

Tinh dầu – Xác định hàm lượng nước – Phương pháp Karl Fischer

Essential oils – Determination of water content – Karl Fischer method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng nước trong các loại tinh dầu bằng phương pháp Karl Fischer.

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).

ISO 760, *Determination of water content – Karl Fischer method (General method) [Xác định hàm lượng nước – Phương pháp Karl Fischer (Phương pháp chung)]*.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1

Hàm lượng nước (water content)

Lượng nước có mặt trong tinh dầu xác định được bằng quy trình được quy định trong tiêu chuẩn này.

CHÚ THÍCH Hàm lượng nước được biểu thị theo phần trăm khối lượng [% (m/m)].

4 Nguyên tắc

Nước có mặt trong phân mẫu thử được hấp thụ bằng metanol khan. Nước cho phản ứng với thuốc thử Karl Fischer không chứa pyridin, thuốc thử này trước đó đã được chuẩn hóa bằng chuẩn độ sử dụng thiết bị Karl Fischer. Điểm kết thúc phản ứng thu được bằng phương pháp đo điện.

5 . Phản ứng

Trong quá trình xác định hàm lượng nước bằng phương pháp Karl Fischer, thì nước có mặt trong mẫu thử sẽ phản ứng với iốt và sulfua dioxit khi có mặt amin và rượu:



trong đó R là một alkyl hoặc nhóm alkoxy.

Điểm kết thúc phản ứng thu được bằng đo điện do lượng iốt dư gây ra.

6 Thuốc thử và vật liệu thử

Tất cả các thuốc thử được sử dụng phải thuộc loại phân tích và nước cất hoặc nước đã loại khoáng hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

6.1 Metanol, chứa không quá 0,05 % khối lượng nước. Nếu thuốc thử chứa nhiều hơn lượng nước này thì làm khô bằng cách chưng cất trong môi trường khí trơ (nitơ, heli v.v...) có magie đã được hoạt hóa bằng iốt. Thu lấy dịch chưng cất vào bình cầu được bảo vệ khỏi độ ẩm của môi trường bằng cách dùng ống chắn có chất hút ẩm. Cách khác, có thể sử dụng 2-methoxyetanol (6.2).

6.2 2-Metoxyetanol (etylen glycol monometyl ete hoặc metylxenlosolve), chứa không quá 0,05 % khối lượng nước. Nếu thuốc thử chứa nhiều hơn lượng nước này thì làm khô bằng cách chưng cất, loại bỏ vài mililit dịch cất đầu tiên có chứa nước.

6.3 Thuốc thử Karl Fischer¹⁾, không chứa pyridin, có độ chuẩn thấp hơn 4,0 mg/ml, loại một thành phần hoặc hai thành phần. Độ chuẩn cần được xác định hàng ngày.

Nếu có mặt các hợp chất carbonyl, thì phải sử dụng thuốc thử Karl Fischer thích hợp.

6.4 Kali bitartrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) hoặc nước.

7 Thiết bị, dụng cụ

Xem ISO 760.

Tất cả các dụng cụ thủy tinh được sử dụng đều phải được làm khô trước 30 min trong tủ sấy được duy trì ở nhiệt độ 130 °C, sau đó được giữ trong bình hút ẩm chứa chất hút ẩm rồi được làm nguội đến nhiệt độ phòng.

¹⁾ Các sản phẩm thích hợp có bán sẵn.

Không được sấy các buret tự động trong tủ sấy. Các buret này cần được làm khô bằng etanol tuyệt đối hoặc axeton và dòng không khí khô.

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

7.1 Dụng cụ chuẩn độ

Hiện có các dụng cụ bán sẵn trên thị trường để xác định tự động hàm lượng nước theo phương pháp Karl Fischer, có các thành phần cấu thành nêu trong 7.1.1 đến 7.1.5.

7.1.1 Chất chỉ thị điểm kết thúc, để chuẩn độ theo phương pháp đo điện.

7.1.2 Điện cực kép platin.

7.1.3 Bộ khuấy từ, có gắn với đĩa khuấy được phủ polytetrafluoroetylen, vận hành ở tần số quay 150 r/min đến 300 r/min.

7.1.4 Bình chuẩn độ, dung tích khoảng 200 ml, có ít nhất ba khớp nối thủy tinh mài.

Nối một trong ba khớp nối với buret tự động. Đặt điện cực kép platin vào trong buret tự động và một điện cực kép platin vào buret thứ hai và dùng buret thứ ba để bổ sung thuốc thử và mẫu thử. Ưu tiên dùng bình có vòi xả dưới đáy. Nối khớp nối này với bình chuẩn độ bằng ống mao quản có dung tích không quá 0,5 ml. Đóng tất cả các khớp nối trong bình chuẩn độ bằng các ống làm khô đã được nạp chất làm khô có hiệu quả hoặc rây phân tử hoặc ống làm khô được đổ đầy thuốc thử (6.3) để tránh ảnh hưởng của ẩm từ không khí.

7.1.5 Buret tự động, dung tích 25 ml, được chia các vạch 0,05 ml và lọ thuốc thử và ống làm khô.

Vạch chia nhỏ nhất của buret phụ thuộc vào số liệu của nhà sản xuất (ví dụ: 0,02 ml).

Bảo vệ lọ thuốc thử, buret và thuốc thử Karl Fischer (6.3) khỏi ẩm và ánh sáng.

7.2 Tủ sấy, điều chỉnh được ở $130\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ để làm khô các dụng cụ thủy tinh.

8 Lấy mẫu

Phương pháp khuyến cáo về lấy mẫu được nêu trong TCVN 8442 (ISO 212).

