

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9521:2012

EN 14627:2005

Xuất bản lần 1

**THỰC PHẨM – XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ VẾT –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ASEN TỔNG SỐ VÀ HÀM LƯỢNG
SELEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ
HYDRUA HÓA (HGAAS) SAU KHI PHÂN HỦY BẰNG ÁP LỰC**

Foodstuffs – Determination of trace elements –

*Determination of total arsenic and selenium by hydride generation atomic
absorption spectrometry (HGAAS) after pressure digestion*

HÀ NỘI – 2012

Lời nói đầu

TCVN 9521:2012 hoàn toàn tương đương với EN 14627:2005;

TCVN 9521:2012 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 đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Thực phẩm – Xác định các nguyên tố vết – Xác định hàm lượng arsen tổng số và hàm lượng selen bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử hydrua hóa (HGAAS) sau khi phân hủy bằng áp lực

Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of total arsenic and selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS) after pressure digestion

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp: phương pháp thứ nhất để xác định hàm lượng arsen tổng số và phương pháp thứ hai để xác định hàm lượng selen trong thực phẩm bằng phổ hấp thụ nguyên tử hydrua hóa (HGAAS) sau khi phân hủy bằng áp lực.

Trong phạm vi áp dụng của tiêu chuẩn này không đề cập đến các loại thực phẩm cụ thể.

Đối với phép xác định hàm lượng arsen tổng số có nồng độ cao trong thực phẩm, ví dụ thủy sản, có thể sử dụng phương pháp quy định trong EN 14332.

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).

EN 13804, *Foodstuffs – Determination of trace elements – Performance criteria, general considerations and sample preparation (Thực phẩm – Xác định các nguyên tố vết – Các chuẩn mực thực hiện, xem xét chung và chuẩn bị mẫu thử)*.

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

3 Nguyên tắc

3.1 Yêu cầu chung

Các nguyên tố trong dung dịch thử nghiệm được xác định bằng HGAAS sau khi phân hủy bằng áp lực theo TCVN 9525 (EN 13805).

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 đưa ra được 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 quy định trước khi sử dụng tiêu chuẩn.

3.2 Xác định hàm lượng asen tổng số

Các ion asen được chuyển thành asen hydrua bằng natri borohydrua trong dung dịch axit. Asen hydrua được dòng khí chuyển vào cuvet đo đã được gia nhiệt và được phân hủy. Asen được xác định ở bước sóng 193,7 nm.

Vi asen (III) và asen (V) cho thấy có độ nhạy khác nhau khi dùng kỹ thuật hydrua, do đó cần khử asen (V) về asen (III) để có thể đo chính xác.

Có thể cần nhiệt độ phân hủy lên đến 320 °C để có thể hydrua hóa các hợp chất asen và để xác định tất cả các loại asen khác nhau trong thực phẩm.

CHÚ THÍCH Thực tế đã được kiểm chứng trong các phép thử liên phòng các nguyên liệu có nguồn gốc từ biển đã bổ sung bột gạo và bột thận lợn.

3.3 Xác định selen

Các ion selen được chuyển về selen hydrua bằng natri borohydrua trong dung dịch axit. Selen hydrua được dòng khí chuyển vào cuvet đo đã được gia nhiệt và được phân hủy. Selen được xác định ở bước sóng 196,0 nm.

Selen (VI) không xác định được bằng phương pháp hydrua hóa. Vì vậy, cần chỉnh các điều kiện phân hủy để chỉ tạo ra selen (IV). Nhiệt độ phân hủy lớn hơn 280 °C có thể làm tăng sự hình thành selen (VI).

4 Thuốc thử

4.1 Yêu cầu chung

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

Các dung dịch chuẩn gốc bán sẵn tốt nhất có kèm theo giấy chứng nhận chất lượng (xem 4.2.8 và 4.3.6).

