

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7276 : 2003

GS2/1/3 – 27 : 1994

**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CHÌ TRONG SẢN PHẨM ĐƯỜNG
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SO MÀU**

*The determination of lead in sugar products
by a colorimetric method*

HÀ NỘI – 2003

Lời nói đầu

TCVN 7276 : 2003 hoàn toàn tương đương với GS2/1/3 - 27 : 1994:

TCVN 7276 : 2003 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC/SC 3 Đường biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

Xác định hàm lượng chì trong sản phẩm đường bằng phương pháp so màu

The determination of lead in sugar products by a colorimetric method

1 Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp so màu để xác định hàm lượng chì trong sản phẩm đường trắng và đường thô, cũng như đối với các sản phẩm đường hạng thấp có hàm lượng chì không quá 0.5 mg Pb/kg. Để loại các hợp chất hữu cơ, trước tiên phải tro hoá khô đối với đường thô và tro hoá ướt đối với các sản phẩm đường hạng thấp*. Tuy nhiên, việc xử lý sơ bộ này không cần thiết đối với đường trắng.

2 Nguyên tắc

2.1 Đối với đường trắng: Chì được chiết trực tiếp ra khỏi dung dịch đã chuẩn bị bằng cách lắc tròn với dung dịch của dithizon trong clorofom và gạn bỏ phần nước. Dithizon tạo phức chất với chì, có thể hoà tan trong dung dịch clorofom cho màu đỏ đặc biệt. Có thể chiết hết từ pha nước khi pH trong khoảng từ 9 đến 11.5. Thêm amoni xitrat và kali xyanua để tránh sự gây nhiễu từ các ion khác. Sự phối màu cuối cùng được tiến hành bằng cách thêm lượng chì đã biết vào dung dịch trắng dithizon.

2.2 Đối với đường thô: Do các hợp chất hữu cơ tạo như dithizon trong clorofom, dẫn đến khó tách pha nước và clorofom. Loại các thành phần hữu cơ bằng cách tro hoá đường, sau khi thêm magiê nitrat, ở nhiệt độ không quá 500 °C.

2.3 Đối với các sản phẩm đường hạng thấp: Nên tiến hành tro hoá ướt, vì các phương pháp tro hoá khô không thuận tiện đối với phép phân tích thông thường. Qui trình này cần phải sử dụng hỗn hợp axit sulphuric/ axit percloric/ axit nitric và đặc biệt thích hợp với các sản phẩm ở dạng lỏng. Khi có mặt canxi thì tốt nhất là sử dụng qui trình hai-axit đã hơi cải biến sử dụng axit nitric và axit percloric.

* Đường hạng thấp có thể hiểu là đường có độ Pol dưới 96 % và còn nhiều tạp chất.

3 Thuốc thử

CẢNH BÁO VÀ YÊU CẦU VỀ AN TOÀN

Người sử dụng phương pháp này nên tham khảo các văn bản pháp luật quốc gia về đảm bảo sức khoẻ và an toàn của quốc gia trước khi sử dụng kali xyanua, chì nitrat, axit percloric và các thuốc thử được liệt kê dưới đây.

Người sử dụng phương pháp phân huỷ ướt phải hiểu rằng việc sử dụng không cẩn thận axit percloric có thể dẫn đến nguy cơ cháy nổ. Tiến hành phương pháp phân huỷ ướt trong tủ hút phía sau có trang bị một tấm chắn bảo vệ bằng màn chắn thuỷ tinh được bọc sắt.

Mặc dù vết chỉ có thể có trong thuốc thử khi thực hiện bằng phép thử trắng theo qui trình thông nhất nhưng tốt nhất là các dung dịch này được chuẩn bị từ thuốc thử loại phân tích hoặc loại thích hợp dùng cho phép phân tích vết kim loại.

3.1 Dung dịch dithizon, khoảng 0.1 g/ 100 ml. Chuẩn bị dung dịch gốc này bằng cách hoà tan 0.1 g diphenylthiocacbazon trong 100 ml clorofom loại thuốc thử phân tích.

3.2 Dung dịch dithizon, khoảng 20 mg/l. Chuẩn bị dung dịch mới hàng ngày, hoặc theo yêu cầu, bằng cách pha loãng 2 ml dung dịch gốc (3.1) bằng clorofom loại thuốc thử phân tích đến 100 ml. Bảo quản dung dịch trong chai màu hổ phách và trong tủ để tránh ánh sáng.

