

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6353:2007

ISO 12193:2004

Xuất bản lần 2

**DẦU, MỠ ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT – XÁC ĐỊNH CHÌ
BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN
TỬ TRỰC TIẾP DÙNG LÒ GRAPHIT**

*Animal and vegetable fats and oils – Determination of lead by direct
Graphite furnace atomic absorption spectroscopy*

HÀ NỘI - 2007

Lời nói đầu

TCVN 6353:2007 thay thế TCVN 6353:1998;

TCVN 6353:2007 hoàn toàn tương đương với ISO 12193:2004;

TCVN 6353:2007 do ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC/F2 *Dầu mỡ động vật và thực vật* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Dầu, mỡ động vật và thực vật – Xác định chì bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử trực tiếp dùng lò graphit

Animal and vegetable fats and oils – Determination of lead by direct Graphite furnace atomic absorption spectroscopy

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định lượng vết của chì (> 0,001 mg/kg) ở tất cả các dạng có trong sản phẩm dầu mỡ thực phẩm thô hoặc đã tinh chế.

2 Nguyên tắc

Dầu hoặc chất béo được nguyên tử hoá, có hoặc không có tấm phẳng cứng trong lò graphit được gắn với một máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử đã được hiệu chuẩn trước bằng các dung dịch chuẩn chứa hợp chất hữu cơ của chì. Hàm lượng chì được đo từ độ hấp thụ ở bước sóng 283,3 nm.

3 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử là loại tinh khiết phân tích, trừ khi có các qui định khác và nước cất hoặc nước đã khử khoáng hoặc nước có chất lượng tương đương.

3.1 Xyclohexan, loại phân tích.

3.2 Lexitin, chứa 2 % phospho.

3.3 Dung môi hỗn hợp, 2 % (khối lượng/thể tích), gồm 2 g lexitin (3.2) hoà tan trong 100 ml xyclohexan (3.1).

3.4 Dầu trắng tinh chế

Bất kỳ loại dầu ăn nào thích hợp, bảo quản dầu trong chai polyetylen không chứa kim loại (5.1). Hàm lượng chì trong dầu không được lớn hơn 0,001 µl/kg.

3.5 Dung dịch chì chuẩn gốc, $c(\text{Pb}) = 10\text{mg/kg}$.

Chuẩn bị một dung dịch chuẩn kim loại hữu cơ với mẫu dầu trắng (3.4)

CHÚ THÍCH Mẫu chuẩn thích hợp có sẵn từ Công ty ¹⁾ sau đây:

- Công ty dầu lục địa, Thành phố Ponca Oklahoma, USA (Conostan, 5000 mg/kg);
- Merck KGaA, Darmstadt, Đức, chuẩn chì được hoà tan trong dầu $c(\text{Pb}) = 1000\text{ mg/kg}$ trong dầu tiêu chuẩn;
- VWR quốc tế [Certipur 1.15051, chuẩn chì hoà tan trong dầu, $c(\text{Pb}) = 1\text{ g/kg}$];
- VWR quốc tế [Certipure 1.1505127.AD, chì, dung dịch chuẩn hữu cơ dùng cho sắc ký quang phổ hấp thụ nguyên tử Certipure, $c(\text{Pb}) = 1\text{ g/kg}$].

3.6 Dung dịch chì chuẩn làm việc

Chuẩn bị trong ngày sử dụng các dung dịch làm việc có hàm lượng chì $c(\text{Pb}) = 0,02\text{ mg/kg}$, $c(\text{Pb}) = 0,05\text{ mg/kg}$ và $c(\text{Pb}) = 0,100\text{ mg/kg}$, bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn gốc 10 mg/kg (3.5) dùng dầu trắng (3.4).

3.7 Agon, độ tinh khiết tối thiểu 99,99 %.

4 Thiết bị, dụng cụ

4.1 Chai và nắp đậy bằng polypropylen hoặc polyetylen không có kim loại, dung tích 20 ml

Chai và nắp đậy bằng polyetylen hoặc polypropylen có thể làm sạch kim loại bằng cách rửa kỹ với dung dịch axit nitric nóng, sau đó tráng lại bằng nước cất và làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ khoảng $80\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2 Micropipet, dung tích 20 μl .

4.3 Các tip pipet.

4.4 Tủ sấy điện, giữ được nhiệt độ ở $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

4.5 Máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử, được trang bị hoặc chế độ "chiều cao pic" và máy in hoặc chế độ "diện tích" và máy ghi (độ nhạy của toàn thang đo là 0,2 giây), được gắn với đèn phóng điện không điện cực (đèn catot rỗng) và máy hiệu chỉnh nền deteri hoặc Zeeman.

4.6 Lò nguyên tử hoá graphit, đặt trong máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử (4.5), được trang bị một thiết bị điều khiển chương trình nhiệt độ.

¹⁾ Đây là những thí dụ sản phẩm thích hợp có sẵn trên thị trường. Thông tin này chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn chứ không phải sự thừa nhận của ISO đối với sản phẩm này

4.7 Ống graphit, loại thường (không phủ) hoặc có phủ (pyrolytic).

