

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8133-2 : 2011

ISO/TS 16634-2 : 2009

Xuất bản lần 1

**SẢN PHẨM THỰC PHẨM –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NITƠ TỔNG SỐ
BẰNG CÁCH ĐỐT CHÁY THEO NGUYÊN TẮC DUMAS
VÀ TÍNH HÀM LƯỢNG PROTEIN THÔ –
PHẦN 2: NGŨ CỐC, ĐẬU ĐỎ VÀ
SẢN PHẨM NGŨ CỐC NGHIỀN**

*Food products - Determination of the total nitrogen content by combustion
according to the Dumas principle and calculation of the crude protein content -
Part 2: Cereals, pulses and milled cereal products.*

HÀ NỘI - 2011

Lời nói đầu

TCVN 8133-2:2011 và TCVN 8133-1:2009 thay thế TCVN 7598:2007;
TCVN 8133-2:2011 hoàn toàn tương đương với ISO/TS 16634-2:2009;
TCVN 8133-2:2011 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F1
Ngũ cốc và đậu đỗ biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng
đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố;

Bộ tiêu chuẩn TCVN 8133 (ISO 16634) Sản phẩm thực phẩm – Xác định
hàm lượng nitơ tổng số bằng cách đốt cháy theo nguyên tắc Dumas và
tính hàm lượng protein thô gồm các phần sau đây:

- TCVN 8133-1:2009 (ISO 16634-1:2008), Phần 1: Hạt có dầu và thức
ăn chăn nuôi;
- TCVN 8133-2:2011 (ISO 16634-2:2009), Phần 2: Ngũ cốc, đậu đỗ và
sản phẩm ngũ cốc nghiền.

Lời giới thiệu

Trong thời gian qua phương pháp Kjeldahl đã được sử dụng rộng rãi để xác định hàm lượng protein trong sản phẩm thực phẩm. Tuy nhiên, thời gian gần đây, phương pháp Kjeldahl đã được thay dần bằng phương pháp Dumas vì phương pháp Dumas cho kết quả nhanh hơn và không phải sử dụng các hóa chất độc hại. Mặc dù nguyên tắc của hai phương pháp này khác nhau nhưng cả hai phương pháp này đều dùng để xác định hàm lượng nitơ trong sản phẩm. Sử dụng hệ số thích hợp để chuyển đổi lượng nitơ thành hàm lượng protein. Hệ số này thay đổi theo lượng protein khác nhau và thành phần axit amin của chúng có trong sản phẩm đó.

Phương pháp Dumas cũng như phương pháp Kjeldahl đều không phân biệt được nitơ protein và nitơ phi protein. Trong nhiều trường hợp, các kết quả thu được bằng phương pháp Dumas hơi cao hơn kết quả thu được bằng phương pháp Kjeldahl. Điều này là do phương pháp Dumas xác định được gần như tất cả các nitơ phi protein còn phương pháp Kjeldahl thì chỉ xác định được một phần.

Trong thực tế hàm lượng protein của sản phẩm tính được bằng cả hai phương pháp chỉ cho giá trị gần đúng. Hầu hết các dung dịch thích hợp phải dùng hệ số thứ cấp để ước tính sai số hệ thống gây ra bởi hàm lượng nitơ phi protein của các sản phẩm khác nhau. Tuy nhiên, hệ số thứ cấp này đã được xác định cho từng sản phẩm như các hệ số có sẵn để nhận biết tỷ lệ của hàm lượng protein so với hàm lượng nitơ.

Sản phẩm thực phẩm – Xác định hàm lượng nitơ tổng số bằng cách đốt cháy theo nguyên tắc Dumas và tính hàm lượng protein thô –

Phần 2: Ngũ cốc, đậu đỗ và các sản phẩm ngũ cốc nghiền

Food products – Determination of the total nitrogen content by combustion according to the Dumas principle and calculation of the crude protein content –

Part 2: Cereals, pulses and milled cereal products

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng nitơ tổng số và tính hàm lượng protein thô của ngũ cốc, đậu đỗ và các sản phẩm ngũ cốc nghiền.

Tương tự như phương pháp Kjeldahl (xem Tài liệu tham khảo [1] và [6]), phương pháp này không phân biệt giữa nitơ protein và nitơ phi protein. Để tính hàm lượng protein cần sử dụng các hệ số chuyển đổi khác nhau (xem Phụ lục D).

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).

TCVN 4846 (ISO 6540), Ngô – Phương pháp xác định hàm lượng ẩm (ngô bột và ngô hạt).

ISO 712, *Cereals and cereal products – Determination of moisture content – Routine reference method* (Ngũ cốc và sản phẩm ngũ cốc – Xác định độ ẩm – Phương pháp chuẩn).

ISO 24557, *Pulses – Determination of moisture content – Air-over method* (Đậu đỗ – Xác định độ ẩm – Phương pháp dùng lò không khí).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau đây:

3.1

Hàm lượng nitơ (nitrogen content)

Phần khối lượng của nitơ tổng số được xác định bằng quy trình quy định trong tiêu chuẩn này.

CHÚ THÍCH Hàm lượng nitơ được biểu thị bằng phần trăm khối lượng.

3.2

Hàm lượng protein thô (crude protein content)

Hàm lượng nitơ (3.1) nhân với hệ số, thông thường là 5,7 đối với lúa mì, lúa mạch và các sản phẩm nghiền của chúng và hệ số 6,25 đối với các sản phẩm khác quy định trong phạm vi áp dụng của tiêu chuẩn này.

CHÚ THÍCH Các hệ số để tính hàm lượng protein thô từ hàm lượng nitơ tổng số được lấy từ phương pháp Kjeldahl là phương pháp chuẩn để xác định hàm lượng nitơ tổng số. Phương pháp quy định trong tiêu chuẩn này sử dụng các hệ số giống như phương pháp Kjeldahl, nên giá trị sử dụng các hệ số này phải được kiểm tra, do có sự chênh lệch nhỏ trong các kết quả giữa phương pháp Kjeldahl và phương pháp Dumas.

4 Nguyên tắc

Mẫu được chuyển thành khí bằng cách đốt mẫu trong ống đốt. Các thành phần gây nhiễu được loại bỏ ra khỏi hỗn hợp khí tạo thành. Các hợp chất nitơ trong hỗn hợp khí hoặc phần đại diện của chúng được chuyển về nitơ phân tử mà có thể định lượng bằng detector dẫn nhiệt. Hàm lượng nitơ sau đó được tính bằng bộ vi xử lý.

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích hoặc các thuốc thử có chất lượng tương đương theo quy định của nhà sản xuất thiết bị. Ngoại trừ các vật liệu chuẩn (xem 5.12) thì tất cả các thuốc thử không được chứa nitơ.

5.1 Khí mang: sử dụng 5.1.1 hoặc 5.1.2.

5.1.1 Cacbon dioxit, càng tinh khiết càng tốt, nhưng có phần thể tích CO_2 tối thiểu là 99,99 %.

5.1.2 Heli, càng tinh khiết càng tốt, nhưng có phần thể tích He tối thiểu là 99,99 %.

5.2 Oxy, càng tinh khiết càng tốt nhưng có phần thể tích O_2 tối thiểu là 99,99 %.

5.3 Chất hấp thụ sulfua dioxit và halogen, dùng để loại hết sulfua ra khỏi mẫu (ví dụ, chì cromat (PbCrO_4) hoặc búi thép).

5.4 Chất xúc tác platin/đồng oxit, dùng cho ống sau đốt.

Chất xúc tác platin [5 % Pt trên nhôm oxit (Al_2O_3)] được pha trộn với CuO theo tỷ lệ 1 : 7 hoặc 1 : 8, theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Để tránh bị phân tách do tỷ trọng của hai vật liệu này khác nhau, nên không cần chuẩn bị sẵn hỗn hợp trước khi nhồi ống nhưng nên rót chất xúc tác platin và đồng oxit đồng thời vào ống sau đốt, sử dụng phễu thích hợp.

