

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6127 : 2010

ISO 660 : 2009

DẦU MỠ ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT – XÁC ĐỊNH TRỊ SỐ AXIT VÀ ĐỘ AXIT

Animal and vegetable fats and oils – Determination of acid value and acidity

Lời nói đầu

TCVN 6127 : 2010 thay thế TCVN 6127 : 2007;

TCVN 6127 : 2010 hoàn toàn tương đương với ISO 660 : 2009;

TCVN 6127 : 2010 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 đề nghị, Bộ khoa học và Công nghệ công bố.

DẦU MỠ ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT – XÁC ĐỊNH TRỊ SỐ AXIT VÀ ĐỘ AXIT

Animal and vegetable fats and oils – Determination of acid value and acidity

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định ba phương pháp (hai phương pháp chuẩn độ và một phương pháp đo điện thế) để xác định độ axit trong dầu mỡ động vật và thực vật, sau đây được gọi là chất béo. Để thuận tiện, độ axit được biểu thị theo trị số axit hoặc cách khác, theo độ axit được tính theo quy ước.

Tiêu chuẩn này áp dụng cho dầu mỡ động thực vật dạng thô và tinh luyện, các axit béo gốc xà phòng hoặc axit béo kỹ thuật. Các phương pháp này không áp dụng cho các loại sáp.

Vì các phương pháp này hoàn toàn không đặc trưng nên không áp dụng chúng để phân biệt giữa các axit vô cơ, axit béo tự do và các loại axit hữu cơ khác. Do đó, trị số axit cũng gồm cả axit vô cơ có thể có mặt.

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 6128 (ISO 661), *Dầu mỡ động vật và thực vật – Chuẩn bị mẫu thử*.

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thử nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*.

3. Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1. Trị số axit (acid value)

Số miligam kali hydroxit dùng để trung hòa các axit béo tự do có trong 1 g chất béo, khi được xác định theo quy trình quy định trong tiêu chuẩn này.

CHÚ THÍCH Trị số axit được biểu thị bằng miligam trên gam

3.2. Độ axit (acidity)

Hàm lượng các axit béo tự do xác định được theo quy trình quy định trong tiêu chuẩn này

CHÚ THÍCH Độ axit được biểu thị theo tỷ lệ phần trăm khối lượng. Nếu kết quả của phép xác định được báo cáo theo độ axit, thì không cần phải giải thích tiếp, theo thông lệ độ axit được biểu thị theo axit oleic.

4. Nguyên tắc

Mẫu thử được hòa tan trong hỗn hợp dung môi thích hợp và các axit có mặt được chuẩn độ bằng dung dịch kali hoặc natri hydroxit trong etanol hoặc trong metanol.

Các phương pháp quy định trong 9.1 và 9.2 là các phương pháp chuẩn.

5. Thuốc thử

CẢNH BÁO – Chú ý về các quy định quốc gia về xử lý các chất độc hại. Cần tuân thủ các biện pháp an toàn kỹ thuật, an toàn đối với tổ chức và cá nhân.

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích, trừ khi có quy định khác.

5.1. Dung môi A dùng cho hỗn hợp dung môi (5.3): etanol, $\varphi \approx 96$ % thể tích.

Có thể sử dụng propan-2-ol $\varphi \approx 99$ % thể tích để thay thế cho etanol.

5.2. Dung môi B dùng cho hỗn hợp dung môi (5.3): diethyl ete, không chứa peroxit.

Có thể sử dụng *ter*-butyl metyl ete, dầu nhẹ (dãi sôi từ 40 °C đến 60 °C) hoặc toluen để thay thế cho diethyl ete.

CẢNH BÁO – Diethyl ete rất dễ cháy và có thể tạo thành các peroxit gây nổ. Hết sức cẩn thận khi sử dụng.

5.3. Hỗn hợp dung môi, trộn các thể tích bằng nhau của các dung môi A và dung môi B (ví dụ $\varphi_A = 50$ ml/100 ml và $\varphi_B = 50$ ml/100 ml).

Đối với các chất béo động vật hoặc chất béo dạng rắn, thì khuyến cáo sử dụng hỗn hợp gồm một phần thể tích dung môi A (ví dụ: 25 ml) và ba thể tích *ter*-butyl metyl ete hoặc toluen (ví dụ: 75 ml).

