuyển dung dịch này vào cuvet đo phổ khô, sạch. Sau tổng thời gian phản ứng $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ từ khi thêm thuốc thử anisidin, tiếp tục quy trình quy định trong 9.5.

9.5 Phép đo phổ

Điều chỉnh độ hấp thụ của máy đo phổ về zero theo isooctan (5.2) ở bước sóng 350 nm.

Đo các độ hấp thụ sau đây so với isooctan (5.2):

- A_1 của dung dịch phản ứng (9.3),
- A_0 của dung dịch thử không phản ứng (9.2), và
- A_2 của mẫu trắng (9.4).

9.6 Dải độ hấp thụ

Nếu độ hấp thụ đo được A_1 của dung dịch thử (9.3) không nằm trong dải từ 0,2 đến 0,8 thì lặp lại phép xác định (9.2 đến 9.4) bằng cách điều chỉnh lượng mẫu thử.

Nếu độ hấp thụ đo được A_2 của mẫu trắng vượt quá 0,2 thì tinh sạch lại thuốc thử anisidin theo 5.3 và chuẩn bị thuốc thử anisidin mới (5.5). Lặp lại phép thử này với thuốc thử anisidin mới.

10 Biểu thị kết quả

10.1 Trị số anisidin (AV) của mẫu thử được tính bằng công thức sau:

$$AV = \frac{100QV}{m} [1,2(A_1 - A_2 - A_0)]$$

Trong đó:

- V là thể tích của mẫu thử đã hoà tan, tính bằng mililit (ml) ($V = 25$ ml);
- m là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam (g);
- Q là lượng mẫu của dung dịch đo dùng để biểu thị trị số anisidin, tính bằng gam trên mililit (g/ml) ($Q = 0,01$ g/ml);
- A_0 là độ hấp thụ của dung dịch thử không phản ứng (9.2);
- A_1 là độ hấp thụ của dung dịch phản ứng (9.3);
- A_2 là độ hấp thụ của mẫu trắng (9.4);
- 1,2 hệ số hiệu chỉnh đối với dung dịch pha loãng của mẫu thử với 1 ml thuốc thử hoặc axit axetic băng.

Ghi lại kết quả đến một chữ số thập phân.

10.2 Khi đánh giá sự hư hỏng dầu do oxy hoá thì có thể dùng trị số oxi hoá tổng số hay trị số totox (TV). Cách tính như sau [với trị số peroxit (PV) biểu thị bằng meq O_2 /kg]:

$$TV = (2 \times PV) + AV$$

11 Độ chụm

11.1 Phép thử liên phòng thử nghiệm

Các chi tiết của phép thử liên phòng thử nghiệm về độ chụm của phương pháp được nêu trong Phụ lục A. Các giá trị thu được từ phép thử liên phòng thử nghiệm này có thể không áp dụng cho các dải nồng độ và chất nền khác với các dải nồng độ và các chất nền đã nêu.

11.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử độc lập, riêng rẽ thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong cùng một phòng thử nghiệm, do một người thực hiện,

TCVN 9670:2013

sử dụng cùng thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, không được quá 5 % các trường hợp lớn hơn độ lặp lại r nêu trong Bảng 1.

11.3 Độ tái lập

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

Bảng 1 – Giới hạn độ lặp lại (r) và giới hạn độ tái lập (R)

Trị số anisidin	Dải biến thiên	r	R
AV (trung bình của hai lần xác định)	0 đến 100	$0,034 AV + 0,31$	$0,19 AV + 1,41$

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải nêu rõ:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- phương pháp thử đã sử dụng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- 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;
- kết quả thử nghiệm thu được;
- kết quả cuối cùng thu được, nếu kiểm tra độ lặp lại.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Các kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Phép thử liên phòng thử nghiệm quốc tế do ITERG (Pháp) thực hiện năm 2004, với 18 phòng thử nghiệm tham gia (từ 9 quốc gia: Argentina, Canada, Pháp, Đức, Hungary, Hà Lan, Thổ Nhĩ Kỳ, Anh, Hoa Kỳ), mỗi lần thực hiện 2 phép xác định trên mỗi mẫu, đưa ra các kết quả thống kê [được xác định theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)] nêu trong Bảng A.1.

Bảng A.1 – Các kết quả phép thử liên phòng thử nghiệm

Mẫu	Dầu đậu nành	Dầu hạt cải thô	Dầu hạt óc chó	Dầu cá	Dầu cá	Mỡ gia cầm	Milkfat khan	Dầu rán đã qua sử dụng
Số phòng thử nghiệm giữ lại sau khi trừ ngoại lệ	16	17	17	16	17	15	14	16
Giá trị trung bình	3,46	0,95	6,86	25,46	31,54	4,59	0,33	96,80
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r	0,09	0,08	0,17	0,31	0,72	0,28	0,07	1,22
Hệ số biến thiên lặp lại, %	2,6	8,2	2,5	1,2	2,3	6,0	19,9	1,3
Giới hạn lặp lại, r ($2,8 s_r$)	0,25	0,22	0,48	0,86	2,02	0,78	0,19	3,43
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R	0,27	0,39	0,52	1,75	3,79	1,80	0,17	6,74
Hệ số biến thiên tái lập, %	7,9	41,4	7,6	6,9	12,0	39,3	49,5	7,0
Giới hạn tái lập, R ($2,8 s_R$)	0,77	1,10	1,46	4,89	10,61	5,05	0,46	18,86

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] IUPAC 2.504, *Determination of the p-anisidine value (p-AV)*
-