3.3 Dung dịch amoniac, $\rho_{20} \approx 0,88$ g/ml.

3.4 Dung dịch amoni xitrat. Hoà tan 62.5 g tri-amoni xitrat trong 200 ml nước không có chỉ. Thêm 5 ml dung dịch amoniac và pha loãng bằng nước cất đến 250 ml ở 20 °C. Chiết dung dịch này bằng dung dịch dithizon 0.1 g/ 100ml (3.1) với các thể tích kế tiếp nhau để loại bỏ hết các kim loại nặng. Điều này được thể hiện bằng màu xanh lá cây bên trên lớp clorofom. Loại bỏ dithizon thừa ra khỏi pha nước bằng cách chiết liên tiếp dùng các lượng nhỏ clorofom cho đến khi dung dịch lỏng trở thành không màu.

3.5 Kali xyanua. Hoà tan trong nước cất 5 g kali xyanua loại thuốc thử phân tích và pha loãng đến 100 ml ở 20 °C. Để yên trong 2 ngày trước khi sử dụng để oxi hoá các vết lưu huỳnh.

3.6 Axit nitric đậm đặc, $\rho_{20} \approx 1,42$ g/ml.

3.7 Axit clohydric đậm đặc, $\rho_{20} \approx 1,18$ g/ml.

3.8 Axit sulfuric đậm đặc, $\rho_{20} \approx 1,84$ g/ml.

3.9 Axit perchloric đậm đặc, $\rho_{20} \approx 1,54$ g/ml.

3.10 Axit nitric, khoảng 1% V/V. Pha loãng 10 ml axit nitric đậm đặc (3.6) chứa ít hơn 0,005 mg Pb/kg đến 1 lít bằng nước không chứa chì ở 20 °C.

3.11 Axit nitric, khoảng 1 mol/l. Pha loãng 15,6 ml axit nitric đậm đặc (3.6) đến 250 ml bằng nước không chứa chì.

3.12 Dung dịch chỉ thị bromothymol xanh. Hoà tan 0,04 g trong etanol 20% và thêm etanol 20% đến 100 ml.

3.13 Dung dịch chì tiêu chuẩn. Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn gốc A bằng cách hoà tan 0,160 g chì nitrat loại thuốc thử phân tích đã được sấy khô trước trong 100 ml axit nitric 1 mol/l (3.11). Chuẩn bị dung dịch B ngay trước khi sử dụng bằng cách pha loãng 10 ml dung dịch gốc A bằng nước cất đến 1 lít.

3.14 Dung dịch hydroclorua hydroxylamin. Hoà tan 20 g hydroclorua hydroxylamin loại thuốc thử phân tích trong 100 ml nước cất.

3.15 Dung dịch natri hexametaphosphat. Hoà tan 10 g trong 100 ml nước cất.

3.16 Dung dịch magie nitrat. Hoà tan 10 g trong 100 ml nước cất.

3.16 Clorofom, $\rho_{20} \approx 1,49$ g/ml.

4 Thiết bị, dụng cụ

Rửa sạch tất cả các dụng cụ thủy tinh, bao gồm cả các phễu chiết, microburet, pipet và dụng cụ thủy tinh mới bằng natri hydroxit 10%, sau đó bằng axit nitric loãng và cuối cùng tráng lại bằng nước cất.

4.1 Pipet, dung tích 5 ml và 10 ml, loại A.

4.2 Pipet chia độ, dung tích 10 ml loại A.

4.3 Bình định mức, dung tích 100 ml và 1 000 ml, loại A.

4.4 Phễu chiết, dung tích 100 ml.

4.5 Microburet, dung tích 2 ml và 5 ml (được chia độ 0,05 ml) và dung tích 25 ml.

4.6 Ống Nessler, dung tích 25 ml.

4.7 Ống nghiệm, loại thủy tinh chịu nhiệt, 200 mm x 24 mm, chia vạch ở 10 ml và 15 ml.

4.8 Đĩa platin.

