

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11921-7:2017

Xuất bản lần 1

**PHỤ GIA THỰC PHẨM - CÁC HỢP CHẤT CELLULOSE -
PHẦN 7: METHYL ETHYL CELLULOSE**

Food aditives - Cellilose derivatives - Part 7:Methyl ethyl cellulose

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 11921-7:2017 được xây dựng trên cơ sở tham khảo JECFA Monograph 1 (2006) *Methyl ethyl cellulose*;

TCVN 11921-7:2017 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F4 *Gia vị và phụ gia thực phẩm* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố;

Bộ tiêu chuẩn TCVN 11921 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose* gồm các phần sau đây:

- TCVN 11921-1:2017 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 1: Cellulose vi tinh thể*;
- TCVN 11921-2:2017 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 2: Cellulose bột*;
- TCVN 11921-3:2017 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 3: Methyl cellulose*;
- TCVN 11921-4:2017 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 4: Ethyl cellulose*;
- TCVN 11921-5:2017 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 5: Hydroxypropyl cellulose*;
- TCVN 11921-6:2017 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 6: Hydroxypropylmethyl cellulose*;
- TCVN 11921-7:2017 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 7: Methyl ethyl cellulose*;
- TCVN 11921-8:2017 *Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 8: Natri carboxymethyl cellulose*.

Phụ gia thực phẩm – Các hợp chất cellulose – Phần 7: Methyl ethyl cellulose

*Food additives – Cellulose derivatives –
Part 7: Methyl ethyl cellulose*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này áp dụng đối với methyl ethyl cellulose được sử dụng làm phụ gia thực phẩm.

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 6469:2010, *Phụ gia thực phẩm – Phương pháp đánh giá ngoại quan và xác định các chỉ tiêu vật lý*

TCVN 8900-2:2012, *Phụ gia thực phẩm – Xác định các thành phần vô cơ – Phần 2: Hao hụt khối lượng khi sấy, hàm lượng tro, chất không tan trong nước và chất không tan trong axit*

TCVN 8900-6:2012, *Phụ gia thực phẩm – Xác định các thành phần vô cơ – Phần 6: Định lượng antimon, bari, cadimi, crom, đồng, chì và kẽm bằng đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa*

TCVN 8900-8:2012, *Phụ gia thực phẩm – Xác định các thành phần vô cơ – Phần 8: Định lượng chì và cadimi bằng đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit*

3 Mô tả

3.1 Thuật ngữ và định nghĩa

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

Methyl ethyl cellulose

Hỗn hợp ete của cellulose. được chế biến từ cellulose bằng cách xử lý với kiềm, dimethyl sulfat và ethyl clorua; cả hai nhóm methyl và ethyl được gắn với các đơn vị anhydroglucose bằng liên kết ete.

3.2 Tên gọi

Tên hóa học: Ethyl methyl ete của cellulose

3.3 Kí hiệu

INS (mã số quốc tế về phụ gia thực phẩm): 465

C.A.S (mã số hóa chất): 9004-69-7

Kí hiệu khác: MEC

3.4 Công thức hoá học: $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_3)_y(OC_2H_5)_z]_n$

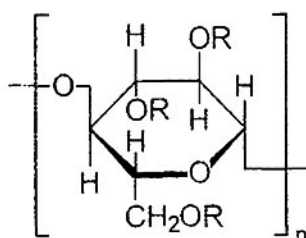
trong đó:

$$z = 0,57 \div 0,8$$

$$y = 0,2 \div 0,4$$

$$x = 3 - (y + z) \quad (y + z = \text{mức độ thế})$$

3.5 Công thức cấu tạo (xem Hình 1)



CHÚ DẪN: R = H hoặc CH₃ hoặc C₂H₅

Hình 1 – Công thức cấu tạo của methyl ethyl cellulose

3.6 Khối lượng phân tử:

Đơn vị cấu trúc không thế: 162,14

Đơn vị cấu trúc có mức độ thế 0,77: 181

Đơn vị cấu trúc có mức độ thế 1,2: 190

Đại phân tử: từ 30 000 đến 40 000 (n khoảng 200)

3.7 Chức năng sử dụng: Chất nhũ hóa, làm dày, ổn định, tạo bọt.

4 Các yêu cầu

4.1 Nhận biết

4.1.1 Cảm quan

Dạng bột hoặc xơ, màu vàng nhạt, không mùi và dễ hút ẩm.

