

TCVN 6641 : 2000

~~ISO 5522 : 1981~~

RAU, QUẢ VÀ SẢN PHẨM RAU QUẢ –  
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SUNFUA DIOXIT TỔNG SỐ

*Fruits, vegetables and derived products -  
Determination of total sulfur dioxide content*

HÀ NỘI - 2000

## Lời nói đầu

TCVN 6641 :2000 hoàn toàn tương đương với ISO 5522 :1981;

TCVN 6641 : 2000 do Ban kỹ thuật TCVN/TC/ F10 Rau quả và sản

phẩm rau quả biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường -

Chất lượng đề nghị , Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường ban hành.

# Rau, quả và sản phẩm rau quả – Xác định hàm lượng sunfua dioxit tổng số

*Fruits, vegetables and derived products –  
Determination of total sulphur dioxide content*

## 1 Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng sunfua dioxit tổng số trong rau quả, sản phẩm rau quả, bất kể loại sunfua dioxit nào.

## 2 Nguyên tắc

Axit hoá và làm nóng phần mẫu thử, sau đó tách cuốn sunfua dioxit qua luồng khí nitơ đã được giải phóng. Hấp thụ và oxi hoá sunfua dioxit bằng cách sục nó qua dung dịch hidro peroxit loãng trung tính. Sử dụng dung dịch chuẩn natri hidroxit để xác định axit sunfuric được tạo thành.

Kiểm tra việc xác định hàm lượng sunfua dioxit bằng cách cho bari sunfat kết tủa từ dung dịch được tạo thành và theo hai cách :

- Cân bari sunfat (phụ lục A) ; hoặc
- Xác định nephelometric (phụ lục B).

## 3 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử phải thuộc loại phân tích. Nước sử dụng phải là nước cất hoặc nước ít nhất có độ tinh khiết tương đương, mới đun sôi.

- 3.1 Nitơ, không chứa oxi.
- 3.2 Hidro peroxit, dung dịch 9,1 g/l, không chứa ion sunfat.
- 3.3 Axit clohydric, dung dịch 100 g/l.

Pha loãng một thể tích axit clohidric đậm đặc,  $\rho_{20} = 1,19$  g/ml với ba thể tích nước.

**3.4 Dung dịch chỉ thị**

Hoà tan 100 mg bromophenol xanh<sup>(1)</sup> trong 100 ml etanola 20 % (v/v).

**3.5 Natri hidroxit không chứa ion sunfat** ; hoặc dung dịch thể tích chuẩn  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$  <sup>(2)</sup>.

**3.6 Natri hidroxit không chứa ion sunfat** ; dung dịch thể tích chuẩn  $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$  <sup>(3)</sup>.

**3.7 Iod**, dung dịch thể tích chuẩn  $c(1/2 \text{I}_2) = 0,02 \text{ mol/l}$  <sup>(4)</sup>.

**3.8 Hỗ tinh bột**, dung dịch 5 g/l chứa 200 g natri clorua/lít làm chất bảo quản.

Duy trì dung dịch này ở điểm sôi 10 phút trong khi chuẩn bị.

**3.9 Dung dịch kali metabisunphit/EDTA.**

Hoà tan 1,20 g kali metabisunphit ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) và 0,20 g muối dinatri của axit etylendinitrilo-tetraaxetic <sup>(5)</sup> trong một lít nước . Chuyển cẩn thận toàn bộ lượng dung dịch này sang bình định mức một vạch dung tích 1 000 ml. Thêm nước cho đến vạch và lắc.

**3.10 Sacaroza, dung dịch 100 g/l.**

**4 Thiết bị, dụng cụ**

Sử dụng thiết bị thí nghiệm thông thường và thiết bị đặc biệt như :

**4.1 Ống đong.**

**4.2 Pipet.**

**4.3 Buret bán vi lượng**, có dung tích 10 ml.

**4.4 Buret**, có dung tích 25 ml.

**4.5 Máy trộn.**

**4.6 Thiết bị tách cuộn**, như trong hình vẽ, hoặc thiết bị tương tự đảm bảo được việc đẩy và tách cuộn sunfua dioxit và sự hấp thụ của nó trong dung dịch hidro peroxit.