5.5 Bông bạc hoặc bông đồng

Cần được tách rời trước khi cho vào ống sau đốt hoặc ống khử.

5.6 Bông thạch anh hoặc bông thủy tinh hoặc bông sợi, theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

5.7 Đồng hoặc tungsten (dây, các đoạn cắt, dạng mảnh vụn hoặc dạng bột), dùng cho ống khử.

Việc sử dụng một trong các dạng dây đồng hoặc tungsten có thể làm tăng độ chụm của các kết quả phân tích đối với các mẫu chứa hàm lượng nitơ thấp (khoảng 1 % khối lượng).

5.8 Diphospho pentoxit (P_2O_5) hoặc magiê peclorat dạng hạt [$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$] hoặc chất làm khô khác thích hợp để nhồi các ống làm khô.

5.9 Các hạt hình cầu corundum rỗng hoặc các viên nhôm oxit, dùng cho ống đốt.

5.10 Đồng oxit (CuO), làm vật liệu nhồi cho ống đốt.

5.11 Natri hydroxit (NaOH), trên chất phụ trợ.

5.12 Axit aspartic ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$) hoặc axit etylen diamin tetraaxetic ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) hoặc axit glutamic ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$) hoặc axit hippuric ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$) chuẩn, hoặc các mẫu chuẩn thích hợp khác đã biết trước, có hàm lượng nitơ không đổi, đã được xác nhận.

Độ thu hồi tối thiểu phải là 99 % khối lượng.

5.13 Xăng nhẹ, có điểm sôi trong khoảng từ 30 °C đến 60 °C hoặc axeton hoặc etanol.

6 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ của phòng thử nghiệm thông thường và cụ thể các loại sau:

6.1 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0,000 1 g.

6.2 Máy nghiền, thích hợp với bản chất của mẫu.

6.3 Sàng, có cỡ lỗ danh định là 800 μm hoặc 1 mm, được làm bằng vật liệu không chứa sắt.

6.4 Chén nung (ví dụ, bằng thép không gỉ, thạch anh, gốm hoặc platin) hoặc **ống thiếc** hoặc **giấy lọc không chứa nitơ**, thích hợp để sử dụng cho các thiết bị Dumas.

CHÚ THÍCH 1 Một vài loại thiết bị bán sẵn có kèm theo dụng cụ lấy mẫu tự động.

CHÚ THÍCH 2 Một số mẫu dạng rắn (ví dụ như bột) có thể nén thành dạng viên.

6.5 Thiết bị Dumas¹⁾, có gắn với lò nung có thể duy trì được nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn 850 °C, có detector dẫn nhiệt và có thiết bị thích hợp để tích phân tín hiệu.

Có thể sử dụng các loại thiết bị Dumas thích hợp vận hành theo biểu đồ trong Phụ lục A, cho dù có các cách bố trí và các bộ phận khác nhau.

CHÚ THÍCH Các sơ đồ của ba loại thiết bị, có bán sẵn, được lấy làm ví dụ trong Hình B.1, Hình B.2 và Hình B.3.

Để tránh rò rỉ, dùng vòng đệm tròn để làm kín, phải được bôi trơn bằng dầu chân không cao trước khi lắp đặt.

Kinh nghiệm cho thấy rằng điều cơ bản là phải làm sạch tất cả các miếng thạch anh và dụng cụ thủy tinh thật cẩn thận và xóa hết các dấu vân tay trên các ống bằng dung môi thích hợp (ví dụ như axeton) trước khi đưa các ống vào lò nung.

7 Lấy mẫu

Mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải đúng là mẫu đại diện. Mẫu không bị hư hỏng hoặc thay đổi trong suốt quá trình vận chuyển hoặc bảo quản.

Phương pháp lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo phương pháp nêu trong TCVN 9027 (ISO 24333) ^[7] đối với ngũ cốc và các sản phẩm ngũ cốc.

8 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử nghiệm phải được chuẩn bị từ mẫu phòng thử nghiệm thử đồng nhất.

Sử dụng máy nghiền thích hợp (6.2), để nghiền mẫu phòng thử nghiệm. Nhìn chung, mẫu nghiền phải lọt qua sàng (6.3), cỡ lỗ danh định 800 μm đối với các cỡ mẫu nhỏ (dưới 300 mg), hoặc sàng có cỡ lỗ danh định 1 mm đối với cỡ mẫu lớn hơn (bằng hoặc lớn hơn 300 mg). Khi sử dụng các loại máy nghiền cho các cỡ hạt đáp ứng các quy định đưa ra trong Bảng 1 sẽ cho các kết quả có thể chấp nhận được.

¹⁾ Các thiết bị Elementar Analysensysteme, của Viện phân tích hóa học Sumika và của hãng LECO là các thiết bị thích hợp có bán sẵn. Thông tin này đưa ra để tạo thuận tiện cho người sử dụng tiêu chuẩn, còn tiêu chuẩn này không ấn định phải sử dụng sản phẩm đó. Có thể sử dụng các sản phẩm tương tự nếu cho các kết quả tương đương.

Bảng 1 – Cỡ hạt yêu cầu

Cỡ lỗ danh định của sàng μm	Lượng lọt qua sàng % khối lượng
710	100
500	95 đến 100
200	nhỏ hơn hoặc bằng 85

Việc nghiền có thể làm thất thoát độ ẩm và do đó độ ẩm của mẫu nghiền cũng cần được phân tích khi báo cáo kết quả hàm lượng nitơ hoặc protein theo chất khô hoặc theo độ ẩm không đổi. Cần tiến hành xác định độ ẩm theo ISO 712 đối với ngũ cốc trừ ngô, theo TCVN 4846 (ISO 6540) đối với ngô và theo ISO 24557 đối với đậu đỗ.

Có thể kiểm tra hiệu quả của việc nghiền bằng cách chuẩn bị các mẫu nghiền giống hệt nhau từ hỗn hợp của ngô và hạt đậu tương với tỷ lệ 2:1. Độ lệch chuẩn tương đối ước tính phải nhỏ hơn 2 % khối lượng.

9 Cách tiến hành

9.1 Yêu cầu chung

Cần tuân thủ nghiêm ngặt các hướng dẫn của nhà sản xuất về cài đặt, tối ưu hóa, hiệu chuẩn và vận hành thiết bị. Bật thiết bị và để ổn định theo các quy trình cụ thể.

Hàng ngày cần kiểm tra tính năng của thiết bị, sử dụng các mẫu chuẩn theo (5.12). Độ thu hồi của nitơ cần phải > 99,0 % khối lượng.

9.2 Phân mẫu thử

Cân ít nhất 0,1 g mẫu thử, chính xác đến 0,0001 g, cho vào chén nung hoặc ống thiếc hoặc giấy lọc không chứa nitơ (6.4). Đối với các mẫu có hàm lượng protein thấp (< 1 % khối lượng) thì có thể cân tăng lượng mẫu lên 3,5 g, tùy thuộc vào kiểu thiết bị Dumas được sử dụng và bản chất của mẫu thử.

Tùy vào kiểu loại thiết bị được sử dụng, nếu mẫu có độ ẩm trên 17 % khối lượng, thì có thể phải sấy khô mẫu trước khi phân tích.

Đối với các mẫu có hàm lượng protein rất cao, thì nên dùng lượng mẫu nhỏ hơn. Trong trường hợp dùng khối lượng nhỏ hơn 0,1 g thì nên tiến hành xác định lần thứ hai (để kiểm tra xác nhận).

9.3 Kiểm soát nguồn cung cấp oxy

Kiểm soát nguồn cung cấp oxy, đặc biệt là tốc độ dòng, theo các hướng dẫn của nhà cung cấp.

