

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9611: 2013

ISO 5511:1992

Xuất bản lần 1

**HẠT CÓ DẦU – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG DẦU –
PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN
ĐỘ PHÂN GIẢI THẤP SỬ DỤNG SÓNG LIÊN TỤC
(PHƯƠNG PHÁP NHANH)**

Oilseeds. Determination of oil content. Method using continuous-wave low-resolution nuclear magnetic resonance spectrometry (Rapid method)

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9611:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 5511:1992 và Đỉnh chính kỹ thuật 1:1997;

TCVN 9611:2013 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.

Hạt có dầu – Xác định hàm lượng dầu – Phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân độ phân giải thấp sử dụng sóng liên tục (Phương pháp nhanh)

Oilseeds – Determination of oil content – Method using continuous-wave low-resolution nuclear magnetic resonance spectrometry (Rapid method)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định nhanh hàm lượng dầu của hạt có dầu bằng cách đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân độ phân giải thấp sử dụng sóng liên tục.

Trong điều kiện sử dụng bình thường, phương pháp này không áp dụng được cho các loại hạt có dầu cho dầu mà không ở dạng lỏng hoàn toàn ở nhiệt độ 20 °C (ví dụ hạt bơ, hạt cọ, hạt illipe, hạt ca cao...).

Phương pháp này đã được thử nghiệm thành công trên: hạt cải dầu, hạt đậu tương, hạt hướng dương và hạt lạc.

CHÚ THÍCH 1 Phương pháp chuẩn để xác định hàm lượng dầu của hạt có dầu được quy định trong TCVN 8948 (ISO 659).

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 4801:1989 (ISO 771:1977), *Khô dầu – Phương pháp xác định hàm lượng ẩm và các chất bay hơi.*

ISO 659:1988¹⁾, *Oilseeds – Determination of hexane extract (or light petroleum extract), called “oil content” [Hạt có dầu – Xác định chất chiết bằng hexan (hoặc chất chiết bằng dầu nhẹ), còn được gọi là “hàm lượng dầu”].*

¹⁾ ISO 659:1988 đã bị hủy, hiện nay có ISO 659:2009 và được chấp nhận thành TCVN 8948:2011 (ISO 659:2009), *Hạt có dầu – Xác định hàm lượng dầu (Phương pháp chuẩn).*

TCVN 9611:2013

ISO 664:1990^{*)}, *Oilseeds – Reduction of laboratory sample to test sample (Hạt có dầu – Phương pháp lấy mẫu thử từ mẫu phòng thử nghiệm)*.

ISO 665:1977^{**)}, *Oilseeds – Determination of moisture and volatile matter content (Hạt có dầu – Xác định độ ẩm và hàm lượng chất bay hơi)*.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1

Hàm lượng dầu (oil content)

Phần khối lượng các hợp chất hữu cơ dạng lỏng khi ở nhiệt độ đo (theo nguyên tắc là 20 °C) của hạt có dầu, xác định được bằng phương pháp quy định trong tiêu chuẩn này.

Hàm lượng dầu được tính bằng phần trăm khối lượng.

3.2

Kết quả phép thử đơn lẻ (single test result)

Kết quả thu được bằng cách tiến hành một phương pháp thử cụ thể một lần, theo quy trình bắt buộc.

3.3

Điều kiện lặp lại (repeatability conditions)

Điều kiện thu được các kết quả thử nghiệm độc lập khi sử dụng cùng một phương pháp trên cùng một 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 khoảng thời gian ngắn [3.1.7 của ISO 5725:1986^{***)}].

4 Nguyên tắc

Dùng máy đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) độ phân giải thấp sử dụng sóng liên tục để xác định hàm lượng các thành phần chất lỏng chứa hydro có mặt trong hạt có dầu đã được sấy khô ở 103 °C ± 2 °C và có tính đến ảnh hưởng của chất khô (khô dầu).

5 Vật liệu

5.1 Dầu hiệu chuẩn, dầu thô từ các hạt của cùng loài thực vật và có nguồn gốc địa lí cũng như thành phần hóa học tương tự với các hạt dùng cho phân tích, được chiết trong phòng thử nghiệm theo phương pháp quy định trong ISO 659, ít hơn 1 tháng trước đó.

^{*)} ISO 664:1990 đã bị hủy, hiện nay có ISO 664:2008 và được chấp nhận thành TCVN 9608:2013 (ISO 664:2008).