---

<sup>1</sup> Chất chỉ thị này đã được chọn vì nó không gây nhiễu khi xác định bằng phương pháp đo độ đục.

<sup>2</sup> Hitherto được biểu thị theo "dung dịch thể tích chuẩn 0,1 N".

<sup>3</sup> Hitherto được biểu thị theo "dung dịch thể tích chuẩn 0,01 N".

<sup>4</sup> Hitherto được biểu thị theo "dung dịch thể tích chuẩn 0,02 N".

<sup>5</sup> Sản phẩm này để bảo vệ ion sunfit khỏi sự oxi hóa của không khí bởi tạo phức các vết ion đồng.

#### 4.6.1 Cấu tạo của thiết bị

A : Bình cầu đáy tròn, có dung tích lớn hơn hoặc bằng 250 ml.

B : Bộ phận ngưng tụ hồi lưu ngược chiều có hiệu quả cao, có thể lắp khít với bình cầu (A).

C : Phễu nhỏ giọt, có thể lắp được vào bình cầu (A).

D : Đường nạp nitơ .

E và E' : 2 bộ sục khí được lắp khít với bộ phận ngưng tụ hồi lưu (B).

F : Đĩa, bằng lưới sắt hoặc bằng amiang, đường kính 150 mm, có 1 lỗ đường kính 40 mm ở tâm. Đĩa này dùng để chống hiện tượng phát lửa, đặc biệt, những chất chiết được có trong sản phẩm.

Chú thích — Giữa các lần thử, nếu việc chưng cất vẫn đảm bảo chậm và cẩn thận thì chỉ cần rửa bình cầu (A).

#### 4.6.2 Thử nghiệm kiểm tra

Thiết bị phải thoả mãn được ba thử nghiệm kiểm tra sau đây :

4.6.2.1 Cho 100 ml nước và 5 ml dung dịch axit clohidric (3.3) vào bình cầu (A). Đun nóng bình cầu cùng lúc cho dòng nitơ đi qua, khoảng 1h, nhờ các bộ sục khí (E và E') mỗi bộ chứa 5 ml nước và 0,1 ml dung dịch chỉ thị (3.4).

Các chất chứa trong mỗi bộ sục khí phải trung tính.

4.6.2.2 Cho 20 ml dung dịch sacaroza (3.10) vào bình cầu (A). Đun nóng bình cầu cùng lúc cho dòng nitơ đi qua, khoảng 1 giờ.

Dung dịch sacaroza phải không mầu, và không được có kết tủa nâu sẫm đọng trên thành bình (thử này để kiểm tra cường độ đun nóng).

4.6.2.3 Tiến hành hai thao tác sau đây :

a) Dùng pipet (4.2) cho 20 ml dung dịch kali metabisunphit/EDTA (3.9) và 5 ml dung dịch axit clohidric (3.3) vào bình cầu (A). Tiến hành chiết và xác định sunfua dioxit trong những điều kiện giống như khi xác định chính thức, nhưng không cho thêm dung dịch axit clohidric (nghĩa là như qui định trong 5.2.1, 5.3.2 và 5.3.3).

b) Cho 20 ml dung dịch kali metabisunphit/EDTA (3.9), và thêm 5 ml dung dịch axit clohidric (3.3) và 1 ml dung dịch hồ tinh bột (3.8) vào bình nón dung tích 100 ml.

Dùng buret (4.4) chứa dung dịch iot (3.7) chuẩn độ cho đến khi bắt đầu xuất hiện màu xanh da trời.

## TCVN 6641 : 2000

Hàm lượng sunfua dioxit xác định được trong mục a) phải nằm trong khoảng  $\pm 1\%$  của hàm lượng xác định được trong mục b).