Với mỗi dãy phép xác định hàm lượng nitơ, cho chạy càng nhiều mẫu trắng càng tốt để ổn định thiết bị, đối với mỗi lần thử dùng một lượng sacaroza tương đương thay cho phần mẫu thử. Mẫu trắng sacaroza cho biết lượng nitơ được tạo ra ở dạng không khí môi trường được giữ lại trong vật liệu hữu cơ dạng bột. Sử dụng giá trị trung bình của các phép thử trắng để hiệu chỉnh sai số trong phép tính xác định hàm lượng nitơ của từng mẫu thử.

9.4 Hiệu chuẩn

Sử dụng các hợp chất tinh khiết có hàm lượng nitơ không đổi đã biết, ví dụ: axit aspartic (xem 5.12) làm chất chuẩn, để hiệu chuẩn thiết bị lâu dài. Phân tích lặp lại hai lần ba hợp chất tinh khiết, mỗi lần sử dụng ba nồng độ khác nhau được chọn theo dải đo các mẫu thực.

Để dựng đường chuẩn, cần tiến hành ít nhất năm phép xác định, với các lượng khác nhau của cùng hợp chất, chọn hợp chất và sử dụng một lượng sao cho đường cong thu được sẽ bao trùm dải các hàm lượng nitơ trong các mẫu được phân tích.

Nếu phần mẫu thử có hàm lượng nitơ lớn hơn 200 mg thì đường chuẩn dự kiến sẽ không tuyến tính. Trong phần không tuyến tính này, một vài đoạn ngắn có thể được sử dụng để hiệu chuẩn. Để đảm bảo độ tin cậy của đường chuẩn trong các đoạn này, thì cần tăng lượng chất chuẩn tương ứng với lượng tăng nitơ theo các bước tương ứng từ 1 mg đến 5 mg.

Có thể sử dụng các dung dịch chuẩn cho việc hiệu chuẩn.

Trước khi bắt đầu một dãy phép phân tích, kiểm tra việc hiệu chuẩn ít nhất ba lần và sau mỗi khoảng từ 15 mẫu đến 25 mẫu, phân tích một trong các chất chuẩn (xem 5.12) hoặc mẫu có hàm lượng nitơ đã biết. Giá trị thu được đối với phần khối lượng nitơ khác nhau phải ít hơn 0,05 % so với giá trị dự kiến. Nếu không, thì lặp lại việc kiểm tra hiệu chuẩn sau khi kiểm tra tính năng của thiết bị.

9.5 Xác định

Với các thiết bị khi đang vận hành ổn định, đưa phần mẫu thử vào máy theo các hướng dẫn của nhà sản xuất.

Trong quá trình phân tích, các quá trình sau đây được thực hiện trong thiết bị (xem Hình B.1, B.2 hoặc Hình B.3).

Phần mẫu thử được đốt cháy hết trong các điều kiện chuẩn ở nhiệt độ ít nhất là 850 °C tùy thuộc vào thiết bị và mẫu được phân tích.

Các sản phẩm phân hủy bay hơi (phần lớn là nitơ phân tử, nitơ oxit, cacbon dioxit và hơi nước) được chuyển theo khí mang (xem 5.1) qua thiết bị.

Các nitơ oxit được khử về nitơ phân tử và lượng oxy dư sẽ liên kết với đồng hoặc tungsten (5.7) trong cột khử.

Loại bỏ nước bằng cách sấy các ống đã nhồi đầy magiê perchlorat, diphospho pentoxit hoặc chất làm khô khác (xem 5.8). Nếu dùng cacbon dioxit làm khí mang (xem 5.1.1), thì nước được loại bằng cách cho đi qua chất hấp thụ thích hợp, ví dụ như natri hydroxit (5.11) trên chất phụ trợ thích hợp.

Các hợp chất gây nhiễu (ví dụ các hợp chất sulfua và halogen) được loại ra bằng chất hấp thụ (5.3) hoặc hóa chất, ví dụ bòng bạc (5.5) hoặc natri hydroxit (5.11) trên chất phụ trợ thích hợp.

Hỗn hợp khí còn lại, gồm nitơ và khí mang được đi qua detector dẫn nhiệt.

9.6 Phát hiện và tích phân

Để định lượng nitơ, thiết bị có sử dụng tế bào dẫn nhiệt, đã được tối ưu hóa cho loại khí mang được sử dụng và có thể có điều chỉnh điểm zero tự động giữa các lần đo các phần mẫu thử liên tiếp. Sau khi khuếch đại và chuyển đổi tín hiệu detector thì các dữ liệu thu được phải được xử lý bằng bộ vi xử lý ngoại biên.

10 Tính và biểu thị kết quả

10.1 Tính toán

10.1.1 Hàm lượng nitơ

Các kết quả về hàm lượng nitơ tổng số, w_N , được biểu thị bằng phần trăm khối lượng, thường có sẵn từ dữ liệu in ra từ thiết bị.

10.1.2 Hàm lượng protein thô

Hệ số chuyển đổi, F_c , thu được từ Công thức (1):

$$F_c = \frac{100 - w_{H_2O,1}}{100 - w_{H_2O,2}} \quad (1)$$

Trong đó

$w_{H_2O,1}$ là độ ẩm trước khi nghiền, tính bằng phần trăm khối lượng (%);

$w_{H_2O,2}$ là độ ẩm sau khi nghiền, tính bằng phần trăm khối lượng (%);

Hàm lượng protein thô, w_p , được tính bằng phần trăm khối lượng, thu được từ Công thức (2):

$$w_p = w_N \times F \times F_c \quad (2)$$

Trong đó

w_N là hàm lượng nitơ của mẫu ở độ ẩm tự nhiên của nó, tính bằng phần trăm khối lượng;

F là hệ số chuyển đổi quy ước đối với sản phẩm được phân tích, bằng 5,7 đối với lúa mì, lúa mạch và các sản phẩm nghiền của chúng, bằng 6,25 đối với các loại sản phẩm quy định trong phạm vi áp dụng của tiêu chuẩn này (xem Phụ lục D).

Nếu cần, hàm lượng protein thô, w_{pd} , được biểu thị bằng phần trăm khối lượng chất khô, xác định được bằng công thức (3):

$$w_{pd} = \frac{1,00w_p}{100 - w_{H_2O}} \quad (3)$$

Trong đó

w_{H_2O} là độ ẩm của phẩm mẫu thử tính bằng phần trăm khối lượng, xác định theo ISO 712, TCVN 4846 (ISO 6540) hoặc ISO 24557.

10.2 Biểu thị kết quả

Biểu thị các kết quả đến ba chữ số thập phân (ví dụ: 9,53 % hoặc 20,5 % hoặc 35,4 %).

11 Độ chụm

11.1 Các phép thử liên phòng thử nghiệm

Các chi tiết về phép thử liên phòng thử nghiệm tiến hành để xác định độ chụm của phương pháp được nêu trong Phụ lục E.

Các giá trị thu được từ các 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, có nghĩa cho hàm lượng nitơ từ 0,05 % đến 13,89 %.

11.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ, độc lập, thu được khi sử dụng cùng một phương pháp thử, trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong cùng một phòng thử nghiệm, do cùng một người phân tích, sử dụng cùng một thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, không quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn lặp lại, r , nêu dưới đây:

$$r = 2,8s_r = 2,8 (0,0013w_N + 0,012)$$

Trong đó

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

w_N là hàm lượng nitơ, tính bằng phần trăm khối lượng.

11.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ, thu được khi sử dụng cùng một phương pháp trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong các phòng thử nghiệm khác nhau, do các người phân tích khác nhau, sử dụng các thiết bị khác nhau, không quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn tái lập, R , nêu dưới đây:

$$R = 2,8s_R = 2,8 (0,0126w_N + 0,017)$$

Trong đó:

s_R là độ lệch chuẩn tái lập;

w_N là hàm lượng nitơ, tính bằng phần trăm khối lượng.

