

Lời nói đầu

TCVN 8133 -1 : 2009 ¹⁾ hoàn toàn tương đương ISO 16634-1 : 2008;

TCVN 8133-1 : 2009 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.

³ TCVN 8133 -1 : 2009 (ISO 16634-1 : 2008) thay thế TCVN 7598 : 2007, phần nội dung liên quan đến hạt có dầu và thức ăn chăn nuôi.

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

Phần 1: Hạt có dầu và thức ăn chăn nuôi

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

Part 1: Oilseeds and animal feeding stuffs

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng nitơ tổng số và tính hàm lượng protein thô có trong các loại hạt có dầu và thức ăn chăn nuôi.

Tương tự như phương pháp Kjeldahl, 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).

Phương pháp này không áp dụng cho sữa và các sản phẩm sữa, đối với các sản phẩm này áp dụng phương pháp qui định trong ISO 14891/IDF 185 [10].

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 4326 (ISO 6496), *Thức ăn chăn nuôi. Xác định độ ẩm và hàm lượng chất bay hơi khác.*

TCVN 4801 (ISO 771), *Khô dầu – Xác định độ ẩm và hàm lượng chất bay hơi.*

TCVN 6952 (ISO 6498), *Thức ăn chăn nuôi – Chuẩn bị mẫu thử.*

ISO 664, *Oilseeds – Reduction of laboratory sample to test sample (Hạt có dầu – Giảm mẫu phòng thử nghiệm thành mẫu thử).*

ISO 665, *Oilsseeds – Determination of moisture and volatile matter content* (Hạt có dầu – Xác định độ ẩm và hàm lượng chất bay hơi).

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 qui trình qui 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 6,25.

CHÚ THÍCH 1 Danh mục các hệ số chuyển đổi có thể được sử dụng với các loại sản phẩm khác được đưa ra trong Phụ lục D.

CHÚ THÍCH 2 Các hệ số được dùng để tính hàm lượng protein thô từ hàm lượng nitơ tổng số thu được bằng phương pháp Kjeldahl là phương pháp chuẩn để xác định hàm lượng nitơ tổng số. Vì phương pháp này sử dụng các hệ số giống như đối với phương pháp Kjeldahl, nên việc sử dụng các hệ số này phải được kiểm tra về sự chênh lệch nhỏ các kết quả giữa phương pháp Kjeldahl và phương pháp Dumas.

4 Nguyên tắc

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

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích hoặc thuốc thử có độ tinh khiết tương đương theo qui định của nhà sản xuất thiết bị. Trừ các mẫu chuẩn (5.12), còn lại 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 và $\varphi(\text{CO}_2) \geq 99,99\%$ (thể tích).

5.1.2 Heli, càng tinh khiết càng tốt và $\varphi(\text{He}) \geq 99,99\%$ (thể tích).

5.2 Oxy, càng tinh khiết càng tốt và $\varphi(\text{O}_2) \geq 99,99\%$ (thể tích).

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

5.4 Chất xúc tác platin đồng oxit (vật liệu nhồi cho ống sau đốt).

Chất xúc tác platin [5 % Pt trên alumin (Al_2O_3)] được pha trộn với CuO với tỷ lệ 1:7 hoặc 1:8 theo chỉ 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. Nên sử dụng phễu thích hợp để đổ chất xúc tác platin và đồng oxit đồng thời vào ống sau đốt.

5.5 Bông bạc và bông đồng

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

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

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

Sử dụng dây đồng sẽ 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 hạt [$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$] hoặc chất mang khác thích hợp để nhồi các ống làm khô.

5.9 Các hạt khoáng oxit nhôm 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 hỗ 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 chuẩn ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$), 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 Dầu 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 như sau:

6.1 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0,0001 g.

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

6.3 Sàng thử nghiệm, có cỡ lỗ 800 μm hoặc 1 mm 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 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 lò nung có thể duy trì được nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn 850 °C, detector dẫn nhiệt và có thiết bị thích hợp để phân tích tín hiệu.

Có thể sử dụng các loại thiết bị Dumas có bán sẵn trên thị trường vận hành theo biểu đồ nêu trong Phụ lục A, mặc dù có các cách bố trí và các bộ phận khác nhau.

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

Để tránh rò rỉ, vòng chữ O được sử dụng để làm kín phải được bôi trơn bằng dầu chân không cao trước khi lắp đặt.

Kinh nghiệm cho thấy rằng điều quan trọng là phải làm sạch tất cả các dụng cụ 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

Điều quan trọng là mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải là mẫu đại diện. Mẫu không bị hư hỏng hay biến đổi trong quá trình vận chuyển hoặc bảo quản.

Việc lấy mẫu không qui định trong tiêu chuẩn này. Các phương pháp lấy mẫu được khuyến cáo trong ISO 542 [1] đối với hạt có dầu, ISO 5500 [3] đối với khô dầu và TCVN 6952 (ISO 6498) đối với thức ăn chăn nuôi.

8 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu phòng thử nghiệm phải được chuẩn bị theo cách sao cho thu được mẫu thử đồng nhất, đại diện cho sản phẩm như trong ISO 664 hoặc TCVN 6952 (ISO 6498).

¹⁾ Thiết bị Dumas của hãng LECO là các ví dụ thích hợp có bán sẵn. Thông tin này đưa ra để tạo thuận lợi cho người sử dụng Tiêu chuẩn này và không ấn định phải sử dụng sản phẩm đó. Các thiết bị tương tự có thể được sử dụng nếu cho cùng kết quả.

Sử dụng máy nghiền thích hợp (6.2) để nghiền mẫu phòng thử nghiệm. Nhìn chung, mẫu được nghiền phải lọt qua sàng (6.3) cỡ lỗ danh định 800 μm đối với các cỡ mẫu nhỏ (dưới 300 mg), hoặc qua sàng cỡ lỗ 1 mm đối với cỡ mẫu lớn hơn (bằng hoặc lớn hơn 300 mg) [15]. Khi sử dụng các loại máy nghiền cho các cỡ hạt thỏa mãn các yêu cầu trong Bảng 1 sẽ cho các kết quả có thể chấp nhận được.

