

UŻYWKI	NORMA BRANŻOWA WYMAGANIA IMPORTOWE	BN-78 8191-08
	Ziarno kakaowe	
	Oznaczanie zawartości miedzi	Grupa katalogowa XII 56

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania zawartości miedzi w ziarnie kakaowym.

1.2. Zakres stosowania metody. Metoda może być stosowana do ziarna kakaowego całego lub łuszczonego oraz do masy kakaowej.

2. METODA BADANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na mineralizacji próbki ziarna kakaowego na mokro w mieszaninie stężonych kwasów azotowego i siarkowego, wydzieleniu miedzi z otrzymanego roztworu przy pH 8,5 w postaci kompleksu z dwuetylodwutiokarbaminianem w obecności czynnika chelatującego wersenianu dwusodowego wiążącego większość metali i pomiar fotometryczny stężenia miedzi w roztworze czterochlorku węgla. Bismut i tellur nie wiązane czynnikiem chelatującym tworzą również barwne kompleksy z dwuetylodwutiokarbaminianem, ulegające jednak rozkładowi do połączeń bezbarwnych po dodaniu roztworu wodorotlenku sodowego. Kompleks miedzi jest w tych warunkach stały. Zakres powstawania barwnego kompleksu miedzi wynosi 0 do 50 mikrogramów miedzi. Poziom ślepej próby nie powinien przekraczać 1 µg miedzi.

2.2. Aparatura, przyrządy i materiały

- Kolby Kjeldahla pojemności 250 cm³.
- Łaźnia piaskowa.
- Kolby pomiarowe pojemności 100 cm³.
- Rozdzielacze cylindryczne pojemności 100 cm³.
- Pipety analityczne pojemności 20, 15, 10, 1 cm³.
- Biureta pojemności 25 cm³.
- Lejki małe o średnicy 3 cm.

h) Fotometr lub spektrofotometr obejmujący długość fali 432 nm.

i) Kuwety ze szkła lub kwarcu o długości drogi optycznej 10 mm.

j) Sączi bezpopiołowe, średnie.

k) Wata przemyta czterochlorkiem węgla.

Szkło używane do przechowywania roztworów i do oznaczania powinno być przemyte gorącym roztworem kwasu azotowego (1:4), a następnie wodą dwukrotnie destylowaną. Do smarowania szlifów rozdzielaczy należy używać tylko białej wazeliny.

2.3. Odczynniki, roztwory i wzorce

- Kwas azotowy cz.d.a., (1,41).
- Roztwór kwasu azotowego (1:4); 1 objętość kwasu azotowego (1,41) zmieszać z 4 objętościami wody.
- Kwas siarkowy cz.d.a., (1,84).
- Kwas siarkowy, roztwór 2N.
- Błękit tymolowy, roztwór 0,1-procentowy: 0,1 g błękitu tymolowego rozpuścić w 2,15 cm³ 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego i dopełnić wodą do 100 cm³.
- Amoniak cz.d.a., roztwór 6N. Śladowe ilości miedzi usunąć przez dodanie do 100 cm³ roztworu amoniaku 0,1 cm³ dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i ekstrahowanie 10 cm³ czterochlorku węgla. Ekstrakcję powtarzać do otrzymania bezbarwnej warstwy czterochlorku węgla.
- Roztwór chelatujący: 20 g cytrynianu dwuamonowego (NH₄)₂·HC₆H₅O₇ i 5 g wersenianu dwusodowego (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂·2H₂O) rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ i dopełnić wodą do kreski. Śladowe ilości miedzi usunąć jak przy oczyszczaniu amoniaku.
- Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy cz.d.a. (C₇H₁₀S₂Na·3H₂O), roztwór 1-procentowy: 1 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego rozpuścić

