

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10912 : 2015

EN 15763 : 2009

Xuất bản lần 1

**THỰC PHẨM – XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ VẾT –
XÁC ĐỊNH ASEN, CADIMI, THỦY NGÂN VÀ CHÌ
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 arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by
inductively couple plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 10912:2015 hoàn toàn tương đương với EN 15763:2009;

TCVN 10912:2015 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 asen, cadimi, thủy ngân và chì 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 arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by inductively couple plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng asen, cadimi, thủy ngân và chì trong thực phẩm bằng phương pháp đo phổ khối lượng plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS).

Nghiên cứu cộng tác đã thực hiện trên cà rốt, cá xay nhuyễn, nấm (CRM), bột graham, thức ăn kiêng mô phỏng E (CRM), tôm, trai và Tort-2 CRM có nồng độ khối lượng asen trong dải từ 0,06 mg/kg đến 21,5 mg/kg, cadimi từ 0,03 mg/kg đến 28,3 mg/kg, thủy ngân từ 0,04 mg/kg đến 0,56 mg/kg và chì từ 0,01 mg/kg đến 2,4 mg/kg, tất cả đều tính theo chất khô.

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

Dung dịch thử thu được sau khi phân hủy bằng áp lực, được phun sương và tạo sol khí, sau đó được chuyển vào plasma cảm ứng cao tần. Nhiệt độ cao của plasma dùng để làm khô sol khí và để nguyên tử hóa và ion hóa các nguyên tố. Các ion được tách ra khỏi plasma bằng hệ thống thu mẫu và bộ tách hình nón, sau đó được chuyển vào máy đo phổ khối lượng, trong đó các ion được tách theo tỷ

TCVN 10912:2015

lệ khối lượng/điện tích của chúng và được xác định bằng hệ thống detector đếm xung và/hoặc detector tương tự.

CẢNH BÁO – Khi áp dụng tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thiết bị và các thao tác gây nguy hiểm. Tiêu chuẩn này không đề cập được hết tất cả các vấn đề an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải tự thiết lập các thao tác an toàn thích hợp và xác định khả năng áp dụng hoặc các giới hạn qui định trước khi sử dụng tiêu chuẩn.

4 Thuốc thử

4.1 Yêu cầu chung

Nồng độ của các nguyên tố vết trong thuốc thử và nước được sử dụng đủ thấp để không làm ảnh hưởng đến các kết quả của phép xác định. Sử dụng phương pháp đa nguyên tố có độ nhạy cao như ICP-MS thì việc kiểm soát về nước và axit của mẫu trắng là rất quan trọng. Nên dùng nước siêu tinh khiết và axit có độ tinh khiết cao, ví dụ: được làm sạch bằng chưng cất sôi. Cần sử dụng các thiết bị chuyên dụng để tránh làm nhiễm bẩn trong quá trình chuẩn bị và thực hiện đo (ví dụ: sử dụng thiết bị vệ sinh).

4.2 Axit nitric

Phần khối lượng không nhỏ hơn $w(\text{HNO}_3) = 65\%$, với tỷ trọng khoảng 1,4 g/ml.

4.3 Dung dịch gốc nguyên tố

Nên sử dụng các chất chuẩn một nguyên tố hoặc đa nguyên tố có bán sẵn trên thị trường, có nồng độ khối lượng $\rho = 1\ 000\ \text{mg/l}$ As, Au, Cd, Hg, Lu, Rh và Pb. Các chất chuẩn của các hãng khác nhau với các nồng độ thích hợp có bán sẵn trên thị trường. Tốt nhất là sử dụng các dung dịch gốc trong axit nitric loãng.

4.4 Dung dịch gốc thủy ngân pha loãng, $\rho(\text{Hg}) = 10\ \text{mg/l}$

Dùng pipet lấy 1 ml dung dịch gốc Hg $\rho(\text{Hg}) = 1\ 000\ \text{mg/l}$ (4.3) và 1 ml axit nitric (4.2) cho vào bình định mức 100 ml và thêm nước đến vạch.

4.5 Dung dịch gốc đa nguyên tố pha loãng

Các mức nồng độ của các nguyên tố trong dung dịch gốc đa nguyên tố pha loãng có thể được chọn tùy theo kiểu mẫu cần phân tích.

VÍ DỤ: $\rho(\text{As}) = 20\ \text{mg/l}$, $\rho(\text{Cd})$, $\rho(\text{Pb}) = 10\ \text{mg/l}$. Dùng pipet lấy 2 ml As, 1 ml Cd và Pb, tương ứng của từng dung dịch gốc cho vào bình định mức 100 ml, thêm 1 ml axit nitric (4.2), thêm nước đến vạch và chuyển dung dịch sang bình thích hợp.

4.6 Dung dịch hiệu chuẩn đa nguyên tố

Theo ví dụ nêu trong 4.5, dung dịch hiệu chuẩn đa nguyên tố chứa $\rho = 100 \mu\text{g/l}$ As, $\rho = 50 \mu\text{g/l}$ Cd, Hg, Pb. Dùng pipet lấy 0,5 ml dung dịch gốc thủy ngân pha loãng (4.4) và 0,5 ml dung dịch gốc đa nguyên tố pha loãng (4.5) cho vào bình định mức 100 ml, thêm 1 ml axit nitric (4.2), thêm nước đến vạch và chuyển dung dịch sang bình thích hợp (nên dùng bình PFA hoặc bình thạch anh).