Bảng 1 – Cỡ hạt yêu cầu

Cỡ lỗ sàng (μm)	Lượng 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. Độ ẩm cần được xác định theo ISO 665, TCVN 4801 (ISO 771) hoặc TCVN 4326 (ISO 6496).

Có thể kiểm tra hiệu quả của việc nghiền bằng cách chuẩn bị hai mẫu nghiền giống hệt nhau của hỗn hợp ngô và hạt đậu tương với tỷ lệ 2 : 1. Hệ số biến thiên dự kiến phải nhỏ hơn 2 % khối lượng.

9 Cách tiến hành

9.1 Yêu cầu chung

Tuân thủ nghiêm ngặt các chỉ dẫn của nhà sản xuất về cài đặt, các điều kiện tối ưu, hiệu chuẩn và vận hành thiết bị. Bắt thiết bị và để ổn định theo các qui trình cụ thể.

Hàng ngày cần kiểm tra hiệu năng của thiết bị, sử dụng các mẫu chuẩn (5.12). Độ thu hồi của nitơ cần phải lớn hơn 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 (6.4) hoặc giấy lọc không chứa nitơ. Đối với các mẫu chứa hàm lượng protein thấp (nhỏ hơn 1% khối lượng) thì có thể cân tăng lượng mẫu lên 3,5 g, tùy thuộc vào loại thiết bị Dumas và bản chất của phân mẫu thử.

Tùy thuộc vào kiểu thiết bị được sử dụng, nếu mẫu có độ ẩm lớn hơn 17 % thì cần sấy khô mẫu trước khi phân tích.

Đối với các mẫu có hàm lượng protein rất cao hoặc khi chỉ có sẵn các lượng mẫu rất nhỏ thì có thể dùng khối lượng mẫu nhỏ hơn. Trong trường hợp lượng mẫu nhỏ hơn 0,1 g thì cần thực hiện kiểm tra xác nhận.

9.3 Kiểm soát nhu cầu oxy

Kiểm soát nhu cầu oxy, đặc biệt là dòng oxy, theo hướng dẫn của nhà cung cấp vật liệu.

Thực hiện các phép thử trắng càng nhiều càng tốt để ổn định thiết bị, mỗi lần sử dụng một lượng sacaroza tương đương thay cho mẫu thử để xác định nitơ hoặc protein. Mẫu trắng sacaroza cho biết một lượng nitơ do không khí đưa vào và bị giữ lại trong vật liệu hữu cơ đã nghiền thành bột. Sử dụng giá trị trung bình của các lần thử trắng môi trường không khí để hiệu chỉnh sai số trong phép tính xác định nitơ hoặc protein của từng mẫu thử.

9.4 Hiệu chuẩn

Sử dụng các hợp chất tinh khiết có hàm lượng nitơ biết trước không đổi, ví dụ: axit aspartic (5.12) làm chất chuẩn để hiệu chuẩn thiết bị lâu dài. Phân tích kép 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 chọn hợp chất và lượng sử dụng để đảm bảo rằng có thể phát hiện được chính xác lượng nitơ liên quan đến chất nền cần phân tích. Để hiệu chuẩn, sử dụng năm mẫu chuẩn (tối thiểu) theo phạm vi của các chất nền được phân tích.

Với hàm lượng nitơ lớn hơn 200 mg thì đường chuẩn dự đoán 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 chất lượng hiệu chuẩn trong dải này, thì phải tăng hàm lượng nitơ của các mẫu chuẩn từ 1 mg đến 5 mg.

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

Trước khi bắt đầu một loạt xác định, kiểm tra hiệu chuẩn ít nhất ba lần và sau đó cách 15 đến 25 mẫu lại kiểm tra, bằng cách phân tích một trong các mẫu chuẩn giống nhau hoặc mẫu có hàm lượng nitơ đã biết trước. Giá trị thu được phải ít hơn 0,05 % khối lượng nitơ của giá trị dự kiến. Mặt khác, phân tích lại các mẫu sau khi kiểm tra hiệu năng của thiết bị.

9.5 Xác định

Với các thiết bị khi đang vận hành, việc đưa mẫu vào phải tuân thủ chỉ dẫn của nhà sản xuất.

Trong suốt quá trình phân tích, các quá trình sau đây diễn ra trong thiết bị (xem Hình B.1, B.2 hoặc B.3).

Phần mẫu thử được đốt cháy hết trong các điều kiện đã chuẩn hóa ở nhiệt độ tối thiểu là 850 °C tùy thuộc vào thiết bị và mẫu thử nghiệm.

Các sản phẩm phân hủy bay hơi (nitơ phân tử, nitơ oxit, cacbon dioxit, hơi nước là chính) được chuyển bằng khí mang (5.1) qua thiết bị.

Các nitơ oxit được khử về nitơ phân tử và lượng oxy thừa được giữ lại bằng đồng hoặc tungsten trong cột khử (5.7).

Nước được loại ra bằng bộ ngưng được làm đầy bằng magiê peclorat diphospho pentoxit hoặc chất làm khô khác (5.8). Khi không dùng cacbon dioxit làm khí mang (5.1.1), thì nước được loại bằng cách cho đi qua chất hấp thụ thích hợp, ví dụ như natri hydroxit trên chất mang (5.11).

Các hợp chất gây nhiễu (ví dụ như các hợp chất halogen bay hơi và hợp chất lưu huỳnh) phải được loại ra bằng các chất hấp thụ (5.3) hoặc các chất tiếp xúc [ví dụ: đồng bạc (5.5) hoặc natri hydroxit trên chất mang thích hợp (5.11)].

Nitơ trong 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 thì thiết bị sử dụng tế bào dẫn nhiệt cảm ứng, đã được tối ưu hóa về khí mang sử dụng và có thể có điều chỉnh điểm zero tự động giữa các lần đo các phần mẫu thử. Sau khi khuếch đại và chuyển đổi tín hiệu detector thì các số liệu này 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 và thông thường có sẵn từ số liệu in ra từ thiết bị.

10.1.2 Hàm lượng protein thô

Hệ số hiệu chỉnh, F_c , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, tính được theo 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 , tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức (2)

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

trong đó

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

F là hệ số chuyển đổi bằng 6,25 đối với thức ăn gia súc (xem Phụ lục D).

