

Tinh dầu – Xác định trị số carbonyl – Phương pháp đo điện thế sử dụng hydroxylamoni clorua

Essential oils – Determination of carbonyl values – Potentiometric methods using hydroxylammonium chloride

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp đo điện thế xác định trị số carbonyl của các loại tinh dầu có chứa các hợp chất carbonyl là aldehyt hoặc xeton.

Phương pháp I (xem Điều 5) dựa trên phản ứng oxim hóa lạnh với hydroxylamoni clorua. Phương pháp này áp dụng cho các loại tinh dầu có chứa các thành phần chính là các aldehyt và xeton dễ oxim hóa, trừ citronellal cần đến nhiệt độ thấp để tránh các hiện tượng tạo vòng và axetal hóa.

CHÚ THÍCH 1: Trong trường hợp citronellal thì nên sử dụng phương pháp hydroxylamin tự do nêu trong TCVN 8455 (ISO 1271).

CHÚ THÍCH 2: Các ví dụ về các loại tinh dầu có liên quan là tinh dầu cỏ chanh (sả), các loại quả có mùi và cứu lí hương.

Phương pháp II (xem Điều 6) dựa trên phản ứng oxim hóa nóng với hydroxylamoni clorua. Phương pháp này áp dụng cho các loại tinh dầu có các thành phần chính là xeton thường rất khó oxim hóa.

CHÚ THÍCH 3: Các ví dụ về các loại tinh dầu có liên quan là tinh dầu cỏ hương bài, ngải đắng (xôn thơm) và ngải bãng có chứa các metytxeton khó oxim hóa.

Tiêu chuẩn đối với loại tinh dầu cụ thể sẽ quy định phương pháp sử dụng là phương pháp hydroxylamin tự do nêu trong TCVN 8455 (ISO 1271) hoặc phương pháp khác.

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 8456:2010

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

TCVN 8455 (ISO 1271), *Tinh dầu – Xác định trị số carbonyl – Phương pháp hydroxylamin tự do.*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1

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

Số miligam kali hydroxit cần để trung hòa lượng axit clohydric giải phóng trong phản ứng oxim hóa với hydroxylamoni clorua, trên 1 g tinh dầu.

4 Lấy mẫu

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

5 Phương pháp I: Phương pháp oxim hóa lạnh các aldehyt với hydroxylamoni clorua

5.1 Nguyên tắc

Chuyển hóa các hợp chất carbonyl về oxim bằng phản ứng với hydroxylamoni clorua.

Axit clohydric được giải phóng từ phản ứng nêu trên được xác định bằng cách đo điện thế, sử dụng dung dịch chuẩn kali hydroxit.

5.2 Thuốc thử

5.2.1 Kali hydroxit, dung dịch chuẩn, $c(\text{KOH}) \approx 0,5 \text{ mol/l}$ trong etanol 95 % (phần thể tích).

5.2.2 Kali hydroxit, dung dịch chuẩn, $c(\text{KOH}) \approx 0,1 \text{ mol/l}$ trong etanol 95 % (phần thể tích).

5.2.3 Etanol, 95 % (phần thể tích).

5.2.4 Xanh bromophenol, dung dịch 2 g/l.

Làm nóng 0,2 g xanh bromophenol trong 3 ml dung dịch kali hydroxit trong etanol (5.2.2) và 10 ml etanol (5.2.3). Sau khi để nguội, pha loãng bằng etanol đến 100 ml.

5.2.5 Hydroxylamoni clorua, dung dịch 50 g/l.

Hòa tan 50 g hydroxylamoni clorua trong 100 ml nước và thêm khoảng 800 ml etanol (5.2.3). Trung

hòa bằng dung dịch kali hydroxit trong etanol (5.2.1) khi có mặt 10 ml dung dịch xanh bromophenol (5.2.4) đến điểm xanh lá cây của chất chỉ thị (tương ứng với pH 3,4) và pha loãng bằng etanol đến 1 000 ml.

CHÚ THÍCH: Dung dịch đã trung hòa này có thể ổn định ít nhất trong 1 tuần.

5.3 Thiết bị, dụng cụ

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

5.3.1 Cốc có mỏ, dung tích 100 ml, dạng cao.

5.3.2 Buret tự động.

5.3.3 Máy ghi.

5.3.4 Máy đo pH.

5.3.5 Điện cực thủy tinh.

5.3.6 Máy in.

5.4 Cách tiến hành

5.4.1 Chuẩn bị mẫu thử

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

5.4.2 Phần mẫu thử

Cân từ 1 g đến 1,5 g tinh dầu, chính xác đến 0,001 g.

