



TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7728:2011

ISO 5536:2009

Xuất bản lần 2

**SẢN PHẨM CHẤT BÉO SỮA – XÁC ĐỊNH
HÀM LƯỢNG NƯỚC – PHƯƠNG PHÁP KARL FISCHER**

Milk fat products – Determination of water content – Karl Fischer method

HÀ NỘI – 2011

Lời nói đầu

TCVN 7728:2011 thay thế TCVN 7728:2007;

TCVN 7728:2011 hoàn toàn tương đương với ISO 5536:2009/IDF 23:2009;

TCVN 7728:2011 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F12 *Sữa và sản phẩm sữa* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Sản phẩm chất béo sữa – Xác định hàm lượng nước – Phương pháp Karl Fischer

Milk fat products – Determination of water content – Karl Fischer method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng nước trong các sản phẩm chất béo sữa bằng phương pháp Karl Fischer (KF).

Phương pháp này có thể áp dụng cho butteroil, butteroil khan, butterfat khan và chất béo sữa (milkfat) khan có chứa hàm lượng nước không lớn hơn 1,0 % khối lượng.

2 Thuật ngữ và định nghĩa

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

2.1

Hàm lượng nước của sản phẩm chất béo sữa (water content of milk fat products)

w_{H_2O}

Phần khối lượng nước xác định được bằng quy trình quy định trong tiêu chuẩn này.

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

3 Nguyên tắc

Mẫu thử được chuẩn độ trực tiếp bằng thuốc thử Karl Fischer hai thành phần có bán sẵn trên thị trường ở nhiệt độ khoảng 40 °C. Hàm lượng nước của phần mẫu thử được tính từ lượng thuốc thử đã sử dụng.

4 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích, trừ khi có quy định khác và sử dụng nước cất, nước đã loại khoáng hoặc nước có chất lượng tương đương.

Tránh hấp thụ ẩm từ môi trường.

TCVN 7728:2011

4.1 Thuốc thử Karl Fischer (KF), loại thuốc thử hai thành phần không chứa pyridin có bán sẵn trên thị trường, thuốc thử này gồm có một thành phần chuẩn độ (4.2) và một thành phần dung môi.

Cách khác, có thể sử dụng thuốc thử KF một thành phần chuẩn độ (4.2) không chứa pyridin, trong trường hợp này sử dụng metanol (4.6) làm thành phần dung môi.

4.2 Thành phần chuẩn độ

Thành phần chuẩn độ của thuốc thử KF (4.1) phải có đương lượng nước xấp xỉ 2 mg/ml.

4.3 1-Octanol (C₈H₁₇OH).

4.4 Môi trường thuốc thử làm việc

Chuẩn bị môi trường thuốc thử làm việc bằng cách trộn các thể tích bằng nhau của thành phần dung môi của thuốc thử KF (4.1) và 1-octanol (4.3) (theo tỉ lệ 1:1) trực tiếp trong bình chuẩn độ của thiết bị KF (5.1).

4.5 Nước chuẩn, $w_{H_2O} = 10$ mg/g

Để xác định đương lượng nước của thành phần chuẩn độ, sử dụng nước chuẩn có bán sẵn trên thị trường.

4.6 Metanol (CH₃OH), với hàm lượng nước không lớn hơn 0,05 % khối lượng.

5 Thiết bị, dụng cụ

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

Tất cả các dụng cụ phải khô hoàn toàn trước khi sử dụng.

5.1 Thiết bị Karl Fischer (KF)

Sử dụng thiết bị KF chuẩn độ thể tích tự động, có buret dung tích 5 ml (là tốt nhất) hoặc 10 ml và bình chuẩn độ hai lớp có đầu nước vào và đầu nước ra để đảm bảo nhiệt độ khoảng 40 °C trong quá trình chuẩn độ.

5.2 Nồi cách thủy, có thể duy trì nhiệt độ ở 40 °C ± 5 °C, được trang bị bộ ổn nhiệt và bơm để làm nóng bình chuẩn độ hai lớp của thiết bị KF (5.1).

5.3 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 1 mg và có thể đọc được đến 0,1 mg.

5.4 Xyranh dùng một lần, dung tích 5 ml hoặc 10 ml để lấy nước chuẩn (4.5) và phần mẫu thử (7.5).

6 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 6400 (ISO 707)^[1].