4.2 Thuộc thủ để xác định asen

4.2.1 Axit clohydric, 30 % (nồng độ khối lượng), $\rho(\text{HCl})=1,15 \text{ g/ml}$.

4.2.2 Axit nitric, ít nhất có nồng độ 65 %, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$.

4.2.3 Axit nitric loãng, trộn axit nitric (4.2.2) và nước theo tỷ lệ 1+1 phần thể tích.

4.2.4 Dung dịch natri borohydrua, ví dụ, nồng độ chất $c = 2 \text{ g/l}$ [ví dụ, nếu sử dụng quy trình bơm dòng, xem 6.3.1 (3)].

Hòa tan 2 g natri hydroxit dạng viên trong nước, thêm 2 g natri borohydrua và thêm nước đến 1 000 ml.

Chuẩn bị dung dịch ngay trong ngày sử dụng và lọc trước khi sử dụng.

Nồng độ khối lượng của dung dịch natri borohydrua có thể thay đổi, do đó phải tuân thủ các hướng dẫn của nhà sản xuất.

4.2.5 Axit clohydric loãng, ví dụ: nồng độ khối lượng $w =$ khoảng 3 % (dung dịch mang, chỉ dùng trong quy trình bơm).

Pha loãng khoảng 90 ml axit clohydric (4.2.1) đến 1 000 ml bằng nước.

Nồng độ khối lượng của dung dịch mang có thể thay đổi, do đó phải tuân thủ các hướng dẫn của nhà sản xuất.

4.2.6 Dung dịch kali iodua/axit ascorbic

Hòa tan 3 g kali iodua và 5 g axit ascorbic trong nước và thêm nước đến 100 ml.

Chuẩn bị dung dịch ngay trong ngày sử dụng.

Nồng độ của kali iodua và axit ascorbic có thể thay đổi, do đó phải tuân thủ các hướng dẫn của nhà sản xuất.

4.2.7 Dung dịch hydroxyl amoni clorua

Hòa tan 10 g hydroxyl amoni clorua trong 100 ml nước.

4.2.8 Dung dịch chuẩn gốc asen, có nồng độ khối lượng asen khoảng 1 000 mg/l.

Nếu không có sẵn dung dịch chuẩn gốc, thì tiến hành như sau: Hòa tan 1,320 g diasen trioxit (As_2O_3) trong 25 ml dung dịch kali hydroxit ($c = 20 \text{ g/100 ml}$), trung hòa với axit sulfuric 20 % (khối lượng) có phenolphthalein làm chất chỉ thị và thêm axit sulfuric 1 % (khối lượng) đến 1 000 ml.

4.2.9 Dung dịch chuẩn asen

Pha loãng dung dịch gốc asen (4.2.8) trong một vài bước. Các dung dịch chuẩn asen phải chứa đủ hàm lượng axit clohydric, ví dụ: 2 ml axit clohydric (4.2.1) trên 100 ml.

Ví dụ về dãy pha loãng:

$$1\ 000\ \text{mg/l} \xrightarrow{5/100} 50\ \text{mg/l} \xrightarrow{5/50} 5\ \text{mg/l} \xrightarrow{1/50} 0,1\ \text{mg/l}.$$

Dung dịch chuẩn asen 5 mg/l trong axit clohydric 0,6 % (khối lượng) bền trong ít nhất một tuần.

4.2.10 Dung dịch hiệu chuẩn asen

Chuẩn bị năm dung dịch hiệu chuẩn trong dải hiệu chuẩn được yêu cầu từ dung dịch chuẩn 0,1 mg/l (4.2.9), đảm bảo rằng nồng độ của các dung dịch hiệu chuẩn không nằm ngoài dải tuyến tính của đường chuẩn và trong dải hàm lượng mẫu dự kiến. Nồng độ axit trong các dung dịch hiệu chuẩn phải bằng nồng độ axit trong dung dịch mẫu.

