

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10913:2015**

**EN 15764:2009**

Xuất bản lần 1

**THỰC PHẨM - XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ VẾT -  
XÁC ĐỊNH THIẾC BẰNG ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ  
NGỌN LỬA VÀ ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ DÙNG LÒ  
GRAPHIT (FAAS VÀ GFAAS) SAU KHI PHÂN HỦY BẰNG  
ÁP LỰC**

*Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of tin by flame and graphite  
furnace atomic absorption spectrometry (FAAS and GFAAS) after pressure digestion*

**HÀ NỘI - 2015**

**Lời nói đầu**

TCVN 10913:2015 hoàn toàn tương đương với EN 15764:2009;

TCVN 10913:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F13  
*Phương pháp phân tích và lấy mẫu* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo  
lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

**Thực phẩm - Xác định các nguyên tố vết -  
Xác định thiếc bằng đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa và  
đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit (FAAS và GFAAS)  
sau khi phân hủy bằng áp lực**

*Foodstuffs – Determination of trace elements –  
Determination of tin by flame and graphite furnace atomic  
absorption spectrometry (FAAS and GFAAS) after pressure digestion*

## **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định thiếc trong thực phẩm và thực phẩm đóng hộp bằng đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa và đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit (FAAS và GFAAS) sau khi phân hủy bằng áp lực.

Nghiên cứu cộng tác tiến hành trên các loại thực phẩm như: puree cà rốt, puree cà chua, dưa, hỗn hợp trái cây, rượu vang trắng, bột đào, bột khoai tây, bột đậu, sữa chua quả dạng bột, bột cá, có phần khối lượng thiếc trong dải từ 43 mg/kg đến 260 mg/kg (hấp thụ nguyên tử ngọn lửa) và từ 2,5 mg/kg đến 269 mg/kg (hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit).

## **2 Tài liệu viện dẫn**

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. 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.

TCVN 9525 (EN 13805), *Thực phẩm – Phân hủy mẫu bằng áp lực để xác định các nguyên tố vết*.

## **3 Nguyên tắc**

Mẫu được vô cơ hóa bằng phân hủy áp lực với axit nitric và axit clohydric theo TCVN 9525 (EN 13805). Xác định thiếc trong dung dịch sau phân hủy bằng đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa AAS (F-AAS)

## TCVN 10913:2015

hoặc đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit AAS (GF-AAS) phụ thuộc vào nồng độ có trong dung dịch mẫu.

### 4 Thuốc thử

#### 4.1 Yêu cầu chung

Nồng độ của thiếc trong thuốc thử và nước được sử dụng phải đủ thấp để không làm ảnh hưởng đến các kết quả xác định.

#### 4.2 Axit nitric

Phần khối lượng  $w(\text{HNO}_3) \geq 65\%$ , khối lượng riêng  $\rho(\text{HNO}_3) \approx 1,4 \text{ g/ml}$ .

#### 4.3 Axit clohydric

Phần khối lượng  $w(\text{HCl}) \geq 30\%$ , khối lượng riêng  $\rho(\text{HCl}) \approx 1,15 \text{ g/ml}$ .

#### 4.4 Dung dịch gốc thiếc

Nồng độ khối lượng  $\rho(\text{Sn}) = 1\,000 \text{ mg/l}$ .

#### 4.5 Dung dịch chuẩn và các dung dịch hiệu chuẩn thiếc

##### 4.5.1 Yêu cầu chung

Các dung dịch chuẩn và hiệu chuẩn được chuẩn bị từ dung dịch gốc bằng cách pha loãng trong bình định mức bằng thủy tinh. Để hiệu chuẩn, chuẩn bị ít nhất bốn dung dịch hiệu chuẩn có các nồng độ khác nhau. Nồng độ của axit phải tương ứng với nồng độ có trong dung dịch đo.

Chuẩn bị các dung dịch nêu trong 4.5.2 và 4.5.3 như là các ví dụ.

##### 4.5.2 Dung dịch hiệu chuẩn

Các dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ khối lượng  $\rho(\text{Sn}) = 5 \text{ mg/l}$ ,  $10 \text{ mg/l}$ ,  $20 \text{ mg/l}$  và  $30 \text{ mg/l}$  dùng cho AAS ngọn lửa.