4.7 Dung dịch nội chuẩn

Dung dịch nội chuẩn chứa Rôdi và Luteti có nồng độ khối lượng $\rho = 1\ 000 \text{ mg/l}$. Sử dụng vàng để ổn định thủy ngân trong dung dịch và giảm hiệu ứng nhớ. Nồng độ của các chất nội chuẩn cần bao trùm dải khối lượng được sử dụng để xác định các nguyên tố. Nồng độ các chất này có trong dung dịch thử phải không đáng kể.

4.8 Dung dịch nội chuẩn pha loãng

Nồng độ của dung dịch nội chuẩn pha loãng cần đủ cao để có cường độ tín hiệu đủ mạnh. Đối với dung dịch nội chuẩn $\rho(\text{Au, Rh, Lu}) = 5 \text{ mg/l}$, dùng pipet lấy 0,5 ml dung dịch nội chuẩn Au, Rh và Lu (4.7) cho vào từng bình định mức 100 ml, thêm 1 ml axit nitric (4.2), thêm nước đến vạch và chuyển dung dịch sang bình thích hợp.

4.9 Dung dịch tối ưu hóa

Sử dụng dung dịch tối ưu hóa để kiểm tra và tối ưu hóa trong suốt quá trình cài đặt ICP-MS. Dung dịch này được sử dụng cho mục đích hiệu chuẩn khối lượng và để chỉnh độ nhạy tối đa ở tốc độ thấp của các oxit và các ion tích điện kép. Dung dịch tối ưu hóa cần chứa các nguyên tố bao trùm toàn bộ dải khối lượng cho tốc độ cao các oxit và các ion tích điện kép. Có thể sử dụng các dung dịch do nhà sản xuất thiết bị ICP-MS khuyến cáo. Dung dịch chứa, ví dụ: Y, Rh, Ce và Pb là thích hợp cho mục đích này. Nồng độ các nguyên tố này cần được chọn để đạt được tốc độ đếm từ 10 000 đến 100 000.

4.10 Dung dịch mẫu trắng

Sử dụng dung dịch mẫu trắng chứa nước và cùng một lượng axit như trong dung dịch hiệu chuẩn.

5 Thiết bị và dụng cụ

5.1 Yêu cầu chung

Độ ổn định của các dung dịch gốc pha loãng và mẫu thử thường bị ảnh hưởng bởi vật liệu của bình chứa. Đối với phép xác định các nguyên tố vết hoặc nồng độ nguyên tố ở mức siêu vết, nên sử dụng các bình bằng thạch anh hoặc bằng fluoropolyme (polytetrafluoroetylen-PTFE, perfluoroalkoxy-PFA).

TCVN 10912:2015

Không sử dụng bình thủy tinh hoặc polyvinylclorua (PVC). Có thể sử dụng bình làm bằng vật liệu khác nếu không ảnh hưởng đến kết quả. Bình cần được rửa sạch và tráng kỹ.

5.2 Máy đo phổ khối lượng plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS)

Máy đo phổ khối lượng có plasma argon cảm ứng làm việc trong dải khối lượng từ 5 amu đến 240 amu. Sử dụng các cách cài đặt thông số đối với máy đo phổ khối lượng cảm ứng cao tần phải có khả năng phân giải chiều rộng pic 1 amu ở 5 % chiều cao pic hoặc tốt hơn (độ phân giải 300) và có độ nhạy để đạt được giới hạn phát hiện như trong Bảng 2. Có thể sử dụng các máy đo phổ khối lượng có buồng phản ứng hoặc có buồng va chạm để giảm ảnh hưởng của các ion đa nguyên tử. Cũng có thể sử dụng các máy đo phổ khối lượng cung từ cho phép tách các ion đa nguyên tử bằng cách cài đặt độ phân giải cao.

Thiết bị ICP-MS, có hệ thống phun với bơm nhu động xung thấp, cần được trang bị bộ phận kiểm soát tốc độ dòng khí phun.

5.3 Khí argon

Có độ tinh khiết tối thiểu 99,99 %.

6 Cách tiến hành

6.1 Xử lý sơ bộ mẫu thử

Mẫu thực phẩm được xử lý bằng phương pháp phân hủy áp lực nêu trong TCVN 9525 (EN 13805). Dung dịch phân hủy được pha loãng bằng nước đến thể tích quy định (dung dịch thử). Nồng độ axit nitric được sử dụng trong các dung dịch hiệu chuẩn cần giống nồng độ axit nitric cuối cùng có trong dung dịch thử. Nếu sử dụng hydro peroxit để phân hủy, thì không cần bổ sung hydro peroxit vào các dung dịch hiệu chuẩn.