Khi cần thiết, hàm lượng protein thô, w_{pd} , có thể được biểu thị bằng phần trăm khối lượng chất khô, theo công thức (3):

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

trong đó

w_{H_2O} là độ ẩm, xác định được theo ISO 665, ISO 771 hoặc TCVN 4326 (ISO 6496) tính bằng phần trăm khối lượng.

10.2 Biểu thị kết quả

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

11 Độ chụm

11.1 Phép thử liên phòng thử nghiệm

Các chi tiết của phép thử liên phòng thử nghiệm về độ chụm của phương pháp này được nêu trong Phụ lục E.

Các giá trị thu được từ các phép thử liên phòng này có thể không áp dụng được cho các dải nồng độ và các chất nền khác với các giá trị đã nêu.

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, do cùng một người phân tích, sử dụng cùng một thiết bị thực hiện trong cùng một phòng thử nghiệm, trong một khoảng thời gian ngắn, không quá 5 % các trường hợp lớn hơn:

- 0,1 % khối lượng, nếu mẫu chứa nitơ nhỏ hơn 4 % khối lượng;
- 2 % hàm lượng nitơ nếu mẫu chứa nitơ bằng hoặc lớn hơn 4 % khối lượng.

11.3 Độ tái lập

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, do các người phân tích khác nhau thực hiện trong các phòng thử nghiệm khác nhau, sử dụng các thiết bị khác nhau, không quá 5 % các trường hợp lớn hơn:

- a) 0,17 % khối lượng, nếu mẫu chứa nitơ nhỏ hơn 4 % khối lượng;
- b) 4 % hàm lượng nitơ nếu mẫu chứa nitơ bằng hoặc lớn hơn 4 % khối lượng.

12 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) mọi thông tin cần thiết để nhận biết hoàn toàn mẫu thử;
- 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 qui 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 và độ ẩm của mẫu thử hoặc độ ẩm của chất chuẩn;
- f) nếu đáp ứng yêu cầu về độ lặp lại, thì ghi kết quả cuối cùng thu được.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Lưu đồ về thiết kế cơ bản của thiết bị Dumas

Hệ thống khí

Khí mang, chứa oxy đến mức thích hợp

Đưa mẫu vào

(cho mẫu dạng lỏng hoặc rắn đã cân vào chén nung hoặc ống thiếc, bơm mẫu dạng lỏng)

Ống đốt

(nhiệt độ lò đốt/lò nung: nhiệt độ tối thiểu 850 °C, nguồn cung cấp O₂ được khống chế hoặc tự tối ưu hoá nguồn)

Chất hấp thụ, ví dụ như trong các cột thích hợp

(dùng SO₂/SO₃, halogen và tùy thuộc vào kiểu loại thiết bị sử dụng có thể sử dụng thêm CO₂)

Loại nước bằng cách ngưng tụ sử dụng bộ làm lạnh bằng điện

Khử NO_x về N₂ và loại bỏ phần O₂ thừa bằng Cu

Loại ẩm và CO₂ bằng cách sử dụng chất hút ẩm [Mg(ClO₄)₂ để loại nước, NaOH để loại CO₂]

Detector dẫn nhiệt

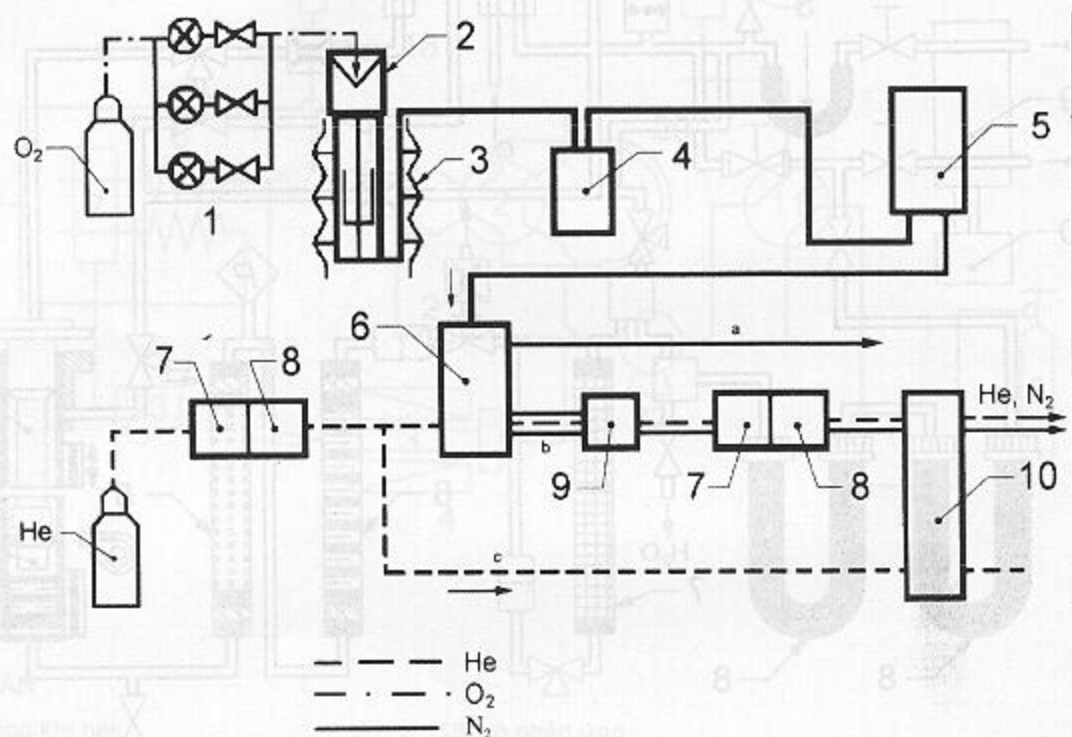
(dòng đo: khí mang và N₂; dòng chuẩn: khí mang)

Bộ tích phân

Phụ lục B

(Tham khảo)