4.8 Tấm pyrolytic cùng với ống graphit có phủ pyrolytic hoặc không phủ

Có thể sử dụng cả hai cách nguyên tử hoá có hoặc không có tấm phẳng cứng. Độ chính xác và độ nhạy sẽ gấp hai lần khi sử dụng có tấm phẳng cứng so với khi không sử dụng tấm phẳng cứng.

5 Lấy mẫu

Mẫu thử nghiệm ít nhất 1,5 g và phải được bảo quản trong lọ không chứa kim loại (4.1).

Điều quan trọng là mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải là mẫu đại diện và không bị hư hại hoặc thay đổi các đặc tính trong suốt quá trình vận chuyển và bảo quản.

Việc lấy mẫu không qui định trong tiêu chuẩn này, nên lấy mẫu theo TCVN 2625:2007 (ISO 5555:2001).

6 Cách tiến hành

6.1 Xử lý mẫu, mẫu trắng và dung dịch chuẩn.

6.1.1 Đặt tất cả các mẫu và dung dịch chuẩn làm việc (3.6) vào tủ sấy (4.4) ở nhiệt độ 60 °C.

6.1.2 Lắc mạnh mẫu.

6.1.3 Cân 5,0 g mẫu, cho vào chai 20 ml (4.1) với 5,0 g dung dịch hỗn hợp (3.3) và trộn kỹ.

6.1.4 Tiến hành các bước 6.1.2 và 6.1.3 đối với cả ba dung dịch chuẩn làm việc (3.6) và mẫu dầu trắng (3.4).

6.2 Chuẩn bị thiết bị

6.2.1 Bật máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử (4.5) và hiệu chỉnh nền (D_2 hoặc Zeeman).

6.2.2 Theo hướng dẫn của nhà sản xuất, điều chỉnh cường độ của đèn, khe hở, độ dài bước sóng và độ khuếch đại. Độ dài bước sóng được qui định là 283,3 nm.

6.2.3 Tối ưu hoá vị trí của lò nguyên tử hoá graphit (4.6) trong máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử và cài đặt chương trình theo yêu cầu đối với bộ phận kiểm soát lò. Sử dụng các thông số theo bảng 1 và bảng 2. Nếu có sẵn thì đặt tấm (4.8) vào ống graphit.

6.2.4 Trước mỗi lần bơm mẫu, xử lý tip pipet (4.3) bằng cách hút vào rồi bỏ đi 20 μ l xyclohexan.

Chương trình đối với lò nguyên tử hoá graphit cho trong bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1 – Ống không phủ không có tấm phẳng cứng với năng lượng đốt nóng tối đa và bộ phận dùng khí

Các bước	Nhiệt độ °C	Thời gian tăng giây	Thời gian duy trì giây	Lưu lượng khí trong lò ml/phút
1	100	10	20	300
2	650	60	40	300
3	1900	0	5	0
4	2700	1	3	50

Bảng 2 – Ống phủ pyro có tấm phẳng cứng với năng lượng đốt nóng tối đa và bộ phận dùng khí

Các bước	Nhiệt độ °C	Thời gian tăng giây	Thời gian duy trì giây	Lưu lượng khí trong lò ml/phút
1	200	10	20	300
2	650	60	40	300
3	1700	0	5	0
4	2700	1	3	50

6.3 Xác định

6.3.1 Đo dung dịch mẫu trắng

Bơm 20 μ l dung dịch mẫu trắng đã được chuẩn bị theo (6.1.4) vào lò graphit, bật chương trình nhiệt độ và ghi độ hấp thụ.

6.3.2 Đo dung dịch chuẩn

Bơm 20 μ l của ba dung dịch chuẩn đã được chuẩn bị theo (6.1.4) vào lò graphit, bật chương trình nhiệt độ và ghi độ hấp thụ.

6.3.3 Đo dung dịch mẫu

Bơm 20 μ l dung dịch mẫu đã chuẩn bị theo (6.1.3) vào lò graphit, bật chương trình nhiệt độ và ghi độ hấp thụ.

7 Tính toán và biểu thị kết quả

7.1 Tính toán

7.1.1 Đo chiều cao của pic trên biểu đồ ghi, hoặc lấy số đọc trên màn hình hoặc máy in.

7.1.2 Vẽ đồ thị chuẩn độ hấp thụ của ba dung dịch chuẩn (6.3.2), đã được hiệu chỉnh với dung dịch mẫu trắng (6.3.1), dựa vào hàm lượng chỉ tương ứng.

CHÚ THÍCH Có thể hiệu chuẩn tự động bằng cách sử dụng thiết bị tinh vi.

7.1.3 Đọc hàm lượng chỉ từ đường chuẩn.

7.2 Biểu thị kết quả

Biểu thị kết quả theo mg/kg (đến hai chữ số có nghĩa).

8 Độ chụm

8.1 Các chi tiết của phép thử liên phòng thử nghiệm về độ chụm được tổng kết trong phụ lục A. Các giá trị nhận được từ thử liên phòng thử nghiệm có thể không áp dụng được với giải nồng độ và matrix ngoài phạm vi đã cho.