6.2 ICP-MS

6.2.1 Yêu cầu chung

Mối tương quan giữa nồng độ nguyên tố với tốc độ đếm đo được là tuyến tính trên một số bậc biên độ. Do đó, có thể sử dụng các hàm hiệu chuẩn tuyến tính. Cần định kỳ kiểm tra dải nồng độ tuyến tính của từng nguyên tố. Thiết bị ICP-MS có khả năng tổ hợp 2 detector, có dải tuyến tính kéo dài, cần định kỳ kiểm tra hệ số hiệu chuẩn chéo của hai detector.

6.2.2 Cài đặt thiết bị ICP

Bảng 1 – Ví dụ về cài đặt thiết bị ICP-MS

Thông số	Cài đặt
Công suất cao tần RF (W)	1 500
Tốc độ dòng khí mang (l/min)	1,2
Tốc độ dòng khí Plasma (l/min)	15
Tốc độ dòng khí phụ trợ (l/min)	1,0
Buồng phun	Làm lạnh hai lần bằng nước
Nhiệt độ buồng phun (°C)	2
Điện áp thấu kính	4,5
Phân giải khối lượng	0,8
Điểm thời gian tích phân/ms	3
Điểm trên pic	3
Lần lặp lại	3

Cần tuân thủ hướng dẫn vận hành về thông số thiết bị. Nhìn chung, cần chọn công suất plasma từ 1 100 W đến 1 500 W. Do việc sử dụng thời gian tích phân ngắn hơn hoặc dài hơn trên chất đồng vị mà độ nhạy ở chừng mực nào đó bị ảnh hưởng. Nhìn chung, cần thực hiện đo lặp lại ba lần trên mỗi dung dịch. Ví dụ: việc cài đặt thiết bị được nêu trong Bảng 1.

6.2.3 Quy trình cài đặt ICP-MS

Trước khi bắt đầu các phép đo thông thường, cần chạy quy trình cài đặt sau: Làm ấm thiết bị ICP-MS ở phương thức chạy toàn bộ tối thiểu 20 min đến 30 min. Kiểm tra độ phân giải, hiệu chuẩn, độ nhạy và độ ổn định của hệ thống sử dụng dung dịch tối ưu hóa (4.9) thích hợp. Dùng dung dịch tối ưu hóa để chỉnh thiết bị ICP-MS hằng ngày để đạt được tín hiệu ion tối đa và tốc độ oxit thấp (ví dụ: < 2 %) cũng như tốc độ thấp của các ion tích điện kép (ví dụ: < 2 %). Nếu sử dụng buồng va chạm hoặc buồng phản ứng thì tốc độ dòng khí của buồng cần được tối ưu hóa, để đảm bảo giảm được độ nhiễu của đa nguyên tử. Nếu sử dụng máy đo phổ khối lượng có độ phân giải cao, thì phải kiểm tra việc hiệu chuẩn khối lượng và độ nhạy đối với từng độ phân giải được sử dụng. Kiểm tra thời gian nạp mẫu và thời gian rửa trôi liên quan đến chiều dài của ống. Nếu nồng độ của dung dịch thử dự kiến phụ thuộc nhiều thì thời gian nạp mẫu và thời gian rửa trôi phải được kéo dài.

6.3 Các chất gây nhiễu

6.3.1 Yêu cầu chung

Các kiểu loại chất gây nhiễu khác nhau có thể ảnh hưởng đến kết quả thu được bằng máy đo ICP-MS. Các chất gây nhiễu không có sắc phổ, ví dụ: do độ nhớt và lượng nền mẫu của dung dịch thử. Lượng

muối cao có thể làm ảnh hưởng đến việc phân hủy mẫu, đặc biệt là trong hệ thống hình nón. Nhìn chung, lượng muối trong dung dịch mẫu không nên vượt quá 0,2 % (phần khối lượng). Khi dùng các chất chuẩn nội thì một số hiệu ứng ảnh hưởng kháng phổ khối-lượng có thể được hiệu chỉnh. Hiệu ứng nhớ trong hệ thống phân phối mẫu có thể ảnh hưởng đến kết quả phân tích sau khi đo mẫu có nồng độ cao. Khi các mẫu chứa hàm lượng thủy ngân rất cao thì cần kéo dài thời gian rửa trôi và kiểm soát các lần chạy dung dịch mẫu trắng. Trong các phép đo sử dụng thiết bị ICP-MS thì các chất gây nhiễu phổ (6.3.2, 6.3.3) thường khá cao; Những chất gây nhiễu nhiều nhất được liệt kê trong Bảng 2. Giới hạn phát hiện thay đổi tùy theo thiết bị và bị ảnh hưởng bởi độ phân giải khối lượng của thiết bị, ví dụ: nền mẫu, điều kiện vận hành và môi trường phòng thử nghiệm. Thiết bị được sử dụng cho ICP-MS cần đạt được giới hạn phát hiện nêu trong Bảng 2 dựa vào các dung dịch chuẩn tinh khiết và việc cài đặt thiết bị cho phép đo thông thường. Tính giới hạn phát hiện theo 3 × độ lệch chuẩn của giá trị trung bình trong dung dịch mẫu trắng.