Cho khoảng 10 ml đến 20 ml nước vào bốn bình định mức 50 ml, thêm 5 ml axit nitric (4.2) và 1 ml axit clohydric (4.3) và trộn. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ môi trường và dùng pipet thêm chính xác 0,25 ml, 0,50 ml, 1,00 ml và 1,50 ml dung dịch gốc thiếc (4.4) vào bốn bình định mức 50 ml khác nhau để có các dung dịch hiệu chuẩn tương ứng của các nồng độ khối lượng 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l và 30 mg/l. Trộn các dung dịch và thêm nước đến vạch. Các dung dịch này có thể bền được ít nhất một ngày.

Các dung dịch hiệu chuẩn trên đây là các ví dụ. Các nồng độ được chuẩn bị phải nằm trong dải tuyến

tính của hệ thống đo. Nồng độ axit của các dung dịch hiệu chuẩn phải phù hợp với nồng độ axit trong dung dịch mẫu.

#### 4.5.3 Dung dịch hiệu chuẩn

Các dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ khối lượng  $\rho(\text{Sn}) = 0,010 \text{ mg/l}$ ,  $0,020 \text{ mg/l}$ ,  $0,040 \text{ mg/l}$  và  $0,060 \text{ mg/l}$  dùng cho GF-AAS.

Chuẩn bị dung dịch chuẩn 1 ( $\rho(\text{Sn}) = 50 \text{ mg/l}$ ), cho khoảng 10 ml đến 20 ml nước vào bình định mức 50 ml, thêm 2,5 ml axit clohydric (4.3) và trộn. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ môi trường và dùng pipet thêm chính xác 2,5 ml dung dịch gốc thiếc (4.4) và thêm nước đến vạch. Các dung dịch này có thể bền được ít nhất một tuần.

Chuẩn bị dung dịch chuẩn 2 ( $\rho(\text{Sn}) = 1,0 \text{ mg/l}$ ), cho khoảng 10 ml đến 20 ml nước vào bình định mức 50 ml, thêm 2,5 ml axit clohydric (4.3) và trộn. Làm nguội đến nhiệt độ môi trường và dùng pipet thêm chính xác 1,0 ml dung dịch chuẩn thiếc 1 và thêm nước đến vạch.

Từ dung dịch chuẩn 2, chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn đối với AAS dùng lò graphit theo quy trình sau:

Cho khoảng 10 ml đến 20 ml nước vào bình định mức 50 ml, thêm 5 ml axit nitric (4.2) và 1 ml axit clohydric (4.3) và trộn. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ môi trường và dùng pipet thêm chính xác 0,50 ml, 1,0 ml, 2,0 ml và 3,0 ml dung dịch chuẩn thiếc 2 đối với các dung dịch hiệu chuẩn tương ứng của các nồng độ khối lượng  $0,010 \text{ mg/l}$ ,  $0,020 \text{ mg/l}$ ,  $0,040 \text{ mg/l}$  và  $0,060 \text{ mg/l}$  vào bốn bình định mức 50 ml khác nhau và thêm nước đến vạch. Chuẩn bị lại các dung dịch này trong ngày sử dụng.

Các dung dịch hiệu chuẩn trên đây chỉ là các ví dụ. Các nồng độ được chuẩn bị phải nằm trong dải tuyến tính của hệ thống đo. Nồng độ axit của các dung dịch hiệu chuẩn phải phù hợp với các lượng axit được sử dụng để phân hủy.

#### 4.6 Dung dịch mẫu trắng

Dung dịch mẫu trắng chứa nước, axit nitric và axit clohydric với các lượng tương ứng với các nồng độ trong dung dịch đo, ví dụ: 10 ml axit nitric (4.2) và 2 ml axit clohydric (4.3) trong 100 ml nước.