Phương pháp đã được thử với dầu lỏng (dầu đậu tương và chất béo đặc-bã ca cao).

8.2 Giới hạn độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử độc lập khi sử dụng cùng một phương pháp, trên cùng một loại vật liệu thử, trong cùng phòng thử nghiệm, với cùng một người thao tác trong cùng một khoảng thời gian ngắn như nhau, không quá 5 % trường hợp lớn hơn giới hạn độ lặp lại (r) được tính toán từ công thức trong bảng 3.

Bảng 3 – Giới hạn độ lặp lại (r) và giới hạn độ tái lập (R)

	r	R
Chỉ trong dầu ăn	0,19M	0,30M
Chỉ trong bơ ca cao	0,15M	0,68M
CHÚ THÍCH M là giá trị nồng độ trung bình tương ứng.		

8.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ, thu được khi sử dụng cùng một phương pháp, trên cùng một loại vật liệu thử, ở các phòng thử nghiệm khác nhau, do những người thao tác khác nhau và trên các thiết bị khác nhau, không quá 5% các trường hợp lớn hơn giới hạn độ tái lập (R) được tính toán từ công thức trong bảng 3.

8.4 Độ đúng

Sự biến thiên của phương pháp (xem bảng A1) là không đáng kể khi sử dụng để xác định hàm lượng chì trong khoảng 0,01 mg/kg đến 0,10 mg/kg.

8.5 Độ nhạy

Độ nhạy của phương pháp đã được chứng minh bằng giá trị nhỏ đối với ρ và P ở nồng độ thấp được nghiên cứu, xem bảng A.1. Giới hạn phát hiện là 0,001 mg/kg, giới hạn xác định là 0,01 mg/kg.

Việc đo chì ở bước sóng xác định (283,3 nm) là thích hợp, không bị nhiễu của các nguyên tố khác.

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

- a) mọi thông tin cần thiết cho việc nhận biết mẫu đầy đủ.
- b) phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết,
- c) phương pháp thử đã sử dụng và viện dẫn tiêu chuẩn này,
- d) mọi thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc những điều được coi là tự chọn, và bất kỳ chi tiết nào có ảnh hưởng tới kết quả,
- e) kết quả thử nghiệm thu được, hoặc nếu đáp ứng yêu cầu về độ lặp lại, thì ghi kết quả cuối cùng thu được.

Phụ lục A

(tham khảo)

Thử liên phòng thử nghiệm

Thử liên phòng thử nghiệm ở cấp quốc tế vào năm 1988 do Ủy ban IUPAC về dầu, chất béo và dẫn xuất với sự tham gia của 20 phòng thử nghiệm, mỗi phòng thử nghiệm nhận được 2 mẫu thử cho mỗi mẫu, kết quả thống kê được đưa ra trong bảng A.1 (việc đánh giá này theo ISO 5725:1986)²⁾.

Bảng A.1 – Kết quả thống kê

	Mẫu					
	Dầu đậu tương			Bơ ca cao		
	A	B	C	A	B	C
Số phòng thử nghiệm đã tham gia sau khi trừ ngoại lệ	14	14	14	16	16	16
Số phòng thử nghiệm bị loại bỏ	6	6	6	4	4	4
Số kết quả được chấp nhận	112	112	112	128	128	128
Giá trị trung bình (mg/kg mẫu)	0,087	0,053	0,022	0,087	0,054	0,026
Độ trung bình, giá trị được chấp nhận (mg/kg)	0,085	0,050	0,020	0,085	0,050	0,020
Độ lệch chuẩn lặp lại, S_r (mg/kg)	0,0059	0,0034	0,0022	0,0039	0,0031	0,0013
Hệ số biến thiên lặp lại, (%)	6,8	6,4	10,1	4,5	5,7	5,0
Giới hạn độ lặp lại (r) ($2,8 \cdot S_r$)	0,017	0,0095	0,0062	0,011	0,0087	0,004
Độ lệch chuẩn tái lập (S_R) (mg/kg)	0,0089	0,0057	0,0034	0,0180	0,0117	0,0073
Hệ số biến thiên tái lập, (%)	10,2	10,9	15,4	20,6	21,7	27,7
Giới hạn tái lập (R) ($2,8 \cdot S_R$)	0,025	0,016	0,009	0,050	0,033	0,020

²⁾ ISO 5725:1986, Precision of test methods – Determination of repeatability and reproducibility for standard tests method by inter-laboratory tests (hiện nay đã hủy).

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 2625:2007 (ISO 5555:2001), Dầu mỡ động vật và thực vật. Lấy mẫu.
- [2] HENDRIKSE P.W., SLIKKERVEER F.J., ZAALBERG J. and HAUTFENNE A. Pure Appl. Chem, **60**, 1988, pp.893.
- [3] HENDRIKSE P.W., SLIKKERVEER F.J., FOLKERSMA A. and DIEFFENBACHER A, Pure Appl. Chem., **63** (8), 1991, pp. 1185-1192 (Report of the collaborative study).
- [4] SLIKKERVEER F.J., BRAAD A.A. and HENDRIKSE P.W. *At. Spectr.*, **1**, 1980, p.30.
-