Zgłoszona przez Ministerstwo Handlu Zagranicznego i Gospodarki Morskiej
— Centralny Inspektorat Standaryzacji
Ustanowiona przez Dyrektora Centralnego Inspektoratu Standaryzacji
dnia 10 listopada 1978 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1979 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 24/1978, poz. 106)

w zlewce w 80 cm³ wody i przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła, w lodówce i przygotowywać świeży raz na tydzień.

i) Czterochlorek węgla cz.d.a. (CCl₄).

j) Cyjanek potasowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.

k) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 1 N.

l) Wzorcowy roztwór miedzi: 0,2 g drutu lub folii miedzi odważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0002 g i przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 150 cm³. Do kolby dodać 15 cm³ kwasu azotowego (1:4), nakryć szkiełkiem zegarkowym i pozostawić zawartość do rozpuszczenia miedzi. Następnie zawartość kolby ogrzać i gotować do wydzielenia tlenków azotu, po czym ostudzić i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, dopełnić do kreski wodą. 20 cm³ otrzymanego roztworu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³ i dopełnić do kreski wodą. Przed wyznaczeniem krzywej wzorcowej 5 cm³ roztworu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ i dopełnić do kreski 2 N roztworem kwasu siarkowego. Końcowy roztwór wzorcowy w 1 cm³ zawiera 2 µg miedzi.

2.4. Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy

2.4.1. **Pobieranie próbki do analizy.** Próbki ziarna kakaowego należy pobierać wg BN-78/8191-07.

2.4.2. **Przygotowanie próbki do analizy.** Ze średniej próbki laboratoryjnej wydzielić, stopniowo ją pomniejszając, około 100 g ziarna kakaowego. Wydzielone ziarno rozdrobnić w moździerzu lub młynku do wielkości cząstek nie przekraczających 5 mm. Na szkiełku zegarkowym odważyć 5 g zmielonego ziarna z dokładnością do 0,001 g.

2.5. **Mineralizacja próbki.** Odważkę przenieść ilościowo do kolby Kjeldahla, dodać 10 cm³ kwasu azotowego i ogrzewać ostrożnie na łaźni paskowej unikając nadmiernego pienienia. Czynność tę powtarzać do momentu, aż w kolbie pozostanie tylko nierozpuszczony tłuszcz. Po ostudzeniu zawartość przesączyć do drugiej kolby Kjeldahla przez sącze zwilżony wodą i przemyć kolbę oraz sącze pięciokrotnie porcjami po około 15 cm³ wody. Przesącz w kolbie odparować, dodać 5 cm³ kwasu siarkowego, 10 cm³ kwasu azotowego i ogrzewać. Czynność tę powtarzać do otrzymania po ostudzeniu bezbarwnego lub jasnożółtego roztworu. Do ostudzonej zawartości kolby dodać 25 cm³ wody i odparować do ukazania się białych dymów. Czynność tę powtórzyć dwukrotnie. Po ochłodzeniu do kolby dodać ponownie 50 cm³ wody, zawartość wymieszać i przenieść ilościowo

do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Jeżeli w kolbie Kjeldahla znajdują się nierozpuszczone części, zawartość przesączyć przez sącze do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, kolbę i sącze przemyć wodą i dopełnić do 100 cm³. Równolegle przygotować ślepą próbę ze wszystkich odczynników używanych do mineralizacji, postępując w ten sam sposób.

2.6. Wykonanie oznaczania

2.6.1. **Oznaczanie miedzi przy założeniu, że w próbce jest nieobecny bizmut i tellur.** Pobrać 20 cm³ otrzymanego roztworu zmineralizowanej próbki i przenieść do rozdzielacza pojemności 100 cm³. Dodać 10 cm³ roztworu chelatującego, 2 krople błękitu tymolowego, a następnie po kropli amoniaku, do uzyskania niebieskozielonej barwy roztworu. Zawartość rozdzielacza ostudzić, dodać 1 cm³ dwuetylodwutiokarbaminianu sodu, 15 cm³ czterochloru węgla i wytrząsać w ciągu 2 min. Po odstaniu warstwę czterochloru węgla odprowadzić przez mały lejek z umieszczonym w nim tamponem waty do kuwety. Absorbancję roztworu oznaczyć spektrofotometrycznie przy długości fali 432 nm wyznaczonej dokładnie dla stosowanego aparatu wobec roztworu odniesienia, przygotowanego w ten sam sposób ze ślepej próby.