#### 4.7 Chất bổ chính nền đối với AAS dùng lò graphit

##### 4.7.1 Yêu cầu chung

Các hợp chất thiếc phải được ổn định bằng chất bổ chính nền trong bước tro hóa để định lượng bằng AAS dùng lò graphit. Có thể sử dụng các chất bổ chính nền khác nhau với nồng độ khác nhau. Để sử dụng chất bổ chính nền thích hợp, đầu tiên là xem xét các khuyến cáo của nhà sản xuất thiết bị. Chọn

chất bổ chính nền thích hợp; sử dụng nền mẫu đã được kiểm tra để xác minh nhiệt độ tro hóa của chương trình lò graphit và tối ưu hóa nhiệt độ sao cho không làm thất thoát thiếc trong ống graphit trong bước vô cơ hóa.

Trong 4.7.2 đến 4.7.4 thể hiện ví dụ của chất bổ chính nền được dùng để định lượng thiếc.

#### 4.7.2 Dung dịch amoni dihydro phosphat

Phần khối lượng  $w \approx 10\%$ .

Hòa tan 10,0 g amoni dihydro phosphat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) trong 100 ml nước.

#### 4.7.3 Dung dịch magie nitrat

Nồng độ khối lượng  $\rho(\text{Mg}) = 10\text{ g/l}$ .

Hòa tan 10,5 g magie nitrat ngậm sáu phân tử nước [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] trong 100 ml nước.

CHÚ THÍCH: Có thể sử dụng các dung dịch bán sẵn trên thị trường.

#### 4.7.4 Chất bổ chính nền để định lượng thiếc

Nồng độ khối lượng  $\rho(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 50\text{ }\mu\text{g}/10\text{ }\mu\text{l}$  và  $\rho(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 3\text{ }\mu\text{g}/10\text{ }\mu\text{l}$ .

Dùng pipet lấy 2,5 ml dung dịch amoni dihydro phosphat (4.7.2) và 0,25 ml dung dịch magie nitrat (4.7.3) cho vào bình định mức 50 ml, thêm 1 ml axit nitric (4.2) và thêm nước đến vạch.

Khi được bảo quản trong tủ lạnh, dung dịch này có thể bền được vài tháng.

## 5 Thiết bị và dụng cụ

### 5.1 Yêu cầu chung

Tất cả các thiết bị và dụng cụ tiếp xúc trực tiếp với mẫu và các dung dịch phải được rửa kỹ trước khi sử dụng.

### 5.2 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

Có đầu đốt nitơ oxit/axetylen và hệ thống nguyên tử hóa.

### 5.3 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit

Có hiệu chỉnh nền (hiệu chỉnh nền Zeeman được khuyến cáo), lò ống graphit và bộ lấy mẫu tự động.

### 5.4 Detector chọn lọc nguyên tố

### 5.4.1 Đèn nguyên tố đặc thù

Đối với thiếc: đèn catot rỗng hoặc đèn phóng điện không điện cực.

### 5.4.2 Nguồn bức xạ liên tục

Có nguồn đơn sắc độ phân giải cao để thay thế cho 5.4.1. Độ phân giải của thiết bị đo khi hoạt động bình thường phải tương ứng với ít nhất giá trị của nửa chiều rộng của vạch phát xạ của đèn nguyên tố đặc thù (thường là 1 pm đến 3 pm).

## 6 Cách tiến hành

### 6.1 Phân hủy mẫu

Vô cơ hóa mẫu bằng phân hủy áp lực theo TCVN 9525 (EN 13805). Để định lượng thiếc, thêm 0,5 ml đến 1 ml axit clohydric (4.3) vào bình phân hủy có chứa axit nitric (4.2) dùng để phân hủy, với một lượng tương ứng lượng axit nitric cần để phân hủy trong dung dịch mẫu. Không bổ sung axit clohydric cho đến khi phản ứng tự phát axit nitric giảm xuống. Sau khi thêm axit clohydric, đậy ngay bình phân hủy để tránh thất thoát clo hoạt hóa. Ngay sau đó, cho phân hủy áp lực. Các yêu cầu phân hủy dựa trên các thông số kỹ thuật của nhà sản xuất thiết bị, phản ứng của mẫu, sự ổn định áp lực tối đa của bình phân hủy và nhiệt độ có thể đạt được.