Bảng 2 – Các chất đồng vị được khuyến cáo, giới hạn phát hiện và khả năng nhiễu của thiết bị

Nguyên tố	Đồng vị	Giới hạn phát hiện của thiết bị $\mu\text{g/l}$	Nhiều do ion đẳng áp và ion tích điện kép	Nhiều do ion đa nguyên tử phụ thuộc vào độ phân giải khối lượng	
				300	10 000
As	75	0,5		$\text{ArCl}^+, \text{KAr}^+, \text{CaCl}^+, \text{KS}^+, \text{CaS}^+, \text{CoO}^+, \text{CoNH}^+, \text{NiN}^+, \text{NiNH}^+$	
Au	197	Chất chuẩn nội		$\text{TaO}^+, \text{HfOH}^+, \text{WOH}^+$	
Cd	111	0,5		$\text{MoO}^+, \text{MoOH}^+, \text{AsAr}^+, \text{SeCl}^+, \text{SeS}^+, \text{BrS}^+, \text{ZnAr}^+$	$\text{MoO}^+, \text{MoOH}^+$
	112 ^a				
Hg	114	0,2	Sn^+	$\text{MoO}^+, \text{MoOH}^+, \text{SeCl}^+, \text{SeS}^+, \text{SeAr}^+, \text{BrCl}^+, \text{BrS}^+$	$\text{MoO}^+, \text{MoOH}^+$
	199 ^a				
	200	1		$\text{HgH}^+, \text{WO}^+, \text{WOH}^+$	HgH^+
	201 ^a				
Lu	202	0,2		$\text{HgH}^+, \text{WO}^+$	HgH^+
	175	Chất chuẩn nội		$\text{BaCl}^+, \text{BaAr}^+, \text{CeCl}^+, \text{LaAr}^+$	
	206	0,3		RhRh^+	
Pb	207	0,3		$\text{PbH}^+, \text{IrO}^+$	PbH^+
	208	0,2		$\text{PbH}^+, \text{HgC}^+, \text{PtO}^+$	PbH^+
Rh	103	Chất chuẩn nội		$\text{Pb2}^{++}, \text{CuAr}^+, \text{SrO}^+, \text{SrOH}^+, \text{SrNH}^+, \text{KrOH}^+, \text{ZnCl}^+$	SrO^+

^a Có thể sử dụng chất đồng vị làm chất kiểm soát chất lượng để kiểm tra tỷ lệ đồng vị.

6.3.2 Các chất gây nhiễu đẳng áp

Các chất gây nhiễu đẳng áp, ví dụ: 114 Cd và 114 Sn có thể được hiệu chỉnh, sử dụng công thức hiệu chỉnh (ví dụ: trong Bảng 3). Hệ số hiệu chỉnh dựa vào phần trăm tự nhiên của các đồng vị.

Ví dụ: Tính hệ số hiệu chỉnh của chất gây nhiễu 114 Sn khi xác định 114 Cd sử dụng 118 Sn (0,65 = % của đồng vị 114 Sn; 24,22 = % của đồng vị 118 Sn), dùng Công thức (1):

$$\frac{0,65 \times 114 S_n}{24,22 \times 118 S_n} = 0,026 84 \quad (1)$$

Các công thức hiệu chỉnh nhiễu thông thường được bao gồm trong phần mềm của thiết bị ICP-MS.

Bảng 3 – Công thức hiệu chỉnh một số chất gây nhiễu đẳng áp

Chất đồng vị	Hiệu chỉnh được khuyến cáo
75 As	- 3,127 × (77 Se + 0,322 × 78 Se) Hoặc - 3,127 × (77 Se – 0,826 × 82 Se)
114 Cd	- 0,026 83 × 118 Sn

6.3.3 Các chất gây nhiễu đa nguyên tử

Độ nhiễu gây ra do chất khí plasma, thuốc thử và nền mẫu có trong plasma. Các ví dụ được liệt kê trong Bảng 2. Số lượng các loại chất gây nhiễu này bị ảnh hưởng mạnh bởi cách cài đặt plasma của thiết bị (ví dụ như: tỷ lệ oxit), loại và lượng nền mẫu có mặt. Có thể thực hiện hiệu chỉnh bằng các hệ số toán học hoặc bằng cách đo hiệu ứng nhiễu của nguyên tố gây nhiễu. Hầu hết các chất gây nhiễu đa nguyên tử có thể được giải quyết bằng cách sử dụng máy đo phổ ICP với độ phân giải khối lượng lên đến 10 000.

6.4 Dung dịch hiệu chuẩn

Để hiệu chuẩn thiết bị, sử dụng một bộ có ít nhất ba nồng độ khác nhau. Dải nồng độ được chọn cần bao trùm dải nồng độ dự kiến và nằm trong dải tuyến tính của thiết bị. Điều quan trọng là nồng độ của axit nitric có trong các dung dịch mẫu và dung dịch hiệu chuẩn là gần giống nhau.