Ví dụ về dải nồng độ từ 1 µg/l đến 10 µg/l:

$$\begin{array}{l} 0,1\ \text{mg/l} \xrightarrow{1/100} 1\ \mu\text{g/l} \\ \xrightarrow{3/100} 3\ \mu\text{g/l} \\ \xrightarrow{5/100} 5\ \mu\text{g/l} \\ \xrightarrow{8/100} 8\ \mu\text{g/l} \\ \xrightarrow{10/100} 10\ \mu\text{g/l} \end{array}$$

Các dung dịch hiệu chuẩn cũng có thể được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn đã pha loãng thích hợp trong chính bình đo bằng cách thêm thuốc thử để khử sơ bộ (xem 6.1.2).

Chuẩn bị mới dung dịch hiệu chuẩn trong ngày làm việc.

Cách tiến hành sau đây được khuyến cáo để chuẩn bị chất chuẩn và dung dịch hiệu chuẩn. Rót một ít nước vào bình định mức và thêm một lượng axit yêu cầu. Sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng, dùng pipet thêm dung dịch gốc hoặc dung dịch chuẩn và thêm nước đến vạch.

4.2.11 Dung dịch bù zero, chứa nước và axit có nồng độ bằng nồng độ trong dung dịch mẫu.

4.3 Thuốc thử để xác định selen

4.3.1 Axit clohydric, 25 % (khối lượng) $\rho(\text{HCl}) = 1,13 \text{ g/ml}$.

4.3.2 Axit nitric, xem 4.2.2.

4.3.3 Axit nitric loãng, xem 4.2.3.

4.3.4 Dung dịch natri borohydrua, xem 4.2.4.

Nồng độ khối lượng của dung dịch natri borohydrua có thể thay đổi, do đó phải tuân thủ các hướng dẫn của nhà sản xuất.

4.3.5 Axit clohydric loãng, ví dụ: $w =$ khoảng 3 % (dung dịch mang, chỉ dùng trong quy trình bơm dòng).

Pha loãng khoảng 110 ml axit clohydric (4.3.1) bằng nước đến 1 000 ml.

Nồng độ khối lượng của dung dịch mang có thể thay đổi, do đó phải tuân thủ các hướng dẫn của nhà sản xuất.

4.3.6 Dung dịch chuẩn gốc selen, có nồng độ selen là 1 000 mg/l.

Nếu dung dịch gốc không có sẵn thì tiến hành như sau: Hòa tan 1,405 g selen dioxit (SeO_2) và 2 g natri hydroxit trong khoảng 50 ml nước và thêm nước đến 1 000 ml.

4.3.7 Dung dịch chuẩn selen

Pha loãng dung dịch gốc (4.3.6) trong một số bước. Các dung dịch phải chứa đủ hàm lượng axit clohydric, ví dụ 2 ml axit clohydric (4.3.1) trên 100 ml.

Ví dụ về các dãy pha loãng:

$$1\,000 \text{ mg/l} \xrightarrow{5/100} 50 \text{ mg/l} \xrightarrow{5/50} 5 \text{ mg/l} \xrightarrow{1/50} 0,1 \text{ mg/l}$$

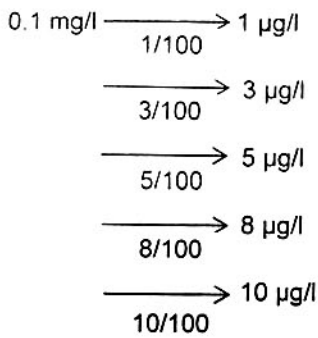
Dung dịch chuẩn selen 5 mg/l trong axit clohydric 0,5 % (khối lượng) bền trong ít nhất một tuần.