VÍ DỤ 1: Cân chính xác từ 0,4 g đến 0,5 g mẫu khô (độ ẩm còn lại nhỏ hơn 20 %) cho vào bình phân hủy 100 ml và trộn với 5 ml axit nitric (4.2). Lắc cẩn thận bình phân hủy để mẫu không bị kết mảng. Sau khi phản ứng tự phát giảm xuống, thêm 1 ml axit clohydric (4.3) và đậy ngay bình phân hủy. Đối với các mẫu có độ ẩm cao hơn, cần lấy một lượng mẫu lớn hơn.

Dung dịch phân hủy áp lực theo TCVN 9525 (EN 13805) có thể được sử dụng trực tiếp hoặc pha loãng tiếp để định lượng thiếc.

### 6.2 Đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

#### 6.2.1 Yêu cầu chung

Bật thiết bị và để cho ổn định, sau đó tối ưu hóa theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Cài đặt bước sóng 286,3 nm hoặc 235,5 nm. Cẩn thận khi sử dụng ngọn lửa nitơ oxit/axetylen. Nhìn chung, các điều kiện khử sẽ cho kết quả tốt nhất. Nếu có cặn bám trên đầu đốt thì phải loại bỏ trước khi chúng gây nhiễu phép xác định. Nếu cần, sử dụng hiệu chỉnh nền.

#### 6.2.2 Định lượng bằng AAS ngọn lửa

Làm ấm và ổn định thiết bị, sau đó thực hiện phép đo.

## **TCVN 10913:2015**

### **6.2.3 Hiệu chuẩn và đo**

Sử dụng dung dịch mẫu trắng (4.6) để đưa chỉ số thiết bị về vị trí zero. Đo các dung dịch hiệu chuẩn (4.5.2) và sử dụng các độ tắt (độ hấp thụ) và các nồng độ để dựng đường chuẩn. Xác định dải tuyến tính của hàm hiệu chuẩn.

Đo dung dịch và sử dụng đường chuẩn để chuyển đổi độ tắt sang đơn vị nồng độ.

Đối với các dãy phép đo kéo dài, kiểm tra mẫu trắng và hàm hiệu chuẩn nhiều lần.

### **6.3 Đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit**

#### **6.3.1 Yêu cầu chung**

Cài đặt và tối ưu hóa thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Đặt bước sóng đến 286,3 nm. Cài đặt độ rộng khe, thể tích mẫu và chất bổ chính nền, nhiệt độ, thời gian làm khô, tro hóa và nguyên tử hóa theo quy định của nhà sản xuất thiết bị. Chính các thông số này đối với nền mẫu cần kiểm tra, cụ thể tối ưu hóa thời gian và nhiệt độ tro hóa và nguyên tử hóa.

Các thông số của thiết bị phụ thuộc vào kiểu loại và lượng chất bổ chính nền được sử dụng, kiểu làm nóng ống graphit và cài đặt chúng theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị và kết quả của việc tối ưu hóa trực tiếp.

CHÚ THÍCH: Có thể sử dụng bước sóng 235,5 nm, nhưng bước sóng này chưa được thử nghiệm cộng tác.

#### **6.3.2 Hiệu chuẩn và đo**

##### **6.3.2.1 Yêu cầu chung**

Kiểm tra lại nếu đường chuẩn và thêm chuẩn lệch nhau. Nếu lệch nhau nhiều thì sử dụng đường thêm chuẩn.

Đối với các mẫu chưa biết thành phần hoặc các dung dịch mẫu có nồng độ axit khác nhau, thì nên dùng quy trình thêm chuẩn để hiệu chuẩn.

##### **6.3.2.2 Quy trình thêm chuẩn**

Khi sử dụng quy trình thêm chuẩn, điều quan trọng là các phép đo nằm trong dải tuyến tính. Xác định và thường xuyên kiểm tra dải tuyến tính của hàm hiệu chuẩn. Ít nhất phải có ba điểm đo, trong đó có ít nhất hai điểm thêm chuẩn, phải có sẵn cho quy trình thêm chuẩn. Nồng độ của dung dịch thêm chuẩn cao nhất phải cao gấp hai đến bốn lần nồng độ của dung dịch mẫu. Nồng độ của dung dịch thêm chuẩn thấp nhất phải bằng nửa giá trị của nồng độ thêm chuẩn cao nhất.