Có thể tham khảo các ví dụ sau:

Dung dịch hiệu chuẩn 1: $\rho(\text{As}) = 1 \mu\text{g/l}$, $\rho(\text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}) = 0,5 \mu\text{g/l}$

Dùng pipet lấy 0,5 ml dung dịch hiệu chuẩn đa nguyên tố (4.6) đã pha loãng, cho vào bình định mức 50 ml, thêm 1 ml axit nitric (4.2) và thêm nước đến vạch.

Dung dịch hiệu chuẩn 2: $\rho(\text{As}) = 5 \mu\text{g/l}$, $\rho(\text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}) = 2,5 \mu\text{g/l}$

TCVN 10912:2015

Dùng pipet lấy 2,5 ml dung dịch hiệu chuẩn đa nguyên tố (4.6) đã pha loãng, cho vào bình định mức 50 ml, thêm 1 ml axit nitric (4.2) và thêm nước đến vạch.

Dung dịch hiệu chuẩn 3: $\rho(\text{As}) = 20 \mu\text{g/l}$, $\rho(\text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}) = 10 \mu\text{g/l}$

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch hiệu chuẩn đa nguyên tố (4.6) đã pha loãng, cho vào bình định mức 50 ml, thêm 1 ml axit nitric (4.2) và thêm nước đến vạch.

Cần chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn này trong ngày sử dụng.

6.5 Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử để đo ICP-MS

Mỗi dung dịch được đo bằng ICP-MS trong các vận hành thông thường cần chứa một chất chuẩn nội. Nồng độ của các chất chuẩn nội phải bằng nhau trong tất cả các dung dịch. Đối với phép xác định thủy ngân, cần bổ sung vàng để ổn định thủy ngân. Mẫu thu được bằng phân hủy áp lực [theo TCVN 9525 (EN 13805)] cần được phân tích ngay sau khi pha loãng.

VÍ DỤ: Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch zero hoặc dung dịch hiệu chuẩn cho vào bình đựng mẫu, thêm 0,1 ml dung dịch nội chuẩn pha loãng (4.8) và trộn. Dùng pipet lấy 2 ml mẫu thử cho vào bình đựng mẫu, thêm 8 ml nước và 0,1 ml dung dịch nội chuẩn pha loãng (4.8) và trộn. Mỗi dung dịch chứa khoảng 10 $\mu\text{g/l}$ chất chuẩn nội Rh.

Dung dịch nội chuẩn cũng có thể được bổ sung trực tiếp bằng kênh khác trên máy bơm nhu động được sử dụng để phân tích. Chính nồng độ của dung dịch chất chuẩn nội và tốc độ bơm để đạt được nồng độ khối lượng chất chuẩn nội xấp xỉ $\rho = 50 \mu\text{g/l}$.

CHÚ THÍCH: Việc bổ sung chất chuẩn nội trực tiếp có thể dẫn đến pha loãng dung dịch thử.

6.6 Hiệu chuẩn thiết bị ICP-MS

Đo dung dịch mẫu trắng (4.10) và sau đó đo dung dịch hiệu chuẩn (6.5).

Tính hàm hiệu chuẩn theo hướng dẫn sử dụng thiết bị. Nếu cần, cần tính đến các tỷ lệ đồng vị khác nhau giữa các dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử.

6.7 Phân tích mẫu

Sau khi hiệu chuẩn thiết bị, cần phân tích các dung dịch thử. Các mẫu thu được bằng phân hủy áp lực cần được pha loãng trước khi đo (6.5) để tránh nhiễu do các nồng độ các nguyên tố nền mẫu cao. Nếu thể tích cuối cùng của dung dịch phân hủy từ 20 ml đến 30 ml, thì nên pha loãng theo hệ số 10 để đo ICP-MS. Trong khoảng thời gian ngắn thích hợp (ví dụ: sau năm mẫu hoặc mười mẫu) phải kiểm tra bằng dung dịch mẫu trắng và một dung dịch hiệu chuẩn. Độ đáp ứng của dung dịch hiệu chuẩn cần dao động trong khoảng $\pm 10 \%$ độ đáp ứng của các dung dịch hiệu chuẩn trước đó/hiệu chuẩn lại. Đối với các mẫu chứa nồng độ thủy ngân cao thì phải kéo dài thời gian rửa trôi. Để áp dụng các thời gian rửa trôi thích hợp (kéo dài), thì cần kiểm tra hệ thống về thời gian rửa trôi, sử dụng dung dịch chuẩn

hiệu chuẩn cao nhất. Nên sử dụng phép đo kiểm tra mẫu trắng sau khi tốc độ đếm các nguyên tố này cao để kiểm tra hiệu ứng nhớ.

6.8 Kiểm tra hiệu ứng nền mẫu

Lượng nền mẫu có trong dung dịch thử cần phân tích có thể tạo ít hoặc nhiều hiệu ứng nền mẫu. Để kiểm tra hiệu ứng nền mẫu, bổ sung một lượng chất chuẩn đa nguyên tố đã biết vào dung dịch thử.

Ví DỤ: Chuẩn bị các dung dịch thử (6.5) dùng pipet lấy 2 ml mẫu thử cho vào bình đựng mẫu, thêm 7 ml nước và 1 ml dung dịch hiệu chuẩn 3 (6.4). Sau đó, thêm 0,1 ml dung dịch chất chuẩn nội pha loãng (4.8) và trộn. Chuẩn bị mẫu không thêm chuẩn theo cách tương tự, sử dụng 1 ml nước thay cho dung dịch hiệu chuẩn.

