

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10914 : 2015

EN 15765 : 2009

Xuất bản lần 1

**THỰC PHẨM – XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ VẾT –
XÁC ĐỊNH THIẾC BẰNG ĐO PHỔ KHÓI LƯỢNG PLASMA
CẢM ỨNG CAO TẦN (ICP-MS) SAU KHI PHÂN HỦY
BẰNG ÁP LỰC**

*Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of tin by inductively
coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 10914:2015 hoàn toàn tương đương với EN 15765:2009;

TCVN 10914:2015 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 khối lượng plasma
cảm ứng cao tần (ICP-MS) sau khi phân hủy bằng áp lực**

Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of tin by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định thiếc trong thực phẩm bằng phương pháp phổ khối lượng plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS) sau khi phân hủy bằng áp lực.

Nghiên cứu cộng tác về phương pháp này đã được thực hiện trên puree cà rốt, puree cà chua, dưa, hỗn hợp trái cây, rượu vang trắng, bột đào, bột cà chua, bột đậu, sữa chua trái cây dạng bột và bột cá thực phẩm chứa phần khối lượng thiếc trong dải từ 2,5 mg/kg đến 259 mg/kg.

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). Pha loãng dung dịch phân hủy sau đó nguyên tử hóa và ion hóa trong plasma argon cảm ứng cao tần. Sau khi được tách ra khỏi plasma bằng hệ thống lấy mẫu và bộ tách hình nón, các ion thiếc dương (tích điện) được tách trong máy đo phổ khối lượng dựa theo tỷ lệ khối lượng/điện tích của chúng và được xác định bằng hệ thống detector.

4 Thuốc thử

4.1 Yêu cầu chung

Nồng độ thiếc trong thuốc thử và nước được sử dụng cần đủ thấp để không làm ảnh hưởng đến các kết quả của phép xác định. Dung dịch phải được hiểu là dung dịch nước, trừ khi có quy định khác.

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

4.4.1 Dung dịch gốc thiếc, nồng độ khối lượng $\rho(\text{Sn}) = 1\,000 \text{ mg/l}$.

4.4.2 Dung dịch gốc rođi (chất chuẩn nội), nồng độ khối lượng $\rho(\text{Rh}) = 1\,000 \text{ mg/l}$.

4.5 Dung dịch chuẩn

4.5.1 Dung dịch chuẩn thiếc 1, nồng độ khối lượng $\rho(\text{Sn}) = 50 \text{ mg/l}$.

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 thiếc gốc (4.4.1) và thêm nước đến vạch. Dung dịch này có thể bền được ít nhất một tuần.

4.5.2 Dung dịch chuẩn thiếc 2, nồng độ khối lượng $\rho(\text{Sn}) = 1,0 \text{ mg/l}$

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 dung dịch đến nhiệt độ môi trường và dùng pipet thêm chính xác 1,0 ml dung dịch gốc thiếc 1 (4.5.1) và thêm nước đến vạch. Dung dịch này có thể bền được ít nhất một tuần.

4.5.3 Dung dịch chuẩn rođi, nồng độ khối lượng $\rho(\text{Rh}) = 1,0 \text{ mg/l}$

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 dung dịch đến nhiệt độ môi trường và dùng pipet thêm chính xác 0,5 ml dung dịch gốc rođi (4.4.2) và thêm nước đến vạch. Dung dịch này có thể bền được bốn tuần.

4.6 Dung dịch hiệu chuẩn

Các ví dụ sau đây về các nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn và có thể được thay đổi theo độ nhạy của thiết bị đo và dải nồng độ dự kiến. Cần chú ý rằng việc hiệu chuẩn được thực hiện trong dải tuyến tính của hệ thống detector, đồng thời vẫn chú ý đến sự thay đổi tỷ lệ đồng vị. Lượng chất chuẩn nội được bổ sung phải đủ để thu được độ nhạy tái lập và ổn định. Để hiệu chuẩn phải sử dụng ít nhất ba dung dịch hiệu chuẩn có các nồng độ khác nhau. Nồng độ axit cần phù hợp với nồng độ đo trong dung dịch đo.

Ví dụ về việc chuẩn bị các dung dịch như sau:

Các dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ khối lượng 5 µg/l, 10 µg/l, 20 µg/l và 40 µg/l.