4.9 Lò nung.

4.10 Nồi cách thủy, đun sôi.

4.11 Bình nón, dung tích 100 ml.

4.12 Cân phân tích, có thể đọc được đến 0,1 mg.

4.13 Bếp điện.

5 Cách tiến hành

5.1 Đường trắng

Chuẩn bị mẫu. Hoà tan 10 g mẫu trong 20 ml nước cất đựng trong cốc có mỏ và chuyển dung dịch sang phễu chiết 100 ml, chỉ sử dụng 5 ml để trắng. Thêm 2,5 ml axit clohydric đậm đặc, đậy nắp phễu và lắc trong 5 phút. Chuẩn bị mẫu thử trắng bằng cách cho cùng thể tích axit clohydric (2,5 ml) vào 25 ml nước cất đựng trong một phễu khác.

Tách chì. Bổ sung 5 đến 6 giọt chất chỉ thị bromothyl màu xanh vào dung dịch cần tách, và trung hoa bằng dung dịch amoniac (3.3), từ buret thêm từng giọt cho đến khi có được màu xanh nước biển. Thêm tiếp 1,5 ml dung dịch amoni sau đó thêm 1,0 ml dung dịch amoni xitrat (3.4) và 1,0 ml dung dịch kali xyanua (3.5). Phải thêm 1,0 ml dung dịch hydroxylamin hydroclorua (3.14) trước dung dịch xyanua khi biết sắt có mặt ở nồng độ đáng kể.

Đậy nắp phễu chiết và lắc để trộn đều. Thêm từ 5 ml đến 10 ml dung dịch dithizon 20 mg/l (3.2) từ buret 10 ml và trộn lại. Nếu cần, thêm dung dịch dithizon nhiều hơn và tiếp tục chiết cho đến khi lớp clorofom phía dưới chuyển từ màu đỏ gạch của chì dithizon sang màu xanh lá cây, màu xanh nước biển hoặc màu đỏ tía để chỉ thị rằng chì đã tách ra khỏi pha nước. Thêm một thể tích tương tự của dung dịch dithizon vào mẫu thử trắng và lắc đều như trên.

Chuyển pha clorofom sang phễu chiết sạch thứ hai và thêm khoảng 2 ml dung dịch dithizon 20 mg/l vào pha nước còn lại trong phễu ban đầu. Lắc và chuyển lớp clorofom sang dịch chiết clorofom ban đầu đựng trong phễu thứ hai và xử lý hỗn hợp dịch chiết clorofom với 10 ml axit nitric 1% (V/V) (3.10). Lắc mạnh sao chuyển hết chì sang pha nước, được thể hiện bằng sự tái xuất hiện màu xanh lá cây trong pha clorofom. Nếu không xuất hiện màu xanh lá cây thì thêm nhiều hơn axit nitric loãng. Loại hết pha loãng clorofom, cẩn thận để tránh hao hụt dung dịch axit nitric. Xử lý tương tự đối với mẫu thử trắng.

Xác định chì: Xử lý các dung dịch axit nitric từ mẫu và mẫu thử trắng bằng 0,2 ml dung dịch amoni xitrat, 5 giọt dung dịch amoniac và 0,2 ml dung dịch kali xyanua. Trộn các dung dịch và thêm đủ dung dịch dithizon 20 mg/l vào phễu đựng mẫu, lắc đều để chuyển từ màu đỏ gạch sang màu xanh lá cây, màu xanh da trời hoặc màu đỏ tím. Thêm một lượng tương tự dung dịch dithizon vào phễu thử trắng rồi lắc đều.

Chuyển hết lượng chứa trong phễu chiết sang ống Nessler. Thêm từ từ dung dịch chi tiêu chuẩn pha loãng B bằng microburet 2 ml vào ống đựng "mẫu thử trắng", lắc cho đến khi màu của dung dịch giống với màu của ống mẫu. Ghi lại thể tích của dung dịch B đã dùng.

5.2 Đường thô

Chuẩn bị mẫu bằng tro hoá khô: Cân 5 g mẫu cho vào đĩa platin sạch hoặc chén nung sạch bằng silic đioxit và xử lý với 10 ml dung dịch magie nitrat (3.16).

Cho bay hơi đến khô và tro hoá lượng cặn trong lò nung ở nhiệt độ không lớn hơn 500 °C. Điều cần thiết là nhiệt độ không được lớn hơn 500 °C, vì một số hợp chất của chì bị bay hơi ở nhiệt độ cao hơn này.

Sau khi tro hoá hoàn toàn, lấy đĩa hoặc chén nung ra và để nguội.

Hoà tan tro trong 1 ml axit clohydric đậm đặc (3.7) và pha loãng bằng nước không chứa chì đến 25 ml.