11.4 Sai số tới hạn

11.4.1 So sánh hai nhóm phép đo trong cùng một phòng thử nghiệm

Sai số tới hạn, CD, nghĩa sai số giữa hai giá trị trung bình thu được từ các kết quả của hai phòng thử nghiệm trong các điều kiện lặp lại, tính được bằng:

$$CD = 2,8s_r \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}} = 2,8s_r \sqrt{\frac{1}{2}} = 1,98s_r$$

Trong đó:

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

n_1 và n_2 là số lượng kết quả thử tương ứng với mỗi giá trị trung bình.

11.4.2 So sánh hai nhóm phép đo trong hai phòng thử nghiệm

Sai số tới hạn giữa hai giá trị trung bình thu được từ các kết quả của hai phòng thử nghiệm khác nhau dưới các điều kiện tái lập, tính được bằng:

$$CD_R = 2,8\sqrt{s_R^2 - s_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} = 2,8\sqrt{s_R^2 - 0,5s_r^2}$$

Trong đó

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

s_R là độ lệch chuẩn tái lập;

n_1 và n_2 là số lượng kết quả thử tương ứng với mỗi giá trị trung bình.

11.5 Độ không đảm bảo đo

Độ không đảm bảo đo, U_0 , là thông số thể hiện sự phân bố hợp lý các giá trị của kết quả. Độ không đảm bảo đo này được đưa ra bởi sự phân bố thống kê các kết quả thu được từ các phép thử liên phòng thử nghiệm và được đặc trưng bởi độ lệch chuẩn thực nghiệm.

Độ không đảm bảo đo, U_0 , bằng cộng hoặc trừ hai lần giá trị độ lệch chuẩn tái lập nêu trong tiêu chuẩn này:

$$U_0 = \pm 2s_R$$

Trong đó s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

12 Báo cáo thử nghiệm

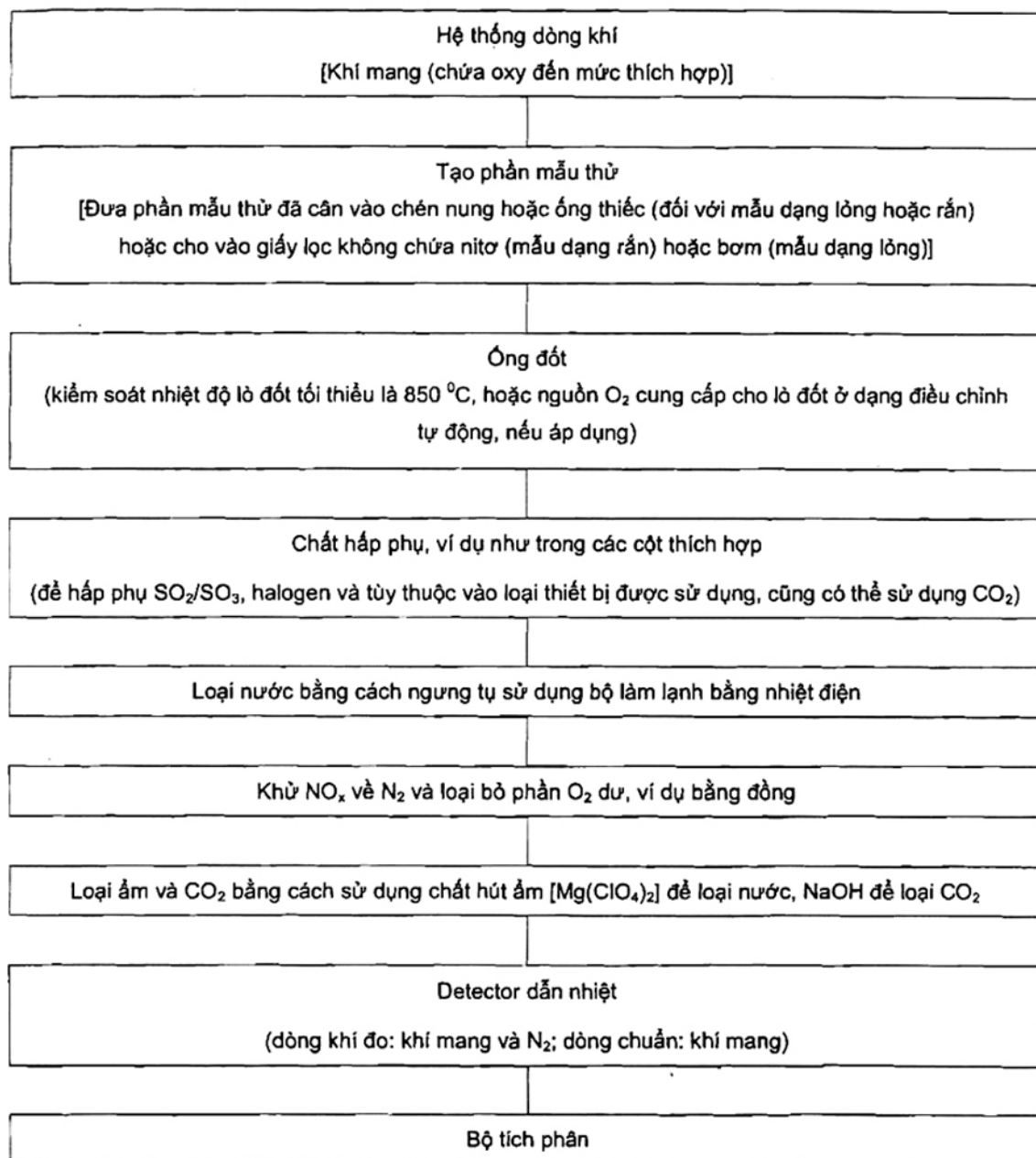
Báo cáo thử nghiệm phải gồm các thông tin sau:

- a) mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ mẫu thử;
- b) phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- c) phương pháp thử đã sử dụng, có viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc được coi là tùy chọn, cùng với các chi tiết của sự cố bất kỳ mà có thể ảnh hưởng đến kết quả;
- e) các kết quả thu được và hệ số chuyển đổi đã sử dụng, độ ẩm của mẫu thử hoặc độ ẩm chuẩn;
- f) nếu đáp ứng yêu cầu về độ lặp lại, thì nêu kết quả cuối cùng thu được;
- g) ngày thử nghiệm.

Phụ lục A

(Tham khảo)

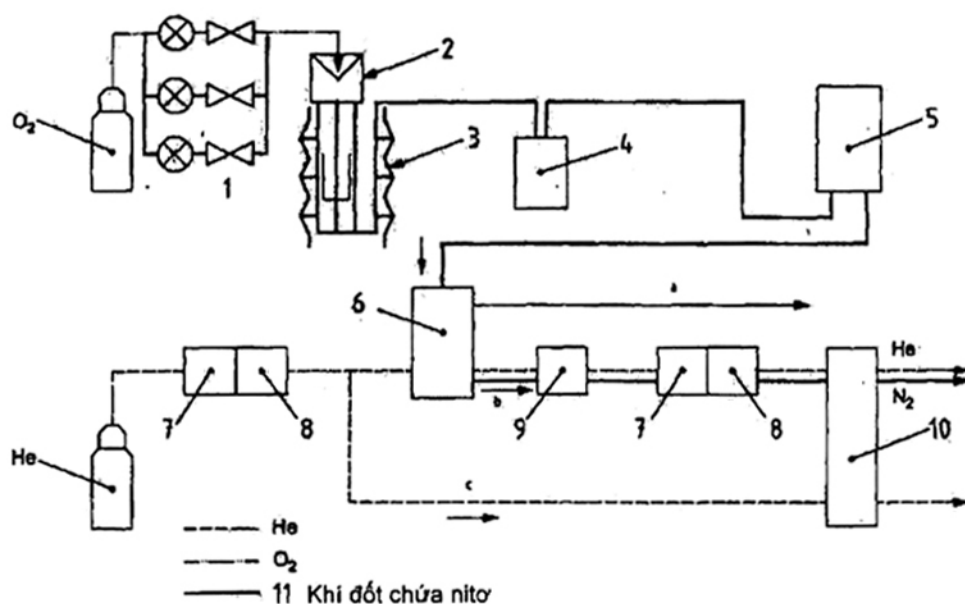
Lưu đồ thiết kế cơ bản của thiết bị Dumas



