

Tinh dầu – Xác định trị số carbonyl – Phương pháp hydroxylamin tự do

*Essential oils – Determination of carbonyl value –
Free hydroxylamine method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định trị số carbonyl trong tinh dầu. Tiêu chuẩn này áp dụng cho các loại tinh dầu có chứa các hợp chất carbonyl (đặc biệt là xeton, trừ metylxeton) khó chuyển hóa thành oxim bằng phương pháp quy định trong TCVN 8456 (ISO 1279).

Phương pháp này không áp dụng được cho các loại tinh dầu có chứa một lượng đáng kể este hoặc các thành phần nhạy với kiềm khác.

Các tiêu chuẩn nêu rõ các yêu cầu đối với các loại tinh dầu riêng rẽ sẽ quy định rõ phương pháp được áp dụng là phương pháp này hoặc phương pháp hydroxylamoni clorua được quy định trong TCVN 8456 (ISO 1279)¹⁾.

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 8442 (ISO 212), *Tinh dầu – Lấy mẫu.*

TCVN 8443 (ISO 356), *Tinh dầu – Chuẩn bị mẫu thử.*

¹⁾ TCVN 8456 (ISO 1279), *Tinh dầu – Xác định các trị số carbonyl – Các phương pháp đo điện thế sử dụng hydroxylamoni clorua*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

Trị số carbonyl của tinh dầu (carbonyl value of an essential oil)

Số miligam kali hydroxit cần để trung hòa lượng axit clohydric được giải phóng trong phản ứng oxim hóa với hydroxylamoni clorua, trên một gam tinh dầu.

CHÚ THÍCH: Các oxim là kết quả của phản ứng giữa các hợp chất carbonyl với hydroxylamin.

4 Nguyên tắc

Chuyển hóa các hợp chất carbonyl về oxim bằng phản ứng với hydroxylamin tự do được giải phóng trong hỗn hợp của hydroxylamoni clorua và kali hydroxit.

Chuẩn độ lượng kiềm dư bằng dung dịch axit clohydric, hoặc bằng phương pháp so màu hoặc phương pháp đo điện thế.

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích và sử dụng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

5.1 Axit clohydric, dung dịch chuẩn, $c(\text{HCl}) \approx 0,5 \text{ mol/l}$.

5.2 Dung dịch kali hydroxit, $c(\text{KOH}) \approx 0,5 \text{ mol/l}$ trong etanol 95 % (phần thể tích).

5.3 Xanh bromophenol, dung dịch trong etanol.

Hòa tan bằng cách làm nóng 0,2 g xanh bromophenol trong 3 ml dung dịch kali hydroxit trong etanol $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ và 10 ml etanol 95 % (phần thể tích). Sau khi để nguội, pha loãng bằng etanol đến 100 ml.

5.4 Hydroxylamoni clorua, dung dịch trong etanol

Hòa tan 50 g hydroxylamoni clorua trong khoảng 100 ml nước và thêm khoảng 800 ml etanol 95 % (phần thể tích), sau đó thêm 10 ml dung dịch xanh bromophenol trong etanol (5.3) và pha loãng bằng etanol 95 % (phần thể tích) đến 1 000 ml. Thêm dung dịch kali hydroxit trong etanol (5.2) cho đến khi dung dịch có màu xanh lá cây, nếu phần chất lỏng quan sát được trong lớp mỏng, hoặc có màu đỏ nếu lớp chất lỏng dày.

Dung dịch phải có màu vàng chanh khi thêm 0,05 ml dung dịch axit clohydric (5.1) vào 20 ml dung dịch

và phải có màu đỏ khi thêm 0,05 ml dung dịch kali hydroxit (5.2) vào một lượng 20 ml khác của dung dịch.

Dung dịch bền trong một tuần.

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 Dùng cho cả hai kỹ thuật (chuẩn độ bằng so màu và chuẩn độ bằng đo điện thế)

6.1.1 **Bình thủy tinh**, bền với kiềm, dung tích từ 100 ml đến 200 ml, có các cổ mài, có gắn nắp đậy bằng thủy tinh mài hoặc gắn với ống thủy tinh dài ít nhất 1 m và đường kính trong ít nhất 10 mm để làm các bộ sinh hàn.

6.1.2 **Pipet**, dung tích 20 ml và 50 ml.

6.1.3 **Buret**, dung tích 25 ml, được chia vạch 0,1 ml.

6.1.4 **Cân phân tích**.

6.2 Dùng cho phép chuẩn độ bằng đo điện thế

6.2.1 **Máy đo điện thế** (tốt nhất là máy đo điện thế có bộ ghi), có các điện cực thủy tinh kết hợp.

6.2.2 **Máy khuấy từ**.

7 Lấy mẫu

Tiến hành lấy mẫu theo TCVN 8442 (ISO 212).

8 Cách tiến hành

8.1 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử được chuẩn bị theo TCVN 8443 (ISO 356).

8.2 Phân mẫu thử

Cân một lượng m mẫu thử, chính xác đến 1 mg, theo quy định trong tiêu chuẩn cụ thể đối với loại tinh dầu có liên quan, cho vào bình (6.1.1).

TCVN 8455:2010

8.3 Phép thử trắng

Thực hiện phép thử trắng đồng thời với phép xác định, sử dụng cùng loại thuốc thử, cùng quy trình nhưng không dùng phần mẫu thử.

Nếu dùng phương pháp chuẩn độ điện thế (xem 8.4.2) thì cần thực hiện phép thử trắng ngay trước khi xác định để đưa về cùng một nhiệt độ.