^{**)} ISO 665:1977 đã bị hủy, hiện nay có ISO 665:2000 và được chấp nhận thành TCVN 8949:2011 (ISO 665:2000).

^{***)} ISO 5725:1986 đã bị hủy, hiện nay có bộ tiêu chuẩn ISO 5725 (gồm 6 phần) và được chấp nhận thành bộ tiêu chuẩn TCVN 6910 (ISO 5725).

Bảo quản dầu hiệu chuẩn trong điều kiện khô ráo để tránh bị oxy hóa.

5.2 Khô dầu, thu được từ các hạt của cùng loài thực vật và có nguồn gốc địa lí cũng như thành phần hóa học tương tự với các loại hạt dùng cho phép phân tích, được chiết trong phòng thử nghiệm theo phương pháp quy định trong ISO 659, ít hơn 1 tháng trước đó.

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 Thiết bị, dụng cụ cần thiết cho phương pháp sấy khô (xem ISO 665).

6.2 Máy đo phổ NMR độ phân giải thấp sử dụng sóng liên tục.

6.3 Ống đo mẫu, tốt nhất là có nắp đậy, phù hợp để sử dụng với máy đo phổ NMR (6.2) và có dung tích lớn nhất có thể, được làm bằng vật liệu không dẫn điện, không có từ tính, không chứa hydro [ví dụ thủy tinh hay polytetraflo-etylen (PTFE)].

6.4 Bình hút ẩm, có chứa chất làm khô hiệu quả.

7 Lấy mẫu

Điều quan trọng là mẫu nhận được từ phòng thử nghiệm đúng là mẫu đại diện và mẫu không bị hư hỏng hay bị biến đổi trong suốt quá trình vận chuyển và bảo quản. Việc lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo TCVN 8947 (ISO 542).

8 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử theo ISO 664. Sau đó dùng nam châm để loại bỏ tất cả các mảnh kim loại.

CHÚ THÍCH 2 Các mảnh kim loại chứa sắt sẽ làm sai lệch kết quả.

9 Cách tiến hành

ĐIỀU QUAN TRỌNG – Do ảnh hưởng của sự biến thiên nhiệt độ đến các kết quả thu được là rất lớn (hệ số đáp ứng của dầu giảm khoảng 0,3 % với mỗi độ Celsius), nên tất cả các thao tác hiệu chuẩn thiết bị và tất cả các thao tác đo phải được tiến hành nghiêm ngặt ở cùng nhiệt độ. Nên có sẵn các dụng cụ cần thiết đặt trong các hộp kim loại cách nhiệt ở nhiệt độ đo để kiểm soát nhiệt độ phần “hiệu dụng” của thiết bị và để định vị hạt. Nếu không có sẵn các dụng cụ này thì tiến hành hiệu chuẩn thiết bị 30 min một lần (xem 9.2.5).

9.1 Kiểm tra độ lặp lại (nếu cần)

Nếu cần kiểm tra độ lặp lại (xem Điều 11) thì tiến hành hai phép xác định riêng rẽ, mỗi phép xác định bao gồm hai phép xác định trung gian (9.6) theo các điều kiện lặp lại (xem 3.3).

9.2 Hiệu chuẩn thiết bị

9.2.1 Điều chỉnh máy đo phổ NMR (6.2) theo hướng dẫn của nhà sản xuất, sau đó điều chỉnh thiết bị về 0 sau khi đặt một ống đo mẫu rỗng (6.3) vào trong từ trường.

9.2.2 Cân 5 g, 10 g, 20 g và nếu thiết bị cho phép thì cân 30 g dầu hiệu chuẩn (5.1), chính xác đến 0,01 g vào bốn ống đo mẫu giống hệt nhau để điều chỉnh máy (nghĩa là đưa số đọc về 0 sau khi đặt các ống đo mẫu vào trong từ trường), cẩn thận để dầu không bám lên thành ống trên phần hiệu dụng.