4.1.2 Độ tan

Trương nở trong nước, tạo dung dịch từ trong đến trắng đục, nhớt, keo; không tan trong ethanol.

CHÚ THÍCH: Theo TCVN 6469:2010, một chất được coi là "không tan" nếu phải cần từ 10 000 phần dung môi trở lên để hòa tan 1 phần chất tan.

4.1.3 Phép thử tạo bột

Đạt yêu cầu của phép thử trong 5.2.

4.1.4 Phép thử tạo kết tủa

Đạt yêu cầu của phép thử trong 5.3.

4.1.5 Mức độ thể

Xác định mức độ thể bằng sắc ký khí.

4.2 Các chỉ tiêu lý - hóa

Các chỉ tiêu lý - hóa của methyl ethyl cellulose theo quy định trong Bảng 1.

Bảng 1 – Chỉ tiêu lý - hóa của methyl ethyl cellulose

Tên chỉ tiêu	Mức
1. Hàm lượng nhóm methoxyl (-OCH ₃), % khối lượng tính theo chất khô	từ 3,5 đến 6,5
2. Hàm lượng nhóm ethoxyl (-OCH ₂ CH ₃), % khối lượng tính theo chất khô	từ 14,5 đến 19,0
3. Hàm lượng alkoxy tổng số biểu thị theo methoxyl, % khối lượng tính theo chất khô	từ 13,2 đến 19,6
4. Hao hụt khối lượng sau khi sấy, % khối lượng, không lớn hơn	
– đối với dạng xơ	15
– đối với dạng bột	10
5. Hàm lượng tro sulfat, % khối lượng, không lớn hơn	0,6
6. Hàm lượng chì, mg/kg, không lớn hơn	2

5 Phương pháp thử

5.1 Xác định độ tan, theo 3.7 của TCVN 6469:2010.

5.2 Phép thử tạo bột

Lắc mạnh dung dịch mẫu thử 0,1 %, xuất hiện một lớp bột.

CHÚ THÍCH: Phép thử này cho phép phân biệt natri carboxymethyl cellulose với các ete cellulose khác.

5.3 Phép thử tạo kết tủa

Thêm 5 ml dung dịch đồng sulfat hoặc nhôm sulfat 5 % vào 5 ml dung dịch mẫu thử 0,5 %, không được xuất hiện kết tủa.

CHÚ THÍCH: Phép thử này cho phép phân biệt các ete cellulose với natri carboxymethyl cellulose, gelatin, gồm đậu carob và gồm tragacanth.

5.4 Xác định hàm lượng nhóm ethoxyl

5.4.1 Thuốc thử

5.4.1.1 Dung dịch crom trioxit

Chuẩn bị dung dịch từ 60 g crom trioxit trong 140 ml nước.

5.4.1.2 Dung dịch natri hydroxit, 0,02 N

5.4.1.3 Dung dịch phenolphthalein (tùy chọn)

Hòa tan 0,2 g phenolphthalein trong 60 ml ethanol 90 % (thể tích) và thêm nước đến 100 ml.

5.4.1.4 Natri bicarbonat.

5.4.1.5 Dung dịch axit sulfuric, khoảng 2 N (10 % khối lượng/thể tích)

Thêm 57 ml axit sulfuric đặc nóng (95 % đến 98 % khối lượng/thể tích) vào khoảng 100 ml nước, để nguội đến nhiệt độ phòng và thêm nước đến 1 000 ml.

