

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13611:2023

Xuất bản lần 1

**ĐƯỜNG VÀ SẢN PHẨM ĐƯỜNG –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ĐƯỜNG KHỬ
TRONG ĐƯỜNG TRẮNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP
CHUẨN ĐỘ OFNER CẢI BIẾN**

*Sugar and sugar products – Determination of reducing sugars
in white sugar by the modified Ofner titrimetric method*

HÀ NỘI – 2023

Lời nói đầu

TCVN 13611:2023 được xây dựng trên cơ sở tham khảo ICUMSA Method GS2₉-6 (2011)
*The Determination of Reducing Sugars in White Sugar and Plantation White Sugar by the
Modified Ofner Titrimetric Method – Official;*

TCVN 13611:2023 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.

Đường và sản phẩm đường – Xác định hàm lượng đường khử trong đường trắng bằng phương pháp chuẩn độ Ofner cải biến

Sugar and sugar products – Determination of reducing sugars in white sugar by the modified Ofner titrimetric method

CẢNH BÁO: Việc áp dụng tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thiết bị và các thao tác gây nguy hiểm. Tiêu chuẩn này không đưa ra được tất cả các vấn đề an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải tự thiết lập các thao tác an toàn thích hợp và xác định khả năng áp dụng các giới hạn quy định trước khi sử dụng tiêu chuẩn.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ Ofner cải biến để xác định hàm lượng đường khử trong đường trắng ở dạng dung dịch có chứa chất khử.

Phương pháp này áp dụng cho đường trắng có chứa đến 0,089% đường khử.

2 Thuật ngữ và định nghĩa

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

2.1

Đường khử (reducing sugars)

Các monosaccharid và oligosaccharid chứa nhóm keton hoặc aldehyd tự do có tác dụng khử đối với một số chất oxy hóa.

2.2

Đường nghịch chuyển (invert sugar)

Hỗn hợp đẳng mol của glucose và fructose.

2.3

Chất khử (reducing substances)

Tổng đường khử và các chất khác trong sản phẩm đường, được xác định bằng khả năng khử đối với thuốc thử được sử dụng để xác định đường khử.

CHÚ THÍCH: Giống như đường khử, lượng chất khử trong hầu hết các trường hợp được biểu thị bằng lượng đường nghịch chuyển tương đương, đó là lượng đường nghịch chuyển có cùng độ khử trong các điều kiện của phản ứng.

3 Nguyên tắc

Phức chất tạo thành giữa các ion Cu^{2+} và kali natri tartrat bị khử bằng đường khử thành đồng hóa trị I (Cu^+) kết tủa dưới dạng đồng (I) oxit (Cu_2O). Xác định kết tủa đồng (I) oxit bằng phương pháp chuẩn độ iot. Đồng (I) oxit bị oxy hóa bởi lượng dư iot trong dung dịch axit tạo thành Cu^{2+} và lượng dư được chuẩn độ ngược bằng dung dịch natri thiosulfat.

Phản ứng giữa đường khử và phức Cu^{2+} không phải là phép tính hệ số tỷ lệ lượng. Lượng đồng (I) oxit tạo thành phụ thuộc vào các điều kiện phản ứng quy định nên cần phải tuân thủ nghiêm ngặt các điều kiện này.

CHÚ THÍCH: Phương pháp Ofner cải biến bao gồm các đặc điểm sau: (i) lượng đồng trong thuốc thử Ofner được tăng lên 40 % để mở rộng dải đo của phương pháp từ dưới 20 mg lên 25 mg đến 30 mg; (ii) giá trị trắng được đưa vào có tính đến ảnh hưởng của tạp chất trong thuốc thử; (iii) dung dịch mẫu thử ở nhiệt độ phòng được đưa vào cho phép các chất khử trong mẫu, ngoài đường khử, tạo thành đồng (I) oxit và phản ứng với iot ở nhiệt độ phòng. Một trong những ưu điểm chính của phương pháp Ofner so với phương pháp của Viện Berlin là hiệu chỉnh đường saccharose, cho phép độ khử của đường saccharose chỉ cần một lượng 1 mg cho mỗi 10 g saccharose. Lượng này bằng một nửa mức hiệu chỉnh sử dụng trong phương pháp của Viện Berlin, phương pháp Ofner cải biến ổn định và đáng tin cậy hơn nhiều so với phương pháp của Viện Berlin.