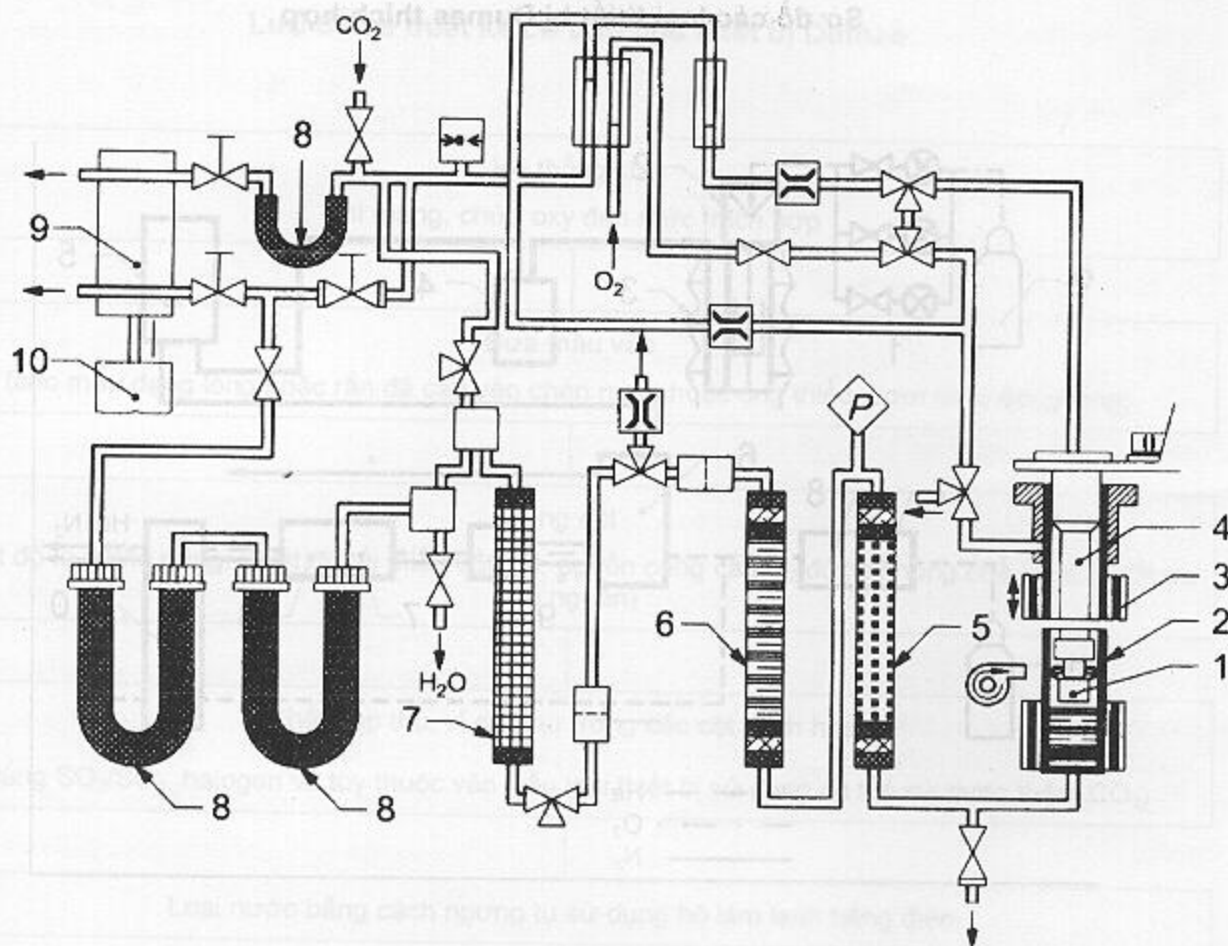
Sơ đồ các loại thiết bị Dumas thích hợp



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 ống ngưng tụ hơi nước
 - 7 natri hydroxit trên chất mang
 - 8 magiê peclorat
 - 9 xúc tác đồng (khử NO_x và O₂)
 - 10 detector dẫn nhiệt
- a) khí đốt dư
b) dòng đo
c) dòng chuẩn

