

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 9932:2013
ISO11216:1998**

Xuất bản lần 1

**TINH BỘT BIẾN TÍNH – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
NHÓM CACBOXYMETYL
TRONG TINH BỘT CACBOXYMETYL**

*Modified starch – Determination of content of carboxymethyl groups
in carboxymethyl starch*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9932:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 11216:1998;

TCVN 9932:2013 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 biến tính - Xác định hàm lượng nhóm cacboxymetyl trong tinh bột cacboxymetyl

Modified starch - Determination of content of carboxymethyl groups in carboxymethyl starch

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng nhóm cacboxymetyl trong tinh bột cacboxymetyl. Phương pháp này thích hợp để xác định hàm lượng nhóm cacboxymetyl từ 1,6 % (khối lượng) đến 10,0 % (khối lượng).

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 4851:1989 (ISO 3696:1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 9934:2013 (ISO 1666:1996), *Tinh bột – Xác định độ ẩm – Phương pháp dùng tủ sấy*

3 Thuật ngữ, định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, sử dụng thuật ngữ và định nghĩa sau đây:

3.1

Hàm lượng nhóm cacboxymetyl (carboxymethyl group content)

Khối lượng nhóm cacboxymetyl ở dạng axit chia cho khối lượng phần mẫu thử tinh bột cacboxymetyl ở dạng axit.

CHÚ THÍCH Hàm lượng nhóm cacboxymetyl được biểu thị theo phần trăm khối lượng.

4 Nguyên tắc

Các nhóm cacboxymetyl được chuyển thành dạng axit bằng cách axit hóa dung dịch hoặc huyền phù của tinh bột với axit clohydric. Sau khi tinh bột được tạo kết tủa với metanol, để cho hỗn hợp lắng xuống trước khi lọc vào chén thủy tinh xốp. Axit dư được loại hoàn toàn bằng cách rửa với metanol. Tinh bột được sấy khô và cân một phần mẫu thử được xử lý bằng một lượng đã biết dung dịch natri hydroxit dư. Natri hydroxit không được sử dụng được chuẩn độ ngược bằng axit clohydric.

5 Thuốc thử và vật liệu thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích.

5.1 Nước, phù hợp với loại 3 của TCVN 4851 (ISO 3696). Nước không được chứa cacbon dioxit.

5.2 Metanol, 100 %.

5.3 Axit clohydric, $c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/l}$.

5.4 Dung dịch natri hydroxit, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$, không chứa cacbon dioxit.

5.5 Dung dịch phenolphthalein, trong etanol 90 % (thể tích), $\rho(\text{phenolphthalein}) = 10 \text{ g/l}$.

5.6 Axit clohydric loãng, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.7 Natri clorua.

6 Thiết bị, dụng cụ

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

6.1 Cốc có mỏ, dung tích 150 ml.

6.2 Máy đo pH.

6.3 Máy khuấy, có thể nâng cao được và chống nổ.

6.4 Cốc có mỏ, dung tích 500 ml.

6.5 Chén nung, bằng thủy tinh xốp, dung tích 40 ml, độ xốp P 40 (chỉ số cỡ lỗ 16 μm đến 40 μm).

6.6 Tủ sấy, có khả năng duy trì được nhiệt độ ở $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, có thông khí và chống nổ.

6.7 Cối và chày.

6.8 Rây, có cỡ lỗ 800 μm .

6.9 Máy nghiền có lưỡi dao.

6.10 Máy khuấy từ.

7 Lấy mẫu

Phòng thử nghiệm phải nhận đúng mẫu đại diện và mẫu không bị hư hỏng hoặc thay đổi trong quá trình bảo quản hoặc vận chuyển.

Việc lấy mẫu không qui định trong tiêu chuẩn này.

8 Chuẩn bị mẫu thử

Rây mẫu qua rây cỡ lỗ 800 μm (6.8). Nếu mẫu không lọt qua rây thì nghiền mẫu bằng máy nghiền có lưỡi dao (6.9) sao cho mẫu lọt hết qua rây cỡ lỗ 800 μm . Đồng hóa mẫu.

9 Cách tiến hành

CẢNH BÁO – Metanol được sử dụng nhiều trong phép phân tích này và được sử dụng với khối lượng lớn. Chú ý tất cả thao tác cần thực hiện an toàn vì metanol có tính độc và dễ cháy. Tiến hành mọi thao tác trong tủ hút chống nổ. Tất cả các thiết bị bằng cơ học và bằng điện được sử dụng phải chống nổ. Ngoài ra, việc thải bỏ metanol phải theo đúng qui định.

9.1 Phần mẫu thử

Cân khoảng 3 g mẫu thử đã chuẩn bị chính xác đến 1 mg cho vào cốc có mỏ 150 ml (6.1).