2.6.2. **Sprawdzanie w próbce obecności bizmutu i telluru.** Zawartość kuwety oraz resztę warstwy czterochloru węgla przenieść do rozdzielacza, dodać 10 cm³ roztworu cyjanku potasowego i wytrząsać w ciągu 1 min. Odbarwienie się warstwy czterochloru węgla świadczy o nieobecności bizmutu i telluru. W przeciwnym razie wykonać zmodyfikowane oznaczanie miedzi.

2.6.3. **Oznaczanie miedzi w obecności bizmutu i telluru.** Pobrać 20 cm³ otrzymanego roztworu zmineralizowanej próbki, przenieść do rozdzielacza i postępować jak w 2.6.1. Warstwę czterochloru węgla zebrać do drugiego rozdzielacza, dodać 10 cm³ wodorotlenku sodowego i wytrząsać w ciągu 1 min. Po odstaniu warstwę czterochloru węgla zebrać do trzeciego rozdzielacza, przemyć ponownie 10 cm³ wodorotlenku sodowego, a następnie odprowadzić przez mały lejek z umieszczonym w nim tamponem waty do kuwety. Absorbancję roztworu oznaczyć jak w 2.6.1.

2.7. **Wyznaczanie krzywej wzorcowej.** Serię roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach sporządzić pobierając 0; 1; 2,5; 5; 10; 15; 20 i 25 cm³ roztworu wzorcowego miedzi o stężeniu 2 µg w 1 cm³ do rozdzielaczy i uzupełnić do 25 cm³ 2 N kwasem siarkowym. Dodać 10 cm³ roztworu chelatującego, 2 krople błękitu tymolowego i postępować jak w 2.6.1. Absorbancję roztworu czterochloru węgla oznaczyć spektro-

fotometrycznie przy długości fali 432 nm wyznaczonej dokładnie dla stosowanego aparatu. Roztworem odniesienia jest warstwa czterochlorku węgla z rozdzielnikiem, do którego nie dodano roztworu wzorcowego miedzi. Krzywą wzorcową wykreślić na podstawie średnich wyników z 3 równoległych serii oznaczeń, odkładając na osi odciętych zawartość miedzi wyrażoną w mikrogramach w poszczególnych roztworach skali wzorców, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

2.8. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi X w próbce obliczyć w mg/1 kg produktu wg wzoru

$$X = \frac{c \cdot 5}{m}$$

w którym:

c — ilość miedzi odczytana z krzywej wzorcowej, μg , zawarta w części roztworu

mineralizatu pobranej do kolorymetrycznego oznaczania,

m — odważka, g.

2.9. Wynik podać z dokładnością do 1 mg/kg, jako średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się nie więcej niż o 2 mg.

2.10. Protokół badań powinien podawać zastosowaną metodę i otrzymany wynik, jak również ujmować wszystkie szczegóły wykonania oznaczenia, nie ujęte w normie lub uważane za dowolne, oraz wszystkie okoliczności mogące mieć wpływ na wynik.

Protokół badań powinien obejmować wszystkie dane konieczne do pełnej identyfikacji próbki.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Ministerstwo Handlu Zagranicznego i Gospodarki Morskiej, Centralny Inspektorat Standaryzacji.

2. Normy związane

BN-78/8191-07 Ziarno kakaowe. Pobieranie próbek. Metody badań

3. Dokumenty zagraniczne

USA Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists 25.023 — 25.028 (1970).

Kraje skandynawskie Nordisk Metodik Kommitte för Livsmedel Nr 30 (1958).

4. Autor projektu normy — inż. Pius Wajda, Centralny Inspektorat Standaryzacji.