7 Cách tiến hành

7.1 Độ lệch của thiết bị KF

7.1.1 Xác định độ lệch của thiết bị KF (5.1) hàng ngày và/hoặc khi thay đổi điều kiện làm việc, như sau:

Trộn khoảng 30 ml môi trường thuốc thử làm việc (4.4) trong bình chuẩn độ của thiết bị KF (5.1). Làm nóng bình cùng lượng chứa bên trong đến 40 °C trên nồi cách thủy (5.2). Chuẩn độ trước môi trường thuốc thử làm việc. Sau đó thực hiện chuẩn độ trên 5 min (không thêm mẫu thử).

ĐIỀU QUAN TRỌNG: Trong mỗi lần chuẩn độ, lượng môi trường thuốc thử làm việc được sử dụng phải bao phủ hoàn toàn các điện cực của thiết bị KF.

7.1.2 Tính độ lệch của thiết bị KF, q_v , tính bằng mililit trên phút (ml/min), theo Công thức (1) sau đây:

$$q_v = \frac{V_d}{t} \quad (1)$$

Trong đó:

V_d là thể tích thành phần chuẩn độ (4.2) đã sử dụng trong chuẩn độ (7.1.1), tính bằng mililit (ml);

t là thời gian, tính bằng phút (min).

Hoặc tính độ lệch của thiết bị KF, q_m , tính bằng miligam trên phút (mg/min), theo Công thức (2) sau đây:

$$q_m = \frac{V_d \rho_e}{t} \quad (2)$$

trong đó ρ_e là đương lượng nước (7.2) của thành phần chuẩn độ (4.2), đã sử dụng trong chuẩn độ (7.1.1), tính bằng miligam trên mililit (mg/ml).

7.2 Đương lượng nước của thành phần chuẩn độ của thuốc thử KF

7.2.1 Chuẩn độ

Đối với mỗi phép xác định, để tính chính xác đương lượng nước của thành phần chuẩn độ, tiến hành chuẩn độ như trong điều này và bước tính toán (7.2.2) năm lần.

TCVN 7728:2011

Trộn khoảng 30 ml môi trường thuốc thử làm việc (4.4) trong bình chuẩn độ của thiết bị KF (5.1) (xem thêm 7.1.1 phần chú thích "Điều quan trọng"). Gia nhiệt bình chuẩn độ và lượng chứa bên trong trên nồi cách thủy (5.2) đến 40 °C. Chuẩn độ trước môi trường thuốc thử làm việc.

Lấy từ 0,6 g đến 0,9 g nước chuẩn (4.5) (tương ứng với khoảng 6 mg đến 9 mg nước) vào xyranh dùng một lần (5.4). Cân xyranh cùng với nước, ghi lại khối lượng chính xác đến 0,1 mg.

Cũng có thể lấy nhiều hơn 0,6 g đến 0,9 g nước chuẩn và sử dụng cùng lượng chứa trong xyranh đối với vài lần chuẩn độ (các lần liên tiếp). Trong trường hợp này, có thể sử dụng khoảng 0,6 g đến 0,9 g nước chuẩn đối với mỗi lần chuẩn độ, mỗi lần cần tính chính xác bằng cách cân xyranh và lượng chứa bên trong còn lại sau mỗi lần bơm.

Thêm nước chuẩn vào bình chuẩn độ. Cân lại xyranh trống rỗng và ghi lại khối lượng chính xác đến 0,1 mg. Lấy khối lượng của xyranh cùng với nước chuẩn trước khi cho nước chuẩn vào bình chuẩn độ, trừ đi khối lượng của xyranh trống để thu được khối lượng của nước chuẩn đã bổ sung vào bình chuẩn độ, $m_{w,i}$ ($i = 1 \dots 5$). Ghi lại khối lượng lượng thực của phần nước chuẩn đã bổ sung, chính xác đến 0,1 mg.

Tiến hành chuẩn độ trong khi sử dụng tiêu chí thời gian ngừng 10 s nêu trong 7.3. Ghi lại thể tích của thành phần chuẩn độ, $V_{\rho_{e,i}}$, tính bằng mililit (ml), với $i = 1 \dots 5$.

Không thực hiện quá ba lần chuẩn độ trên một phần môi trường thuốc thử làm việc.

Sau ba lần chuẩn độ trên một phần môi trường thuốc thử làm việc, thực hiện các lần chuẩn độ tiếp theo bằng cách trộn lại 30 ml môi trường thuốc thử làm việc (4.4) trong bình chuẩn độ của thiết bị.