CHÚ THÍCH: Cần chú ý rằng phương pháp nêu trong TCVN 8443 (ISO 356) không sử dụng được để chuẩn bị mẫu thử vì tiêu chuẩn này quy định mẫu phải khô.

9 Cách tiến hành

9.1 Chuẩn bị dụng cụ chuẩn độ

Chuẩn bị dụng cụ chuẩn độ (7.1) theo các hướng dẫn của nhà sản xuất và bôi mỡ vào từng khớp nối. Điều quan trọng là bình chuẩn độ phải kín khí.

Cho 25 ml metanol khan (6.1) hoặc 2-metoxyetanol (6.2) vào bình chuẩn độ (7.1.4). Đảm bảo rằng các phần kim loại của điện cực kép platin (7.1.2) đã được ngập hoàn toàn. Bắt đầu chuẩn độ tự động (7.1.3).

Cho thêm thuốc thử Karl Fischer (6.3) để xảy ra phản ứng với các vết nước trong metanol. Việc chuẩn độ và công nhận điểm kết thúc chuẩn độ được kiểm soát tự động bằng thiết bị.

9.2 Chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer

Chuẩn bị dụng cụ chuẩn độ như trong 9.1.

Cân khoảng 0,300 g kali bitartrat (6.4), chính xác đến 0,0001 g. Cho càng nhanh càng tốt lượng (m_1) bitartrat này vào bình chuẩn độ (7.1.4).

Để chuẩn hoá, chuẩn độ lượng nước đã biết được đưa vào bình chuẩn độ bằng kali bitartrat, với thuốc thử Karl Fischer để tiến hành chuẩn hóa. Việc chuẩn độ và công nhận điểm kết thúc chuẩn độ được kiểm soát tự động bằng thiết bị.

Ghi lại thể tích (V_1) của thuốc thử đã sử dụng với bitartrat.

Việc chuẩn hóa thuốc thử cũng có thể được thực hiện với một lượng nước tinh khiết đã biết (m_2), khoảng 0,040 g, được cân chính xác đến 0,0001 g.

Ghi lại thể tích (V_2) của thuốc thử đã sử dụng với nước.

Thực hiện vài lần chuẩn độ mà không thay bình chuẩn độ. Tính trung bình của các kết quả để tính đương lượng nước của thuốc thử (10.1).

9.3 Phép xác định

Chuẩn bị dụng cụ chuẩn độ như trong 9.1.

Tùy thuộc vào hàm lượng nước dự kiến của mẫu, lấy phần mẫu thử (V_0 ml) (10,0 ml nếu hàm lượng nước < 3 % hoặc 25,0 ml nếu hàm lượng nước < 1 %) cho nhanh vào bình chuẩn độ ở nhiệt độ dưới 25 °C, vì có thể xuất hiện sự kết lắng và không hoà tan hết.

Bắt đầu chuẩn độ tự động trong khi vẫn khuấy bằng bộ khuấy từ (7.1.3). Việc chuẩn độ và công nhận điểm kết thúc chuẩn độ được kiểm soát tự động bằng thiết bị.

Ghi lại thể tích (V_3) của thuốc thử đã sử dụng.

Thực hiện ba lần chuẩn độ trên mỗi mẫu thử và lấy trung bình của các kết quả để tính toán (10.2).

10 Biểu thị kết quả

10.1 Đường lượng nước của thuốc thử Karl Fischer

Tính đường lượng nước, T , của thuốc thử Karl Fischer (6.3) bằng miligam nước trên mililit thuốc thử, theo công thức sau đây:

$$T = \frac{m_1}{V_1} \times \frac{0,5 \times 18}{235,28} \quad \text{hoặc} \quad T = \frac{m_2}{V_2}$$

Trong đó:

m_1 là khối lượng của kali bitartrat (6.4) được đưa vào khi thuốc thử này được dùng để chuẩn hóa (9.2), tính bằng miligam (mg);

V_1 là thể tích của thuốc thử Karl Fischer (6.3) đã dùng để chuẩn hóa, tính bằng mililit (ml);

0,5 là số mol nước trên mol kali bitartrat;

18 là khối lượng phân tử tương đối của nước;

235,28 là khối lượng phân tử tương đối của kali bitartrat;

m_2 là khối lượng của nước tinh khiết đã biết (6.4), nếu nước được dùng để chuẩn hóa, tính bằng miligam (mg);

V_2 là thể tích của thuốc thử Karl Fischer (6.3) đã dùng để chuẩn hóa, tính bằng mililit (ml).

10.2 Hàm lượng nước của tinh dầu

Hàm lượng nước của tinh dầu, W_w , tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức sau đây:

$$W_w = \frac{V_3 \times T}{V_0 \times \rho \times 10}$$

trong đó

V_0 là thể tích của phần mẫu thử (9.3), tính bằng mililit (ml);

ρ là tỷ trọng của mẫu ở 20 °C, tính bằng gam trên mililit (g/ml);

TCVN 8458:2010

V_3 là thể tích của thuốc thử Karl Fischer (6.3) đã dùng cho phép xác định (9.3), tính bằng mililit (ml).

T là đương lượng nước tính được trong 10.1, tính bằng miligam nước trên mililit thuốc thử Karl Fischer (6.3).

Để tính tỷ trọng của tinh dầu, nhân giá trị thu được của tỷ trọng tương đối với tỷ trọng của nước ở 20 °C là 0,998 23 g/ml.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

- phương pháp đã sử dụng;
- kết quả thử nghiệm thu được;
- mọi chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc được coi là tùy chọn, cũng như mọi tình huống bất thường mà có thể ảnh hưởng tới kết quả;

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 8442 (ISO 212), *Tinh dầu – Lấy mẫu.*
 - [2] TCVN 8443 (ISO 356), *Tinh dầu – Chuẩn bị mẫu thử.*
-