Không được tiến hành theo b) chậm quá 15min sau khi hoàn thành a) để tránh khả năng hàm lượng sunfua dioxit trong dung dịch metabisunphit bị thay đổi.

### 4.7 Cân phân tích.

## 5 Cách tiến hành

### 5.1 Chuẩn bị mẫu thử

Loại bỏ hết hạt và khoang chứa hạt cứng nếu cần, và nghiền kỹ mẫu.

Để những sản phẩm đông lạnh hoặc đông lạnh sâu tan giá trong bình kín, và cho hết những chất lỏng được tạo ra trong quá trình tan giá vào mẫu trước khi nghiền.

### 5.2 Phần mẫu thử

Cân 10 đến 100 g mẫu thử (5.1), chính xác đến 0,01 g, tùy theo hàm lượng sunfua dioxit dự đoán có trong mẫu, sao cho phần mẫu thử chứa không quá 10 mg sunfua dioxit; chuyển phần mẫu thử vào bình (A) của thiết bị tách cuốn (4.6).

### 5.3 Tiến hành tách cuốn

5.3.1 Cho vào mỗi bộ sục khí (E và E') 3 ml 2) dung dịch hidro peroxit (3.2) và 0,1 ml dung dịch chỉ thị (3.4), và trung hoà dung dịch hidro peroxit bằng dung dịch natri hidroxit 0,01 mol/l (3.6).

5.3.2 Nối phễu nhỏ giọt (C), phần ngưng tụ hồi lưu (B) và các bộ sục khí (E và E') với bình (A) ; mở cho luồng khí nitơ thổi hết không khí ra khỏi bình (A) và toàn bộ dụng cụ.

5.3.3 Cho 100 ml nước và 5 ml dung dịch axit clohidric (3.3) vào phễu nhỏ giọt (C).

5.3.4 Để cho dung dịch axit clohidric đã pha loãng chứa trong phễu nhỏ giọt (C) chảy vào bình (A) (nếu cần tạm thời đóng luồng khí nitơ lại).

5.3.5 Đun sôi từ từ các chất chứa trong bình, và duy trì điểm sôi, cho luồng khí nitơ lưu thông đều liên tục để có một đến hai bọt khí/s trong khoảng 30 phút.

### 5.4 Chuẩn độ

Chuyển các chất từ bộ sục khí thứ hai (E') vào bộ thứ nhất và chuẩn độ axit sunfuaric được tạo ra bằng dung dịch natri hidroxit 0,01 mol/l (3.6) hoặc 0,1 mol/l (3.5) tùy theo hàm lượng sunfua dioxit dự đoán.

<sup>1)</sup> Thiết bị loại Lieb và Zaccherl

<sup>2)</sup> Lượng này theo lý thuyết là đủ để oxy hoá 51 mg sunfua dioxyt, nhưng cần có một lượng dư

## 5.5 Kiểm tra

5.5.1 Nếu thể tích  $V$  của dung dịch natri hidroxit 0,01 mol/l vượt quá 10 ml (hoặc 1 ml trong trường hợp dung dịch natri hidroxit 0,1 mol/l) thì tiến hành xác định khối lượng lại như qui định trong phụ lục A.

5.5.2 Nếu thể tích  $V$  nhỏ hơn 10 ml thì tiến hành xác định độ đục như qui định trong phụ lục B.

Nếu thể tích  $V$  nhỏ hơn 5 ml thì chỉ được dùng phương pháp đo độ đục. Đối với phần mẫu thử 100g, giới hạn 5 ml này tương ứng với hàm lượng sunfua dioxit 16mg/kg.

Cao hơn giới hạn này thì chỉ cần phương pháp xác định chuẩn độ axit.

## 5.6 Số lần xác định

Tiến hành hai lần xác định trên cùng mẫu thử (5.1).