Từ dung dịch chuẩn thích 2 (4.5.2), chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn như sau:

Cho khoảng 10 ml đến 20 ml nước vào bốn bình định mức 50 ml, thêm 0,5 ml axit nitric (4.2), 0,1 ml axit clohydric (4.3) và trộn. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ môi trường và dùng pipet thêm chính xác cùng một lượng chất chuẩn nội, ví dụ: 0,5 ml dung dịch chuẩn rhodi (4.5.3) vào mỗi bình đo. Sau đó, đối với các dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ khối lượng 5 µg/l, 10 µg/l, 20 µg/l và 40 µg/l, dùng pipet lấy chính xác 0,25 ml, 0,50 ml, 1,0 ml và 2,0 ml dung dịch chuẩn 2 (4.5.2), tương ứng, cho vào bốn bình định mức 50 ml riêng rẽ và thêm nước đến vạch. Chuẩn bị mới các dung dịch này trong ngày sử dụng.

Các dung dịch hiệu chuẩn ở trên là các ví dụ. Các nồng độ được chuẩn bị phải nằm trong dải tuyến tính của hệ thống detector ICP-MS. Ngoài ra, nồng độ axit của các dung dịch hiệu chuẩn phải phù hợp với các lượng axit có mặt trong dung dịch phân hủy đã pha loãng.

4.7 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: 0,5 ml axit nitric(4.2) và 0,1 ml axit clohydric (4.3) trong 50 ml cũng như lượng tương tự của chất chuẩn nội [0,5 ml dung dịch chuẩn rhodi (4.5.3)] được sử dụng cho các dung dịch hiệu chuẩn trong 50 ml.

5 Thiết bị và dụng cụ

5.1 Yêu cầu chung

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

5.2 Thiết bị đo phổ khối lượng plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS), có bộ phận plasma cảm ứng cao tần làm bộ phận ion hóa, hệ thống nạp mẫu và hệ thống phun cũng như bộ phận kiểm soát và bộ phận đánh giá.

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 thích, 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

TCVN 10914:2015

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 thêm 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 được phân hủy bằng áp lực theo TCVN 9525 (EN 13805), được thêm nước đến thể tích định trước, ví dụ: 20 ml nước. Dung dịch này được pha loãng bằng nước với hệ số 10 hoặc cao hơn để xác định thiếc. Quan trọng là lượng chất chuẩn nội trong các dung dịch đo và các dung dịch hiệu chuẩn phải bằng nhau.

VÍ DỤ 2: Đối với việc chuẩn bị dung dịch đo trực tiếp trong bình dùng để đo, dùng pipet lấy chính xác 1,0 ml dung dịch phân hủy và 0,5 ml dung dịch chuẩn rhodi (4.5.3) cho vào bình đo và thêm nước đến 10 ml. Dung dịch này được đo trong ngày chuẩn bị.

6.2 Thực hiện đo ICP-MS

6.2.1 Điều kiện vận hành ICP-MS

Cài đặt thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất và đốt plasma. Để cho ấm lên và ổn định thiết bị, tối ưu hóa việc cài đặt.

6.2.2 Xác định bằng ICP-MS

Khi thiết bị đã được tối ưu hóa, bắt đầu đo. Để xác định thiếc, sử dụng các đồng vị có khối lượng 117 và 118. Chất chuẩn nội rhodi được phân tích có khối lượng 103. Cài đặt phương pháp với các phần mềm thiết bị để hiệu chỉnh bằng chất chuẩn nội.

Đo dung dịch mẫu trắng (4.7) và các dung dịch hiệu chuẩn (4.6), sử dụng tốc độ đếm (số đếm/giây) và các nồng độ để dựng đường chuẩn. Xác định dải tuyến tính của hàm hiệu chuẩn.

Dung dịch đo được hút vào máy và được đo. Sử dụng đường chuẩn để chuyển tốc độ đếm được sang đơn vị nồng độ.

6.3 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 các bước của toàn bộ 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 ϕ , bằng miligam trên lít mẫu thử, sử dụng Công thức (1):

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

Trong đó:

- a là nồng độ khối lượng của thiếc có trong dung dịch đo, tính bằng microgam trên lít ($\mu\text{g/l}$);
- V là thể tích dung dịch phân hủy được pha loãng đến vạch, tính bằng mililit (ml);
- E là khối lượng phần mẫu thử ban đầu, tính bằng gam (g) hoặc thể tích mẫu thử ban đầu, tính bằng mililit (ml).
- F là hệ số pha loãng (≥ 10).

7.2 Giới hạn định lượng

Thiết bị đo phổ khối lượng-ICP phải có khả năng xác định được 1 $\mu\text{g/l}$ thiếc trong dung dịch phân hủy đã pha loãng. Khi sử dụng ICP-MS, giới hạn định lượng của dung dịch phân hủy được chuẩn bị theo TCVN 9525 (EN 13805) bị ảnh hưởng nhiều bởi nền mẫu.

Liên quan đến thực phẩm, giới hạn định lượng phụ thuộc vào lượng mẫu dùng để phân hủy, thể tích cuối cùng của dung dịch phân hủy và độ pha loãng tối thiểu được áp dụng (trường hợp này là 10). 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. Bảng 1 liệt kê các ví dụ có liên quan.