Ngay trước khi sử dụng, trung hòa bằng cách thêm dung dịch kali hydroxit với sự có mặt của 0,3 ml dung dịch phenolphthalein đối với 100 ml hỗn hợp dung môi.

Có thể sử dụng dung môi propan-2-ol để chuẩn độ với dung dịch KOH.

5.4. Etanol hoặc metanol, tối thiểu $\varphi = 95$ % thể tích.

5.5. Natri hydroxit hoặc kali hydroxit, dung dịch chuẩn trong metanol hoặc etanol có nồng độ chất $c(\text{NaOH})$ hoặc $c(\text{KOH}) = 0,1$ mol/l và 0,5 mol/l. Nồng độ phải được kiểm tra bằng dung dịch chuẩn HCl.

CHÚ THÍCH Dung dịch natri hydroxit hoặc kali hydroxit trong metanol hoặc etanol có thể được thay bằng dung dịch natri hydroxit hoặc kali hydroxit, chỉ khi lượng nước đưa vào không làm tách pha.

5.6. Phenolphthalein, dung dịch trong etanol, nồng độ khối lượng $p = 1$ g/100 ml.

5.7. Thymolphthalein, dung dịch trong etanol, nồng độ khối lượng $p = 2$ g/100 ml.

5.8. Alkali blue 6B, dung dịch trong etanol, nồng độ khối lượng $p = 2$ g/100 ml.

Đối với các chất béo có màu đậm, thì phải sử dụng **alkali blue** hoặc **thymolphthalein**.

5.9. Nước, phù hợp với loại 3 của TCVN 4851 (ISO 3696).

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. Buret, dung tích 10 ml, được chia vạch đến 0,02 ml, loại A của TCVN 7149 (ISO 385) ^[1].

6.2. Buret, dung tích 25 ml, được chia vạch đến 0,05 ml, loại A của TCVN 7149 (ISO 385) ^[1].

6.3. Cân phân tích, có thể đọc chính xác đến 0,001 g.

6.4. Dụng cụ chuẩn độ tự động, (dựa trên điện cực điện thế) hoặc máy đo điện thế.

6.5. Điện cực pH kết hợp, dùng để chuẩn độ axit/bazơ không nước.

6.6. Bình định mức, dung tích 1000 ml, phù hợp với loại A của TCVN 7153 (ISO 1042) ^[2].

7. Lấy mẫu

Điều quan trọng là mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải là mẫu đại diện và không bị hư hỏng hoặc thay 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 2625 (ISO 5555) *Dầu mỡ động vật và thực vật – Lấy mẫu*.

8. Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử theo TCVN 6128 (ISO 661), trừ khi mẫu thử chứa các axit béo bay hơi thì mẫu thử không được làm nóng và không lọc.

9. Cách tiến hành

9.1. Phương pháp dung môi lạnh sử dụng chất chỉ thị (Phương pháp chuẩn)

9.1.1. Tùy thuộc vào trị số axit dự kiến, chọn khối lượng phần mẫu thử và nồng độ kiềm theo Bảng 1.

9.1.2. Cân phần mẫu thử theo Bảng 1 cho vào bình nón 250 ml.

9.1.3. Thêm từ 50 ml đến 100 ml hỗn hợp dung môi đã trung hòa (5.3) và hòa tan phần mẫu thử bằng cách làm nóng nhẹ, nếu cần.

Đối với các mẫu có điểm tan chảy cao, thì sử dụng hỗn hợp etanol-toluen.

9.1.4. Sau khi thêm chất chỉ thị (5.6, 5.7 hoặc 5.8), chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn kali hydroxit (5.5) trong khi xoay bình liên tục. Việc chuẩn độ được coi là kết thúc khi thêm một giọt kiềm sẽ tạo ra màu nhẹ nhưng việc đổi màu ổn định trong ít nhất 15 s.