9.2.3 Đo hệ số đáp ứng của thiết bị đối với từng ống trong dãy bốn ống, lấy \bar{R}_5 , \bar{R}_{10} , \bar{R}_{20} và \bar{R}_{30} là các giá trị trung bình của năm lần số đọc trên máy tích phân của mỗi ống, trong thời gian tích phân, cho độ lặp lại tốt nhất của phép đo, sử dụng mức tần số năng lượng kích hoạt đủ để thu được tín hiệu thỏa mãn liên quan đến nhiễu nền, nhưng không tạo quá 1 % độ bão hòa. Người thao tác có thể chọn chính xác mức độ bão hòa nếu đã biết được mối tương quan giữa tần số năng lượng kích hoạt và độ bão hòa. Nếu không, thì điều chỉnh chính xác mức độ bão hòa theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

9.2.4 Vẽ một đường thẳng biểu diễn các giá trị \bar{R}_x theo hàm số về khối lượng của dầu được cho vào ống. Đường thẳng này phải đi qua gốc tọa độ. Nếu không, thì phải liên hệ với nhà sản xuất để điều chỉnh lại các thiết bị hoặc tiến hành các điều chỉnh cần thiết nếu thiết bị cho phép.

9.2.5 Kiểm tra thường xuyên việc hiệu chuẩn thiết bị (nếu có thể thì mỗi ngày một lần). Nếu nhiệt độ của thiết bị và mẫu không khống chế được ổn định thì cần kiểm tra gradient biến thiên của đường chuẩn bằng cách cứ 30 min đo hệ số đáp ứng của 20 g hoặc 30 g mẫu.

9.3 Phân mẫu thử

Cân một lượng vừa đủ của mẫu đã chuẩn bị (Điều 8), chính xác đến 0,01 g, nhưng ít nhất là 20 g, để làm đầy phần hiệu dụng của ống đo mẫu (6.3).

CHÚ THÍCH 3 Phần hiệu dụng của ống đo mẫu tương ứng với chiều cao ống bao gồm trong khe hở khí từ trường (khoảng 20 g hạt) nhưng một số ống đo mẫu không chứa được 20 g hạt của một số loài. Nếu sử dụng ít hơn 20 g hạt thì phần mẫu thử ít đại diện hơn và trong trường hợp này nên tiến hành một vài phép đo liên tiếp.

9.4 Sấy

Sấy và xác định độ ẩm của phần mẫu thử theo phương pháp quy định trong ISO 665.

Đặt ngay bình hút ẩm (6.4) có chứa các hạt đã sấy thật gần máy đo phổ NMR (6.2) trong phòng không có sự biến đổi đột ngột về nhiệt độ (thường khoảng 20 °C) và để yên ít nhất 3 h trước khi tiến hành xác định, sao cho hạt và các thiết bị có cùng nhiệt độ.

CHÚ THÍCH 4 Nếu có thể thì sử dụng phòng kiểm soát được nhiệt độ.

9.5 Đo

Chuyển định lượng nhanh các hạt đã sấy vào ống đo mẫu (6.3) giống hệt với ống nghiệm được dùng để hiệu chuẩn. Nếu có thể, đậy chặt ống để tránh hút ẩm.

Nếu không phải điều chỉnh thiết bị thì tiến hành đo hệ số đáp ứng của ống nghiệm. Lấy \bar{R} là giá trị trung bình của hệ số đáp ứng này đối với năm lần đọc của máy tích phân sử dụng thời gian tích phân đã chọn trước đó.

9.6 Hiệu chuẩn khô dầu

9.6.1 Cân một lượng vừa đủ (khối lượng m_i) khô dầu đã sấy đã được chiết dầu, chính xác đến 0,01 g, cho vào ống đo mẫu (6.3), để làm đầy phần hiệu dụng của ống. Để ống ở nhiệt độ phòng.

CHÚ THÍCH 5 Trước khi sử dụng, sấy khô ở 103 °C ± 2 °C theo phương pháp quy định trong TCVN 4801 (ISO 771) và làm nguội trong bình hút ẩm (6.4).

9.6.2 Nếu không phải điều chỉnh thiết bị thì đo hệ số đáp ứng của ống và lấy kết quả giá trị trung bình, \bar{R}_i , của hệ số đáp ứng này đối với năm số đọc của máy tích phân sử dụng thời gian tích phân đã chọn trước đó.

9.6.3 Lập lại liên tiếp các thao tác quy định trong phần 9.6.1 và 9.6.2 thêm khoảng năm đến mười lần, sử dụng cùng khối lượng m_i của khô dầu đã sấy (9.6.1). Lấy \bar{T} là giá trị trung bình của các hệ số đáp ứng trung bình thu được. Giá trị này chỉ cần xác định khoảng một tháng một lần.