9.2 Chuyển hóa các muối cacboxymetyl

Làm ướt phần mẫu thử bằng 3 ml metanol (5.2) và dùng dao khuấy cho đến khi đồng nhất. Thêm 75 ml nước (5.1) và khuấy cho đến khi phân tán toàn bộ.

CHÚ THÍCH Đối với tinh bột có độ sánh cao, có thể sử dụng 6 ml metanol và 100 ml nước để dễ khuấy trộn dung dịch.

Dùng máy đo pH (6.2) axit hóa dung dịch này bằng axit clohydric (5.3) đến pH = 1. Dùng máy khuấy (6.3) khuấy trộn trong 30 min.

9.3 Kết tủa dạng axit

Cho 300 ml metanol (5.2) vào cốc có mỏ 500 ml (6.4). Rót nhỏ giọt dung dịch thử đã hòa tan vào metanol trong khi khuấy mạnh.

CHÚ THÍCH Nếu phần mẫu thử được phân tán trong 100 ml nước (xem chú thích trong 9.2), thì cần 400 ml metanol để tạo kết tủa tinh bột.

TCVN 9932:2013

Khi kết thúc quá trình bổ sung, tiếp tục khuấy thêm một phút. Đậy cốc có mỡ và để yên trong 2 h.

9.4 Thu hồi kết tủa dạng axit

Gạn dung dịch trong ra khỏi cốc có mỡ, thu lấy vào lọ thích hợp. Lọc chân không phần còn lại trên chén nung bằng thủy tinh xốp (6.5).

Khi chất kết tủa vừa khô, thêm 25 ml metanol (5.2). Khuấy rồi hút lại.

Lặp lại bước này cho đến khi pH của dịch lọc lớn hơn 3,5. Lần rửa cuối cùng bằng metanol.

Chuyển chất kết tủa từ chén sang mặt kính đồng hồ rồi sấy trong tủ sấy (6.6) vài giờ ở 40 °C.

9.5 Phân mẫu thử để chuẩn độ

Dùng cối và chày (6.7) để nghiền chất kết tủa khô.

Cân khoảng 1,5 g, chính xác đến 0,1 mg cho vào cốc có mỡ 150 ml (6.1).

CHÚ THÍCH Khối lượng được lấy phải chứa khoảng từ 0,5 mmol đến 1,5 mmol nhóm cacboxymetyl.

9.6 Chuẩn độ

Làm ẩm mẫu bằng 2 ml metanol (5.2) rồi thêm 75 ml nước (5.1) để hòa tan. Làm nóng lượng chứa trong cốc có mỡ trong nồi cách thủy đun sôi đến 90 °C. Làm nguội đến nhiệt độ phòng sau đó thực hiện các bước tiếp theo.

Thêm 25,00 ml dung dịch natri hydroxit (5.4) vào dung dịch. Đậy cốc có mỡ bằng lá kim loại và khuấy 1 h trên máy khuấy từ (6.10).

Cho 2 giọt hoặc 3 giọt dung dịch phenolphthalein (5.5) và chuẩn độ vừa đến hết màu bằng axit clohydric loãng (5.6).

CHÚ THÍCH 1 Nếu thực hiện chuẩn độ bằng điện thế thì phải thực hiện trong bình kín, điểm kết thúc ở pH = 9,0.

CHÚ THÍCH 2 Nếu dung dịch thu được quá sánh để chuẩn độ thì có thể thêm đến 50 mg natri clorua (5.7) để giảm độ sánh.

9.7 Chuẩn độ mẫu trắng

Cho 25,00 ml dung dịch natri hydroxit (5.4) vào cốc có mỡ 150 ml (6.1). Thêm 2 ml metanol (5.2) và 75 ml nước (5.1).

Chuẩn độ bằng axit clohydric (5.6) như qui định trong 9.6.

9.8 Độ ẩm

Sử dụng khoảng 1 g phần mẫu thử, xác định độ ẩm phần mẫu thử để chuẩn độ (9.5) theo TCVN 9934 (ISO 1666).

10 Tính kết quả

10.1 Tính hàm lượng nhóm cacboxymetyl của mẫu thử khô theo công thức sau:

$$w_c = \frac{c \times M_c \times (V_b - V_s) \times 100\%}{m} \times \frac{100\%}{100\% - w_m}$$

Trong đó:

- w_c là hàm lượng nhóm cacboxymetyl của mẫu thử khô đã rửa bằng axit, tính bằng phần trăm khối lượng (%);
- c là nồng độ axit clohydric loãng (5.6) được dùng để chuẩn độ, tính bằng mol trên lít (mol/l);
- M_c là khối lượng phân tử của hàm số cacboxymetyl ở dạng axit khi phản ứng với tinh bột ($M_c = 58$ g/mol), tính bằng gam trên mol (g/mol);
- V_b là thể tích axit clohydric loãng (5.6) được dùng để chuẩn độ mẫu thử trắng, tính bằng mililit (ml);
- V_s là thể tích axit clohydric loãng (5.6) được dùng để chuẩn độ mẫu thử, tính bằng mililit (ml);
- m là khối lượng mẫu thử để chuẩn độ (9.5), tính bằng miligam (mg);
- w_m là độ ẩm mẫu thử để chuẩn độ (9.5) xác định được trong 9.8, tính bằng phần trăm khối lượng (%).