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

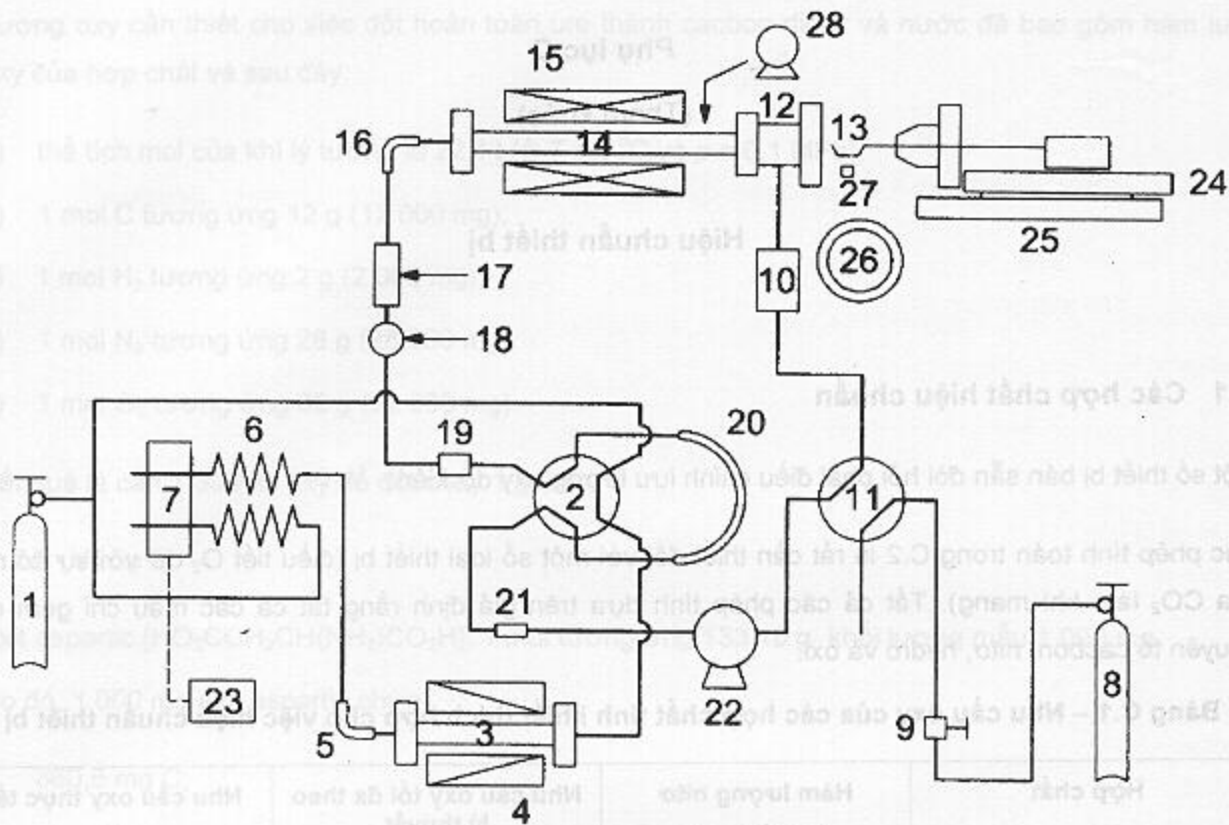


CHÚ DẪN

- | | |
|-------------------------------|----------------------|
| 1 chén nung | 6 ống sau cột |
| 2 cột đốt | 7 cột khử |
| 3 ống đốt (di động) | 8 ống làm khô |
| 4 bộ giữ ống mẫu | 9 detector dẫn nhiệt |
| 5 ống hấp thụ SO ₂ | 10 bộ tích phân |

- | | |
|--|---------------------------------|
| | chất làm khô |
| | bông bạc |
| | dây đồng |
| | dây đồng có chất xúc tác platin |
| | chì cromat |

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



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 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 ống tuần hoàn |
| 9 bộ điều chỉnh dòng khí oxy | 23 bộ xử lý số liệu |
| 10 bộ đo lưu lượng khí | 24 khối vận hành bằng khí đẩy để đưa mẫu vào |
| 11 van | 25 khối vận hành bằng khí đẩy để đưa mẫu vào |
| 12 lõi đưa mẫu vào | 26 khay chứa mẫu |
| 13 bộ nạp mẫu | 27 bộ nâng khay mẫu |
| 14 ống phản ứng | 28 bơm khí lạnh |

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 tất cả các mẫu chỉ gồm các nguyên tố cacbon, nitơ, hydro và oxy.

Bảng C.1 – Nhu cầu oxy của các hợp chất tinh 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
Ure	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 etylendiamintetraaxetic	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

Ure (CH_4N_2O): 1 mol tương ứng với 60,06g, khối lượng mẫu là 1 000 mg.

Do đó, 1 000 mg ure chứa

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

Lượng oxy cần thiết cho việc đốt hoàn toàn ure thành cacbon dioxide và nước đã bao gồm hàm lượng oxy của hợp chất và sau đây:

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

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

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 mẫu 1 000 mg.

Do đó, 1 000 mg 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 ure thành cacbon dioxide và nước, đã bao gồm hàm lượng oxy của hợp chất và sau đây:

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

Các ví dụ về hệ số chuyển đổi hàm lượng nitơ về hàm lượng protein²⁾

Tên sản phẩm	Chuyển đổi nitơ thành protein		
	Tài liệu tham khảo [18]	Tài liệu tham khảo [34]	Tài liệu tham khảo [37]
Lúa mạch	–	5,68	5,83
Kiểu mạch	–	5,53	–
Cùi dừa	5,3	–	5,30
Bột ngô	6,25	–	–
Bột hạt bông	5,3	–	–
Bột lanh	–	5,41	–
Hạt kê	5,83	5,68	–
Bột mù tạt	–	5,4	–
Yến mạch	–	5,5	–
Bột yến mạch	–	–	5,83
Bột lạc	5,46	–	–
Bột hạt cải dầu	–	5,53	–
Gạo (lứt, hạt dài)	5,95	–	–
Gạo nghiền, gạo xát dối, gạo đỏ	–	–	5,95
Gạo lứt hoặc gạo lứt (chỉ bỏ trấu)	–	–	5,95
Gạo xát, gạo trắng	–	–	5,95
Bột lúa mạch đen	–	5,64	5,83
Bột rum	5,3	–	–
Bột hạt rum (khô)	5,3	–	5,3
Hạt vừng khô	5,3	–	5,3
Bột đậu tương (rang)	5,71	–	–
Đậu tương, hạt, bột hoặc sản phẩm của chúng	–	–	5,71
Bột hạt hướng dương	5,3	–	–
Hạt hướng dương (khô)	5,3	–	5,3
Triticale	–	5,76	–
Lúa mì (cứng đỏ)	5,83	5,61	–
Cám mì	–	5,26	6,31
Mầm lúa mì	–	5,45	–
Bột lúa mì thô hoặc bột mịn	–	–	5,83

²⁾ Các hệ số để tính hàm lượng protein thô từ hàm lượng nitơ tổng số được lấy theo phương pháp Kjeldahl là phương pháp chuẩn để xác định hàm lượng nitơ tổng số. Do phương pháp này sử dụng cùng hệ số chuyển đổi như phương pháp Kjeldahl, các hệ số này cần được thẩm tra lại do sự sai khác nhỏ giữa kết quả của phương pháp Kjeldahl và phương pháp Dumas.

Phụ lục E

(Tham khảo)

Các kết quả nghiên cứu cộng tác

Các kết quả được liệt kê trong Bảng E.1. Các giá trị giới hạn lặp lại và giới hạn tái lập thu được từ các kết quả thử nghiệm liên phòng đã được thực hiện theo TCVN 6910-1(ISO 5725-1) [4] và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) [5].