Vẽ đường thẳng của các độ tắt (độ hấp thụ) tạo thành theo các nồng độ thêm chuẩn. Kéo dài đường thẳng cho đến khi cắt trục nồng độ.

Dùng dung dịch mẫu trắng để đưa chỉ số thiết bị về vị trí zero.

Sau đó, sử dụng đường chuẩn để xác định mẫu.

CHÚ THÍCH: Các thiết bị AAS đời mới, bộ lấy mẫu tự động có thể thêm chuẩn trực tiếp vào lò ống graphit.

### 6.3.2.3 Quy trình hiệu chuẩn chuẩn

Dùng dung dịch mẫu trắng để đưa chỉ số thiết bị về vị trí zero.

Để cài đặt hàm hiệu chuẩn, sử dụng các nồng độ thiếc khác nhau để đo độ tắt của các dung dịch hiệu chuẩn (4.5.3). Sử dụng các cặp giá trị đo được để xác định hàm hiệu chuẩn.

Đo dung dịch mẫu đối với tất cả các sản phẩm đồ hộp thực phẩm ở độ pha loãng 1:10 hoặc ở độ pha loãng thích hợp khác. Nếu độ tắt nằm ngoài dải hiệu chuẩn hoặc nếu mẫu quá loãng thì chuẩn bị và đo ở độ pha loãng khác.

Trong quá trình pha loãng, cần đảm bảo rằng nồng độ axit của tất cả các dung dịch đo (dung dịch mẫu, dung dịch mẫu trắng và dung dịch hiệu chuẩn) phải như nhau.

Đối với các dãy phép đo kéo dài, kiểm tra điểm zero và hàm hiệu chuẩn nhiều lần.

## 6.4 Kiểm soát chất lượng

Để kiểm soát chất lượng, tiến hành phân tích chất chuẩn có hàm lượng thiếc đã biết song song với mỗi dãy phép đo. Bao gồm tất cả các bước quy trình từ khi bắt đầu phân hủy. Việc kiểm soát này cũng áp dụng cho mỗi dãy phân hủy bao gồm tất cả các bước quy trình chuẩn bị và đo các dung dịch mẫu trắng.

## 7 Tính kết quả

### 7.1 Tính hàm lượng thiếc trong mẫu thực phẩm

Tính hàm lượng thiếc,  $w$ , bằng miligam trên kilogam mẫu thử, hoặc  $\phi$ , bằng miligam trên lít mẫu thử, sử dụng Công thức (1):

$$w \text{ hoặc } \phi = \frac{a \times V \times 1000 \times F}{E \times 1000} \quad (1)$$

Trong đó:

- a là nồng độ khối lượng của thiếc có trong dung dịch đo, tính bằng miligam trên lít (mg/l);
- V là thể tích dung dịch phân hủy được pha loãng đến vạch, tính bằng millilit (ml);
- E là khối lượng mẫu thử ban đầu, tính bằng gam (g) hoặc thể tích mẫu ban đầu, tính bằng millilit (ml).
- F là hệ số pha loãng (= 1 nếu dung dịch phân hủy được đo mà không cần pha loãng).

**7.2 Giới hạn định lượng**

Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử cần có khả năng định lượng các nồng độ trong dung dịch phân hủy như trong Bảng 1. Giới hạn định lượng của dung dịch phân hủy được chuẩn bị theo TCVN 9525 (EN 13805) bị ảnh hưởng bởi ngọn lửa AAS, cụ thể là việc cài đặt đầu đốt ngọn lửa khí nitơ oxit/axetylen. Trong máy AAS dùng lò graphit, thì các ống graphit, chương trình nhiệt độ, loại chất bổ chính nền, lượng và loại nền mẫu sẽ ảnh hưởng đến giới hạn định lượng.