4.3.8 Dung dịch hiệu chuẩn selen

Chuẩn bị năm dung dịch hiệu chuẩn trong dải hiệu chuẩn được yêu cầu từ dung dịch chuẩn 0,1 mg/l (4.3.7). Đảm bảo rằng nồng độ của các dung dịch hiệu chuẩn không nằm ngoài dải tuyến tính của hàm hiệu chuẩn và trong dải hàm lượng mẫu được dự kiến. Nồng độ của axit trong dung dịch hiệu chuẩn phải bằng nồng độ của axit trong dung dịch mẫu.

TCVN 9521:2012

Vì dụ về dải nồng độ từ 1 µg/l đến 10 µg/l:



Chuẩn bị mới dung dịch hiệu chuẩn ngay trong ngày làm việc.

Cách tiến hành sau đây được khuyến cáo để chuẩn bị chất chuẩn và dung dịch hiệu chuẩn. Rót một ít nước vào bình định mức và thêm một lượng axit cần thiết. Sau khi để nguội đến nhiệt phòng, dùng pipet thêm dung dịch gốc hoặc dung dịch chuẩn và thêm nước đến vạch.

4.3.9 Dung dịch bù zero, xem 4.2.11.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Yêu cầu chung

Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn, mọi thiết bị tiếp xúc trực tiếp với mẫu và các dung dịch phải được xử lý sơ bộ một cách cẩn thận theo EN 13804.

5.2 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử, có hệ thống ghi kết quả đo và các phụ kiện dùng cho quy trình hydrua hóa.

5.3 Đèn dùng riêng cho các nguyên tố asen/selen (catốt rỗng hoặc đèn phóng điện không điện cực)

5.4 Bể siêu âm

6 Cách tiến hành

6.1 Xác định asen tổng số

6.1.1 Yêu cầu chung

Để xác định hàm lượng asen, loại khí dung dịch thử thu được bằng phân hủy áp lực theo TCVN 9525 (EN 13805) trong bể siêu âm (5.4) để tránh mất mẫu. Tiến hành khử sơ bộ asen trước khi xác định.

6.1.2 Khử sơ bộ

Tùy thuộc vào hệ thống hydrua hóa được sử dụng, có thể cần dùng các thể tích lớn hơn hoặc nhỏ hơn với quy định ở dưới đây. Tuy nhiên, cần duy trì các tỷ lệ quy định.

Cho 2 ml dung dịch hiệu chuẩn (4.2.10) và 2 ml axit clohydric (4.2.1) vào bình đo của hệ thống hydrua hóa và trộn kỹ. Sau đó thêm 1 ml dung dịch kali iodua/axit ascorbic (4.2.6) và trộn kỹ lại. Sau khi để bình hở ở nhiệt độ phòng trong 45 min, thêm nước đến 10 ml và trộn kỹ để thu được dung dịch sẵn sàng cho phép đo. Nếu dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị trong chính bình đo này, thì dùng một lượng dung dịch chuẩn thích hợp và thêm dung dịch bù zero (4.2.11) đến 2 ml rồi tiến hành như mô tả ở trên.

Thêm hydroxyl amoni clorua để tránh tạo màu vàng. Đối với mục đích này, thêm 1 ml dung dịch hydroxyl amoni clorua (4.2.7), tiếp theo thêm 2 ml dung dịch hiệu chuẩn vào bình đo của hệ thống hydrua hóa và trộn kỹ. Sau đó chờ trong 15 min rồi thêm axit clohydric và tiến hành như trên.

Xử lý dung dịch bù zero và dung dịch mẫu theo cùng một cách, tiến hành bù đối với dung dịch mẫu nhỏ hơn 2 ml bằng cách thêm một lượng thích hợp dung dịch bù zero (4.2.11). Đối với trường hợp dung dịch mẫu, trước khi khử sơ bộ cần tiến hành pha loãng, dùng dung dịch bù zero.

Nồng độ của axit và chất khử phải như nhau trong tất cả các dung dịch thử.