## 6 Biểu thị kết quả

### 6.1 Phương pháp tính và công thức

Hàm lượng sunfua dioxit, biểu thị bằng miligam trên 1 kg sản phẩm, được tính theo công thức sau<sup>(1)</sup> :

$$0,32 \times \frac{V}{m} \times 10^3 = 320 \times \frac{V}{m}$$

trong đó

$m$  là khối lượng của phần mẫu thử (5.2), tính bằng gam;

$V$  là thể tích của dung dịch natri hidroxit 0,01 mol/l (3.6) dùng để chuẩn độ (5.4), tính bằng mililit;

0,32 là khối lượng của sunfua dioxit tương ứng với 1 ml dung dịch natri hidroxit 0,01 mol/l, tính bằng gam;

Lấy kết quả là trung bình cộng của hai lần xác định (5.6) với điều kiện đáp ứng được độ lặp lại (6.2).

### 6.2 Độ lặp lại

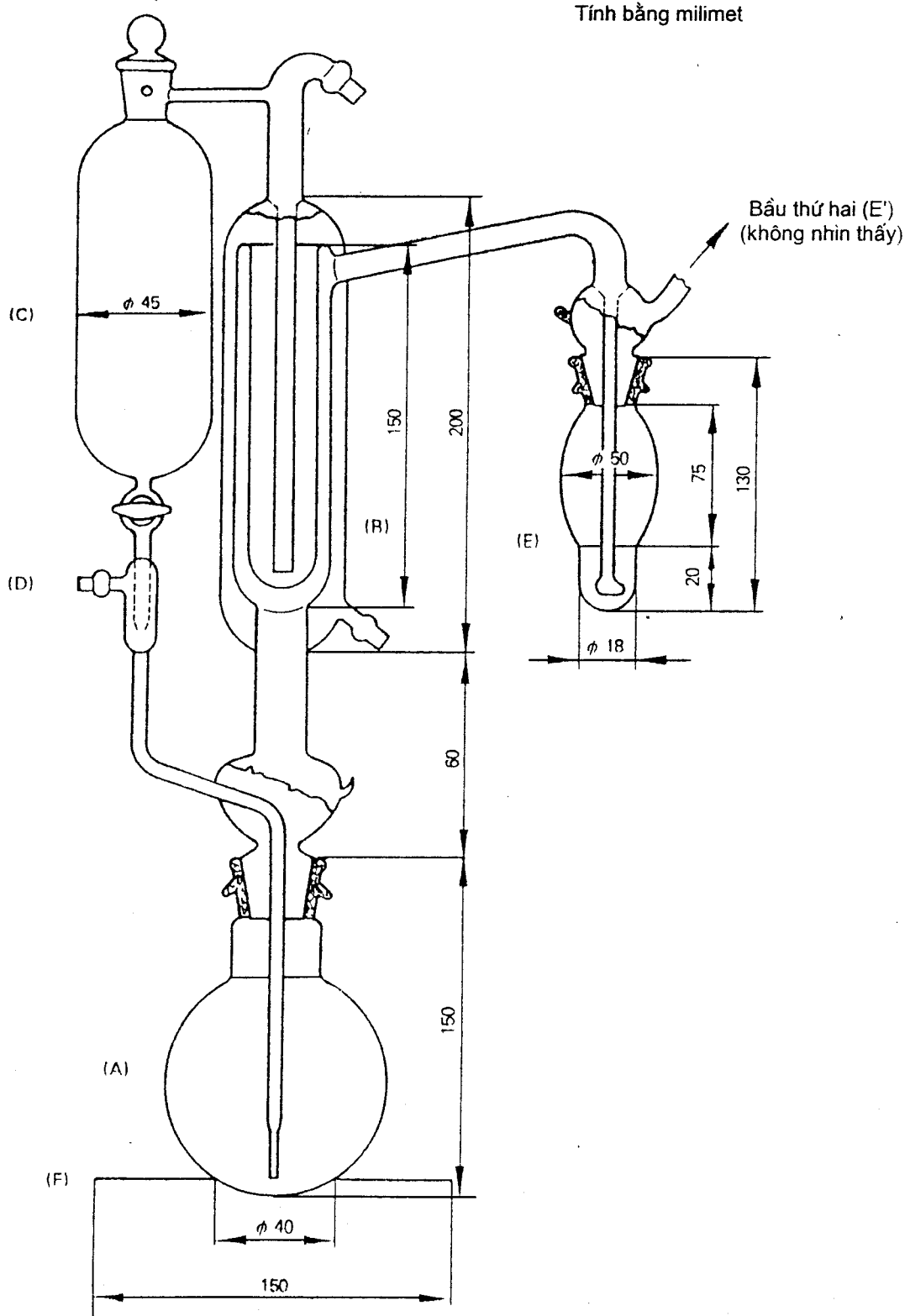
Chênh lệch kết quả của hai lần xác định được tiến hành đồng thời hoặc kế tiếp nhau do một người phân tích, không được vượt quá  $\pm 5\%$  giá trị trung bình.