5.4.1.6 Kali iodua.

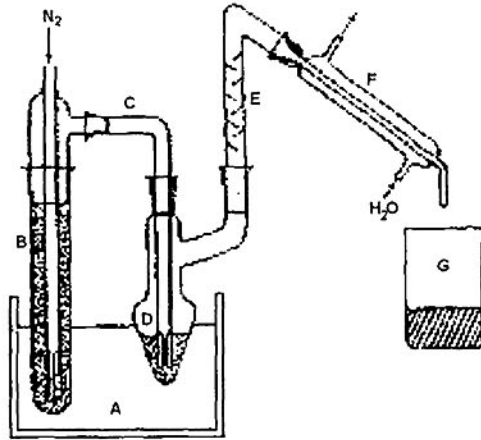
5.4.1.7 Dung dịch natri thiosulfat, 0,02 N.

5.4.1.8 Dung dịch hồ tinh bột

Cân 1 g tinh bột, cho vào 10 ml nước lạnh rồi rót chậm, vừa rót vừa khuấy đều vào 200 ml nước sôi. Đun sôi hỗn hợp đến khi thu được dịch trong suốt. Để cho lắng, sử dụng phần chất lỏng trong. Chuẩn bị dung dịch trước khi sử dụng.

5.4.2 Thiết bị, dụng cụ

5.4.2.1 Thiết bị xác định hàm lượng nhóm ethoxyl (Hình 2), gồm bình cất hai cổ (D), cổ bên được nối với cột Vigreux được bọc bằng giấy nhôm (E) và cổ giữa nối với một ống sục khí chạy từ cổ tới đáy bình để dẫn hơi nước và nitơ. Bộ phận tạo hơi nước (B), được nối với ống sục khí qua ống C. Sinh hàn (F) được nối với cột Vigreux. Bình cất và bộ phận tạo hơi nước được đặt trong bể cách dầu (A), có gắn thiết bị điều nhiệt để duy trì nhiệt độ 155 °C và tốc độ gia nhiệt mong muốn. Sản phẩm cất được thu vào cốc có mỏ 150 ml (G) hoặc vật chứa phù hợp khác.



Hình 2 – Thiết bị xác định hàm lượng nhóm ethoxyl

5.4.2.2 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0,1 mg.

5.4.2.3 Pipet.

5.4.2.4 Buret.

5.4.2.5 Máy đo pH, với thang đo mở rộng.

5.4.3 Cách tiến hành

Cân khoảng 100 mg mẫu thử đã được sấy khô ở 105 °C trong 2 h, chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình cất D của thiết bị 5.4.2.1. Thêm vào bình cất 10 ml dung dịch crom trioxit (5.4.1.1). Nhúng bộ phận tạo hơi nước và bình đun vào bể cách dầu (tại nhiệt độ phòng) ngang vạch trên cùng của dung dịch crom trioxit. Bắt đầu làm lạnh nước qua ống sinh hàn và sục khí nitơ qua bình đun với tốc độ 1 bọt/s. Nâng nhiệt độ bể cách dầu từ nhiệt độ phòng lên 155 °C trong thời gian không ít hơn 30 min và duy trì nhiệt độ này đến khi kết thúc phép xác định. Cát lấy khoảng 50 ml dịch cất.

Sau quá trình cất, tháo sinh hàn ra khỏi cột Vigreux, rửa bằng nước, thu dịch rửa vào bình đựng dịch cất. Chuẩn độ dịch rửa và dịch cất bằng dung dịch natri hydroxit 0,02 N (5.4.1.2) đến pH 7,0, sử dụng máy đo pH (5.4.2.5). Ghi lại thể tích dung dịch natri hydroxit 0,02 N dùng để chuẩn độ, V_e .

CHÚ THÍCH: Có thể sử dụng dung dịch phenolphthalein (5.4.1.3) là chỉ thị cho phép chuẩn độ, trong trường hợp này sử dụng đồng thời đối với tất cả mẫu chuẩn và mẫu trắng.

Thêm 500 mg natri bicarbonat (5.4.1.4) và 10 ml dung dịch axit sulfuric loãng (5.4.1.5) vào bình đựng dịch cất. Sau khi khí carbon dioxide bay ra hết, thêm 1 g kali iodua (5.4.1.6). Đóng nắp bình, lắc đều rồi để yên trong bóng tối trong 5 min. Chuẩn độ lượng iod tạo thành bằng dung dịch natri thiosulfat 0,02 N (5.4.1.7) tới khi mất màu vàng, xác định điểm kết thúc chuẩn độ bằng cách thêm vài giọt dung dịch hồ tinh bột (5.4.1.8). Ghi lại thể tích dung dịch natri thiosulfat 0,02 N đã sử dụng, Y_a .