Bảng 1 – Khối lượng của phần mẫu thử và nồng độ của dung dịch kiềm

Nhóm sản phẩm (các ví dụ)	Trị số axit xấp xỉ	Khối lượng phần mẫu thử g	Nồng độ KOH mol/l	Độ chính xác của phép cân phần mẫu thử g
Dầu thực vật tinh luyện Mỡ động vật	từ 0 đến 1	20	0,1	0,05
Dầu thực vật khô Mỡ động vật loại kỹ thuật	từ 1 đến 4 từ 4 đến 15	10 2,5	0,1 0,1	0,02 0,01
Axit béo gốc xà phòng	từ 15 đến 75	0,5 3,0	0,1 0,5	0,001
Axit béo kỹ thuật	> 75	0,2 1,0	0,1 0,5	0,001

9.2. Phương pháp dung môi lạnh sử dụng chuẩn độ điện thế (Phương pháp chuẩn)

9.2.1. Cân phần mẫu thử theo Bảng 1, cho vào cốc có mỏ 150 ml.

9.2.2. Thêm từ 50 ml đến 100 ml hỗn hợp dung môi đã trung hòa (5.3) và hòa tan mẫu, làm nóng nhẹ, nếu cần.

Đối với các mẫu có điểm tan chảy cao thì sử dụng hỗn hợp etanol-toluen.

9.2.3. Đưa điện cực kết hợp vào hỗn hợp dung môi và nối điện cực với dụng cụ chuẩn độ tự động.

9.2.4. Bật máy khuấy ít nhất 30 s và chuẩn độ bằng dung dịch kali hydroxit (5.5) chuẩn trong khi vẫn khuấy liên tục.

9.2.5. Ngay khi đạt được điểm tương đương, ghi lại lượng dung dịch chuẩn đã sử dụng.

9.3. Phương pháp dùng etanol nóng có sử dụng chất chỉ thị

9.3.1. Ở các điều kiện quy định trong phương pháp này, nếu có mặt các axit béo mạch ngắn thì chúng là loại bay hơi.

9.3.2. Cân một lượng đủ mẫu thử theo Bảng 1, tùy theo màu sắc và trị số axit dự kiến cho vào bình cầu thứ nhất.

9.3.3. Đun đến sôi 50 ml etanol chứa 0,5 ml chất chỉ thị phenolphthalein cho vào bình cầu thứ hai. Khi nhiệt độ của etanol vẫn còn cao hơn 70 °C, thì trung hòa cẩn thận bằng dung dịch natri hydroxit hoặc kali hydroxit 0,1 mol/l.

Việc chuẩn độ được coi là kết thúc khi thêm một giọt kiềm sẽ tạo màu nhẹ nhưng việc đổi màu ổn định trong ít nhất 15 s.

Có thể cần đến các thể tích etanol và chất chỉ thị lớn hơn đối với các loại chất béo có màu đậm. Ngoài ra, đối với các chất béo có màu đậm này, cần sử dụng alkali blule hoặc thymolphthalein.

9.3.4. Thêm etanol đã trung hòa vào phần mẫu thử vào bình cầu thứ nhất và trộn kỹ. Đun đến sôi lượng chứa trong bình và chuẩn độ bằng dung dịch kali hydroxit hoặc natri hydroxit, lắc mạnh bình trong quá trình chuẩn độ.

10. Tính toán

Trị số axit W_{AV} , hoặc hàm lượng axit béo tự do, W_{FFA} được ghi lại như sau:

- a) đến hai chữ số thập phân đối với các giá trị từ 0 đến 1;
- b) đến một chữ số thập phân đối với các giá trị từ 1 đến 100;
- c) lấy đến số nguyên đối với các giá trị > 100.

Đối với các phép tính sau đây, hàm lượng axit béo tự do (độ axit) xấp xỉ được tính từ:

$$W_{FFA} = 0,5 \times W_{AV}$$

10.1. Trị số axit

Trị số axit, W_{AV} , được tính theo công thức sau:

$$W_{AV} = \frac{56,1 \times c \times V}{m}$$

Trong đó

c là nồng độ của dung dịch chuẩn natri hydroxit hoặc kali hydroxit đã sử dụng, tính bằng mol trên lít (mol/l);

V là thể tích của dung dịch chuẩn natri hydroxit hoặc kali hydroxit đã sử dụng, tính bằng mililit (ml);

m là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam (g).