CHÚ THÍCH 6 Theo hướng dẫn, dữ liệu về hạt cải dầu cho thấy rằng, nếu không hiệu chuẩn thì phương pháp này sẽ cho kết quả cao hơn so với phương pháp chuẩn quy định trong ISO 659 trung bình khoảng 0,30 % (khối lượng)

9.7 Số lần xác định

Nếu mẫu không đồng nhất thì tiến hành tối thiểu hai lần xác định trên các phần mẫu thử được lấy từ cùng một mẫu thử.

10 Biểu thị kết quả

10.1 Tính hàm lượng dầu biểu kiến của hạt theo công thức sau:

$$w_a = \frac{\bar{R} \times m_x \times 100 \%}{\bar{R}_x \times m_0}$$

Trong đó

w_a là hàm lượng dầu biểu kiến của hạt, tính bằng phần trăm khối lượng (%);

m_0 là khối lượng của phần mẫu thử trước khi sấy (9.3), tính bằng gam (g);

m_x là khối lượng của dầu thô tương ứng với hệ số đáp ứng \bar{R}_x , đọc từ đường chuẩn của thiết bị (9.2), tính bằng gam (g);

\bar{R} là giá trị trung bình của các hệ số đáp ứng của thiết bị đối với phần mẫu thử, xác định được trong 9.5;

\bar{R}_x là hệ số đáp ứng của thiết bị tương ứng với khối lượng m_x của dầu thô, đọc từ đường chuẩn của thiết bị (9.2).

10.2 Tính hệ số đáp ứng của khô dầu theo công thức sau:

$$w_r = \frac{\bar{T} \times m_x \times 100 \%}{\bar{R}_x \times m_r}$$

Trong đó

w_r là hệ số đáp ứng của khô dầu, tính bằng phần trăm khối lượng (%);

m_r là khối lượng của khô dầu đã sấy đã được chiết dầu, được sử dụng trong 9.6, tính bằng gam (g);

\bar{T} là giá trị trung bình của các hệ số đáp ứng của thiết bị đối với khối lượng m_r của khô dầu đã sấy đã được chiết dầu, được xác định trong 9.6.

m_x và \bar{R}_x có cùng giá trị như trong 10.1.

10.3 Tính hàm lượng dầu của hạt theo công thức sau:

$$w = \frac{w_a - w_r \times \left(1 - \frac{w_H}{100 \%}\right)}{1 - \frac{w_r}{100 \%}}$$

Trong đó

w là hàm lượng dầu của hạt, tính bằng phần trăm khối lượng (%);

w_H là độ ẩm của hạt, được xác định trong ISO 665, tính bằng phần trăm khối lượng (%);

w_a và w_r lần lượt có cùng giá trị như trong 10.1 và 10.2.

Lấy kết quả trung bình của hai lần xác định (9.7), sao cho chênh lệch của các kết quả không được vượt quá 0,4 % (khối lượng). Nếu chênh lệch của các kết quả vượt quá 0,4 % (khối lượng) thì loại bỏ các kết quả của hai lần xác định và lặp lại quy trình (Điều 9).

Biểu thị kết quả chính xác đến 0,1 % (khối lượng).

CHÚ THÍCH 7 Đối với loại hạt đã biết thì hệ số đáp ứng của khô dầu thường không phụ thuộc vào mẫu thử. Ví dụ: trong trường hợp hạt cải dầu (xem Chú thích 6 trong 9.6) thì hàm lượng dầu của hạt xấp xỉ bằng:

$$w = w_a - 0,30 \% \text{ (khối lượng)}$$

11 Độ lặp lại

Chênh lệch giữa các kết quả của hai phép thử đơn lẻ (xem 3.2) thu được trong các điều kiện lặp lại (xem 3.3) không vượt được quá 0,6 % (khối lượng).

Nếu chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả vượt quá 0,6 % (khối lượng) thì loại bỏ cả hai kết quả và lặp lại hai phép xác định riêng rẽ mới (theo Điều 9 và Điều 10).

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ phương pháp đã sử dụng, kết quả thu được, tên và loại máy đo phổ NMR đã sử dụng, khi sử dụng thì phải chỉ ra các điều chỉnh đã thực hiện. Báo cáo thử nghiệm cũng phải đề cập đến mọi chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy chọn cũng như các sự cố bất kỳ có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 8946:2011 (ISO 542:1990), *Hạt có dầu – Lấy mẫu.*
 - [2] ISO 5725:1986, *Precision of test methods – Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests.*
-