



TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9613: 2013

ISO 10632:2000

Xuất bản lần 1

**KHÔ DẦU – XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI
HÀM LƯỢNG DẦU VÀ HÀM LƯỢNG NƯỚC –
PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN**

*Oilseed residues. Simultaneous determination of oil and water contents-
Method using pulsed nuclear magnetic resonance spectroscopy*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9613:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 10632:2000;

TCVN 9613:2013 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.

Lời giới thiệu

Phương pháp quy định trong tiêu chuẩn này đã được thử nghiệm liên phòng cấp quốc tế. Tuy nhiên, dữ liệu về độ chụm chưa tính được do không đủ số lượng các phòng thử nghiệm tham gia. Xem Điều 11 và Phụ lục A.

Khô dầu –**Xác định đồng thời hàm lượng dầu và hàm lượng nước –****Phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân**

Oilseed residues – Simultaneous determination of oil and water contents –

Method using pulsed nuclear magnetic resonance spectroscopy

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định nhanh hàm lượng dầu và hàm lượng nước của khô dầu thu được sau khi chiết dầu bằng cách ép hoặc bằng dung môi (không bao gồm các sản phẩm hỗn hợp), bằng phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR).

Tiêu chuẩn này có thể áp dụng cho khô dầu dạng bột, dạng miếng hoặc dạng khối, với điều kiện các mảnh hạt nhỏ hơn 2 mm và hàm lượng nước không cao hơn ngưỡng chuyển đổi.

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 (ISO 771), *Khô dầu – Phương pháp xác định hàm lượng ẩm và chất bay hơi*

TCVN 8951-1 (ISO 734-1), *Bột của hạt có dầu – Xác định hàm lượng dầu – Phần 1: Phương pháp chiết bằng hexan (hoặc dầu nhẹ)*

TCVN 8951-2 (ISO 734-2), *Bột của hạt có dầu – Xác định hàm lượng dầu – Phần 2: Phương pháp chiết nhanh*

TCVN 9610 (ISO 5502), *Khô dầu – Chuẩn bị mẫu thử.*

3 Nguyên tắc

Mẫu thử được đưa vào trong từ trường của máy đo phổ NMR. Trường điện từ xoay chiều được sử dụng ở dạng xung có năng lượng kích hoạt (RF) cường độ 90° để kích hoạt tất cả các hạt nhân hydro. Ghi lại sự phân rã cảm ứng tự do (FID) theo xung 90° . Biên độ tối đa của tín hiệu này tỷ lệ thuận với tổng số proton từ pha nước và pha dầu của mẫu.

Sau đó, sử dụng một xung RF thứ hai cường độ 180° để tạo ra một tín hiệu đối spin khi chỉ có một tín hiệu từ pha dầu góp phần vào FID.

CHÚ THÍCH 1 Biên độ tối đa của tín hiệu đối này tỷ lệ thuận với hàm lượng dầu. Biên độ này biến đổi cùng với nhiệt độ của mẫu theo một quy luật phức tạp. Việc tăng nhiệt độ sẽ làm giảm giá trị của tín hiệu đối đo được.

Tính chênh lệch giữa hai biên độ, giá trị này tỷ lệ thuận với hàm lượng nước.

Sau khi hiệu chuẩn thích hợp các thiết bị, các tín hiệu đo được tự động chuyển sang các tỷ lệ phần trăm của dầu hoặc nước.

CHÚ THÍCH 2 Một số máy đo phổ được trang bị một máy tính nhỏ và một chương trình riêng có thể cho các chỉ thị đồng thời về hàm lượng dầu và hàm lượng nước.

4 Mẫu hiệu chuẩn

4.1 Yêu cầu chung

Các mẫu hiệu chuẩn phải đồng nhất và không có tạp chất.

4.2 Mẫu hiệu chuẩn độ ẩm

Hàm lượng nước của khô dầu có thể thay đổi tùy thuộc vào điều kiện bảo quản. Do đó, cần xác định hàm lượng nước ngay trước khi hiệu chuẩn theo TCVN 4801 (ISO 771).

4.3 Mẫu hiệu chuẩn hàm lượng dầu

Mẫu được lấy từ khô dầu phải cùng loại với mẫu thử và có thành phần các axit béo tương tự (đặc biệt là đối với việc phân tích hạt cải dầu giàu axit erucic và hạt hướng dương giàu axit oleic). Hàm lượng dầu được xác định theo phương pháp chuẩn quy định trong TCVN 8951-1 (ISO 734-1).