Xác định chì: Đun dung dịch trên nổi cách thuỷ trong 15 phút và xác định chì bằng qui trình mô tả trong 5.1 ('Tách chì' và xác định chì).

5.3 Sản phẩm đường hạ thấp, dạng lỏng và dạng đặc

Chuẩn bị mẫu bằng tro hoá ướt (không có mặt canxi): Tất cả các thao tác phân huỷ mẫu được thực hiện trong tủ hút. Tham khảo **Cảnh báo** ở điều 3.

Chuyển mẫu, với lượng tương đương không quá 2 g chất khô vào một trong những ống nghiệm đã được đánh dấu và thêm 1 ml nước cất.

Thêm cẩn thận 1 ml axit sulphuric đậm đặc (3.8) và 3 ml axit perchloric (3.9) cùng với 3 viên bi thuỷ tinh. Nêu cần, làm ấm nhẹ để bắt đầu hoá than.

Xử lý từ từ bằng cách thêm từng giọt từ 2 ml đến 3 ml axit nitric đậm đặc (3.6) từ buret. Đun nóng nhẹ cho đến sôi và tiếp tục phân huỷ cho đến khi dung dịch trong suốt và gần như không màu.

Thêm cẩn thận vài giọt, từng giọt một cho đến khi hoá than. Tiếp tục đun nóng cho đến khi bay hết axit perchloric dư để thể tích cuối cùng từ 1 ml đến 2 ml.

Chuẩn bị mẫu (khi có canxi): Tất cả các thao tác phân huỷ mẫu được thực hiện trong tủ hút. Tham khảo **Cảnh báo** ở điều 3.

Chuyển mẫu, với lượng tương đương không quá 2 g chất khô vào bình nón, dung tích 100 ml.

Thêm 1 ml nước cất, sau đó thêm 3 ml axit nitric (3.6) và 2 ml axit percloric (3.9). Đun nóng từ khi lạnh trên bếp điện, dùng tấm amiăng (asbestos sheet) để điều hoà nhiệt.

Khi chất lỏng chuyển sang màu nâu, thêm tiếp từng giọt axit nitric (không quá 3 ml) và làm ấm cho đến khi hết khói trắng của axit percloric. Dung dịch không màu cho thấy kết thúc quá trình phân huỷ mẫu.

Xác định chì: Đun sôi các dung dịch đã được chuẩn bị ở trên khoảng 30 giây để hoà tan hết một số vật liệu rắn có mặt.

Thêm 6 ml dung dịch amoni xitrat (3.4) và 10 ml dung dịch natri hexametaphosphat (3.15). Nếu chưa trong thì đun sôi lại.

Pha loãng dung dịch đến 25 ml bằng nước cất và chuyển hết dung dịch sang phễu để chiết theo qui trình mô tả trong 5.1 'Tách chì' và 'Xác định chì'.

6 Biểu thị kết quả

6.1 Tính toán đối với đường trắng: Hàm lượng chì được biểu thị bằng mg Pb/kg đường trắng. Nếu khối lượng mẫu được sử dụng là 10 g thì 1 ml của dung dịch B tương đương với 1 mg Pb/ kg của đường trắng.

Nếu khối lượng mẫu không phải là 10 g thì hàm lượng chì có thể được tính như sau:

$$\frac{10V}{M} \text{ mg Pb/kg}$$

trong đó

V là thể tích của dung dịch chỉ tiêu chuẩn loãng được sử dụng để đối chứng với màu chuẩn, tính bằng mililit;

M là khối lượng của mẫu ban đầu, tính bằng gam.

6.2 Tính toán đối với đường thô: Nếu khối lượng mẫu được sử dụng là 5 g, thì 1 ml dung dịch B tương đương với 2 mg Pb/kg của đường thô. Sử dụng công thức trong 6.1 đối với các khối lượng mẫu khác.

6.3 Tính toán đối với sản phẩm đường hạng thấp, dạng lỏng và dạng đặc: Nếu khối lượng mẫu được sử dụng là 2 g, thì 1 ml của dung dịch B tương đương với 5 mg Pb/kg của sản phẩm đường, dạng lỏng hoặc dạng đặc. Sử dụng công thức trong 6.1 đối với các khối lượng mẫu khác.

Thư mục tài liệu tham khảo

1. Schneider F ed. (1979): Sugar analysis: ICUMSA Methods. 91-96.
-