CHÚ THÍCH: Nếu mẫu thử cần phải lớn hơn thì điều đó sẽ được quy định trong tiêu chuẩn cụ thể đối với loại tinh dầu có liên quan.

5.4.3 Phép xác định

Cho 25 ml dung dịch hydroxylamoni clorua (5.2.5) vào phần mẫu thử (5.4.2) và trộn kỹ. Thêm ba giọt xanh bromophenol (5.2.4) và trộn kỹ. Nhúng điện cực thủy tinh (5.3.5) vào dung dịch. Chuẩn độ bằng dung dịch kali hydroxit (5.2.1) và trộn kỹ lượng này cho đến khi pH thấp hơn 4,20. Trong suốt quá trình xác định trị số pH không được vượt quá 4,20.

Để yên 15 min. Chuẩn độ bằng dung dịch kali hydroxit (5.2.1) đến điểm tương đương [xanh bromophenol (5.2.4) đổi từ màu xanh lá cây sang xanh nước biển]. Điểm tương đương tại pH có giá trị khoảng 3,4.

5.4.4 Biểu thị kết quả

5.4.4.1 Hàm lượng các hợp chất carbonyl theo aldehyt chuẩn quy định, tính bằng phần trăm khối lượng, được tính theo công thức sau:

$$\frac{M_r \times V \times c}{10m}$$

Trong đó:

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

V là thể tích dung dịch kali hydroxit (5.2.1) đã dùng để chuẩn độ, tính bằng mililit (ml);

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

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

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

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

trong đó các kí hiệu được giải thích như trong 5.4.4.1.

6 Phương pháp II: Phương pháp oxim hóa nóng các xeton bằng hydroxylamoni clorua

6.1 Nguyên tắc

Chuyển hóa các hợp chất carbonyl về oxim bằng phản ứng với hydroxylamoni clorua.

Xác định lượng axit clohydric được giải phóng từ phản ứng nêu trên bằng dung dịch kali hydroxit.

6.2 Thuốc thử

Sử dụng các thuốc thử nêu trong 5.2.

6.3 Thiết bị, dụng cụ

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

6.3.1 Buret tự động, loại 50/0, 1/B.

6.3.2 Cốc có mỏ, dung tích 100 ml, dạng cao.

6.3.3 Bình cầu, dung tích 100 ml, có ống hồi lưu.

6.3.4 Máy đo pH.

6.3.5 Điện cực thủy tinh.

6.3.6 Bộ gia nhiệt có máy khuấy từ.

6.4 Cách tiến hành

6.4.1 Chuẩn bị mẫu thử

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

6.4.2 Phần mẫu thử

Cân từ 2 g đến 2,5 g tinh dầu, chính xác đến 0,001 g, cho vào bình cầu (6.3.3). Xem chú thích nêu trong 5.4.2.

6.4.3 Phép xác định

Cho 25 ml dung dịch hydroxylamoni clorua (5.2.5) vào phần mẫu thử (6.4.2). Nhúng điện cực thủy tinh (6.3.5) vào dung dịch. Chuẩn độ bằng dung dịch kali hydroxit (5.2.1) cho đến khi pH thấp hơn 4,2. Gắn ống hồi lưu vào bình cầu. Đặt bình cầu lên bộ gia nhiệt (6.3.6) và làm nóng cùng với khuấy cho đến khi nhiệt độ đủ để giữ đối lưu ổn định.

Sau 10 min, làm nguội và thêm ba giọt xanh bromophenol (5.2.4) và chuẩn độ từ từ bằng dung dịch kali hydroxit (5.2.1) cho đến khi pH thấp hơn 4,22. Trong quá trình xác định không để pH vượt quá 4,22. Ngừng chuẩn độ khi bắt đầu chuyển màu. Đặt lại bình cầu lên bộ gia nhiệt.

Cứ 10 min thì lặp lại quá trình này nhiều lần, nếu cần cho đến khi bổ sung một giọt dung dịch sẽ đi quá điểm tương đương.

CHÚ THÍCH: Thời gian xác định thường là 2 h, nhưng đối với một số chất thơm nhất định thì thời gian này là không đủ. Đối với trường hợp này thì cần tiếp tục cho đến khi có điểm uốn.

6.4.4 Biểu thị kết quả

Xác định pH theo thể tích V của dung dịch kali hydroxit (5.2.1) được dùng để chuẩn độ:

$$\text{pH} = f(V)$$

Ghi lại điểm tương đương.

TCVN 8456:2010

Tính hàm lượng các hợp chất carbonyl theo công thức trong 5.4.4.1.

Tính trị số carbonyl theo công thức nêu trong 5.4.4.2.

7 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.