Làm tròn kết quả chính xác đến 0,01 % (khối lượng).

10.2 Kết quả có thể tính được theo mức độ thay thế cacboxymetyl, được xác định theo tỷ số của mol cacboxymetyl trên mol glucose khan.

Mức độ thay thế cacboxymetyl có thể tính được trong mẫu thử khô theo công thức sau:

$$x_c = \frac{w_c \times M_a}{(100\% - w_c) \times M_c}$$

Trong đó

- x_c là mức độ thay thế cacboxymetyl trong mẫu thử khô, tính bằng phần mol;
- w_c là hàm lượng nhóm cacboxymetyl của mẫu thử khô, tính bằng phần trăm khối lượng (%);
- M_a là khối lượng phân tử của glucose khan, ($M_a = 162$ g/mol), tính bằng gam trên mol (g/mol).

TCVN 9932:2013

M_c là khối lượng phân tử của hàm số cacboxymetyl ở dạng axit đã phản ứng với tinh bột ($M_c = 58 \text{ g/mol}$), tính bằng gam trên mol (g/mol);

Trong trường hợp này, kết quả phải được làm tròn chính xác đến 0,001 đơn vị.

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 các phép thử liên phòng thử nghiệm này có thể không áp dụng được cho các dải nồng độ và chất nền khác với các dải nồng độ và chất nền đã nêu.

11.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm độc lập, đơn lẻ thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành thử trên vật liệu thử giống hệt nhau, tiến hành trong cùng một phòng thử nghiệm do cùng một người phân tích, sử dụng cùng một thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, không được quá 5 % các trường hợp:

- vượt quá 7,9 % trung bình của hai kết quả thử ở mức 1,6 % (khối lượng);
- vượt quá 3,8 % trung bình của hai kết quả thử ở mức từ 5,9 % (khối lượng) đến 7,5 % (khối lượng);

11.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành thử trên vật liệu 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:

- vượt quá 23,8 % trung bình của hai kết quả thử ở mức 1,6 % (khối lượng);
- vượt quá 15 % trung bình của hai kết quả thử ở mức từ 5,9 % (khối lượng) đến 7,5 % (khối lượng);

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu;
- phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- phương pháp thử đã sử dụng;

- kết quả thử nghiệm thu được;
- nếu kiểm tra độ lặp lại thì nêu kết quả thử nghiệm cuối cùng thu được;
- mọi chi tiết thao tác không qui 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 thử nghiệm.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Các kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Một phép thử cộng tác gồm 14 phòng thử nghiệm được tiến hành trên bốn mẫu tinh bột khoai tây cacboxymetyl khác nhau.

Các kết quả thu được được phân tích thống kê theo ISO 5725 [1] cho các dữ liệu về độ chụm nêu trong Bảng A.1.

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

Thông số	Mẫu ¹⁾			
	1	2	3	4
Số lượng phòng thử nghiệm được giữ lại sau khi trừ ngoại lệ	13	12	13	12
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	2	1	2
Số lượng các kết quả được chấp nhận	26	24	26	24
Hàm lượng nhóm cacboxymetyl trung bình, % (khối lượng)	7,46	1,62	5,96	5,94
Độ lệch chuẩn lặp lại, (s_r), % (khối lượng)	0,102	0,045	0,064	0,042
Độ lệch chuẩn tương đối lặp lại, %	1,36	2,78	1,08	0,71
Giới hạn lặp lại (r) [$r=2,8 \times s_r$], % (khối lượng)	0,287	0,128	0,182	0,119
Độ lệch chuẩn tái lập, (s_R), mg/kg	0,381	0,136	0,315	0,271
Độ lệch chuẩn tương đối tái lập, %	5,11	8,37	5,29	4,56
Giới hạn tái lập (R) [$R= 2,8 \times s_R$], % (khối lượng)	1,078	0,385	0,891	0,767

¹⁾ Tất cả các mẫu là tinh bột khoai tây cacboxymetyl.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO 5725:1986, *Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests* (đến nay đã hủy) được sử dụng để thu lấy dữ liệu về độ chụm.