8.4 Phép xác định

8.4.1 Phép chuẩn độ so màu

Dùng pipet (6.1.2) chuyển 20 ml dung dịch hydroxylamoni clorua (5.4) vào bình (6.1.1) có chứa phần mẫu thử (8.2). Dùng pipet hoặc buret để thêm 15 ml dung dịch kali hydroxit (5.2) và trộn. Để yên bình có chứa hỗn hợp, hoặc đun sôi hồi lưu theo thời gian quy định trong tiêu chuẩn cụ thể đối với loại tinh dầu có liên quan. Nếu được đun sôi thì làm nguội nhanh trước khi lấy bộ sinh hàn ra.

Chuẩn độ bằng dung dịch axit clohydric (5.1) cho đến khi quan sát được điểm kết thúc vàng xanh. Việc chuẩn độ cần được thực hiện ở nơi được chiếu sáng tốt như ánh sáng tự nhiên ban ngày.

CHÚ THÍCH: Phương pháp này có thể áp dụng cho các loại tinh dầu có màu nhạt. Đối với các loại tinh dầu có màu đậm thì sử dụng phương pháp đo điện thế trong 8.4.2, hoặc nếu không có máy đo điện thế thì sử dụng quy trình sửa đổi nêu trong Phụ lục.

8.4.2 Phép chuẩn độ điện thế

Dùng pipet (6.1.2) chuyển 50 ml dung dịch hydroxylamoni clorua (5.4) vào bình (6.1.1) có chứa phần mẫu thử (8.2) và dùng một pipet khác thêm ngay 25 ml dung dịch kali hydroxit trong etanol (5.2). Đặt bình bằng nắp thủy tinh và xoay bình để trộn lượng chứa bên trong. Để yên hỗn hợp ở nhiệt độ phòng, hoặc đun sôi hồi lưu theo thời gian quy định trong tiêu chuẩn cụ thể đối với loại tinh dầu có liên quan.

Chuẩn độ điện thế bằng dung dịch axit clohydric (5.1) trong khi vẫn dùng que khuấy từ (6.2.2) khuấy liên tục. Sử dụng máy đo điện thế có ghi để làm đơn giản quá trình này.

Tính thế tích dung dịch axit clohydric đã sử dụng tại điểm tương đương từ đường chuẩn độ hoặc từ giá trị ghi sự thay đổi pH. Cần lưu ý rằng, tùy thuộc vào loại tinh dầu cần thử nghiệm mà pH tại điểm kết thúc không phải lúc nào cũng bằng nhau do vậy việc chuẩn độ đến trị số pH cố định được loại trừ.

9 Biểu thị kết quả

Trị số carbonyl, tính bằng miligam kali hydroxit trên gam tinh dầu, được tính bằng công thức sau:

$$56,1 \times \frac{(V_0 - V_1)}{m} \times c$$

Trong đó:

c là nồng độ chính xác của dung dịch axit clohydric (5.1), tính bằng mol trên lit (mol/l);

m là khối lượng phân mẫu thử (8.2), tính bằng gam (g).

V_0 là thể tích dung dịch axit clohydric (5.1) đã dùng trong phép thử trắng (8.3), tính bằng mililit (ml);

V_1 là thể tích dung dịch axit clohydric (5.1) đã dùng trong phép xác định (8.4), tính bằng mililit (ml).

Hàm lượng các hợp chất carbonyl, biểu thị theo aldehyt hoặc xeton quy định, tính bằng phần trăm khối lượng, được tính theo công thức sau:

$$\frac{M_r \times (V_0 - V_1)}{10m} \times c$$

Trong đó:

các kí hiệu c , m , V_0 và V_1 được giải thích như trên.

M_r là khối lượng phân tử tương đối của aldehyt hoặc của xeton quy định trong tiêu chuẩn cụ thể cho loại tinh dầu có liên quan.

Biểu thị kết quả đến hai chữ số thập phân.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ phương pháp được sử dụng và kết quả thu được. Báo cáo thử nghiệm cũng phải đề cập mọi chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn cũng như mọi tình huống có thể làm ảnh hưởng đến kết quả.

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử.

Phụ lục A

(Quy định)

**Quy trình cải tiến được sử dụng đối với các loại tinh dầu có màu đậm
khi không thể áp dụng phương pháp chuẩn độ bằng đo điện thế**

Dùng pipet (6.1.2) chuyển 20 ml dung dịch hydroxylamoni clorua (5.4) vào bình (6.1.1). Dùng pipet hoặc buret thêm 15 ml dung dịch kali hydroxit (5.2) và trộn.

Chuyển hỗn hợp vào bình chứa phần mẫu thử và giữ lại bình nón đã đựng hỗn hợp mà không cần tráng rửa. Để yên bình chứa hỗn hợp, hoặc đun sôi có hồi lưu trong thời gian được quy định trong tiêu chuẩn về tinh dầu có liên quan. Nếu thực hiện đun sôi thì làm nguội nhanh trước khi tháo bình ngưng hồi lưu.

Chuẩn độ bằng dung dịch axit clohydric (5.1) cho đến khi quan sát được màu vàng xanh là điểm kết thúc chuẩn độ.

Chuyển khoảng một nửa lượng chứa trong bình ban đầu, trung hòa cho đến khi dung dịch có màu vàng chanh thì chuyển vào bình khác, trộn và lại chuyển một nửa của dung dịch vào bình ban đầu.

Lặp lại thao tác này cho đến khi không có sự chuyển màu khi thêm hai giọt dung dịch axit clohydric (5.1) vào dung dịch được chứa trong một trong hai bình, khi so sánh với màu của dung dịch được chứa trong bình còn lại.