10.2. Độ axit hoặc hàm lượng axit béo tự do

Độ axit hoặc hàm lượng axit béo tự do, W_{FFA} , được biểu thị bằng tỷ lệ phần trăm khối lượng tùy thuộc vào loại chất béo (xem Bảng 2), tính được theo công thức sau:

$$W_{FFA} = \frac{V \times c \times M \times 100}{1000 \times m}$$

Trong đó

V là thể tích của dung dịch chuẩn natri hydroxit hoặc kali hydroxit đã sử dụng, tính bằng mililit (ml);

c là nồng độ của dung dịch chuẩn natri hydroxit hoặc kali hydroxit đã sử dụng, tính bằng mol trên lít (mol/l);

M là khối lượng mol của axit được chọn để biểu thị kết quả (xem Bảng 2), tính bằng gam trên mol (g/mol), tùy theo loại chất béo;

m là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam (g).

Bảng 2 – Chọn axit béo để biểu thị độ axit

Loại chất béo	Biểu thị theo	Khối lượng mol g/mol
Dầu dừa, dầu nhân cọ và các loại dầu tương tự	Axit lauric	200
Dầu cọ	Axit palmitic	256
Các loại dầu họ cải dầu Cruciferae ^a	Axit eruxic	338
Tất cả các loại chất béo khác	Axit oleic	282
^a Trong trường hợp dầu cải dầu chứa hàm lượng axit eruxic tối đa là 5 %, thì độ axit có thể được biểu thị theo axit oleic.		
CHÚ THÍCH Nếu kết quả của phép xác định được báo cáo theo “độ axit”, thì không cần phải giải thích tiếp theo, như thông lệ độ axit được biểu thị theo axit oleic. Nếu mẫu chứa các axit vô cơ thì theo quy ước chúng được xác định theo các axit béo.		

11. Độ chụm

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

11.1. Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng lẻ độc lập, thu được khi sử dụng cùng một phương pháp, trên cùng vật liệu thử, trong cùng một phòng thử nghiệm, do cùng một người thao tác, trên cùng một thiết bị trong cùng một thời gian ngắn, không quá 5 % trường hợp lớn hơn các giá trị nêu trong Bảng A.1 đến Bảng A.3.

11.2. Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm riêng rẽ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp, trên cùng vật liệu thử, ở các phòng thử nghiệm khác nhau, do những người thao tác khác nhau và trên các thiết bị khác nhau, không quá 5 % trường hợp lớn hơn các giá trị nêu trong Bảng A.1 đến Bảng A.3.

12. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

- phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;

- c) kết quả thu được, nêu rõ phương pháp biểu thị kết quả;
d) mọi chi tiết thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy ý lựa chọn.

PHỤ LỤC A

(tham khảo)

CÁC KẾT QUẢ CỦA CÁC PHÉP THỬ LIÊN PHÒNG THỬ NGHIỆM

Độ chụm của phương pháp là kết quả của các nghiên cứu liên phòng thử nghiệm quốc tế. Các kết quả được nêu trong Bảng A.1 đối với các phương pháp chuẩn trong 9.1 và 9.2 trong các Bảng A.2 và A.3 đối với phương pháp dùng etanol nóng (9.3).

Một loạt các phép thử liên phòng thử nghiệm, được thực hiện bởi các phòng thử nghiệm khác nhau, sử dụng các phương pháp trong 9.1 đến 9.3 cho các số liệu thống kê [được đánh giá theo ISO 5725 : 1986 [4] và TCVN 6910 (ISO 5725) (tất cả các phần) [5] cho các số liệu như trong Bảng A.1 đến A.3.