Bảng E.1 – Thức ăn chăn nuôi

	Thức ăn hàng ngày cho lợn	Thức ăn gia súc	Thức ăn cho lợn vỗ béo	Thức ăn cho lợn	Thức ăn cho lợn choai	Thức ăn cho gia cầm	Hỗn hợp ngô và đậu nành	Thức ăn cho gà tây	Thức ăn cho chó	Protein đậm đặc	Thức ăn hỗn hợp	Thức ăn hàng ngày cho gia cầm	Thức ăn cho bò vỗ béo có NPN cao
Số lượng phòng thử nghiệm	9	10	9	10	9	9	9	10	10	10	30	9	9
Số lượng kết quả	9	20	9	20	9	18	9	20	20	20	150	9	9
Hàm lượng nitơ tổng số trung bình, % khối lượng	1,74	1,87	2,15	2,43	2,51	3,22	3,26	4,18	4,64	6,73	9,05	9,8	13,1
Độ lệch chuẩn lặp lại s_r , %	0,023	0,021	0,022	0,023	0,029	0,027	0,041	0,035	0,030	0,022	0,73	0,43	0,37
Hệ số biến thiên lặp lại $CV(r)$, %	1,296	1,103	1,025	0,927	1,139	0,830	1,256	0,846	0,638	0,333	8,07	4,39	2,82
Giới hạn lặp lại r ($=2,8s_r$)	0,063	0,058	0,062	0,064	0,080	0,076	0,115	0,100	0,084	0,063	2,07	1,22	1,05
Độ lệch chuẩn tái lập s_R , %	0,058	0,039	0,051	0,040	0,066	0,022	0,057	0,043	0,036	0,049	0,97	0,90	0,15
Hệ số biến thiên tái lập $CV(R)$, %	3,311	2,083	2,357	1,652	2,628	0,694	1,734	1,019	0,765	0,732	10,72	9,18	1,15
Giới hạn tái lập R ($=2,8s_R$)	0,161	0,111	0,142	0,114	0,184	0,063	0,158	0,120	0,100	0,140	2,75	2,55	0,43
Tài liệu tham khảo	[18]	a	[18]	a	[18]	a	[18]	a	a	a	[28]	[18]	[18]

a Nghiên cứu cộng tác đã được cơ quan Tiêu chuẩn quốc gia Pháp (AFNOR) thực hiện ở cấp quốc gia năm 1991.

Bảng E.2 – Thức ăn chăn nuôi – Các loại bột làm thức ăn chăn nuôi

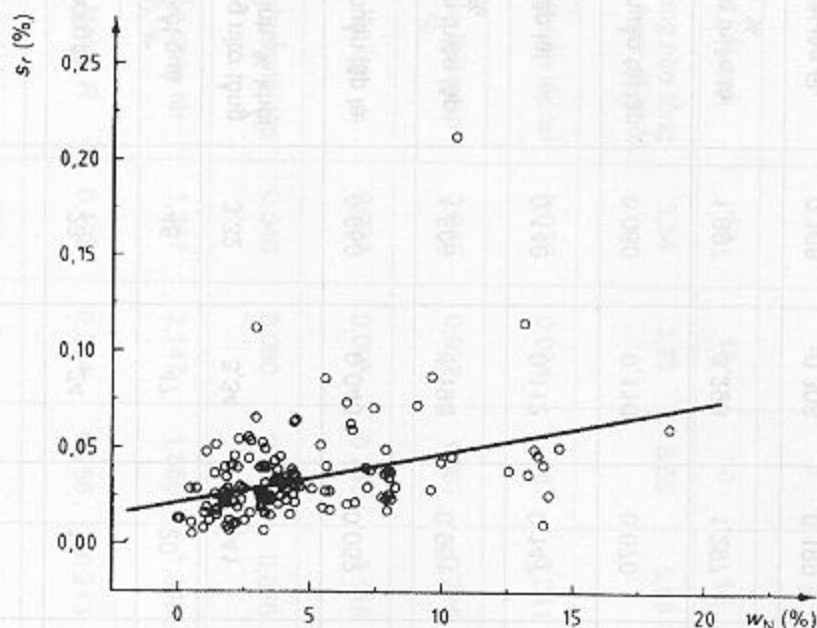
	Thịt và bột xương	Bột cá	Bột gluten	Bột thịt	Bột lông	Bột huyết
Số lượng phòng thử nghiệm	9	30	10	10	9	9
Số lượng kết quả	9	150	20	20	9	9
Hàm lượng nitơ tổng số trung bình, % khối lượng	8,6	9,2	10,38	13,55	13,67	14,07
Độ lệch chuẩn lặp lại s_r , %	0,38	0,088	0,046	0,050	0,047	0,026
Hệ số biến thiên lặp lại $CV(r)$, %	4,42	0,914	0,444	0,370	0,340	0,186
Giới hạn lặp lại $r (=2,8s_r)$	1,08	0,246	0,130	0,142	0,130	0,073
Độ lệch chuẩn tái lập s_R , %	0,75	0,332	0,100	0,116	0,080	0,112
Hệ số biến thiên tái lập $CV(R)$, %	8,72	3,609	0,958	0,856	0,583	0,798
Giới hạn tái lập $R (=2,8s_R)$	2,13	0,930	0,282	0,328	0,223	0,314
Tài liệu tham khảo	[18]	a	a	a	[18]	[28]

a Nghiên cứu cộng tác đã được cơ quan Tiêu chuẩn quốc gia Pháp (AFNOR) thực hiện ở cấp quốc gia năm 1991.

Bảng E.4 – Bột của hạt có dầu

	Bột rum	Bột rum	Bột hạt cải	Bột hạt bông	Bột đậu tương	Bột hạt cải canola	Bột đậu tương	Bột đậu tương	Bột đậu tương	Bột lạc
Số lượng phòng thử nghiệm	23	24	10	24	24	23	9	10	24	24
Số lượng kết quả	45	47	20	92	47	45	9	20	91	91
Hàm lượng nitơ tổng số trung bình, % khối lượng	3,32	3,34	5,41	6,62	7,13	7,21	7,30	7,42	7,88	8,25
Độ lệch chuẩn lặp lại s_r , %	0,050	0,040	0,052	0,060	0,040	0,030	0,039	0,071	0,050	0,030
Hệ số biến thiên lặp lại $CV(r)$, %	1,506	1,198	0,961	0,906	0,561	0,416	0,540	0,953	0,635	0,364
Giới hạn lặp lại $r(=2,8s_r)$	0,140	0,112	0,147	0,168	0,112	0,084	0,110	0,200	0,140	0,084
Độ lệch chuẩn tái lập s_R , %	0,060	0,110	0,070	0,070	0,080	0,040	0,075	0,088	0,060	0,070
Hệ số biến thiên tái lập $CV(R)$, %	1,807	3,293	1,297	1,057	1,122	0,555	1,031	1,182	0,761	0,848
Giới hạn tái lập $R(=2,8s_R)$	0,168	0,308	0,199	0,196	0,224	0,112	0,211	0,248	0,168	0,196
Tài liệu tham khảo	[18]	[18]	a	[18]	[18]	[18]	[18]	a	[18]	[18]

a Nghiên cứu cộng tác đã được cơ quan Tiêu chuẩn quốc gia Pháp (AFNOR) thực hiện ở cấp quốc gia năm 1991.