**Bảng 1 – Giới hạn định lượng trong dung dịch mẫu**

AAS ngọn lửa	1 mg/l
AAS dùng lò graphit (thể tích bơm 20 µl)	0,01 mg/l

Liên quan đến thực phẩm, giới hạn định lượng phụ thuộc vào lượng mẫu được sử dụng để phân hủy, thể tích cuối cùng của dung dịch phân hủy. Đối với các nguyên tố vết, giới hạn định lượng được quy ước là 6σ, trong đó σ là độ lệch chuẩn của tín hiệu mẫu trắng. Các ví dụ liệt kê trong Bảng 2.

**Bảng 2 – Ví dụ về giới hạn định lượng trong mẫu**

Khối lượng mẫu g	Thể tích cuối cùng ml	Phần khối lượng thiếc mg/kg
0,5	20	40 <sup>a</sup>
		0,4 <sup>b</sup>
2,0	20	10 <sup>a</sup>
		0,1 <sup>b</sup>
<sup>a</sup> AAS ngọn lửa		
<sup>b</sup> AAS dùng lò graphit.		

## 8 Độ chụm

### 8.1 Yêu cầu chung

Chi tiết của phép thử liên phòng thử nghiệm về độ chụm của phương pháp được nêu trong Phụ lục A. Các giá trị thu được từ phép thử liên phòng thử nghiệm này có thể không áp dụng được cho các dải nồng độ và các chất nền khác với các dải nồng độ và các chất nền đã nêu.

### 8.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử độc lập, riêng rẽ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong một phòng thử nghiệm, do một người thực hiện, sử dụng cùng thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, không quá 5 % các trường hợp vượt quá các giá trị giới hạn lặp lại  $r$  nêu trong Bảng 3 và Bảng 4.

### 8.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành thử trên vật liệu giống hệt nhau, trong các phòng thử nghiệm khác nhau, do các người khác nhau thực hiện, sử dụng các thiết bị khác nhau, không quá 5 % các trường hợp vượt quá các giá trị giới hạn tái lập  $R$  nêu trong Bảng 3 và Bảng 4.

**Bảng 3 – Giá trị trung bình, độ lặp lại và độ tái lập đối với AAS ngọn lửa**

Mẫu	$\bar{x}$ mg/kg	$r$ mg/kg	$R$ mg/kg
Puree cà rốt	230	16,1	45,0
Puree cà chua	171	12,4	30,9
Dứa	259	7,0	32,6
Hỗn hợp trái cây	72,9	6,7	11,3
Bột đào	82,0	10,6	12,5
Bột cà chua	152	11,2	24,5
Bột đậu	260	32,6	41,6
Sữa chua trái cây, dạng bột	54,7	5,2	14,5
Bột cá	43,2	8,3	15,9

Bảng 4 – Giá trị trung bình, độ lặp lại và độ tái lập đối với AAS dùng lò graphit

Mẫu	$\bar{x}$ mg/kg	$r$ mg/kg	$R$ mg/kg
Puree cà rốt	215	19,2	50,1
Puree cà chua	167	28,0	37,6
Dứa	269	19,0	46,4
Hỗn hợp trái cây	69,6	7,5	13,7
Rượu vang trắng	2,47	0,11	0,75
Bột đào	85,4	9,7	25,5
Bột cà chua	143	8,3	39,1
Bột đậu	246	42,8	55,9
Sữa chua trái cây; dạng bột	52,7	9,7	21,0
Bột cá	39,3	3,4	9,2

## 9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu;
- phương pháp thử đã sử dụng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- các kết quả thu được và các đơn vị biểu thị kết quả;
- ngày lấy mẫu và qui trình lấy mẫu (nếu biết);
- ngày kết thúc thử nghiệm;
- nếu kiểm tra độ lặp lại thì nêu kết quả cuối cùng thu được;
- mọi thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này, hoặc được xem là tùy chọn, cùng với mọi tình huống bất thường có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.