Nồng độ khối lượng thu được bằng cách thêm chuẩn không được vượt quá $\pm 10\%$ nồng độ bổ sung. Trường hợp chênh lệch lớn hơn, thì hiệu ứng nền mẫu phải được bù bằng hiệu chuẩn thêm chuẩn.

6.9 Hiệu chuẩn thêm chuẩn

Việc hiệu chuẩn thêm chuẩn cần bao gồm ít nhất ba điểm, trong đó có hai điểm thêm chuẩn. Nồng độ cao nhất của chất chuẩn phải lớn hơn nồng độ chất có trong dung dịch mẫu từ ba đến năm lần. Nồng độ thấp nhất của chất chuẩn phải bằng một nửa nồng độ của dung dịch chuẩn cao nhất, nghĩa là 100%, 200% và 400% nồng độ khối lượng ban đầu của mẫu thử. Sử dụng dung dịch thử không thêm chuẩn là mức thấp nhất trong đường chuẩn. Hồi quy tuyến tính qua các điểm này đi qua trục nồng độ âm. Giá trị tuyệt đối của điểm này là nồng độ của nguyên tố trong dung dịch thử.

Ví DỤ: Đối với dung dịch thử chứa xấp xỉ $\rho(\text{Cd}) = 0,5 \mu\text{g/l}$, dùng pipet lấy 2 ml mỗi mẫu thử cho vào bốn bình đựng mẫu khác nhau. Cho 8 ml nước vào bình mẫu thử nhất (dung dịch thử không thêm chuẩn). Cho 7,5 ml nước và 0,5 ml dung dịch hiệu chuẩn 3 (6.4) (= mẫu thêm chuẩn 1, có nồng độ khối lượng bổ sung của $\rho(\text{Cd}) = 0,5 \mu\text{g/l}$) vào bình đựng mẫu thử hai.

Thêm vào bình đựng mẫu thử ba, 7 ml nước và 1 ml dung dịch hiệu chuẩn 3 (6.4) (= mẫu thêm chuẩn 2, có nồng độ khối lượng bổ sung của $\rho(\text{Cd}) = 1 \mu\text{g/l}$). Thêm vào bình đựng mẫu thử tư, 6 ml nước và 2 ml dung dịch hiệu chuẩn 3 (6.4) (= mẫu thêm chuẩn 3, có nồng độ khối lượng bổ sung của $\rho(\text{Cd}) = 2 \mu\text{g/l}$).

7 Tính kết quả

Việc tính nồng độ các nguyên tố thường được thực hiện tự động bằng phần mềm của thiết bị ICP-MS. Thực hiện các bước sau đây với mỗi nguyên tố: tốc độ đếm được hiệu chỉnh theo các hàm hiệu chỉnh đã chọn. Tốc độ đếm được đo trong dung dịch zero, dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch mẫu thử được chuẩn hóa theo tốc độ đếm của chất chuẩn nội. Tính hàm hiệu chuẩn bằng cách sử dụng tốc độ đếm, hàm hiệu chuẩn và hệ số pha loãng nồng độ của các nguyên tố được tính.

Tính hàm lượng, w , của nguyên tố cần xác định bằng miligam trên kilogam mẫu thử, sử dụng Công thức (2):

$$w = \frac{a \times V \times F}{m \times 1000} \quad (2)$$

Trong đó:

a phần khối lượng của nguyên tố có trong dung dịch thử, tính bằng microgam trên lít ($\mu\text{g/l}$);

V là thể tích dung dịch phân hủy, tính bằng mililit (ml);

F là hệ số pha loãng của dung dịch thử.

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

8 Kiểm soát chất lượng phân tích

Để kiểm soát chất lượng phân tích, cần phân tích các dung dịch mẫu trắng và mẫu đối chứng của nền mẫu tương tự có hàm lượng các nguyên tố cần xác định đã biết, song song với các dãy mẫu được phân tích. Các mẫu đối chứng phải được phân tích theo tất cả các bước của phương pháp, bắt đầu từ quá trình phân hủy.

9 Giới hạn định lượng

Giới hạn định lượng cần được đánh giá đối với từng nguyên tố, có tính đến độ lệch chuẩn tìm được trong các đánh giá dài hạn. Đối với các nguyên tố vết, giới hạn định lượng thường quy ước bằng 6σ , trong đó σ là độ lệch chuẩn của tín hiệu mẫu trắng.

10 Độ chụm

10.1 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.

10.2 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 4.

10.3 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 4.