Để tránh những cản trở trong khi khử sơ bộ, không chuẩn bị một dãy nhiều hơn 20 dung dịch. Đối với hỗn hợp cuối cùng, chỉ đậy kín bình đo sau khi thêm nước. Không phân tích dung dịch có màu vàng vì chúng cho kết quả không chính xác (kết quả quá thấp hoặc quá cao).

6.2 Xác định selen

6.2.1 Yêu cầu chung

Vì selen (VI) không tham gia vào việc tạo thành hydrua và không bị ảnh hưởng do việc xử lý sơ bộ, do đó nên chọn các điều kiện phân hủy để khử chúng về selen (IV). Đối với mục đích này, nhiệt độ phân hủy thích hợp không để vượt quá 280 °C, trong khi nhiệt độ cao hơn có thể làm thất thoát selen.

6.2.2 Xử lý sơ bộ dung dịch phân hủy

Không mở nắp và để yên dung dịch thử nghiệm thu được bằng phân hủy áp lực theo TCVN 9525 (EN 13805) trong ít nhất 12 h (qua đêm) sau khi phân hủy. Để tránh bị nhiễm bẩn, đậy kín bình phân hủy, ví dụ bằng giấy sạch. Xử lý dung dịch 5 min ở cường độ tối đa trong bể siêu âm. Thêm nước đến thể tích yêu cầu, nhưng đảm bảo rằng, về cơ bản lượng axit nitric được bổ sung trước khi phân hủy, không quá 4 ml axit nitric (4.3.2) có mặt trong dung dịch phân hủy đã pha loãng đến 20 ml. Loại khí dung dịch

tiếp trong bể siêu âm. Nên bảo quản dung dịch đã chuẩn bị khoảng một tuần kể từ khi phân hủy đến khi xác định để giảm thiểu ảnh hưởng của các loại khí chứa nitơ trong phép xác định.

Tùy thuộc vào hệ thống hydrua hóa được sử dụng, có thể cần các thể tích lớn hơn hoặc nhỏ hơn quy định dưới đây, nhưng phải theo các tỷ lệ quy định.

Cho 3 ml dung dịch hiệu chuẩn và 3 ml axit clohydric (4.3.1) vào bình đo của hệ thống hydrua hóa và trộn kỹ để tạo dung dịch sẵn sàng cho phép đo. Nếu dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị ngay trong chính bình đo, thì dùng một lượng thích hợp dung dịch chuẩn và pha loãng đến 3 ml bằng dung dịch bù zero (4.3.9).

Xử lý dung dịch bù zero và dung dịch mẫu theo cùng một cách, tiến hành bù đối với dung dịch mẫu nhỏ hơn 3 ml bằng cách thêm một lượng thích hợp dung dịch bù zero (4.3.9). Khi cần, pha loãng dung dịch mẫu trước khi thêm axit clohydric và dung dịch bù zero.

Nồng độ axit và chất khử phải như nhau trong tất cả các dung dịch thử.

6.3 Đo phổ hấp thụ nguyên tử (quy trình HGAAS)

6.3.1 Các điều kiện vận hành quy trình HGAAS

Ba phương pháp khác nhau được sử dụng trong quy trình hydrua hóa.

- a) hệ thống phân tích dòng liên tục, trong đó mẫu và thuốc thử được phản ứng cho đến khi có được tín hiệu không phụ thuộc vào thời gian,
- b) hệ thống phân tích không liên tục, trong đó mẫu được cho vào bình phản ứng bằng cách thủ công, chất khử và các khí vận chuyển cần được bổ sung bằng máy bán tự động, dẫn đến tín hiệu phụ thuộc vào thời gian.
- c) phương pháp bơm dòng, trong đó mẫu được bổ sung vào dung dịch mang được axit hóa với axit clohydric bằng dụng cụ vòng mẫu, có thể tích tùy chọn, và được phản ứng trong dụng cụ trộn có thuốc thử khử, dẫn đến tín hiệu phụ thuộc vào thời gian.