5 Thiết bị, dụng cụ

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

5.1 Máy đo phổ NMR độ phân giải thấp có tạo xung, thích hợp để đo hàm lượng dầu và hàm lượng nước của hạt có dầu.

Các thông số của thiết bị phải tuân thủ các hướng dẫn hoặc các quy định kỹ thuật của nhà sản xuất.

CHÚ Ý – Không để các đồ vật kim loại gần máy đo phổ NMR.

5.2 Ống đựng mẫu, bằng thủy tinh, thích hợp cho việc sử dụng máy đo phổ NMR.

5.3 Cân phân tích, điện tử, có khả năng cân chính xác đến 0,01 g, tốt nhất là được gắn với máy đo phổ NMR để ghi lại trực tiếp khối lượng của mẫu.

5.4 Tủ sấy, có thể duy trì nhiệt độ ở $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

5.5 Đĩa, bằng thủy tinh hoặc kim loại, đường kính 7 cm, có nắp đậy.

5.6 Bình hút ẩm, có chứa chất hút ẩm hiệu quả.

5.7 Máy nghiền cơ học hoặc cối xay, để làm sạch và có khả năng nghiền các tấm hoặc khối khô dầu thành các miếng nhỏ hơn 2 mm mà không làm nóng và không làm thay đổi đáng kể hàm lượng nước, hàm lượng chất bay hơi và hàm lượng dầu.

6 Lấy mẫu

Điều quan trọng là phòng thử nghiệm nhận được đúng mẫu đại diện và mẫu không bị hư hỏng hoặc biến đổi trong suốt quá trình vận chuyển hoặc bảo quản.

Việc lấy mẫu không được quy định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo phương pháp được quy định trong TCVN 9609 (ISO 5500).

7 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử theo TCVN 9610 (ISO 5502).

Loại bỏ hết các vật kim loại (ví dụ ghim, kim...) ra khỏi mẫu thử đã chuẩn bị.

8 Quy trình hiệu chuẩn

8.1 Quy trình chung

8.1.1 Nhiều loại khô dầu có hàm lượng dầu thấp (từ 1 % đến 3 %) và hàm lượng nước (từ 8 % đến 12 %). Các sản phẩm hiện hành thường chứa hàm lượng dầu rất nhỏ và hàm lượng nước thấp hơn 2 %. Trong trường hợp này, nên sử dụng quy trình B, tiến hành trên hai mẫu thử để có sáu điểm trên đường chuẩn. Khi hàm lượng nước cao hơn hàm lượng dầu thì tín hiệu NMR S_1 đo được sau 50 μs mạnh hơn so với tín hiệu đội spin S_2 của dầu. Vì vậy, để hiệu chuẩn và đo hàm lượng dầu, nên sử dụng giá trị (tính bằng dexiben) độ khuếch đại tín hiệu NMR của máy đo phổ đã được tối ưu hóa về tín hiệu cao nhất mà điều này lại làm giảm hiệu ứng đối với tín hiệu thấp nhất.

8.1.2 Sử dụng các thông số cài đặt của máy đo phổ NMR (5.1) được nhà sản xuất khuyến cáo và tối ưu hóa các thông số này bằng các thử nghiệm trước. Các thao tác hiệu chuẩn và thao tác đo cần tiến hành theo hướng dẫn sử dụng. Cần đảm bảo rằng mọi thao tác trong suốt quá trình hiệu chuẩn và đo phải được tiến hành trong cùng điều kiện, đặc biệt là ở cùng nhiệt độ ($\pm 2^{\circ}\text{C}$).

Cần đến ít nhất ba mẫu hiệu chuẩn, nhưng cũng có thể sử dụng nhiều hơn ba mẫu.

8.1.3 Nhập các thông số đo (tần số xung, sự tắt dần...) của hàm lượng dầu hoặc hàm lượng nước (khi có thể) vào máy đo phổ NMR, theo khuyến cáo của nhà sản xuất và chỉ rõ mã số sẽ lưu lại trong đường chuẩn. Tổng thời gian đo tối thiểu phải là 25 s.