Bảng 4 – Giá trị trung bình, giới hạn lặp lại và giới hạn tái lập đối với As, Cd, Hg và Pb trong thực phẩm và CRM (Tort-2)

Nguyên tố	Mẫu	Trung bình, mg/kg	r, mg/kg	R, mg/kg
Asen	Cà rốt	< 0,02		
	Cá xay nhuyễn	1,6	0,2	0,4
	Nấm	0,07	0,03	0,08
	Bột Graham	< 0,02		
	Thức ăn kiêng mô phỏng E	0,023	0,012	0,052
	Tôm	19	1,9	6,1
	Trai (mussel)	9,3	1,2	3,5
Cadimi	TORT-2	21,5	1,8	7,1
	Cà rốt	0,3	0,02	0,07
	Cá xay nhuyễn	0,87	0,18	0,26
	Nấm	0,46	0,05	0,09
	Bột Graham	0,033	0,006	0,028
	Thức ăn kiêng mô phỏng E	0,52	0,039	0,12
	Tôm	0,08	0,021	0,036
Thủy ngân	Trai (mussel)	1,7	0,18	0,45
	TORT-2	28,3	4,0	10
	Cà rốt	< 0,04		
	Cá xay nhuyễn	0,104	0,022	0,084
	Nấm	0,24	0,03	0,1
	Bột Graham	< 0,04		
	Thức ăn kiêng mô phỏng E	0,047	0,026	0,042
Chì	Tôm	0,57	0,11	0,31
	Trai (mussel)	0,15	0,09	0,10
	TORT-2	0,31	0,13	0,16
	Cà rốt	0,088	0,015	0,029
	Cá xay nhuyễn	2,1	0,3	0,5
	Nấm	1,5	0,6	0,7
	Bột Graham	0,013	0,009	0,018
Chì	Thức ăn kiêng mô phỏng E	0,26		0,08
	Tôm	1,14	0,19	0,31
	Trai (mussel)	2,5	0,9	1,1
	TORT-2	0,41	0,14	0,17

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm:

- a) mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu;
- b) phương pháp thử đã sử dụng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) kết quả thu được 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)

Các kết quả của phép thử cộng tác

Độ chụm của phương pháp được Ủy ban phân tích thực phẩm Na Uy (NMKL) thiết lập, phép thử cộng tác đã được đánh giá phù hợp với [1]. Kết quả được nêu trong các Bảng A.1 đến A.4. Kết quả thực hiện trên mẫu chuẩn chứng nhận được nêu trong Bảng A.5.

Mười bốn phòng thử nghiệm tham gia vào nghiên cứu cộng tác về hiệu năng của phương pháp để xác định asen, cadimi, thủy ngân và chì trong thực phẩm bằng phương pháp phổ khối lượng plasma cảm ứng cao tần sau khi phân hủy áp lực. Các thành viên tham gia trong nghiên cứu được giao các mẫu kép mù và thực hiện trên các mẫu đơn lẻ. Mười một phòng thử nghiệm sử dụng lò vi sóng để phân hủy mẫu, còn ba phòng sử dụng thiết bị tro hóa áp lực cao để phân hủy mẫu.

**Bảng A.1 – Dữ liệu phân tích thống kê của nghiên cứu cộng tác
đối với asen $w = \text{mg/kg}$ mẫu kép mù**

Thông số	Mẫu							
	Cà rốt	Cá xay nhuyễn	Nám CRM	Bột Graham	CRM Thức ăn kiêng mô phỏng E	Tôm	Trai (mussel)	CRM Tort-2
Số lượng phòng thử nghiệm	12	12	12	12	12	12	12	12
Phòng thử nghiệm < LOD	8	1	2	9	6	0	0	0
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0		0	0	0	0
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	0	11	10	0	6	12	12	12
Giá trị trung bình, \bar{x} (mg/kg)	< 0,02	1,6	0,07	< 0,02	0,023	19,0	9,3	21,5
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (mg/kg)		0,07	0,012		0,004 3	0,68	0,42	0,63
RSD_r , (%)		4,6	18,6		19	3,6	4,5	2,9
Giới hạn lặp lại, r (mg/kg)		0,2	0,03		0,012	1,9	1,2	1,76
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (mg/kg)		0,14	0,28		0,019	2,2	1,2	2,52
RSD_R (%)		8,8	43		81	11	13	12
Giới hạn tái lập R (mg/kg)		0,4	0,08		0,052	6,1	3,5	7,1
Giá trị R Horwitz		15	23		23	10	11	10
s_r/s_R		0,52	0,43		0,23	0,31	0,35	0,25
Trị số R Horrat		0,59	1,8		3,2	1,1	1,2	1,2