Trong các phương pháp này, sử dụng các thể tích mẫu khác nhau dẫn đến các giới hạn phát hiện khác nhau.

Natri borohydrua được dùng làm chất khử có nồng độ và các hàm lượng rất khác nhau để phù hợp với phương pháp đã sử dụng.

Chỉnh các thiết bị theo quy định của nhà sản xuất và xác định phương án thử nghiệm tối ưu.

6.3.2 Tiến hành đo AAS

Đối với tất cả các phép đo, chỉ sử dụng các dung dịch đã được xử lý sơ bộ (6.1.2 đối với asen và 6.2.2 đối với selen).

Chỉnh các tín hiệu của thiết bị về zero bằng dung dịch bù zero (4.2.11 và 4.3.9 tương ứng).

Để dựng đường chuẩn, đo độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn với các nồng độ khác nhau của các nguyên tố cần xác định và xác định đường chuẩn từ các kết quả đo lặp lại. Đảm bảo rằng hàm hiệu chuẩn trong dải tuyến tính. Đo trực tiếp dung dịch mẫu. Nếu độ hấp thụ của mẫu nằm ngoài dải hiệu chuẩn, thì phải tiến hành pha loãng thích hợp trước khi khử. Khi pha loãng, đảm bảo rằng nồng độ axit trong toàn bộ dung dịch thử nghiệm là như nhau (mẫu, dung dịch bù zero và dung dịch hiệu chuẩn).

Trong trường hợp đo nhiều mẫu, thì lặp lại việc kiểm tra zero và đường chuẩn.

6.4 Kiểm soát chất lượng phân tích

Để kiểm soát chất lượng, tiến hành phân tích các mẫu kiểm soát đã biết chắc chắn hàm lượng nguyên tố song song với mỗi dãy mẫu cần phân tích, bắt đầu từ quá trình phân hủy và bao gồm tất cả các bước trong phương pháp. Đo thêm các dung dịch mẫu trắng được chuẩn bị cho mỗi dãy bao gồm tất cả các bước của phương pháp.

7 Tính kết quả

Tính khối lượng của nguyên tố cần xác định, w , bằng miligam trên kilogam mẫu, theo Công thức (1):

$$w = \frac{a \times V \times F}{m \times 1000} \quad (1)$$

Trong đó:

- a là nồng độ của nguyên tố xác định được trong dung dịch thử đã sử dụng, tính bằng microgam trên lit ($\mu\text{g/l}$);
- V là thể tích cuối của dung dịch phân hủy, tính bằng mililit (ml);
- F là hệ số pha loãng, có tính đến việc khử sơ bộ và các độ pha loãng tiếp theo khi nồng độ nguyên tố cao;
- m là khối lượng mẫu ban đầu, tính bằng gam (g).

Trừ đi hàm lượng nguyên tố của dung dịch trắng từ a , nếu cần.

8 Giới hạn định lượng

Các thiết bị được sử dụng phải có khả năng xác định arsen 0,2 µg/l và selen 0,5 µg/l trong dung dịch thử nghiệm.

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng theo EN 13804 trong dung dịch thử nghiệm bị ảnh hưởng bởi các thông số sau đây:

- hệ thống hydrua hóa được sử dụng;
- quy trình hydrua hóa;
- hàm lượng và loại chất nền.

Dựa vào loại thực phẩm, giới hạn định lượng phụ thuộc vào hàm lượng mẫu được dùng để phân hủy và thể tích cuối cùng của dung dịch phân hủy. Các ví dụ về giới hạn định lượng được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 – Ví dụ về các giới hạn định lượng

Phần mẫu thử g	Thể tích cuối cùng ml	As mg/kg	Se mg/kg
0,5	20	0,008	0,020
2,0	20	0,002	0,005

9 Độ chụm

9.1 Yêu cầu chung

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

9.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm độc lập, riêng rẽ thu được khi sử dụng cùng phương pháp, trên cùng vật liệu thử, do một người thực hiện, sử dụng cùng thiết bị, trong cùng một phòng thử nghiệm, thực hiện trong một khoảng thời gian ngắn, không được quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn lặp lại, r nêu trong Bảng 2 và Bảng 3.