4 Thuốc thử và vật liệu thử

Chỉ sử dụng nước cất hoặc nước có chất lượng tương đương. Tất cả các thuốc thử phải là loại tinh khiết phân tích, trừ khi có quy định khác.

4.1 Than hoạt tính, dạng bột.

4.2 Đá bọt nhỏ, dạng miếng.

4.3 Dinatri hydro phosphat ngậm 12 phân tử nước ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

4.4 Axit axetic băng, $\rho_{20} \approx 1,05 \text{ g/mL}$.

4.5 Dung dịch axit axetic, xấp xỉ 5 mol/L.

4.6 Kali natri tartrat ngậm bốn phân tử nước (muối Rochelle hoặc Seignette), $\text{KOOCH(OH)-CH(OH)-COONa}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

4.7 Đồng sulfat ngậm năm phân tử nước ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

4.8 Natri cacbonat khan (Na_2CO_3).

4.9 Tinh bột hòa tan.

4.10 Dung dịch axit clohydric, xấp xỉ 1 mol/L.

4.11 Dung dịch axit clohydric, xấp xỉ 2 mol/L.

4.12 Dung dịch Ofner cải biến

Cân 7,0 g đồng sulfat ngậm năm phân tử nước (4.7), 10,0 g natri cacbonat (4.8), 300 g kali natri tartrat (4.6) và 50 g dinatri hydro phosphat (4.3) cho vào bình dung tích 1000 mL.

Hòa tan trong khoảng 900 mL nước (đun nóng nhẹ để hòa tan nếu cần). Đun nóng dung dịch trong 2 h trên nồi cách thủy đun sôi. Làm nguội đến nhiệt độ phòng và định mức đến vạch. Thêm khoảng 10 g than hoạt tính (4.1) và khuấy trong 5 min đến 10 min. Lọc dung dịch qua giấy lọc (5.11).

4.13 Dung dịch kali iodat (KIO_3), 0,01667 mol/L

Làm khô kali iodat trong 3 h ở 100 °C trước khi sử dụng.

Cân 3,5667 g kali iodat. Chuyển vào bình định mức dung tích 1000 mL, hòa tan trong nước và định mức đến vạch.

4.14 Dung dịch hồ tinh bột (chất chỉ thị iot)

Hòa tan 1 g tinh bột trong 100 mL dung dịch natri clorua bão hòa. Đun sôi dung dịch trong vài phút.

4.15 Kali iodua (KI).

4.16 Natri thiosulfat ngậm năm phân tử nước ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

4.17 Iot (I_2).

4.18 Dung dịch natri thiosulfat, 0,1 mol/L

Cân 24,818 g natri thiosulfat (4.16). Chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 mL và hòa tan trong 400 mL nước. Thêm nước đến vạch. Ngoài ra, có thể sử dụng ống (ampul) pha sẵn.

4.19 Dung dịch natri thiosulfat, 0,0333 mol/L

TCVN 13611:2023

Pha loãng một thể tích dung dịch natri thiosulfat 0,1 mol/L (4.18) với ba thể tích nước và chuẩn hóa bằng kali iodat như sau:

Hòa tan 2 g kali iodua (4.15) trong 10 mL nước. Thêm khoảng 5 mL dung dịch axit clohydric 2 mol/L (4.11) và 10,0 mL dung dịch kali iodat 0,01667 mol/L (4.13). Đậy bình nón bằng mặt kính đồng hồ, lắc nhẹ và để dung dịch trong tối khoảng 30 min. Tiến hành chuẩn độ lượng iot tạo thành bằng dung dịch natri thiosulfat đã chuẩn bị để kết thúc quá trình khử màu, thêm 1 mL chất chỉ thị hồ tinh bột (4.14) ngay khi đạt được điểm kết thúc chuẩn độ. Ghi lại thể tích dung dịch natri thiosulfat đã dùng. Tính hệ số f_m của dung dịch thiosulfat bằng Công thức (1):

$$f_{Th} = \frac{30,96}{V_{Th}} \quad (1)$$

Trong đó:

V_{Th} là thể tích dung dịch natri thiosulfat đã chuẩn độ, tính bằng mililit (mL).