Bảng 1 – Các ví dụ về giới hạn định lượng trong mẫu

Khối lượng mẫu g	Thể tích cuối cùng ml	Độ pha loãng	Hàm lượng thiếc mg/kg
0,5	20	1:10	0,4
2,0	20	1:10	0,1

8 Độ chụm

8.1 Yêu cầu chung

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

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 2.

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 2.

Bảng 2 – Giá trị trung bình, độ lặp lại và độ tái lập đối với phép đo ICP-MS

Mẫu	\bar{x} mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Puree cà rốt	227	17,6	44,2
Puree cà chua	165	13,1	28,4
Dứa	259	22,9	37,6
Hỗn hợp trái cây	71,9	5,2	11,5
Rượu vang trắng	2,49	0,18	0,44
Bột đào	84,8	5,94	13,4
Bột cà chua	143	12,7	26,7
Bột đậu	249	15,1	46,9
Sữa chua trái cây, dạng bột	52,1	3,2	9,9
Bột cá	41,8	5,6	9,4

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- phương pháp thử đã sử dụng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- kết quả và đơn vị biểu thị kết quả;

- d) ngày và quy trình lấy mẫu (nếu biết);
- e) ngày kết thúc thử nghiệm;
- f) nếu kiểm tra độ lặp lại thì nêu kết quả cuối cùng thu được;
- g) 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 của phép thử liên phòng nghiệm

Độ chụm của phương pháp đã được Nhóm công tác "Cân bằng dinh dưỡng – phân tích nguyên tố vết" của Cơ quan Liên bang Đức về Bảo vệ người tiêu dùng và An toàn thực phẩm về thực hiện Điều 64 Luật Thực phẩm và thức ăn của liên bang Đức và Nhóm công tác "Inorganic Constituents" thuộc nhóm nghiên cứu của Hiệp hội Hóa học Thực phẩm của Hiệp hội Các nhà hóa học Đức, đã đánh giá xác nhận trong phép thử liên phòng thử nghiệm theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1)^[3] và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)^[4]. Kết quả được nêu trong Bảng A.1 và Bảng A.2.

Bảng A.1 – Các kết quả thống kê của phép thử liên phòng thử nghiệm trên mẫu ướt

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	14	15	14	15	15
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	14	15	14	15	13
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	0	2
Số kết quả được chấp nhận	28	30	28	30	26
Giá trị trung bình, \bar{x} (mg/kg)	227	165	259	71,9	2,49
Giới hạn lặp lại, r (mg/kg)	17,6	13,1	22,9	5,2	0,18
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (mg/kg)	6,2	4,6	8,1	1,8	0,06
Giá trị r Horwitz	4,7	4,9	4,6	5,5	9,2
Trị số r Horrat	0,59	0,57	0,68	0,46	0,27
Giới hạn tái lập R (mg/kg)	44,2	28,4	37,6	11,5	0,44
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (mg/kg)	15,6	10,0	13,3	4,1	0,15
Giá trị R Horwitz	7,1	7,4	6,9	8,4	13,9
Trị số R Horrat	0,97	0,82	0,74	0,67	0,45

Bảng A.2 – Các kết quả thống kê của phép thử liên phòng thử nghiệm trên mẫu đông khô

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	15	15	15	15	15
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	14	15	15	12	14
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	0	0	3	1
Số kết quả được chấp nhận	28	30	30	24	28
Giá trị trung bình, \bar{x} (mg/kg)	84,8	143	249	52,1	41,8
Giới hạn lặp lại, r (mg/kg)	5,9	12,7	15,1	3,2	5,6
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (mg/kg)	2,1	4,5	5,3	1,1	2,0
Giá trị r Horwitz	5,4	5,0	4,6	5,8	6,0
Trị số r Horrat	0,46	0,63	0,47	0,38	0,79
Giới hạn tái lập R (mg/kg)	13,4	26,7	46,9	9,9	9,4
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (mg/kg)	4,7	9,4	16,6	3,5	3,3
Giá trị R Horwitz	8,2	7,6	7,0	8,8	9,1
Trị số R Horrat	0,68	0,87	0,95	0,76	0,87

Bảng A.3 – Các giá trị đúng

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	227	16	222	32	0,3
Puree cà chua	165	10	162	24	0,2
Hỗn hợp trái cây	71,9	4,1	69,5	19	0,3
Rượu vang trắng	2,49	0,15	2,38	0,25	0,9
Bột đậu	249	17	249	24	0,0

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Montaser, A.: Inductively Coupled Mass Spectrometry, 1998, Wiley-VCH.
 - [2] Thomas, R.; Practical Guide to ICP-MS, 2004, Marcel Dekker.
 - [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*
-