## 7 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải chỉ ra phương pháp đã sử dụng và kết quả thử nghiệm thu được. Cũng phải đề cập đến tất cả các chi tiết thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này, cùng với các chi tiết bất thường nào khác có thể ảnh hưởng tới kết quả.

Báo cáo kết quả cũng bao gồm tất cả các thông tin cần thiết về việc nhận biết đầy đủ mẫu thử.

<sup>1</sup> Nếu sử dụng dung dịch natri hidroxit 0,1 mol/l (3.5) thì thay hệ số 320 bằng 3200.



Chú thích : đường kính trong của bốn ống ngưng đồng tâm là 45, 34, 27 và 10 mm. Đó là điều thuận lợi cho việc thay thế hai bình hình nón bằng bình cầu

Hình - Sơ đồ hệ thống thiết bị tách cuốn



## Phụ lục A

### Kiểm tra bằng phương pháp khối lượng để xác định ion sunfat tạo thành bằng chuẩn độ axit

#### A.1 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử phải thuộc loại phân tích. Sử dụng nước cất hoặc nước ít nhất có độ tinh khiết tương đương, mới đun sôi.

A.1.1 Bari clorua, dung dịch 100 g/l.

A.1.2 Axit clohidric đậm đặc,  $\rho_{20} = 1,19$  g/ml.

A.1.3 Dung dịch rửa bari sunfat kết tủa.

Hoà tan trong nước 26 mg bari clorua ngậm hai phân tử nước ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) vào bình định mức một vạch dung tích 1 000 ml, thêm 1 ml axit clohidric đậm đặc (A.1.2) và pha loãng bằng nước cho đến vạch.

#### A.2 Thiết bị, dụng cụ

Nếu không có quy định khác, sử dụng thiết bị phòng thí nghiệm thông thường và :

A.2.1 Bình nón, có dung tích 50 ml.

A.2.2 Pipet định mức, có dung tích thích hợp.

A.2.3 Giấy lọc không tro.

A.2.4 Lò nung, có thể duy trì nhiệt độ ở  $800\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$

A.2.5 Chén nung.

A.2.6 Bình hút ẩm, chứa chất hút ẩm mạnh (không phải là axit sunfuric).

A.2.7 Cân phân tích.

#### A.3 Cách tiến hành

A.3.1 Sau khi chuẩn độ (xem 5.4), chuyển lượng chứa trong bộ sục khí (E) và nước dùng để rửa vào bình nón (A.2.1); tổng thể tích sẽ khoảng 25 ml. Thêm 1 ml axit clohidric đậm đặc (A.1.2) và đun đến sôi.

Thêm 2 ml dung dịch bari clorua từng giọt một (A.1.1), khuấy, sau đó để nguội và để yên 12 h. Thu lấy chất kết tủa tạo thành trên giấy lọc (A.2.3), trước đó đã được thấm ướt bằng nước sôi. Rửa chất kết tủa một

## TCVN 6641 : 2000

lần bằng 20 ml nước cất ấm, sau đó rửa tiếp năm lần, mỗi lần bằng 20 ml dung dịch nước rửa ấm (A.1.3). Để ráo nước và để cho khô.