Bảng A.1 – Tổng hợp các kết quả thống kê (trị số axit tính theo mg KOH/g chất béo)

Mẫu	Dầu hạt cải tinh luyện	Mỡ	Dầu hạt hướng dương thô	Dầu oliu nguyên chất Lampante	Dầu mầm lúa mì ép lạnh	Axit béo kỹ thuật
Số phòng thử nghiệm tham gia, N	26	26	26	26	26	26
Số phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	25	24	26	24	23	24
Số lượng kết quả riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên từng mẫu, n...	50	48	52	48	46	48
Giá trị trung bình, \bar{W} AV, mg/g ^a	0,080	0,381	1,39	5,48	7,48	128,1
Độ lệch chuẩn lặp lại, s _r , mg/g ^a	0,003	0,006	0,04	0,07	0,08	0,6
Hệ số biến thiên lặp lại, CV(r), %	3,6	1,7	2,6	1,2	1,1	0,4
Giới hạn lặp lại, r (s _r x 2,8), mg/g ^a	0,008	0,018	0,10	0,19	0,23	1,6
Độ lệch chuẩn tái lập, s _R , mg/g ^a	0,018	0,019	0,05	0,15	0,40	2,6
Hệ số biến thiên tái lập, CV(R), %	22,2	5,0	3,6	2,7	5,3	2,1
Giới hạn tái lập, R (s _R x 2,8), mg/g ^a	0,049	0,053	0,14	0,41	1,12	7,4

^a Dữ liệu độ chụm về độ axit theo phần trăm của các axit béo có thể tính được bằng cách chia

các giá trị trị số axit tương ứng cho 1,99.

Bảng A.2 – Tổng hợp các kết quả thống kê (độ axit, tính theo phần trăm khối lượng)

Mẫu	Dầu oliu nguyên chất thượng hạng	Dầu oliu nguyên chất Lampante		Dầu oliu	Dầu hạt hướng dương	Dầu dừa
Số phòng thử nghiệm tham gia, N	39	28	28	37	23	25
Số phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	37	26	24	37	22	25
Số lượng kết quả riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên từng mẫu, n_z	74	52	48	74	44	50
Giá trị trung bình, \bar{W}_{FFA} , % khối lượng	0,343	3,80	19,55	0,604	0,830	1,49
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , %	0,007	0,03	0,09	0,012	0,009	0,009
Hệ số biến thiên lặp lại, $CV(r)$, %	1,9	0,8	0,5	1,9	1,1	0,6
Giới hạn lặp lại, r ($s_r \times 2,8$), %	0,018	0,07	0,26	0,033	0,025	0,25
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , %	0,019	0,12	0,60	0,035	0,027	0,027
Hệ số biến thiên tái lập, $CV(R)$, %	5,5	3,2	3,1	5,8	3,3	1,8
Giới hạn tái lập, R ($s_R \times 2,8$), %	0,053	0,33	1,67	0,098	0,075	0,075

Bảng A.3 – Tổng hợp các kết quả thống kê (độ axit, tính theo phần trăm khối lượng)

Mẫu	Dầu cọ		Chất béo từ nhân cọ		
Số phòng thử nghiệm tham gia, N	12	27	41	41	23
Số phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	10	27	39	40	22
Số lượng kết quả riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên từng mẫu, n_z	20	54	78	80	44
Giá trị trung bình, \bar{W}_{FFA} , % khối lượng	3,11	4,09	6,46	1,72	7,26
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , %	0,01	0,021	0,03	0,02	0,03

Hệ số biến thiên lặp lại, CV(r), %	0,4	0,5	0,4	0,1	0,3
Giới hạn lặp lại, r ($s_r \times 2,8$), %	0,03	0,06	0,07	0,06	0,07
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , %	0,161	0,064	0,082	0,07	0,085
Hệ số biến thiên tái lập, CV(R), %	5,2	1,6	1,3	4,1	1,2
Giới hạn tái lập, R ($s_R \times 2,8$), %	0,45	0,18	0,23	0,20	0,24

THƯ MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] TCVN 7149 (ISO 385), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh, Buret.*
- [2] TCVN 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh. Bình định mức.*
- [3] TCVN 2625 (ISO 5555), *Dầu mỡ động vật và thực vật. Lấy mẫu.*
- [4] ISO 5725 : 1986, *Precision of test methods – Determination of repeatability and reproducibility for standard tests methods by inter-laboratory tests (hiện nay đã hủy).*
- [5] TCVN 6910 (ISO 5725) (tất cả các phần), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo.*
- [6] IUPAC method 2.201. Determination of the acid value (A.V.) and acidity.