7.2.2 Tính toán

Tính đương lượng nước của thành phần chuẩn độ, $\rho_{e,i}$, theo giá trị trung bình của năm lần ($i = 1 \dots 5$) chuẩn độ riêng rẽ (7.2.1), bằng miligam nước trên mililit (mg/ml), theo Công thức (3) sau đây:

$$\rho_{e,i} = \frac{m_{w,i} w_{H_2O,s}}{V_{\rho_{e,i}}} \quad (3)$$

Trong đó:

$m_{w,i}$ là khối lượng của nước chuẩn đã dùng để chuẩn độ i (7.2.1), tính bằng gam (g);

$w_{H_2O,s}$ là phần khối lượng nước của nước chuẩn, tính bằng miligam trên gam (mg/g);

$V_{\rho_{e,i}}$ là thể tích thành phần chuẩn độ (4.2) trong phép chuẩn độ i (7.2.1), tính bằng mililit (ml).

7.2.3 Giá trị trung bình

Tính đương lượng nước của thành phần chuẩn độ, ρ_o , theo giá trị trung bình của năm lần ($i = 1 \dots 5$) chuẩn độ riêng rẽ (7.2.1), bằng miligam nước trên mililit, theo Công thức (4) sau đây:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^5 \rho_{oi}}{5} \quad (4)$$

7.2.4 Biểu thị đương lượng nước

Biểu thị giá trị (trung bình) của đương lượng nước đến ba chữ số thập phân.

7.3 Tiêu chí ngừng

Tùy thuộc vào thiết bị được sử dụng, tiêu chí ngừng phải là thời gian đợi 10 s hoặc độ lệch ngừng hơi cao hơn độ lệch đo được (7.1).

7.4 Chuẩn bị mẫu thử

Trộn mẫu thử nghiệm bằng cách khuấy đều ở khoảng 35 °C đến 40 °C để nước được phân bố đều trong chất béo.

7.5 Xác định

Trộn khoảng 30 ml môi trường thuốc thử làm việc (4.4) trong bình chuẩn độ của thiết bị KF (5.1) (xem thêm 7.1.1 phần chú thích "Điều quan trọng"). Gia nhiệt bình chuẩn độ cùng lượng chứa bên trong trên nồi cách thủy (5.2) đến 40 °C. Chuẩn độ trước môi trường thuốc thử làm việc.

Lấy khoảng 5 g mẫu thử (7.4) vào xyranh dùng một lần (5.4). Cân xyranh có chứa mẫu thử và ghi lại tổng khối lượng chính xác đến 0,1 mg.

Cho phần mẫu thử vào bình chuẩn độ. Cân lại xyranh rỗng và ghi lại khối lượng chính xác đến 0,1 mg. Lấy khối lượng của xyranh có chứa mẫu thử trừ đi khối lượng của xyranh để thu được khối lượng phần mẫu thử thực, m . Ghi lại khối lượng thực chính xác đến 0,1 mg.

Tiến hành chuẩn độ và ghi lại thể tích của thành phần chuẩn độ, V , tính bằng mililit. Không thực hiện quá ba lần chuẩn độ trên một phần môi trường thuốc thử làm việc.

Nếu bộ chuẩn độ không tự động tính kết quả (xem 8.1) thì ghi lại thời gian chuẩn độ, t .

Nên thực hiện vài phép thử lặp lại đối với mỗi mẫu để thu được kết quả chính xác hơn. Trong trường hợp này, ghi lại khối lượng từng phần mẫu thử m_i , lượng thành phần chuẩn độ V_i và thời gian chuẩn độ t của mỗi lần lặp lại thứ i .

8 Tính và biểu thị kết quả

8.1 Tính kết quả

Có thể sử dụng bộ chuẩn độ có tính toán tự động, nếu có sẵn.

8.1.1 Tính hàm lượng nước của mẫu thử, w_{H_2O} , bằng phần trăm khối lượng, theo Công thức (5) hoặc Công thức (6) sau đây:

$$w_{H_2O} = \frac{(V - q_v t) \rho_e}{m} \times 100 \quad (5)$$

hoặc

$$w_{H_2O} = \frac{V \rho_e - q_m t}{m} \times 100 \quad (6)$$

Trong đó:

V là thể tích thuốc thử chuẩn độ (7.5), tính bằng mililit (ml);

q_v là giá trị của độ lệch (7.1.2), tính bằng mililit trên phút (ml/min);

q_m là giá trị của độ lệch (7.1.2), tính bằng miligam trên phút (mg/min);

t là thời gian chuẩn độ (7.5), tính bằng phút (min);

ρ_e là đương lượng nước của thành phần chuẩn độ (7.2.3), tính bằng miligam trên mililit (mg/ml);

m là khối lượng của phần mẫu thử (7.5), tính bằng miligam (mg).