CHÚ THÍCH: Hệ số f_m hiệu chỉnh dung dịch iot sử dụng để xác định giá trị thực nghiệm là 0,01615 mol/L, trong đó 1 mL tương ứng với 1 mg đường khử.

4.20 Dung dịch iot, 0,05 mol/L

Hòa tan 53 g kali iodua (4.15) trong 50 mL nước đựng trong bình định mức dung tích 1 000 mL. Chuyển 12,690 g iot (4.17) vào bình, hòa tan và thêm nước đến vạch. Giữ dung dịch tránh ánh sáng. Ngoài ra, có thể sử dụng ampul pha sẵn.

4.21 Dung dịch iot, 0,01667 mol/L

Pha loãng một phần thể tích dung dịch iot 0,05 mol/L (4.20) với ba phần thể tích nước và chuẩn hóa bằng dung dịch natri thiosulfat 0,0333 mol/L (4.19) như sau:

Dùng pipet lấy 25,0 mL dung dịch iot đã chuẩn bị, cho vào bình nón 300 mL. Thêm 5 mL dung dịch axit axetic 5 mol/L (4.5) và sau khi lắc nhẹ hỗn hợp, chuẩn độ lại bằng dung dịch natri thiosulfat 0,0333 mol/L (4.19). Thêm 1 mL chất chỉ thị hồ tinh bột (4.14) ngay trước khi đạt đến điểm kết thúc chuẩn độ. Tính hệ số f_i của dung dịch iot bằng Công thức (2):

$$f_i = \frac{V_{Th} \cdot f_{Th}}{25} \quad (2)$$

Trong đó:

V_{Th} là thể tích dung dịch natri thiosulfat đã chuẩn độ, tính bằng mililit (mL);

f_m là hệ số hiệu chỉnh đối với dung dịch natri thiosulfat.

5 Thiết bị, dụng cụ

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

- 5.1 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0,1 mg.
- 5.2 Cân, có thể cân chính xác đến 0,1 g.
- 5.3 Buret, dung tích 50 mL.
- 5.4 Bình nón, dung tích 300 mL.
- 5.5 Bình định mức, dung tích 200 mL và 1 000 mL.
- 5.6 Pipet, có thể phân phối các thể tích 1 mL, 15 mL và 50 mL.
- 5.7 Mặt kính đồng hồ, dùng để đẩy bình nón.
- 5.8 Đèn đốt Bunsen.
- 5.9 Nồi cách thủy đun sôi.
- 5.10 Nồi cách thủy có vòi nước lạnh.
- 5.11 Giấy lọc.

6 Lấy mẫu

Mẫu phòng thử nghiệm nhận được phải là mẫu đại diện. Mẫu không bị hư hỏng hoặc thay đổi trong suốt quá trình vận chuyển hoặc bảo quản.

Việc lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo TCVN 4837^[1].

7 Cách tiến hành

7.1 Chuẩn bị mẫu thử

Dung dịch thử chỉ chứa không quá 25 mg đường khử trong 50 mL. Do đó, chuẩn bị mẫu thử bằng cách cân 40 g mẫu thử, pha loãng với nước đến 200 mL.

7.2 Dung dịch thử được làm nóng

Trộn trong bình nón 50,0 mL dung dịch đã chuẩn bị (xem 7.1) với 50,0 mL dung dịch Ofner cải biến (4.12). Thêm vài viên đá bọt (4.2) vào hỗn hợp.

TCVN 13611:2023

a) Đun sôi hỗn hợp trong vòng 4 min đến 5 min sử dụng đầu đốt Bunsen (5.8). Để sôi đúng 5 min. Ghi lại thời điểm bắt đầu sôi là khi có nhiều bọt hơi nước vỡ ra trên toàn bộ bề mặt.