8.1.4 Cài đặt máy về chế độ hiệu chuẩn.

8.1.5 Đưa phần mẫu hiệu chuẩn thứ nhất vào ống đựng mẫu đã được cân trước (5.2) đến chiều cao tối ưu theo quy định của nhà sản xuất và nhập giá trị khối lượng mẫu từ cân sang máy đo phổ NMR.

CHÚ THÍCH Cũng có thể nhập bằng tay khối lượng mẫu hiệu chuẩn vào máy đo phổ NMR.

8.1.6 Nhập giá trị hàm lượng nước (bằng phần trăm khối lượng) hoặc hàm lượng dầu (bằng phần trăm khối lượng) vào máy đo phổ.

8.1.7 Đưa ống đựng mẫu hiệu chuẩn thứ nhất vào đầu đo và xác định hàm lượng nước hoặc hàm lượng dầu.

8.1.8 Lặp lại các bước từ 8.1.5 đến 8.1.7 đối với hai (hoặc nhiều hơn) mẫu hiệu chuẩn khác.

8.1.9 Tính tự động hoặc bằng tay các thông số hiệu chuẩn của đường chuẩn.

Hệ số tương quan thường lớn hơn 0,95. Nếu không thì tiến hành kiểm tra các giá trị thu được theo phương pháp chuẩn tương ứng quy định trong TCVN 8951 (ISO 734) và TCVN 4801 (ISO 771) hoặc lặp lại quy trình hiệu chuẩn với ba (hoặc nhiều hơn) mẫu hiệu chuẩn khác.

Lưu đường chuẩn theo mã số đã chọn trong 8.1.3.

8.1.10 Sử dụng một ống nghiệm rỗng và lặp lại các bước từ 8.1.5 đến 8.1.7 để hoàn thành đường chuẩn hàm lượng dầu. Phần này của phương pháp không áp dụng được cho đường chuẩn về hàm lượng nước.

8.2 Quy trình hiệu chuẩn đối với phép xác định hàm lượng nước

8.2.1 Quy trình A: Ba mẫu hiệu chuẩn đã biết hàm lượng nước

Để thu được đồ thị đường chuẩn đáng tin cậy, hàm lượng nước của mẫu hiệu chuẩn cần phải có dải biên độ rộng nhất có thể. Tuy nhiên, hàm lượng nước không được bằng 0.

Tiến hành theo quy trình chung quy định trong 8.1.2 đến 8.1.9.

8.2.2 Quy trình B: Một mẫu hiệu chuẩn đã biết hàm lượng nước

CHÚ THÍCH Trong quy trình hiệu chuẩn này, lượng nước phát hiện được bằng máy đo phổ NMR thay đổi theo chiều cao của mẫu hiệu chuẩn đựng trong các ống nghiệm.

8.2.2.1 Tiến hành theo quy trình chung quy định trong 8.1.2 đến 8.1.4.

8.2.2.2 Cho vào ba ống đựng mẫu đã được cân trước (5.2) các phần mẫu hiệu chuẩn đã biết hàm lượng nước đến ba mức chiều cao khác nhau theo hướng dẫn của nhà sản xuất, rồi cân. Ghi lại khối lượng tương ứng là m_1 , m_2 và m_3 , bằng gam.

Để dựng đường chuẩn cần có tối thiểu ba điểm hiệu chuẩn.

8.2.2.3 Tính hàm lượng nước tương ứng của từng phần trong ba phần mẫu hiệu chuẩn, w , bằng phần trăm khối lượng như sau:

$$w_1 = \frac{m_1 \times W}{m_1}$$

$$w_2 = \frac{m_2 \times W}{m_1}$$

$$w_3 = \frac{m_3 \times W}{m_1}$$

Trong đó

m_1 , m_2 và m_3 là khối lượng của ba phần mẫu hiệu chuẩn trong từng ống của ba ống đựng mẫu, trong đó m_1 là khối lượng lớn nhất, tính bằng gam (g);

W là hàm lượng nước của mẫu hiệu chuẩn xác định được theo TCVN 4801 (ISO 771), tính bằng phần trăm khối lượng (%).

8.2.2.4 Nhập giá trị, m_1 , là khối lượng của phần mẫu hiệu chuẩn thứ nhất vào máy đo phổ NMR.

8.2.2.5 Nhập giá trị, w_1 , là hàm lượng nước tương ứng của phần mẫu hiệu chuẩn thứ nhất vào máy đo phổ NMR.

8.2.2.6 Đưa ống có chứa phần mẫu hiệu chuẩn thứ nhất vào đầu đo và tiến hành phép xác định.