Phụ lục B

(Tham khảo)

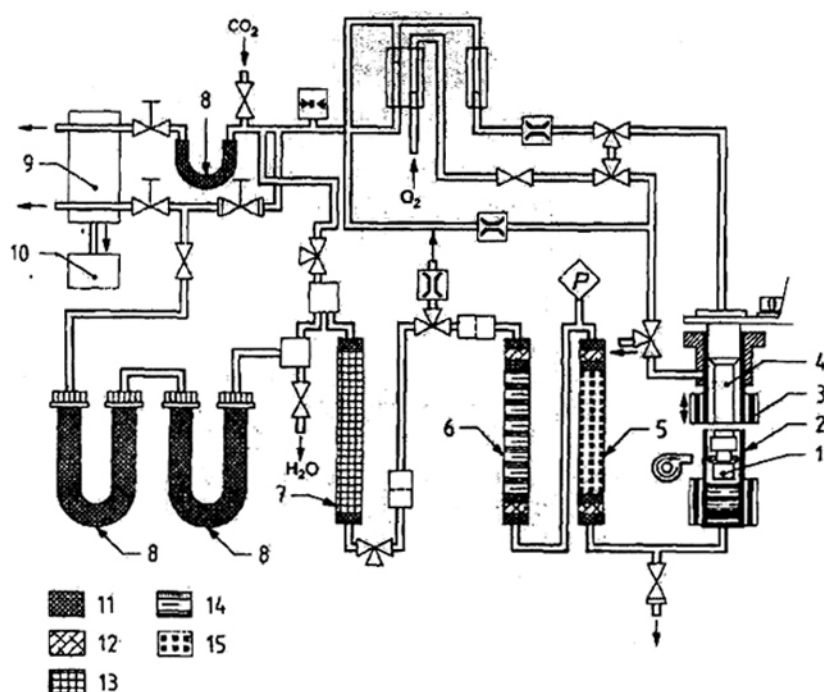
Sơ đồ các loại thiết bị Dumas thích hợp



CHÚ DẪN

- 1 van điều chỉnh dòng khí oxi
- 2 bộ nạp mẫu
- 3 lò đốt có chén nung
- 4 bộ làm lạnh (nhiệt điện)
- 5 dụng cụ trộn/cột balat
- 6 bộ phân li
- 7 natri hydroxit trên vật liệu phụ trợ
- 8 magiê peclorat
- 9 xúc tác đồng (khử NO_x và O_2)
- 10 detector dẫn nhiệt
- 11 khí đốt chứa N_2
 - a khí đốt dư
 - b dòng đo
 - c dòng chuẩn

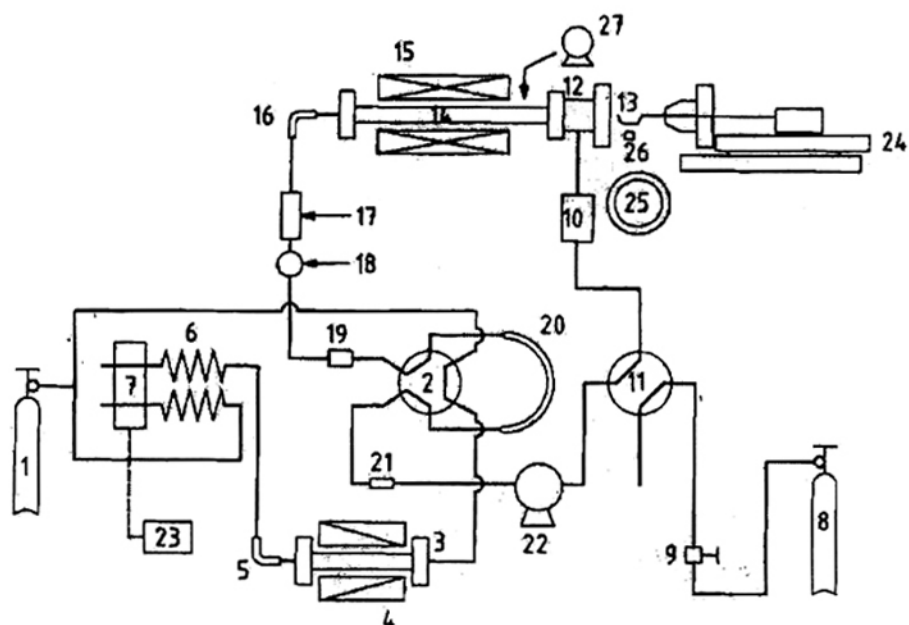
Hình B.1 – Ví dụ 1 về thiết bị Dumas (khí mang heli)



CHÚ DẪN

- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1 chén nung thử nghiệm | 9 detector dẫn nhiệt |
| 2 cột đốt | 10 bộ tích phân |
| 3 lò đốt (di động) | 11 chất làm khô |
| 4 bộ giữ chén nung | 12 bông bạc |
| 5 ống hấp thụ SO_2 | 13 dây đồng |
| 6 ống sau cột | 14 dây đồng có chất xúc tác platin |
| 7 cột khử | 15 chì cromat |
| 8 ống làm khô | |

Hình B.2 – Ví dụ 2 về thiết bị Dumas (khí mang CO_2)



CHÚ DẪN

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 ống khí heli | 15 lò phản ứng |
| 2 van điều chỉnh | 16 ống kiểm tra quá trình đốt |
| 3 ống khử | 17 bộ ngưng loại hơi nước |
| 4 lò khử | 18 bộ trộn khí |
| 5 ống hấp thụ khí | 19 bộ lọc No.1 |
| 6 cột tách khí | 20 ống đồng |
| 7 detector dẫn nhiệt | 21 bộ lọc No.2 |
| 8 bình chứa oxy | 22 bơm tuần hoàn |
| 9 van điều chỉnh dòng khí oxy | 23 bộ xử lý số liệu |
| 10 bộ đo lưu lượng khí | 24 dụng cụ đưa mẫu vào |
| 11 van | 25 khay chứa mẫu |
| 12 lối đưa mẫu vào | 26 bộ nâng khay mẫu |
| 13 bộ nạp mẫu | 27 bơm khí lạnh |
| 14 ống phản ứng | |

Hình B.3 – Ví dụ 3 về thiết bị Dumas (khí mang heli)

Phụ lục C

(Tham khảo)

Hiệu chuẩn thiết bị**C.1 Các hợp chất hiệu chuẩn**

Một số thiết bị bán sẵn đòi hỏi phải điều chỉnh lưu lượng oxy dự kiến.

Các phép tính toán trong C.2 là rất cần thiết đối với một số loại thiết bị (điều tiết O_2 dư với sự có mặt của CO_2 làm khí mang). Tất cả các phép tính dựa trên giả định rằng mẫu chỉ gồm các nguyên tố C, N, H và O.

Bảng C.1 – Nhu cầu oxy của các hợp chất tính khiết thích hợp cho việc hiệu chuẩn thiết bị

Hợp chất	Hàm lượng nitơ % khối lượng	Nhu cầu oxy tối đa theo lý thuyết ml/g	Nhu cầu oxy thực tế ml/g
Urê	46,65	1 305	560
Axit aspartic	10,53	800	631
Tyrosin	7,73	1 391	1 267
Axit glutamic	9,52	952	800
Phenylalanin	8,48	1 593	1 458
Axit etylenđiamintetraaxetic	9,59	920	767
Axit hippuric	7,82	1 344	1 219

C.2 Các ví dụ về cách tính nhu cầu oxy dự kiến**C.2.1 Ví dụ 1**

Urê (H_2NCONH_2): 1 mol tương ứng với 60,06 g, khối lượng phần mẫu thử là 1 000 mg.