## Phụ lục A

(Tham khảo)

## Kết quả thử liên phòng thử nghiệm

Độ chụm của phương pháp đã được thiết lập bởi Nhóm Công tác "Cân bằng dinh dưỡng – Phân tích nguyên tố vết" của Ủy ban bảo vệ người tiêu dùng và an toàn thực phẩm (BLV) của Đức về việc áp dụng điều khoản 64 của Bộ luật Thực phẩm Liên bang Đức (LFGB) và bởi Nhóm công tác "Thành phần vô cơ" của nhóm nghiên cứu thuộc Hội hoá học Thực phẩm của Đức và đã kiểm tra xác nhận trong phép thử liên phòng thử nghiệm được đánh giá theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1)<sup>[3]</sup> và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)<sup>[4]</sup>. Kết quả được nêu trong Bảng A.1 đến Bảng A.4.

Số lượng mẫu "1" nghĩa là các kết quả dựa trên phép xác định kép trên một mẫu thử. Các kết quả ở số lượng mẫu "2" là dựa trên một kết quả của mẫu kép mù.

**Bảng A.1 – Kết quả thống kê của phép thử liên phòng thử nghiệm  
đối với mẫu ướm sử dụng AAS ngọn lửa**

Mẫu	Puree cà rốt	Puree cà chua	Dứa	Hỗn hợp trái cây
Thông số	Mẫu ướm			
Số lượng mẫu thử	1	1	1	1
Số lượng phòng thử nghiệm	8	8	8	8
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	8	8	8	8
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	0
Số kết quả được chấp nhận	16	16	16	16
Giá trị trung bình, $\bar{x}$ (mg/kg)	230	171	259	72,9
Giới hạn lặp lại, $r$ (mg/kg)	16,1	12,4	7,0	6,7
Độ lệch chuẩn lặp lại, $s_r$ (mg/kg)	5,7	4,4	2,5	2,4
Giá trị $r$ Horwitz	4,7	4,9	4,6	5,5
Trị số $r$ Horrat	0,53	0,53	0,21	0,58
Giới hạn tái lập $R$ (mg/kg)	45,0	30,9	32,6	11,3
Độ lệch chuẩn tái lập, $s_R$ (mg/kg)	15,9	10,9	11,5	4,0
Giá trị $R$ Horwitz	7,1	7,4	6,9	8,4
Trị số $R$ Horrat	0,98	0,87	0,64	0,65

**Bảng A.2 – Kết quả thống kê của phép thử liên phòng thử nghiệm  
đối với mẫu đông khô sử dụng AAS ngọn lửa**

Mẫu	Bột đào	Bột cà chua	Bột đậu	Sữa chua trái cây, dạng bột	Bột cá
Thông số	Mẫu đông khô				
Số lượng mẫu thử	2	1	2	2	1
Số lượng phòng thử nghiệm	6	7	8	6	6
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	5	7	8	5	6
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	0	0	1	0
Số kết quả được chấp nhận	10	14	16	10	12
Giá trị trung bình, $\bar{x}$ (mg/kg)	82,0	152	260	54,7	43,2
Giới hạn lặp lại, $r$ (mg/kg)	10,6	11,2	32,6	5,2	8,3
Độ lệch chuẩn lặp lại, $s_r$ (mg/kg)	3,7	4,0	11,5	1,8	2,9
Giá trị $r$ Horwitz	5,4	5,0	4,6	5,8	6,0
Trị số $r$ Horrat	0,84	0,52	0,97	0,58	1,13
Giới hạn tái lập $R$ (mg/kg)	12,5	24,5	41,6	14,5	15,9
Độ lệch chuẩn tái lập, $s_R$ (mg/kg)	4,4	8,6	16,0	5,1	5,6
Giá trị $R$ Horwitz	8,2	7,5	6,9	8,7	9,1
Trị số $R$ Horrat	0,65	0,76	0,82	1,07	1,44