Thực hiện một vài phép thử trắng thuốc thử, trong đó chỉ sử dụng dung dịch crom trioxit trong quy trình trên. Tỷ số giữa thể tích dung dịch natri hydroxit (V_b) và thể tích natri thiosulfat (Y_b) dùng để chuẩn độ được gọi là tỷ số của độ axit/độ oxi hóa ($K = V_b/Y_b$), đối với crom trioxit trong quá trình cất phải là hằng số đối với tất cả thí nghiệm.

Thực hiện dãy phép thử trắng, trong đó thay mẫu thử bằng 100 mg methyl cellulose (không chứa tạp chất), ghi lại thể tích dung dịch natri hydroxit (V_m) và thể tích natri thiosulfat (Y_m) đã sử dụng.

5.4.4 Tính kết quả

Hàm lượng nhóm ethoxyl trong mẫu thử, X_1 , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính theo Công thức (1):

$$X_1 = \frac{45,0 \times [N_1(V_a - V_m) - kN_2(Y_a - Y_m)]}{w_2} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

- N_1 là nồng độ chính xác của dung dịch natri hydroxit 0,02 N;
- N_2 là nồng độ chính xác của dung dịch natri thiosulfat 0,02 N;
- V_a là thể tích dung dịch natri hydroxit 0,02 N đã sử dụng để chuẩn độ mẫu thử, tính bằng mililit (ml);
- V_b là thể tích dung dịch natri hydroxit 0,02 N đã sử dụng để chuẩn độ mẫu trắng thuốc thử, tính bằng mililit (ml);
- V_m là thể tích dung dịch natri hydroxit 0,02 N đã sử dụng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit (ml);
- Y_a là thể tích dung dịch natri thiosulfat 0,02 N đã sử dụng để chuẩn độ mẫu thử, tính bằng mililit (ml);

V_b là thể tích dung dịch natri thiosulfat 0,02 N đã sử dụng để chuẩn độ mẫu trắng thuốc thử, tính bằng mililit (ml);

Y_m là thể tích dung dịch natri thiosulfat 0,02 N đã sử dụng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit (ml);

k là tỷ số: $k = \frac{V_b N_1}{Y_b N_2}$

w_2 là khối lượng mẫu thử, tính bằng miligam (mg).

5.5 Xác định hàm lượng nhóm methoxyl và hàm lượng alkoxy tổng số

5.5.1 Thuốc thử và vật liệu thử

5.5.1.1 Phospho đỏ.

5.5.1.2 Dung dịch axit axetic brom

Hòa tan 5 ml brom trong 145 ml dung dịch kali axetat trong axit axetic 30 % (khối lượng/thể tích). Chuẩn bị dung dịch trong ngày sử dụng.

5.5.1.3 Dung dịch axit iodhydric

Chưng cất axit iodhydric cùng với phospho đỏ, cho dòng khí carbon dioxide đi qua thiết bị trong quá trình chưng cất. Hỗn hợp đang sôi được chưng cất ở nhiệt độ không đổi khoảng 126 °C đến 127 °C, đến khi không màu hoặc gần như không màu. Cho axit iodhydric đã chưng cất vào bình nhỏ màu nâu có nắp đậy bằng thủy tinh (trước đó bình đã được thổi carbon dioxide), làm kín bình bằng parafin và bảo quản nơi tối, mát.

5.5.1.4 Dung dịch natri axetat, 1 : 4 (khối lượng/thể tích).

5.5.1.5 Axit formic.

5.5.1.6 Dung dịch axit sulfuric, khoảng 2 N (10 % khối lượng/thể tích)

Thêm 57 ml axit sulfuric đặc nóng (95 % đến 98 % khối lượng/thể tích) vào khoảng 100 ml nước, để nguội đến nhiệt độ phòng và thêm nước đến 1 000 ml.