Làm nguội hỗn hợp trong nồi cách thủy có vòi nước lạnh. Sau khoảng 10 min hỗn hợp phải đạt đến nhiệt độ phòng.

b) Thêm 1 mL axit axetic đậm đặc (4.4). Thêm dung dịch iot (4.21) cho đến khi màu của hỗn hợp chuyển sang màu đặc trưng của iot. Quy trình này sẽ hòa tan đồng (I) oxit tạo thành một lượng iot dư. Ghi lại thể tích dung dịch iot đã sử dụng (V_1).

Thêm 15 mL dung dịch axit clohydric 1 mol/L (4.10) bằng cách rót xuống thành bên trong của bình sao cho các giọt còn lại chảy hết xuống dung dịch. Đậy bình bằng mặt kính đồng hồ và lắc nhẹ nhàng trong 2 min đến khi kết tủa đồng oxit (I) hòa tan hoàn toàn.

Chuẩn độ dung dịch mẫu thử bằng dung dịch natri thiosulfat 0,0333 mol/L (4.19). Thêm ngay 1 mL dung dịch hồ tinh bột trước khi đạt đến điểm kết thúc chuẩn độ. Ghi lại thể tích dung dịch natri thiosulfat 0,0333 mol/L đã sử dụng (V_2).

Lặp lại các bước a) và b) bằng dung dịch đã chuẩn bị khác được trộn với dung dịch Ofner cải biến và ghi lại giá trị trung bình của hai lần lặp lại V_1 và V_2 tương ứng với iot và thiosulfat.

7.3 Dung dịch thử ở nhiệt độ phòng

Trộn 50,0 mL mẫu thử đã chuẩn bị (7.1) với 50,0 mL dung dịch Ofner (4.12).

Để hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 10 min.

Lặp lại bước b) trong 7.2, ghi lại các giá trị V_3 và V_4 tương ứng với iot và thiosulfat.

7.4 Dung dịch mẫu trắng

Trộn 50,0 mL nước với 50,0 mL dung dịch Ofner (4.12), lặp lại các bước a) và b) trong 7.2. Ghi lại các giá trị V_5 và V_6 tương ứng với iot và thiosulfat.

CHÚ THÍCH: Thời gian từ khi thêm dung dịch iot đến khi bắt đầu chuẩn độ ngược là bằng nhau đối với dung dịch thử được làm nóng (xem 7.2) và dung dịch thử ở nhiệt độ phòng (xem 7.3).

8 Tính và biểu thị kết quả

Thể tích dung dịch iot 0,01667 mol/L đã hiệu chỉnh sử dụng cho dung dịch thử được làm nóng, A, biểu thị bằng mililit (mL), được tính theo Công thức (3):

$$A = (V_1 \times f_i) - (V_2 \times f_m) \quad (3)$$

Thể tích dung dịch iot 0,01667 mol/L đã hiệu chỉnh sử dụng cho dung dịch thử ở nhiệt độ phòng, B , biểu thị bằng mililit (mL), được tính theo Công thức (4):

$$B = (V_3 \times f_i) - (V_4 \times f_{Tn}) \quad (4)$$

Thể tích dung dịch iot 0,01667 mol/L đã hiệu chỉnh sử dụng cho dung dịch mẫu trắng, C , biểu thị bằng mililit (mL), được tính theo Công thức (5):

$$C = (V_5 \times f_i) - (V_6 \times f_{Tn}) \quad (5)$$

Trong đó :

- V_1 là thể tích dung dịch iot 0,01667 mol/L đã sử dụng đối với dung dịch thử được làm nóng, tính bằng mililit (mL);
- V_2 là thể tích dung dịch thiosulfat đã sử dụng đối với dung dịch thử được làm nóng, tính bằng mililit (mL);
- V_3 là thể tích dung dịch iot 0,01667 mol/L đã sử dụng đối với dung dịch thử ở nhiệt độ phòng, tính bằng mililit (mL);
- V_4 là thể tích dung dịch thiosulfat đã sử dụng đối với dung dịch thử ở nhiệt độ phòng, tính bằng mililit (mL);
- V_5 là thể tích dung dịch iot 0,01667 mol/L đã sử dụng với dung dịch mẫu trắng, tính bằng mililit (mL);
- V_6 là thể tích dung dịch thiosulfat đã sử dụng với dung dịch mẫu trắng, tính bằng mililit (mL);
- f_i là hệ số của dung dịch iot, tính được theo 4.21.