8.2.2.7 Lặp lại các thao tác đã quy định trong 8.2.2.4 đến 8.2.2.5 với hai phần mẫu hiệu chuẩn khác, luôn luôn nhập m_1 trong bước 8.2.2.4 và các hàm lượng nước tương ứng w_2 và w_3 trong bước 8.2.2.5.

8.2.2.8 Tính các thông số hiệu chuẩn theo 8.1.9.

8.3 Quy trình hiệu chuẩn đối với phép xác định hàm lượng dầu

8.3.1 Quy trình A: Ba mẫu hiệu chuẩn đã biết hàm lượng dầu

Sử dụng các mẫu quy định trong 4.3.

Tiến hành theo quy trình chung được quy định trong 8.1.2 đến 8.1.10.

8.3.2 Quy trình B: Một mẫu hiệu chuẩn đã biết hàm lượng dầu

CHÚ THÍCH Trong quy trình hiệu chuẩn này, lượng dầu phát hiện được bằng máy đo phổ NMR thay đổi theo chiều cao của mẫu hiệu chuẩn đựng trong ống nghiệm.

8.3.2.1 Tiến hành theo quy trình chung được quy định trong 8.1.2.

8.3.2.2 Cho vào ba ống đựng mẫu đã được cân bì (5.2) các phần mẫu hiệu chuẩn đã biết hàm lượng dầu đến ba chiều cao khác nhau theo hướng dẫn của nhà sản xuất, rồi cân. Ghi lại khối lượng tương ứng là m_1 , m_2 và m_3 , bằng gam.

8.3.2.3 Tính hàm lượng dầu tương ứng trong ba phần mẫu hiệu chuẩn, h , bằng phần trăm khối lượng như sau:

$$h_1 = \frac{m_1 \times H}{m_1}$$

$$h_2 = \frac{m_2 \times H}{m_1}$$

$$h_3 = \frac{m_3 \times H}{m_1}$$

Trong đó

m_1 , m_2 và m_3 là khối lượng của ba phần mẫu hiệu chuẩn, tính bằng gam (g);

H là hàm lượng dầu của mẫu hiệu chuẩn, xác định được trong TCVN 8951-1 (ISO 734-1) hoặc TCVN 8951-2 (ISO 734-2), tính bằng phần trăm khối lượng.

8.3.2.4 Tiến hành theo quy trình chung được quy định trong 8.1.3 đến 8.1.9, nhập giá trị hàm lượng dầu trong 8.1.6, tính bằng gam.

8.3.2.5 Nhập giá trị m_1 , là khối lượng của phần mẫu hiệu chuẩn thứ nhất vào máy đo phổ NMR.

8.3.2.6 Nhập giá trị h_1 , là hàm lượng dầu tương ứng của phần mẫu hiệu chuẩn thứ nhất vào máy đo phổ NMR.

8.3.2.7 Đưa ống chứa phần mẫu hiệu chuẩn thứ nhất vào đầu đo và tiến hành phép xác định.

8.3.2.8 Lắp lại các thao tác quy định trong 8.3.2.5 đến 8.3.2.7 với hai phần mẫu hiệu chuẩn khác, luôn luôn nhập m_1 trong bước 8.3.2.5, sau đó nhập hàm lượng dầu tương ứng h_2 và h_3 trong bước 8.3.2.6.

8.3.2.9 Để thu được điểm 0 trên đường chuẩn, nhập giá trị m_1 là khối lượng và hàm lượng dầu tương ứng của 0,01 % vào máy đo phổ NMR. Đưa ống rỗng vào đầu đo và tiến hành phép xác định.

8.3.2.10 Tính các thông số hiệu chuẩn theo 8.1.9.

9 Cách tiến hành

9.1 Yêu cầu chung

Tiến hành ít nhất hai phép xác định trên các phần mẫu thử được lấy từ cùng một mẫu.

9.2 Yêu cầu đối với phòng thử nghiệm và sự ổn định của mẫu thử

Nhiệt độ của phòng thử nghiệm phải được duy trì trong khoảng từ 17 °C đến 28 °C. Do đó, cần kiểm soát nhiệt độ của phòng thử nghiệm.