Do đó, 1 000 mg phần mẫu thử urê chứa:

- 199,8 mg C;
- 66,6 mg H;
- 466,5 mg N,
- 266,4 mg O.

TCVN 8133-2:2011

Lượng oxy cần thiết cho việc đốt hoàn toàn urê về cacbon dioxit và nước được tính đã bao gồm hàm lượng oxy của hợp chất và thực tế như sau:

- a) thể tích mol của khí lý tưởng là 22,4 lít (ở $T = 0^{\circ}\text{C}$ và $p = 0,1 \text{ MPa}$);
- b) 1 mol của C tương ứng 12 g (12 000 mg);
- c) 1 mol của H_2 tương ứng 2 g (2 000 mg);
- d) 1 mol của N_2 tương ứng 28 g (28 000 mg);
- e) 1 mol của O_2 tương ứng 32 g (32 000 mg).

Kết quả là cần 1 305 ml oxy để đốt cháy 1 g urê.

C.2.2 Ví dụ 2

Axit aspartic [$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$]: 1 mol tương ứng 133,10 g, khối lượng phần mẫu thử 1 000 mg.

Do đó, 1 000 mg phần mẫu thử axit aspartic chứa

- 360,6 mg C;
- 52,6 mg H;
- 105,2 mg N;
- 480,8 mg O.

Lượng oxy cần thiết cho việc đốt hoàn toàn cacbon dioxit và nước, đã bao gồm hàm lượng oxy của hợp chất và thực tế như sau:

- a) thể tích mol của khí lý tưởng là 22,4 lít (ở $T = 0^{\circ}\text{C}$ và $p = 0,1 \text{ MPa}$);
- b) 1 mol của C tương ứng 12 g (12 000 mg);
- c) 1 mol của H_2 tương ứng 2 g (2 000 mg);
- d) 1 mol của N_2 tương ứng 28 g (28 000 mg);
- e) 1 mol của O_2 tương ứng 32 g (32 000 mg);

Kết quả là cần 800 ml oxy để đốt cháy 1 g axit aspartic.

Phụ lục D

(Tham khảo)

Ví dụ về các hệ số chuyển đổi hàm lượng nitơ về hàm lượng protein

Sản phẩm	Hệ số chuyển đổi nitơ thành protein
Lúa mạch	5,7
Ngô, bột ngô	6,25
Yến mạch	6,25
Yến mạch (bột yến mạch, yến mạch đã xay)	6,25
Bột lạc	6,25
Gạo lứt, hạt dài	6,25
Gạo xát thủ công, gạo xát dối, gạo đỏ	6,25
Gạo lật hoặc gạo lứt (chỉ bỏ trấu)	6,25
Gạo xát trắng	6,25
Bột lúa mạch đen	5,7
Hạt đậu tương rang, xay	6,25
Hạt đậu tương (bột đậu tương và các sản phẩm của chúng)	6,25
Lúa mạch ba góc (triticale)	5,7
Lúa mì (cứng đỏ)	5,7
Cám lúa mì	5,7
Phôi lúa mì	5,7
Hạt lúa mì, bột lúa mì thô hoặc bột mịn	5,7

Phụ lục E

(Tham khảo)

Các kết quả nghiên cứu liên phòng thử nghiệm

E.1 Yêu cầu chung

Các giá trị giới hạn lặp lại và giới hạn tái lập phương pháp này, thu được từ các kết quả thử của chương trình thử liên phòng thử nghiệm quốc tế được thực hiện theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1)^[2], TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) và ISO 5725-6^[4].

Các phép thử này đã được tiến hành trên 13 mẫu ngũ cốc và đậu đỗ do 17 phòng thử nghiệm của 6 nước tham gia thực hiện.

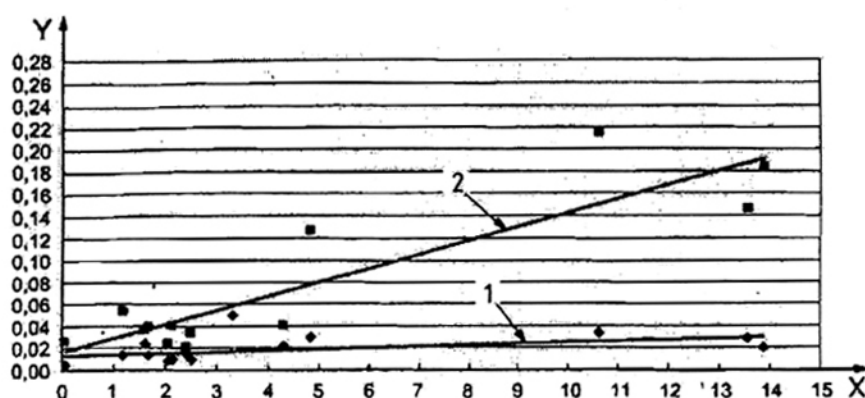
Chương trình thử nghiệm này do ARVALIS – Institute du Végétal tổ chức vào tháng 7 năm 2007.

Các kết quả thu được đã phân tích thống kê theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1), TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) TCVN 6910-6 (ISO 5725-6) và cho các dữ liệu về độ chụm như trong Bảng E.1 và E.4.

E.2 Dữ liệu độ chụm đối với hàm lượng nitơ

Bảng E.1 – Các kết quả liên phòng thử nghiệm đối với hàm lượng nitơ

Thông số	Tinh bột	Ngô	Lúa mạch đen	Lúa mạch	Bột mì thông thường	Lúa mì thông thường	Lõi lúa mì cứng	Lúa mì cứng	Đậu Hà lan	Đậu răng ngựa	Gluten ngô	Gluten lúa mì thông thường	Protein đậu Hà lan
Số phòng thử nghiệm (sau khi trừ ngoại lệ)	15	16	16	16	14	15	15	17	17	17	17	17	17
Hàm lượng nitơ trung bình, w_N (%)	0,05	1,18	1,63	1,68	2,07	2,16	2,42	2,51	4,33	4,85	10,61	13,55	13,89
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,0046	0,0139	0,0234	0,0139	0,008	0,0101	0,0151	0,0101	0,0223	0,031	0,0345	0,0294	0,0203
Hệ số biến thiên lặp lại $CV(r) (=s_r/w_N)$ (%)	0,094	0,012	0,014	0,008	0,004	0,005	0,006	0,004	0,005	0,006	0,003	0,002	0,001
Giới hạn lặp lại, r ($=2,8 s_r$)	0,01	0,04	0,06	0,04	0,02	0,03	0,04	0,03	0,06	0,09	0,10	0,08	0,06
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (%)	0,027	0,053	0,037	0,039	0,024	0,040	0,022	0,034	0,040	0,126	0,215	0,146	0,184
Hệ số biến thiên tái lập $CV(R) (=s_R/w_N)$ (%)	0,543	0,045	0,023	0,023	0,011	0,019	0,009	0,014	0,009	0,026	0,020	0,011	0,013
Giới hạn tái lập, R ($=2,8 s_R$)	0,07	0,15	0,10	0,11	0,07	0,11	0,06	0,09	0,11	0,35	0,59	0,40	0,51



CHÚ DÀN

X hàm lượng nitơ (% khối lượng)

Y độ lệch chuẩn của hàm lượng nitơ

1 độ lệch chuẩn lặp lại

2 độ lệch chuẩn tái lập

Hình E.1 – Mối quan hệ giữa độ lặp lại và độ lệch chuẩn tái lập và hàm lượng nitơ

Biểu đồ chỉ ra rằng các giá trị độ lặp lại và độ tái lập tăng (nghĩa là độ chụm giảm), khi tăng hàm lượng nitơ.