Hàm lượng đường nghịch chuyển (đường khử) có trong mẫu thử, X , biểu thị bằng miligam trên kilogam (mg/kg), tính theo Công thức (6):

$$X = \frac{(A-B-C-D) \times 1 \times 1000}{s} \quad (6)$$

Trong đó :

- D là thể tích hiệu chỉnh theo sacarose, bằng thể tích dung dịch iot đã sử dụng tương ứng với số gam sacarose trong hỗn hợp phản ứng, tính bằng mililit (1 g sacarose tương ứng với 0,1 mL dung dịch iot);
- 1 là số mililit dung dịch iot 0,01667 mol/L tương ứng với 1 mg đường khử, có tính đến việc hiệu chỉnh đối với mức độ khử của sacarose;

TCVN 13611:2023

1 000 là hệ số chuyển đổi từ đơn vị mg/g sang đơn vị mg/kg;

s là lượng mẫu thử trong 50 mL dung dịch đã chuẩn bị (xem 7.1), tính bằng gam (g).

VÍ DỤ: Cân 40 g mẫu đường trắng và pha loãng thành 200 mL. Trong 50,0 mL dung dịch này chứa 10 g saccharose.

Lượng dung dịch iot thêm vào khi dung dịch thử được làm nóng là 20,00 mL, lượng dung dịch natri thiosulfat đã sử dụng là 18,80 mL.

Lượng dung dịch iot thêm vào khi dung dịch thử ở nhiệt độ phòng là 20,00 mL, lượng dung dịch natri thiosulfat đã sử dụng là 19,90 mL.

Lượng iot được thêm vào dung dịch mẫu trắng là 20,00 mL, lượng dung dịch natri thiosulfat đã sử dụng là 20,00 mL.

f_m tính được là 1,029.

f_i tính được là 1,031.

Các thể tích dung dịch iot đã hiệu chỉnh:

$$A = (20,00 \times 1,031) - (18,80 \times 1,029) = 1,27$$

$$B = (20,00 \times 1,031) - (19,90 \times 1,029) = 0,14$$

$$C = (20,00 \times 1,031) - (20,00 \times 1,029) = 0,04$$

$$D = 10,0 \times 0,1 = 1,00$$

Hàm lượng đường khử có trong mẫu thử được tính bằng công thức:

$$X = \frac{(1,27 - 0,14 - 0,04 - 1,00) \times 1 \times 1000}{10} = 9,0 \text{ mg/kg}$$

9 Độ chụm

Các giá trị độ chụm dưới đây được xác định từ dữ liệu phân tích liên phòng thử nghiệm đối với đường trắng và đường trắng đồn điền chứa hàm lượng đường khử từ 0,007 % đến 0,089 %. Các giá trị độ chụm này có thể không áp dụng được cho các dải nồng độ và nền mẫu khác với dải nồng độ và nền mẫu đã sử dụng.

9.1 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm độc lập, đơn lẻ, thu được khi sử dụng cùng một phương pháp, trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong cùng một phòng thử nghiệm, do cùng một người thực hiện, sử dụng cùng thiết bị, trong cùng một khoảng thời gian ngắn, không quá 5 % các trường hợp lớn hơn giới hạn lặp lại $r = 0,006 \%$.

9.2 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ, thu được khi sử dụng cùng một phương pháp, trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong các phòng thử nghiệm khác nhau, do những người khác nhau

thực hiện, sử dụng thiết bị khác nhau, không quá 5 % các trường hợp lớn hơn giá trị giới hạn tái lập $R = 0,011$ %.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ít nhất bao gồm các thông tin sau:

- mọi thông tin cần thiết cho việc nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- phương pháp lấy mẫu, nếu biết;
- phương pháp thử, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- 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;
- kết quả thử nghiệm thu được hoặc nếu kiểm tra độ lặp lại, thì nêu kết quả cuối cùng thu được.

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] TCVN 4837, *Đường – Lấy mẫu*

[2] IS 15279:2003 (Indian Standard), *Sugar and Sugar Products - Methods of Test*