5.5.1.7 Kali iodua.

5.5.1.8 Dung dịch natri thiosulfat, 0,1 N.

5.5.1.9 Hồ tinh bột

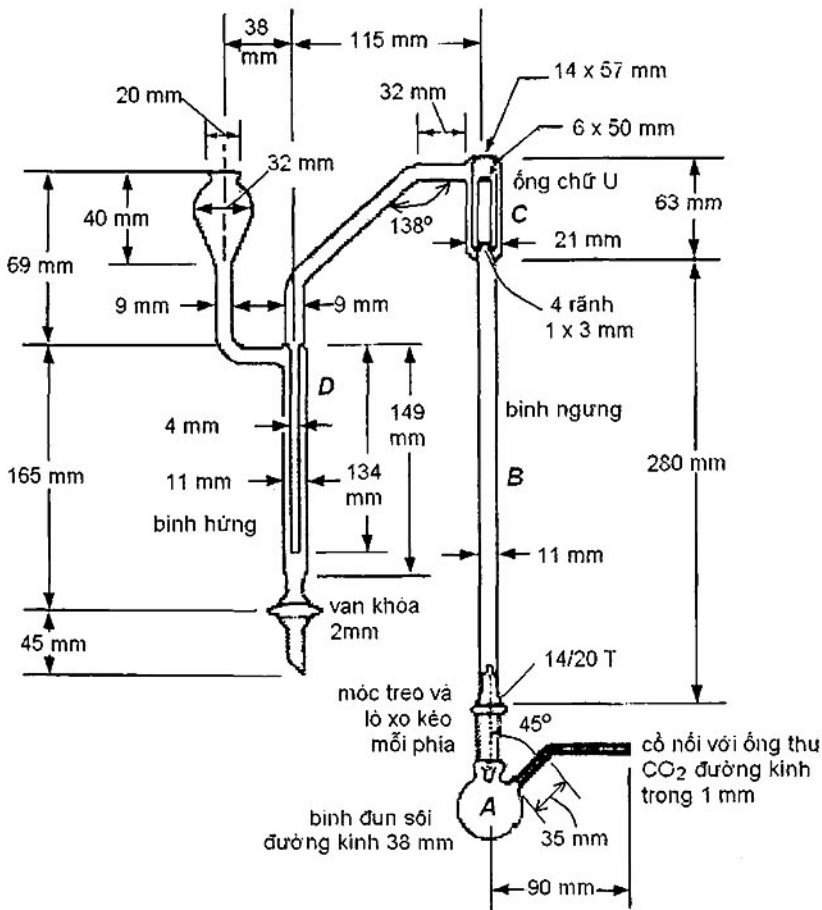
Cân 1 g tinh bột, cho vào 10 ml nước lạnh rồi rót chậm, vừa rót vừa khuấy đều vào 200 ml nước sôi. Đun sôi hỗn hợp đến khi thu được dịch trong suốt. Để cho lắng, sử dụng phần chất lỏng trong. Chuẩn bị dung dịch trước khi sử dụng.

5.5.1.10 Vỏ nang gelatin.

5.5.1.11 Bi thủy tinh hoặc mảnh đá bọt.

5.5.2 Thiết bị, dụng cụ

5.5.2.1 Thiết bị xác định nhóm methoxyl (Hình 3), gồm có bình đun sôi A được lắp kín với ống thu giữ CO₂ (B) và được nối với cột C, cột này cung cấp dung dịch axit iodhydric (hydro iodua) từ methyl iodua hoặc ethyl iodua dễ bay hơi. Hợp chất iodua dễ bay hơi đi qua huyền phù phospho đỏ trong ống chữ U (D) và cuối cùng được hấp thụ trong dung dịch axit axetic brom tại ống hấp thụ F. Carbon dioxide được đưa vào để giảm thiểu sự dao động áp suất và được nối với thiết bị bằng ống mao quản nhỏ chứa nút bông.



Hình 3 – Thiết bị xác định nhóm methoxyl

5.5.2.2 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0,1 mg.