Chuyển mẫu thử (xem Điều 7) đến phòng thử nghiệm ít nhất 60 min trước khi tiến hành xác định để nhiệt độ các mẫu thử cân bằng với nhiệt độ của phòng đo.

9.3 Phần mẫu thử

CHÚ THÍCH Độ chụm của phương pháp này sẽ được cải thiện nếu các phép đo NMR được tiến hành trên các phần mẫu thử có khối lượng không đổi.

Chuẩn bị phần mẫu thử có khối lượng không đổi bằng một trong những phương pháp sau:

- Đo thể tích của mẫu thử đã chọn (xem 9.2) rồi chuyển định lượng thể tích này vào ống đựng mẫu đã cân trước (xem 5.2) (ví dụ dùng 40 ml mẫu thử cho ống đựng mẫu có đường kính 40 mm).
- Chuyển một lượng vừa đủ mẫu thử đã được ổn định (xem 9.2) vào ống đựng mẫu để làm đầy ống đến chiều cao tối ưu 30 ± 5 mm; chiều cao tối ưu 30 mm nên được vạch rõ bằng bút dạ trên ống đựng mẫu.

9.4 Xác định

ĐIỀU QUAN TRỌNG – Kiểm tra thiết bị hiệu chuẩn trước mỗi dãy các phép đo (hoặc ít nhất một lần một ngày), sử dụng mẫu hiệu chuẩn đã biết hàm lượng dầu và hàm lượng nước.

TCVN 9613:2013

9.4.1 Chọn chương trình và các thông số thiết bị phù hợp đối với hàm lượng nước hoặc hàm lượng dầu và số trên đường chuẩn tương ứng với phép thử định dùng và với các loại khô dầu.

9.4.2 Cài đặt máy về chế độ đo.

9.4.3 Cân phần mẫu thử (9.3) và chuyển giá trị khối lượng từ cân sang máy đo phổ NMR.

9.4.4 Đưa ống đựng mẫu có chứa phần mẫu thử vào đầu đo rồi xác định hàm lượng nước và hàm lượng dầu.

10 Biểu thị kết quả

Lấy kết quả trung bình của hai hoặc nhiều phép xác định.

11 Độ chụm

Các chi tiết của phép thử liên phòng thử nghiệm về độ chụm của phương pháp được đưa ra trong Phụ lục A.

Theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), giá trị độ lặp lại và giá trị độ tái lập chưa tính được do không đủ số lượng các phòng thử nghiệm tham gia trong phép thử vòng.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

- tất cả thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- máy đo phổ đã sử dụng;
- phương pháp thử đã sử dụng, viện dẫn đến tiêu chuẩn này;
- mọi chi tiết thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy chọn, cùng với các chi tiết bất thường có thể ảnh hưởng đến kết quả;
- kết quả thu được hoặc nếu kiểm tra độ lặp lại thì nêu kết quả cuối cùng thu được.

Phụ lục A
(Tham khảo)

Các kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Một phép thử liên phòng thử nghiệm được tiến hành ở cấp quốc tế năm 1996 cho các kết quả nêu trong Bảng A.1.

Bảng A.1 – Kết quả xác định hàm lượng nước và hàm lượng dầu

Mẫu	Phòng thử nghiệm số	Hàm lượng nước, %		Hàm lượng dầu, %	
			Giá trị trung bình		Giá trị trung bình
Khô cải dầu	1				
	2	6,0 6,2	6,1	19,3 19,7	19,5
	3	5,4 5,5	5,5	19,8 20,3	20,1
	4				19,3
Khô dầu hướng dương (bã chiết)	1				
	2	8,2 8,3	8,3	0,9 0,9	0,9
	3	8,0 8,2	8,1	1,6 2,0	1,8
	4				1,0
Khô dầu hướng dương (bã ép)	1				
	2	6,7 6,9	6,8	19,4 19,5	19,4
	3	6,4 6,5	6,5	18,4 18,7	18,6
	4				18,7
Khô dầu đậu tương	1	6,03 5,80	5,92	1,05 1,03	1,04
	2	7,9 8	8	2,1 2,1	2,1
	3	8,3 8,1	8,2	0,14 0,22	0,18
	4				1,9

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 1: Nguyên tắc chung và định nghĩa.*
 - [2] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), *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.*
 - [3] TCVN 9609 (ISO 5500), *Khô dầu – Lấy mẫu.*
-