Bảng E.2 – Thống kê dữ liệu độ chụm đối với hàm lượng nitơ

Thông số	Dải	Mối quan hệ	Độ lặp lại	Độ tái lập
Hàm lượng nitơ (% tính theo khối lượng chất khô)	từ 0,05 đến 13,89	r : tuyến tính R : Tuyến tính	$s_r = 0,0013w_N + 0,012$ Hệ số tương quan $R^2 = 0,4529$	$s_R = 0,0126w_N + 0,017$ Hệ số tương quan $R^2 = 0,7976$

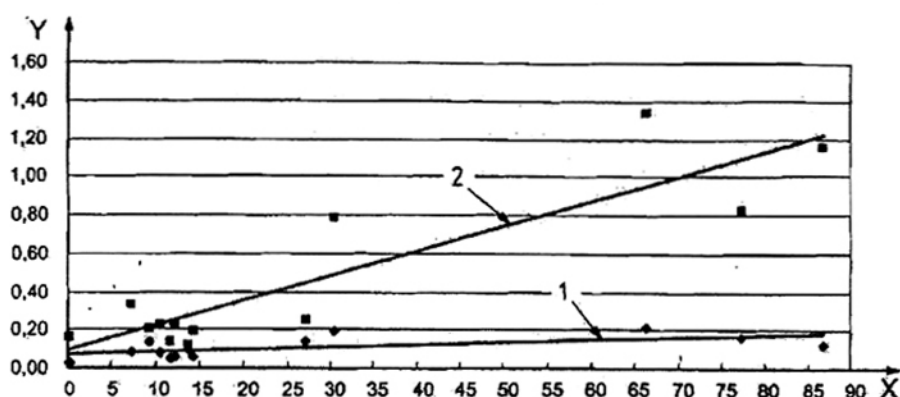
Bảng E.3 – Ví dụ về ứng dụng thực tế dữ liệu độ chụm đối với hàm lượng nitơ

Hàm lượng nitơ %	Độ lệch chuẩn lặp lại s_r	Giới hạn lặp lại r	Độ lệch chuẩn tái lập s_R	Giới hạn tái lập R	Sai số tới hạn giữa hai giá trị trung bình	
					Trong một phòng thử nghiệm $CV(r)$	Giữa hai phòng thử nghiệm $CV(R)$
0,05	0,012	0,03	0,018	0,05	0,02	0,04
0,50	0,013	0,04	0,023	0,06	0,03	0,06
1,00	0,013	0,04	0,030	0,08	0,03	0,08
2,00	0,015	0,04	0,042	0,12	0,03	0,11
3,00	0,016	0,04	0,055	0,15	0,03	0,15
4,00	0,017	0,05	0,067	0,19	0,03	0,18
5,00	0,019	0,05	0,080	0,22	0,04	0,22
6,00	0,020	0,05	0,093	0,26	0,04	0,25
7,00	0,021	0,06	0,105	0,29	0,04	0,29
8,00	0,022	0,06	0,118	0,33	0,04	0,32
9,00	0,024	0,07	0,130	0,36	0,05	0,36
10,00	0,025	0,07	0,143	0,40	0,05	0,39
11,00	0,026	0,07	0,156	0,43	0,05	0,43
12,00	0,028	0,08	0,168	0,47	0,05	0,46
13,00	0,029	0,08	0,181	0,50	0,06	0,50
13,85	0,030	0,08	0,192	0,53	0,06	0,53

Bảng E.4 – Các kết quả phép thử liên phòng thử nghiệm về hàm lượng nitơ

Thông số	Tinh bột	Ngô	Lúa mạch đen	Lúa mạch	Bột mì thông thường	Lúa mì thông thường	Lõi lúa mì cứng	Lúa mì cứng	Đậu Hà lan	Đậu răng ngựa	Gluten ngô	Gluten lúa mì thông thường	Protein đậu Hà lan
Hệ số chuyển đổi	6,25	6,25	5,7	6,25	5,7	5,7	5,7	5,7	6,25	6,25	6,25	5,7	6,25
Số phòng thử nghiệm (sau khi trừ ngoại lệ)	15	16	16	16	14	15	15	17	17	17	17	17	17
Hàm lượng protein trung bình, w_{pd} (%)	0,31	7,38	9,29	10,50	11,80	12,31	13,79	14,31	27,06	30,31	66,31	77,24	86,81
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,029	0,087	0,134	0,079	0,047	0,057	0,086	0,058	0,139	0,192	0,216	0,168	0,127
Hệ số biến thiên lặp lại $CV(r)$ ($=s_r/w_{pd}$) (%)	0,093	0,012	0,014	0,008	0,004	0,005	0,006	0,004	0,005	0,006	0,003	0,002	0,001
Giới hạn lặp lại, r ($=2,8 s_r$)	0,08	0,24	0,37	0,22	0,13	0,16	0,24	0,16	0,39	0,53	0,60	0,47	0,35
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (%)	0,167	0,330	0,212	0,223	0,136	0,230	0,124	0,194	0,250	0,786	1,342	0,831	1,152
Hệ số biến thiên tái lập $CV(R)$ ($=s_R/w_{pd}$) (%)	0,543	0,045	0,023	0,021	0,012	0,019	0,009	0,014	0,009	0,026	0,020	0,011	0,013
Giới hạn tái lập, R ($=2,8 s_R$)	0,46	0,91	0,59	0,62	0,38	0,64	0,34	0,54	0,69	2,18	3,72	2,30	3,19

E.3 Dữ liệu độ chum đối với hàm lượng protein



CHÚ DẪN

X hàm lượng protein (% khối lượng)

Y độ lệch chuẩn của hàm lượng protein

1 độ lệch chuẩn lặp lại

2 độ lệch chuẩn tái lập

Hình E.2 – Mối quan hệ giữa độ lặp lại, độ lệch chuẩn tái lập và hàm lượng protein

Bảng E.5 – Thống kê dữ liệu độ chum đối với hàm lượng nitơ

Thông số	Dải	Mối quan hệ	Độ lặp lại	Độ tái lập
Hàm lượng protein (% tính theo khối lượng chất khô)	từ 0,3 đến 86,8	r : tuyến tính R : tuyến tính	$s_r = 0,0014w_{pd} + 0,0706$ Hệ số tương quan $R^2 = 0,458$	$s_R = 0,0129w_{pd} + 0,0945$ Hệ số tương quan $R^2 = 0,801$

Bảng E.6 – Ví dụ về ứng dụng thực tế dữ liệu độ chụm đối với hàm lượng protein

Hàm lượng nitơ %	Độ lệch chuẩn lặp lại s_r	Giới hạn lặp lại r	Độ lệch chuẩn tái lập s_R	Giới hạn tái lập R	Sai số tối hạn giữa hai giá trị trung bình	
					Trong một phòng thử nghiệm $CV(r)$	Giữa hai phòng thử nghiệm $CV(R)$
0,35	0,070	0,19	0,104	0,29	0,14	0,25
5,0	0,075	0,21	0,160	0,44	0,15	0,42
10,0	0,081	0,22	0,220	0,61	0,16	0,59
15,0	0,087	0,24	0,280	0,77	0,17	0,76
20,0	0,093	0,26	0,340	0,94	0,18	0,92
25,0	0,099	0,27	0,400	1,11	0,20	1,09
30,0	0,105	0,29	0,460	1,27	0,21	1,26
35,0	0,111	0,31	0,520	1,44	0,22	1,42
40,0	0,117	0,32	0,580	1,61	0,23	1,59
45,0	0,123	0,34	0,640	1,77	0,24	1,76
50,0	0,129	0,36	0,700	1,94	0,26	1,92
55,0	0,135	0,37	0,760	2,10	0,27	2,09
60,0	0,141	0,39	0,820	2,27	0,28	2,25
65,0	0,147	0,41	0,880	2,44	0,29	2,42
70,0	0,153	0,42	0,940	2,60	0,30	2,59
75,0	0,159	0,44	1,000	2,77	0,32	2,75
80,0	0,165	0,46	1,060	2,94	0,33	2,92
85,0	0,171	0,47	1,120	3,10	0,34	3,08
86,8	0,173	0,48	0,141	3,16	0,34	3,14