5.5.2.3 Bể cách dầu.

5.5.2.4 Bình nón, dung tích 500 ml.

5.5.3 Cách tiến hành

Chuẩn bị thiết bị (5.5.2.1) bằng cách đặt vào ống chữ U (D) qua phễu hoặc ống F và nối với cổ nối, một thể tích thích hợp khoảng 60 mg phospho đỏ (5.5.1.1) trong 100 ml nước đến nửa ống chữ U. Tráng ống F và cổ nối bằng nước, cho vào ống D. Làm khô cẩn thận ống hấp thụ F và rót vào phễu 7 ml axit axetic brom (5.5.1.2).

Cân 0,05 g mẫu thử, chính xác đến 0,1 mg (mẫu thử đựng trong vỏ gelatin đã biết trước khối lượng), và đặt mẫu đã cân trong ống đun sôi cùng với vài viên bi thủy tinh hoặc vài mảnh đá bọt (5.5.1.10). Thêm 6 ml dung dịch axit iodhydric (5.5.1.3) và nối bình với ống ngưng, dùng vài giọt axit iodhydric để làm kín phần nối. Các bọt khí carbon dioxide đi qua thiết bị với tốc độ hai bọt khí mỗi giây. Đặt bình đun sôi vào bể cách dầu (5.5.2.3) đã làm nóng đến 150 °C và cho phản ứng tiếp tục trong 40 min. Rút lượng chứa trong ống hấp thụ F vào bình nón 500 ml (5.5.2.4) chứa 10 ml dung dịch natri axetat (5.5.1.4). Tráng ống F bằng nước, thêm dịch tráng rửa vào bình nón rồi thêm nước đến khoảng 125 ml. Thêm từng giọt axit formic (5.5.1.5), vừa thêm vừa xoay bình nón đến khi mất màu nâu đỏ của brom, sau đó thêm 3 giọt axit formic (tổng cộng cần dùng 12 đến 15 giọt axit formic). Để yên trong 3 min rồi thêm 15 ml axit sulfuric loãng (5.5.1.6) và 3 g kali iodua (5.5.1.7), chuẩn độ ngay lập tức bằng dung dịch natri thiosulfat 0,1 N (5.5.1.8), sử dụng hồ tinh bột (5.5.1.9) làm chất chỉ thị.

Thực hiện phép thử trắng đối với vỏ gelatin và các bước hiệu chỉnh cần thiết.

5.5.4 Tính kết quả

Hàm lượng alkoxy tổng số trong mẫu thử, X_2 , biểu thị bằng phần trăm khối lượng của methoxyl, được tính theo Công thức (2):

$$X_2 = \frac{V_2 \times 0,517}{w_2} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:

V_2 là thể tích dung dịch natri thiosulfat 0,1 N đã sử dụng để chuẩn độ mẫu thử, sau khi hiệu chỉnh đối với mẫu trắng, tính bằng mililit (ml);

0,517 là số miligam nhóm methoxyl tương ứng với 1 ml dung dịch natri thiosulfat 0,1 N;

w_2 là khối lượng mẫu thử, tính bằng miligam (mg);

Hàm lượng nhóm methoxyl trong mẫu thử, X_3 , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính theo Công thức (3):

$$X_3 = \frac{31}{45} \times \left(\frac{V_2 \times 0,751}{w_2} \times 100 - X_1 \right) \quad (3)$$

Trong đó:

0,751 là số miligam nhóm ethoxyl tương ứng với 1 ml dung dịch natri thiosulfat 0,1 N.

X_1 là hàm lượng nhóm ethoxyl trong mẫu thử, X_1 , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính theo Công thức (1).

5.6 Xác định hao hụt khối lượng sau khi sấy, theo 5.1 của TCVN 8900-2:2012.

5.7 Xác định hàm lượng tro sulfat, theo 5.3.3 (Phương pháp I) của TCVN 8900-2:2012, sử dụng 1 g mẫu thử.

5.8 Xác định hàm lượng chì, theo TCVN 8900-6:2012 hoặc TCVN 8900-8:2012.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] JECFA 2006, "Combined compendium of food additive specifications, Volume 4: Analytical methods, test procedures and laboratory solutions used by and referenced in the food additive specifications", *Assay methods: Cellulose derivatives assay (ethoxyl and methoxyl group determination)*
-