9.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm riêng rẽ thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành thử trên cùng vật liệu thử, trong hai phòng thử nghiệm không được quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn tái lập R nêu trong Bảng 2 và Bảng 3.

Bảng 2 – Giá trị trung bình, giới hạn lặp lại và giới hạn tái lập của asen tổng số

Mẫu	\bar{x} mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Bột mì nguyên cám	0,065	0,014	0,036
Cần tây	0,091	0,018	0,034
Rau bina	0,215	0,021	0,047
Thận lợn (BCR, CRM 186)	0,062	0,009	0,023
Cỏ ba lá trắng (BCR, CRM 402)	0,094	0,019	0,025
Gạo (NIST, SRM 1568 a)	0,298	0,053	0,090

Bảng 3 – Giá trị trung bình, giới hạn lặp lại, giới hạn tái lập của selen

Mẫu	\bar{x} mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Bột mì nguyên cám	0,051	0,009	0,024
Cần tây	0,077	0,016	0,026
Trứng	0,718	0,072	0,273
Cá da trơn, được làm khô lạnh	1,80	0,50	0,52
Gạo (NIST, SRM 1568 a)	0,374	0,025	0,123
Cỏ ba lá trắng (BCR, CRM 402)	7,23	0,67	1,48
Thận lợn (BCR, CRM 186)	10,5	1,34	1,90

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ít nhất bao gồm các thông tin sau:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu;
- phương pháp thử đã sử dụng và nguyên tố được xác định, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- kết quả thử nghiệm thu được và các đơn vị biểu thị kết quả;
- ngày lấy mẫu và quy trình lấy mẫu (nếu biết);
- ngày hoàn thành phép phân tích;
- yêu cầu về giới hạn lặp lại đã được đáp ứng;
- mọi chi tiết thao tác khác với quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy chọn cũng như các sự cố bất kỳ có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Các kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Độ chum của phương pháp đã được Nhóm công tác "Balanced diets – trace element analysis" của Cơ quan Liên bang Đức về Bảo vệ sức khỏe người tiêu dùng và thuốc thú y về thực hiện Điều 35 Luật Thực phẩm 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, thiết lập 2000 và đã được đánh giá xác nhận trong phép thử liên phòng thử nghiệm theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2). Các kết quả được nêu trong Bảng A.1 và Bảng A.2.

Bảng A.1 – Các kết quả thống kê đối với asen tổng số

Thông số	Mẫu					
	Bột mì nguyên cám	Bột cần tây	Bột rau bina	Thận lợn	Cỏ ba lá trắng, được làm lạnh khô	Bột gạo
Số lượng mẫu	1	1	1	1	1	1
Số lượng các phòng thử nghiệm	10	10	10	10	10	10
Số lượng các phòng thử nghiệm sau khi trừ ngoại lệ	9	9	9	9	10	8
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	1	1	1	0	2
Số lượng các kết quả được chấp nhận	24	24	24	22	26	20
Giá trị trung bình, \bar{x} , mg/kg	0,065	0,091	0,215	0,062	0,094	0,298
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,005	0,007	0,007	0,003	0,007	0,019
RSD_r , %	7,7	7,7	3,3	4,8	7,4	6,4
Giới hạn lặp lại, r , mg/kg	0,014	0,018	0,021	0,009	0,019	0,053
Giá trị Horwitz, r	16	15	13	16	15	13
Chỉ số r Horrat	0,49	0,47	0,26	0,30	0,47	0,49
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,013	0,012	0,016	0,008	0,009	0,032
RSD_R , %	20	13	7,4	13	9,6	11
Giới hạn tái lập R , mg/kg	0,036	0,034	0,047	0,023	0,025	0,090
Giá trị Horwitz R	24	23	20	24	23	19
Chỉ số R Horrat	0,81	0,57	0,38	0,55	0,41	0,55