**Bảng A.2 – Dữ liệu phân tích thống kê của nghiên cứu cộng tác
đối với cadmi $w = \text{mg/kg}$ mẫu kếp mù**

Thông số	Mẫu							
	Cà rốt	Cá xay nhuyễn	Nấm CRM	Bột Graham	CRM Thức ăn kiông mô phông E	Tôm	Trai (mussel)	CRM Tort-2
Số lượng phòng thử nghiệm	13	13	13	13	13	13	13	13
Phòng thử nghiệm < LOD	0	0	0	0	0	0	0	0
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	0	0	0	0	0
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	13	13	13	13	13	13	13	13
Giá trị trung bình, \bar{x} (mg/kg)	0,30	0,87	0,46	0,033	0,52	0,08	1,7	28,3
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (mg/kg)	0,008	0,06	0,02	0,002	0,014	0,008	0,07	1,4
RSD_r (%)	2,6	7,3	3,8	6	2,7	9,5	3,9	5,1
Giới hạn lặp lại, r (mg/kg)	0,02	0,18	0,05	0,006	0,04	0,021	0,18	4
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (mg/kg)	0,03	0,09	0,03	0,01	0,04	0,013	0,16	3,56
RSD_R (%)	8,8	11	6,9	32	8,1	16	9,5	13
Giới hạn tái lập R (mg/kg)	0,074	0,26	0,09	0,028	0,12	0,036	0,45	9,97
Giá trị R Horwitz	19	16	18	23	18	23	15	10
s_r/s_R	0,31	0,68	0,56	0,2	0,33	0,62	0,41	0,4
Trị số R Horrat	0,46	0,66	0,38	1,4	0,46	0,67	0,64	1,3

**Bảng A.3 – Dữ liệu phân tích thống kê của phép thử cộng tác
đối với thủy ngân $w = \text{mg/kg}$ mẫu kếp mù**

Thông số	Mẫu							
	Cà rốt	Cá xay nhuyễn	Nám CRM	Bột Graham	CRM Thức ăn kiêng mô phỏng E	Tôm	Trai (mussel)	CRM Tort-2
Số lượng phòng thử nghiệm	12	12	12	12	12	12	12	12
Phòng thử nghiệm < LOD	8	0	0	9	2	0	0	0
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	1	0	1	0	0	0
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	0	12	11	0	9	12	12	12
Giá trị trung bình, \bar{x} (mg/kg)	< 0,04	0,104	0,24	< 0,04	0,047	0,57	0,15	0,31
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (mg/kg)		0,008	0,011		0,009	0,04	0,03	0,046
RSD_r , (%)		7,4	4,5		20	6,8	21	15
Giới hạn lặp lại, r (mg/kg)		0,022	0,03		0,026	0,11	0,09	0,13
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (mg/kg)		0,03	0,04		0,015	0,11	0,04	0,057
RSD_R (%)		29	16		32	20	24	19
Giới hạn tái lập R (mg/kg)		0,084	0,1		0,042	0,31	0,10	0,16
Giá trị R Horwitz		22	20		23	17	21	19
s_r/s_R		0,27	0,3		0,6	0,35	0,86	0,8
Trị số R Horrat		1,3	0,78		1,4	1,1	1,1	0,96

**Bảng A.4 – Dữ liệu phân tích thống kê của phép thử cộng tác
đối với chỉ $w = \text{mg/kg}$ mẫu-kép mù**

Thông số	Mẫu							
	Cà rốt	Cá xay nhuyễn	Nấm CRM	Bột Graham	CRM Thức ăn không mô phòng E	Tôm	Trai (mussel)	CRM Tort-2
Số lượng phòng thử nghiệm	13	13	13	13	13	13	13	13
Phòng thử nghiệm < LOD	0	0	0	5	0	0	0	0
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	0	0	0	0	0
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	13	13	13	8	13	13	13	13
Giá trị trung bình, \bar{x} (mg/kg)	0,088	2,1	1,5	0,013	0,26	1,14	2,5	0,41
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (mg/kg)	0,005	0,11	0,2	0,003	0,03	0,07	0,3	0,14
RSD_r (%)	5,9	5,0	15	25	10	6,0	13	34
Giới hạn lặp lại, r (mg/kg)	0,015	0,3	0,6	0,009	0,08	0,19	0,9	0,14
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (mg/kg)	0,010	0,17	0,2	0,006	0,03	0,11	0,4	0,059
RSD_R (%)	12	8	16	47	13	9,3	16	33
Giới hạn tái lập R (mg/kg)	0,029	0,5	0,7	0,018	0,10	0,31	1,1	0,17
Giá trị R Horwitz	23	14	15	23	20	16	14	18
s_r/s_R	0,52	0,65	0,92	0,52	0,79	0,62	0,84	2,4
Trị số R Horrat	0,51	0,56	1,0	2,0	0,64	0,59	1,1	1,8

**Bảng A.5 – Các kết quả đúng của asen, cadimi, thủy ngân và chì trong
nghiên cứu cộng tác dựa trên CRM (Tort-2, NRC Canada)**

Nguyên tố	Giá trị phân tích được và s_R, mg/kg	Giá trị chứng nhận và U mg/kg	Z-Score
Asen	21,5 ± 2,5	21,6 ± 1,8	- 0,1
Cadimi	28,3 ± 3,6	26,7 ± 0,6	1,6
Thủy ngân	0,31 ± 0,06	0,27 ± 0,06	2,3
Chì	0,41 ± 0,06	0,35 ± 0,13	0,1

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Guidelines for collaborative Study Procedures to Validate Characteristics of a Method of Analysis (1995) J. AOAC Int. 78, 143A-160A.
 - [2] K. Julshamn, A. Mage, H. Skaar Norli, K. Grobecker, L. Jorhem and P. Fecher (2007). Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead by ICP-MS in foods after pressure digestion: NMKL Collaborative study. J.AOAC INTERNATIONAL, 90, 844-856.
-