8.1.2 Nếu n là số lần thực hiện lặp lại đối với một mẫu thử thì tính hàm lượng nước riêng của mẫu thử, $w_{H_2O,i}$ đối với từng lần lặp lại thứ i , bằng phần trăm khối lượng, theo Công thức (7) hoặc Công thức (8):

$$w_{H_2O,i} = \frac{(V_i - q_v t_i) \rho_e}{m_i} \times 100 \quad (7)$$

hoặc

$$w_{H_2O,i} = \frac{V_i \rho_e - q_m t_i}{m_i} \times 100 \quad (8)$$

Trong đó:

V_i là thể tích của thuốc thử chuẩn độ đối với lần lặp lại thứ i (7.5), tính bằng mililit (ml);

t_i là thời gian chuẩn độ đối với lần lặp lại thứ i (7.5), tính bằng phút (min);

m_i là khối lượng phần thử trong lần lặp lại thứ i (7.5), tính bằng miligam (mg);

i là số thứ tự của lần lặp lại, với $i = 1$ đến n .

8.1.3 Tính giá trị trung bình của hàm lượng nước của mẫu thử, \bar{w}_{H_2O} , đối với n lần lặp lại, biểu thị bằng phần trăm khối lượng, theo Công thức (9):

$$\bar{w}_{H_2O} = \frac{\sum_{i=1}^n w_{H_2O,i}}{n} \quad (9)$$

8.2 Biểu thị kết quả

Làm tròn kết quả đến hai chữ số thập phân.

9 Độ chụm

9.1 Phép thử liên phòng thử nghiệm

Các giá trị về độ lặp lại và độ tái lập thu được từ phép thử liên phòng thử nghiệm này được đánh giá phù hợp với TCVN 6910-1 (ISO 5725-1)^[2] và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)^[3].

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

9.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm riêng rẽ độc lập thu được, khi sử dụng cùng phương pháp thử trên vật liệu thử giống hệt nhau, do cùng một người phân tích, sử dụng cùng một thiết bị, tiến hành trong cùng một phòng thử nghiệm, trong một khoảng thời gian ngắn, không được quá 5 % các trường hợp lớn hơn 0,01 % khối lượng.

9.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm riêng rẽ thu được, khi sử dụng cùng phương pháp thử trên vật liệu thử giống hệt nhau, do những người phân tích khác nhau thực hiện trong các phòng thử nghiệm khác nhau, sử dụng các thiết bị khác nhau, không được quá 5 % các trường hợp lớn hơn 0,05 % khối lượng.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải nêu rõ:

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

Phụ lục A
(Tham khảo)

Phép thử liên phòng thử nghiệm

Phép thử liên phòng quốc tế (xem Tài liệu tham khảo [4]) gồm 12 phòng thử nghiệm thực hiện trên 6 mẫu butteroil thu được từ Hà Lan. Các mức hàm lượng nước thay đổi từ 0,03 % khối lượng đến 0,08 % khối lượng.

CHÚ THÍCH Hàm lượng nước của butteroil trên thị trường thấp hơn 1 % khối lượng và thường nằm trong khoảng từ 0,02 % đến 0,1 %. Do đó, các mẫu với hàm lượng nước thấp tương tự nhau được sử dụng trong phép thử liên phòng thử nghiệm.

Các kết quả thu được đã được phân tích thống kê theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1)^[2] và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)^[3] để cho độ chụm như trong Bảng A.1.

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

Thông số	Mẫu						Trung bình
	1	2	3	4	5	6	
Số phòng thử nghiệm tham gia sau khi trừ ngoại lệ, n_r	11	12	12	12	12	12	
Giá trị trung bình, \bar{w}_{H_2O} , %	0,036	0,080	0,057	0,082	0,035	0,064	
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , %	0,005	0,004	0,004	0,005	0,005	0,003	0,004
Giới hạn lặp lại, $r = 2,8 s_r$, %	0,013	0,010	0,011	0,014	0,013	0,008	0,012
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,r}$, %	13,28	4,40	7,20	6,12	13,19	4,50	
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , %	0,010	0,027	0,017	0,026	0,010	0,021	0,019
Giới hạn tái lập, $R = 2,8 s_R$, %	0,027	0,074	0,048	0,074	0,027	0,058	0,051
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	27,21	33,00	30,38	32,30	27,40	32,17	

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6400 (ISO 707), *Sữa và sản phẩm sữa – Hướng dẫn 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] KERWIN, H. ISENGARD, H.-D. Determination of water content of butteroil by Karl Fischer titration – Report on an interlaboratory test of a method. *Bull. Int. Dairy Fed.* 2006, (407), pp.1-5
-