Bảng A.2 – Các giá trị đã được chứng nhận đối với arsen tổng số

Mẫu	Giá trị đã được chứng nhận mg/kg	Khoảng tin cậy mg/kg	Giá trị trung bình mg/kg	Chỉ số Z [4]
Thân lợn (BCR, CRM 186)	0,063	0,009	0,062	-0,2
Cỏ ba lá (BCR, CRM 402)	0,093	0,010	0,094	0,2
Gạo (NIST, SRM 1568a)	0,29	0,05	0,298	0,3

Bảng A.3 – Các kết quả thống kê đối với selen

Thông số	Mẫu						
	Bột mì nguyên cám	Bột cần tây	Bột trứng	Cá da trơn, được làm lạnh khô	Bột gạo	Cỏ ba lá, trắng, được làm lạnh khô	Thận lợn
Số lượng mẫu	1	1	1	1	1	1	1
Số lượng các phòng thử nghiệm	7	7	7	7	7	7	7
Số lượng các phòng thử nghiệm sau khi trừ ngoại lệ	7	7	7	7	7	6	6
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	0	0	1	1
Số lượng các kết quả được chấp nhận	14	14	14	14	14	12	12
Giá trị trung bình, \bar{x} , mg/kg	0,051	0,077	0,718	1,8	0,374	7,23	10,5
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,003	0,009	0,026	0,177	0,009	0,236	0,473
RSD_r , %	5,9	12	3,6	9,8	2,4	3,3	4,5
Giới hạn lặp lại r , mg/kg	0,009	0,016	0,072	0,502	0,025	0,668	1,34
Giá trị Horwitz r	16	15	11	10	12	7,8	7,4
Chỉ số r Horrat	0,36	0,47	0,32	1,02	0,19	0,42	0,61
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,008	0,009	0,097	0,182	0,044	0,523	0,671
RSD_R , %	16	12	14	10	12	7,2	6,4
Giới hạn tái lập R , mg/kg	0,024	0,026	0,273	0,515	0,123	1,48	1,90
Giá trị Horwitz R	25	23	17	15	19	12	11
Chỉ số R Horrat	0,65	0,50	0,80	0,69	0,63	0,61	0,57

Các vật liệu chuẩn có các giá trị đã được chứng nhận được phân tích trong các phép thử công tác được nêu trong Bảng A.2 và Bảng A.4.

Bảng A.4 – Các giá trị đã được chứng nhận đối với selen

Mẫu	Giá trị đã được chứng nhận mg/kg	Khoảng tin cậy mg/kg	Giá trị trung bình mg/kg	Chỉ số Z [4]
Thận lợn (BCR, CRM 186)	10,3	0,5	10,5	0,5
Cỏ ba lá (BCR, CRM 402)	6,70	0,25	7,23	2,1
Gạo (NIST, SRM 1568a)	0,38	0,04	0,37	-0,2

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] B.Welz, M. Sperling: Atomabsorptionsspektrometrie, Verlag WILEY-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 1997.
 - [2] G.Schlemmer Atomabsorptionsspektrometrie in L. Matter (Edit): Lebensmittel-und Umweltanalytik mit der spektrometrie, Verlag VCH, Weinheim, 1995.
 - [3] M. Haldimann: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, Band 90, 241-281 (1999).
 - [4] NMKL procedure No 9. Evaluation of results derived from the analysis of certified reference materials. (2001). Nordic committee on food analysis. C/o National Veterinary Institute, Box 8156 Dep. 0033 Oslo, Norway.
 - [5] TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 1: Định nghĩa và nguyên tắc chung.*
 - [6] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) *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.*
-