Đặt giấy lọc và chất kết tủa vào chén nung (A.2.5), đã được sấy khô và cân chính xác đến 1 mg và nung trong lò (A.2.4) 2 h ở nhiệt độ  $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lấy ra khỏi lò. Sau khi để nguội trong bình hút ẩm (A.2.6), cân đĩa và tro chính xác đến 1 mg.

Xác định sự khác nhau của khối lượng bari sunfat thu được.

**A.3.2** Tiến hành kiểm tra bằng phương pháp khối lượng của cả hai lần xác định theo 5.6.

### A.4 Biểu thị kết quả

#### A.4.1 Phương pháp tính và công thức

Hàm lượng sunfua dioxit, được biểu thị bằng miligam trên kilogam sản phẩm, theo công thức :

$$\frac{0,2745 \text{ m}_1}{\text{m}} \times 10^3$$

trong đó

$\text{m}_1$  là khối lượng bari sunfat thu được (xem A.2.6), tính bằng miligam;

$\text{m}$  có cùng ý nghĩa như trong 6.1;

0,2745 là khối lượng sunfua dioxit tương ứng với 1 mg bari sunfat, tính bằng miligam.

Lấy kết quả là trung bình cộng của hai lần xác định, với điều kiện là thoả mãn được yêu cầu về độ lặp lại (xem A.4.2).

#### A.4.2 Độ lặp lại

Chênh lệch kết quả của hai lần xác định được tiến hành đồng thời hoặc kế tiếp nhau, do một người phân tích, không được vượt quá  $\pm 5\%$  giá trị trung bình.

### A.5 Thống nhất kết quả

Kết quả thu được không được sai khác quá 5% so với dùng phương pháp chuẩn độ axit.

Trong trường hợp sự khác nhau giữa các kết quả thu được bằng phương pháp chuẩn độ axit và phương pháp khối lượng vượt quá 5%, thì chỉ báo cáo kết quả thu được bằng phương pháp khối lượng.

## Phụ lục B

### Kiểm tra bằng phương pháp đo độ đục để xác định ion sunfat tạo thành bằng chuẩn độ axit

#### B.1 Thuốc thử

##### B.1.1 Axit sunfuric, dung dịch chuẩn.

Cho 31,2 ml dung dịch axit sunfuric tiêu chuẩn nồng độ  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$  <sup>(1)</sup> vào bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm nước cho đến vạch.

1 ml dung dịch này tương ứng với 0,1 mg  $\text{SO}_2$ .

B.1.2 Polyvinyl pyrolidon, dung dịch 50 g/l, không chứa ion sunfat (khối lượng phân tử trung bình 85 000).

B.1.3 Bari clorua và polyvinyl pyrolidon, dung dịch hỗn hợp.

Trộn 80 ml dung dịch bari clorua 100 g/l với 20 ml dung dịch polyvinyl pyrolidon (B.1.2).

B.1.4 Dung dịch axit clohidric (xem 3.3).

B.1.5 Dung dịch chất chỉ thị (xem 3.4).

#### B.2 Thiết bị, dụng cụ

B.2.1 Bình định mức một vạch, có dung tích 50 ml phù hợp với yêu cầu của ISO 1042.

B.2.2 Pipet hoặc buret, để phân phối 2 - 4 - 8 - 12 - 16 ml và 25 ml.

B.2.3 Quang phổ kế, thích hợp để đo ở bước sóng 650 nm.

#### B.3 Cách tiến hành

##### B.3.1 Chuẩn bị đường hiệu chuẩn

Cho vào một loạt sáu bình định mức dung tích 50 ml (B.2.1): 0 - 2 - 4 - 8 - 12 và 16 ml dung dịch axit sunfuric chuẩn (B.1.1), 20 ml nước, 0,1 ml dung dịch chất chỉ thị (B.1.5), 1 ml dung dịch axit clohidric (B.1.4) và 5 ml dung dịch hỗn hợp (B.1.3). Thêm nước cho đến vạch và lắc đều.