CHÚ DẪN

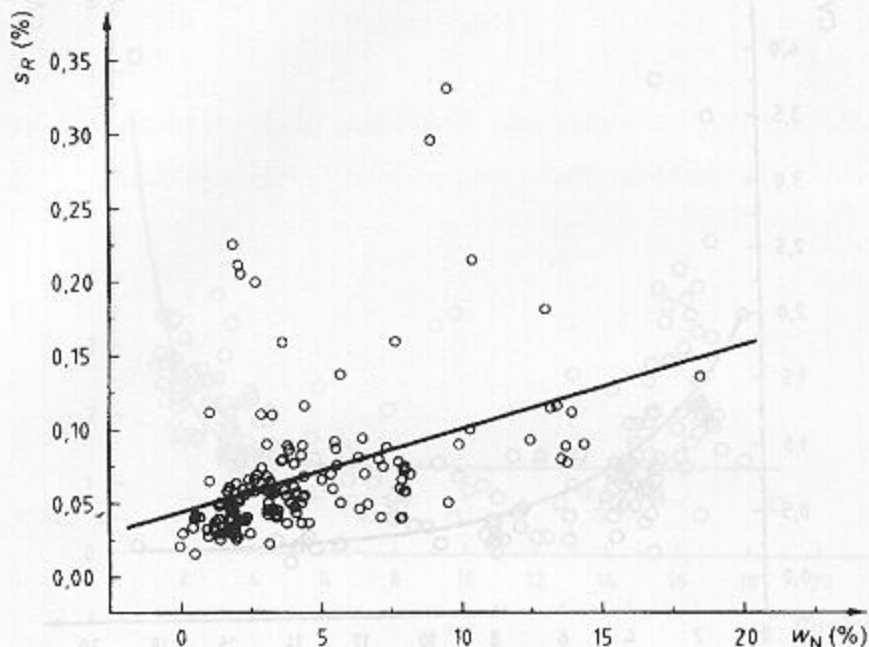
s_r độ lệch chuẩn lặp lại

w_N khối lượng nitơ

$$s_r = 0,022 + 0,0026w_N$$

hệ số tương quan: $R^2 = 0,380$

Hình E.1 – Mối tương quan giữa độ lệch chuẩn lặp lại và phần trăm khối lượng nitơ để xác định bằng phương pháp Dumas (biên soạn từ số liệu trong Phụ lục này)



CHÚ DẪN

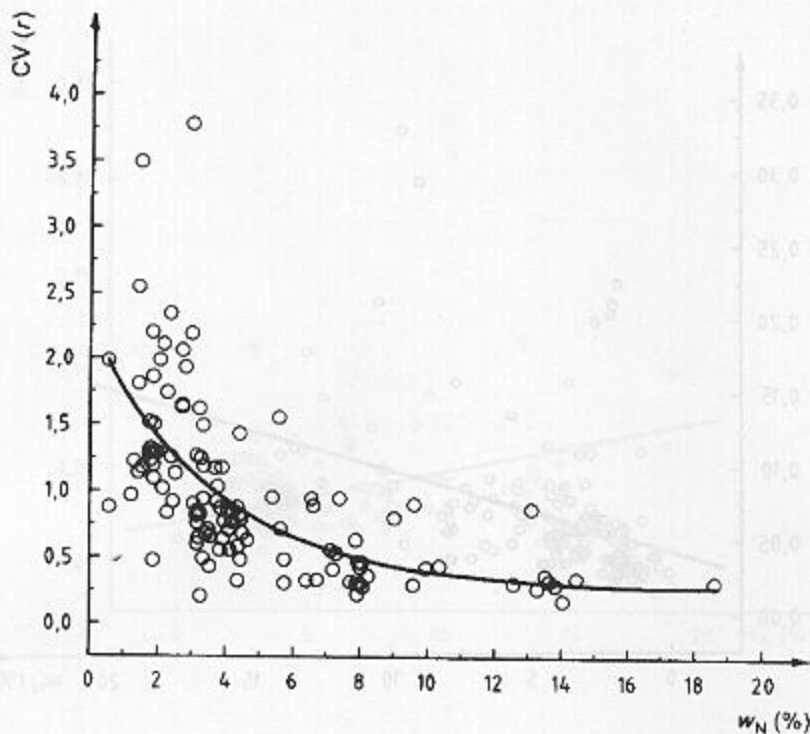
s_R độ lệch chuẩn tái lập

w_N khối lượng nitơ

$$s_R = 0,044 + 0,0057w_N$$

hệ số tương quan: $R^2 = 0,409$

Hình E.2 – Mối tương quan giữa độ lệch chuẩn tái lập và phần trăm khối lượng nitơ để xác định bằng phương pháp Dumas (biên soạn từ số liệu trong phụ lục này)