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO 1871, *Food and feed products – General guidelines for the determination of nitrogen by the Kjeldahl method*
- [2] 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.*
- [3] 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.*
- [4] TCVN 6910-6 (ISO 5725-6) *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 6: Sử dụng các giá trị độ chính xác trong thực tế.*
- [5] TCVN 8100 (ISO 14891) *Sữa và sản phẩm sữa – Xác định hàm lượng nitơ – Phương pháp thông dụng theo nguyên tắc đốt cháy Dumas*
- [6] TCVN 8125 (ISO 20483) *Ngũ cốc và đậu đỗ – Xác định hàm lượng nitơ và tính hàm lượng protein thô – Phương pháp Kjeldahl*
- [7] TCVN 9027 (ISO 24333), *Ngũ cốc và sản phẩm ngũ cốc – Lấy mẫu.*
- [8] *Crude Protein – Combustion Method*, AACC Method 46.30, American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN
- [9] *Crude Protein in Cereal Grains and Oil Seeds*, AOAC Official Method 992.23, AOAC International, Washington, DC
- [10] *Nitrogen in Beer, Wort, and Brewing Grains – Protein (Total) by Calculation – Combustion Method*, AOAC Official Method 997.09, AOAC International, Washington, DC
- [11] *Protein (Crude) in Animal Feed – Combustion Method*, AOAC Official Method 990.03, AOAC International, Washington, DC
- [12] *Combustion Method for Determination of Crude Protein in Soybean Meal*, AOCS Official Method Ba 4f-00, AOCS Press, Champaign, IL
- [13] *Generic Combustion Method for Determination of Crude Protein*, AOCS Official Method Ba 4e-93, AOCS Press, Champaign, IL
- [14] *Nitrogen-Ammonia-Protein Modified Kjeldahl Method – Titanium Oxide plus Copper Sulfate Catalyst*, AOCS Official Method Ai 4-91, AOCS Press, Champaign, IL
- [15] BERNER, D.L., and BROWN, J., Protein nitrogen combustion method collaborative study I – Comparison with Smalley total Kjeldahl nitrogen and combustion results, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 71, No. 11, 1994, pp. 1291-93
- [16] BICSAK, R.C., Comparison of Kjeldahl Method for Determination of Crude Protein in Cereal Grains and Oilseeds with Generic Combustion Method – Collaborative Study, *J. AOAC International*, 76, No. 4, 1993, pp. 780-786

- [17] BUCKEE, G.K., Determination of total nitrogen in barley, malt and beer by Kjeldahl procedures and the Dumas combustion method – Collaborative trial, *J. Inst. Brew.*, 100, No. 2, 1994, pp. 57-64
- [18] DAUN, J.K., and DECLERCQ, D.R., Comparison of combustion and Kjeldahl methods for determination of nitrogen in oilseeds, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 71, 1994, pp. 1068-72
- [19] DONHAUSER, S., GEIGER, E., and BRIEM, F. Automatische Stickstoffbestimmung mittels Vebrennungsmethode, *Brauwelt*, No. 10/11, 1992, pp. 400-402
- [20] ELLEN, G., and MAHULETTE, G.G., Stikstofbepaling in zuivelproducten: Dumas evenaart Kjeldahi, *Voedingsmiddelen-technologie*, 30(3), 1997, pp. 25-29
- [21] ETHERIDGE, R.D., PESTI, G.M., and FOSTER, E.H., A comparison of nitrogen values obtained utilizing the Kjeldahl nitrogen and Dumas combustion methodologies (Leco CNS 2000) on samples typical of an animal nutrition analytical laboratory, *Animal Feed Sci. Technol.*, 73, 1998, pp. 21-28
- [22] FOSTER, A., Alternative method for analysis of total protein using the nitrogen determinator, *J. Amer. Soc. Brew. Chem.*, 47, No. 2, 1989, pp. 42-43
- [23] FRISTER, H., FEIER, U., and GOETSCH, P.-H., *Direct determination of nitrogen content by Dumas analysis; Interlaboratory study on precision characteristics*, AOAC International 4th International Symposium, Nyon, Switzerland, 1994
- [24] JOHANSSON, C.-G., Determination of total nitrogen in barley and malt by combustion method – Collaborative trial, *Monatsschrift fur Brauwissenschaft*, 11/12, 1996, p. 326
- [25] KINGBRINK, M., and SEBRANEK, J.G., Combustion Method for Determination of Crude Protein in Meat and Meat Products – Collaborative Study, *J. AOAC International*, 76, No. 4, 1993, pp. 787-93
- [26] REVESZ, R.N., and AKER, N., Automated determination of protein-nitrogen in cereals and grains, *J. AOAC International*, 60, No. 6, 1977, pp. 1238-42
- [27] SCHUSTER, M., MORWARID, M., and SATTES, H., Dumas combustion method for determination of protein content in feed, *VDLUFA-Schriftenreihe*, 33, 1991, pp. 526-531
- [28] SMITH, D., Evaluation of the Foss-Heraeus macro N for the determination of nitrogen in a wide range of foodstuffs, ingredients and biological materials and comparison with the Kjelfoss, *Analytical proceedings*, 28, 1991, pp. 320-324
- [29] SWEEMEY, R.A., Generic combustion method for determination of crude protein in feeds: Collaborative study, *J. AOAC International*, 72, No. 5, 1989, pp. 770-774
- [30] TKACHUK, R., Nitrogen-to-protein conversion factors for cereals and oilseed meals, *Cereal Chem.*, 46(4), 1969, pp. 419-423
- [31] WINKLER, R., BOTTERBRODT, S., RABE, E., and LINDHAUER, M.G., Stickstoff-/Proteinbestimmung mit der Dumas-Methode in Getreide und Getreideprodukten, *Getreide Mehl Brot*, 54, No. 2, 2000, pp. 86-91
- [32] ICC Standard No. 167, *Determination of crude protein in grain and grain products for food and feed by the Dumas combustion principle*

- [33] *Energy and protein requirements*, Technical Report No. 522, FAO/WHO, Ad Hoc Expert Committee, Rome, 1973
 - [34] BELLOMONTE, G., COSTANTINI, A., and GIAMMARIOLI, S., Comparison of modified automatic Dumas method and the traditional Kjeldahi method for nitrogen determination in infant food, *J. of the Association of Official Analytical Chem.*, 70(2), 1987, pp. 227-229
 - [35] JUNG, S., RICKERT, D.A., DEAK, N.A., ALDIN, E.D., RECKNOR, J., JOHNSON, L.A., and MURPHY, P.A., Comparison of Kjeldahi and Dumas methods for determining protein contents of soybean products, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 80(12), 2003, pp. 1169-73
 - [36] SCHMITTER, B.M., and RIHS, T., Evaluation of a macrocombustion method for total nitrogen determination in feedstuffs, *J. Agric. Food Chem.*, 37, 1989, pp. 992-994
 - [37] SIMONNE, A.H., SIMONNE, E.H., EITENMILLER, R.R., MILLS, H.A., and CRESMANN III, C.P., Could the Dumas method replace the Kjeldahl digestion for nitrogen and crude protein determinations in foods? *J. Sci. FoodAgric*, 73, 1997, pp. 39-45
 - [38] SWEENEY, R.A., and REXROAD, P.R., Comparison of LECO FP-228 Nitrogen Determinator with AOAC copper catalyst Kjeldahl method for crude protein, *J. AOAC International*, 70(6) 1987, pp. 1028-30
 - [39] WILES, P.G., GRAY, I.K., and KISSLING, R.C., Routine analysis of proteins by Kjeldahl and Dumas Methods: Review and interlaboratory study using dairy products, *J. AOAC International*, 81(3), 1998, pp. 620-631.
-