**Bảng A.3 – Kết quả thống kê của phép thử liên phòng thử nghiệm  
đối với mẫu ướt sử dụng AAS dùng lò graphit**

Mẫu	Puree cà rốt	Puree cà chua	Dứa	Hỗn hợp trái cây	Rượu vang trắng
Thông số	Mẫu ướt				
Số lượng mẫu thử	1	1	1	1	1
Số lượng phòng thử nghiệm	8	8	8	8	8
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	7	7	8	7	7
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	1	0	1	1
Số kết quả được chấp nhận	14	14	16	14	14
Giá trị trung bình, $\bar{x}$ (mg/kg)	215	167	269	69,6	2,47
Giới hạn lặp lại, $r$ (mg/kg)	19,2	28,0	19,0	7,5	0,11
Độ lệch chuẩn lặp lại, $s_r$ (mg/kg)	6,8	9,9	6,7	2,6	0,04
Giá trị $r$ Horwitz	4,7	4,9	4,6	5,6	9,2
Trị số $r$ Horrat	0,67	1,21	0,55	0,68	0,17
Giới hạn tái lập $R$ (mg/kg)	50,1	37,6	46,4	13,7	0,75
Độ lệch chuẩn tái lập, $s_R$ (mg/kg)	17,7	13,3	16,4	4,8	0,27
Giá trị $R$ Horwitz	7,1	7,4	6,9	8,4	14,0
Trị số $R$ Horrat	1,15	1,08	0,89	0,82	0,77

**Bảng A.4 – Kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm  
đối với mẫu đông khô sử dụng AAS dùng lò graphit**

Mẫu	Bột đào	Bột cà chua	Bột đậu	Sữa chua trái cây, dạng bột	Bột cá
Thông số	Mẫu đông khô				
Số lượng mẫu thử	2	1	2	2	1
Số lượng phòng thử nghiệm	8	8	8	8	8
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	7	6	7	6	5
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	2	1	2	3
Số kết quả được chấp nhận	14	12	14	12	10
Giá trị trung bình, $\bar{x}$ (mg/kg)	85,4	143	246	52,7	39,3
Giới hạn lặp lại, $r$ (mg/kg)	9,7	8,3	42,8	9,7	3,4
Độ lệch chuẩn lặp lại, $s_r$ (mg/kg)	3,4	2,9	15,1	3,4	1,2
Giá trị $r$ Horwitz	5,4	5,0	4,6	5,8	6,1
Trị số $r$ Horrat	0,74	0,41	1,33	1,12	0,51
Giới hạn tái lập $R$ (mg/kg)	25,5	39,1	55,9	21,0	9,2
Độ lệch chuẩn tái lập, $s_R$ (mg/kg)	9,0	13,8	19,8	7,4	3,2
Giá trị $R$ Horwitz	8,2	7,6	7,0	8,8	9,2
Trị số $R$ Horrat	1,29	1,27	1,15	1,59	0,89

**Bảng A.5 – Các giá trị đúng đối với phương pháp AAS ngọn lửa**

Mẫu	Giá trị trung bình mg/kg	Độ lệch chuẩn tái lập $s_R$ mg/kg	Giá trị xác định mg/kg	Khoảng tin cậy (95 %) mg/kg	Z-Score
Puree cà rốt	230	16	222	32	0,5
Puree cà chua	171	11	162	24	0,7
Hỗn hợp trái cây	72,9	4,0	69,5	19	0,4
Bột đậu	260	16	249	24	0,8

Bảng A.6 – Các giá trị đúng đối với phương pháp AAS dùng lò graphit

Mẫu	Giá trị trung bình mg/kg	Độ lệch chuẩn tái lập $s_R$ mg/kg	Giá trị xác định mg/kg	Khoảng tin cậy (95 %) mg/kg	Z-Score
Puree cà rốt	215	18	222	32	-0,4
Puree cà chua	167	13	162	24	0,4
Hỗn hợp trái cây	69,6	4,8	69,5	19	0
Rượu vang trắng	2,47	0,27	2,38	0,25	0,6
Bột đậu	246	20	249	24	-0,2



**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] Welz, B., Sperling, M.: Atomabsorptionsspektrometrie, 4<sup>th</sup> edition, 1999, Wiley-VCH.
  - [2] Schinkel, H.: Störungen in der Flammen-ES und -AAS, 1997, Ottweiler Druckerei.
  - [3] TCVN 6910-1 (ISO 5725-1), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung.*
  - [4] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn*
-