Các dung dịch thu được tương ứng với lần lượt 0 - 0,2 - 0,4 - 0,8 - 1,2 và 1,6 mg sunfua dioxit.

<sup>1</sup> Hitherto được biểu thị theo dung dịch thể tích chuẩn 0,1 N.

Sau khi thêm dung dịch hỗn hợp (B.1.3) khoảng từ 15 phút đến 20 phút, dùng quang phổ kế (B.2.3) đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch ở bước sóng 650 nm.

Dùng đường hiệu chuẩn của độ hấp thụ như một biến thiên của hàm lượng sunfua dioxit, tính bằng miligam trên lít.

### **B.3.2 Tiến hành xác định**

#### **B.3.2.1 Trường hợp thể tích V của dung dịch natri hidroxit 0,01 mol/l nhỏ hơn 5 ml**

Sau khi chuẩn độ (xem 5.4), chuyển lượng chứa trong bộ sục khí (E) và nước dùng để rửa sang bình định mức một vạch dung tích 50 ml (B.2.1). Thêm 1 ml dung dịch axit clohidric (B.1.4) và 5 ml dung dịch hỗn hợp (B.1.3). Thêm nước cho đến vạch và trộn đều.

#### **B.3.2.2 Trường hợp thể tích V của dung dịch natri hidroxit 0,01 mol/l từ 5 ml đến 10 ml**

Sau khi chuẩn độ (xem 5.4), chuyển lượng chứa trong bộ sục khí (E) và nước dùng để rửa sang bình định mức một vạch dung tích 50 ml (B.2.1). Thêm nước cho đến vạch và trộn đều.

Chuyển 25 ml dung dịch này sang một bình định mức một vạch dung tích 50 ml khác (B.2.1). Thêm 1 ml dung dịch axit clohidric (B.1.4) và 5 ml dung dịch hỗn hợp (B.1.3). Thêm nước cho đến vạch và trộn đều.

Sau khi thêm dung dịch hỗn hợp (B.1.3), khoảng từ 15 phút đến 20 phút, sử dụng quang phổ kế (B.2.3) đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch ở bước sóng 650 nm.

### **B.3.3 Số lần xác định**

Tiến hành kiểm tra bằng phương pháp đo độ đục của cả hai phép xác định trong 5.6.

## **B.4 Biểu thị kết quả**

**B.4.1** Nếu việc kiểm tra được tiến hành theo B.3.2.1, thì hàm lượng sunfua dioxit, được biểu thị bằng miligam trên kilogam sản phẩm, tính theo công thức :

$$C \times \frac{1000}{m}$$

trong đó

c là nồng độ của sunfua dioxit đọc từ đường hiệu chuẩn (B.3.1) và tương ứng với độ hấp thụ đo được trong B.3.2.1, tính bằng miligam/lít ;

m có cùng ý nghĩa như trong 6.1 ;

**B.4.2** Nếu việc kiểm tra được tiến hành theo B.3.2.2, thì hàm lượng sunfua dioxit, được biểu thị bằng miligam trên kilogam sản phẩm, tính theo công thức :

$$C \times \frac{1000}{m} \times 2$$

trong đó

c có ý nghĩa như trong B.4.1 và tương ứng với độ hấp thụ đo được trong B.3.2.2, tính bằng miligam/lít;

m có cùng ý nghĩa như trong 6.1

**B.4.3** Lấy kết quả là trung bình cộng của hai lần xác định, với điều kiện là thoả mãn được yêu cầu về độ lặp lại (xem 6.2).

## **B.5 Thống nhất kết quả**

Kết quả thu được không được chênh lệch quá 5% so với kết quả khi dùng phương pháp chuẩn độ axit.

Trong trường hợp sự khác nhau giữa các kết quả thu được bằng phương pháp chuẩn độ axit và phương pháp đo độ đục vượt quá 5%, thì chỉ được báo cáo kết quả thu được bằng phương pháp đo độ đục.

---