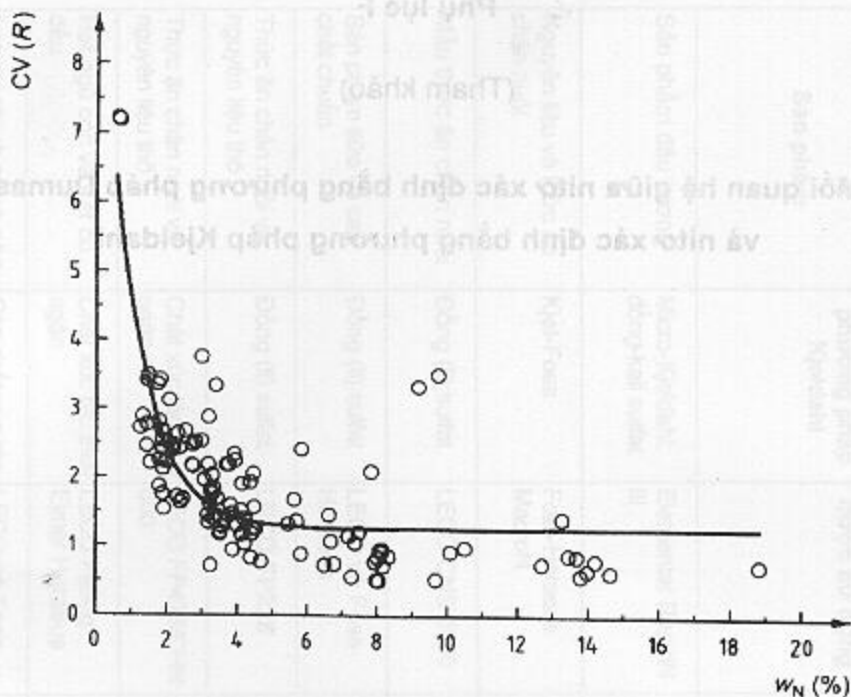


CHÚ DẪN

$CV(r)$ hệ số biến thiên lặp lại

w_N phần khối lượng nitơ

Hình E.3 – Mối tương quan giữa hệ số biến thiên lặp lại và phần trăm khối lượng nitơ để xác định bằng phương pháp Dumas (biên soạn từ số liệu trong phụ lục này)



CHÚ DẪN

$CV(R)$ hệ số biến thiên tái lập

w_N phần khối lượng nitơ

Hình E.4 – Mối tương quan giữa hệ số biến thiên tái lập và phần trăm khối lượng nitơ để xác định bằng phương pháp Dumas (biên soạn từ số liệu trong phụ lục này)

Phụ lục F

(Tham khảo)

**Mối quan hệ giữa nitơ xác định bằng phương pháp Dumas
và nitơ xác định bằng phương pháp Kjeldahl**

Bảng F.1 – Phần khối lượng nitơ ước tính bằng phương pháp Dumas và phương pháp Kjeldahl

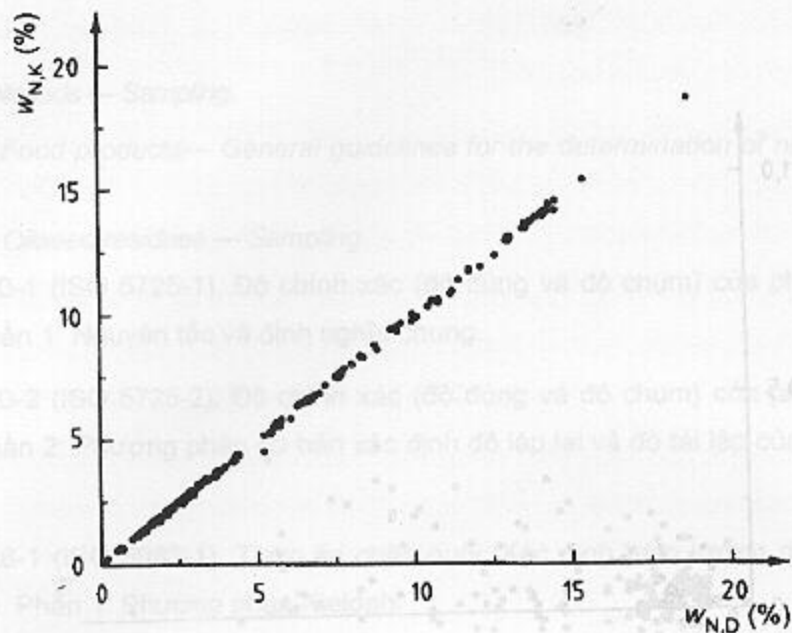
Sản phẩm	Chi tiết của phương pháp Kjeldahl	Thiết bị Dumas được sử dụng ^a	Dải nitơ	Tỷ lệ giữa các giá trị trung bình protein thu được bằng phương pháp Kjeldahl/Dumas	Chú thích	Công thức chuyển đổi ^b	Tài liệu tham khảo
Sản phẩm đậu tương	Micro-Kjeldahl: đồng-kali sulfat	Elementar RapidN III	0,08 đến 14,1	0,66 đến 1,03		$w_{N,K} = 0,9748 w_{N,D} - 0,0049$	[39]
Nguyên liệu và thức ăn chăn nuôi	Kjel-Foss	Foss-Heraeus MacroN	0,7 đến 12,9	0,93 đến 1,02	So sánh với Kjel-Foss	$w_{N,K} = 0,9939 w_{N,D} - 0,043$	[33]
Mẫu thức ăn chăn nuôi	Đồng (II) sulfat	LECO CNS 2000	0,13 đến 10,2			$w_{N,K} = 0,9987 w_{N,D} - 0,0567$	[26]
Sản phẩm sữa và các chất chuẩn	Đồng (II) sulfat	LECO và Foss-Heraeus	0,5 đến 14,5	0,979 đến 1,029		$w_{N,K} = 0,9946 w_{N,D} + 0,0248$	[43]
Thức ăn chăn nuôi và nguyên liệu thô	Đồng (II) sulfat	LECO FP228	2,6 đến 14	0,927 đến 1,000	Cỏ trong vườn cây chứa nitrat cao	$w_{N,K} = 1,002 w_{N,D} - 0,0559$	[42]
Thức ăn chăn nuôi và nguyên liệu thô	Chất xúc tác thủy ngân	LECO FP428/CHN 600	1,6 đến 15	0,975 đến 1,010	Tỷ lệ axit nicotinic, 0,8713	$w_{N,K} = 0,9998 w_{N,D} + 0,0134$	[42]
Hạt ngũ cốc và hạt có dầu	Chất xúc tác thủy ngân	LECO Perkin Elmer Heraeus	1,92 đến 5,6	0,97 đến 1,010	Tỷ lệ axit nicotinic, 0,95	$w_{N,K} = 1,0005 w_{N,D} - 0,0173$	[21]
Lúa mạch và mạch nha	Các chất xúc tác khác nhau kể cả thủy ngân (II) oxit	LECO và Foss-Heraeus	1,145 đến 2,03	0,978 đến 0,997	Tất cả bằng Kjeldahl	$w_{N,K} = 0,9679 w_{N,D} + 0,0138$	[22]
				0,967 đến 0,989	Less Kjel-Foss	$w_{N,K} = 0,9657 w_{N,D} + 0,0306$	
Lúa mì và bột mì					Độ chệch khoảng 0,2 % protein		[36]

Bảng F.1 – (kết thúc)

Sản phẩm	Chi tiết của phương pháp Kjeldahl	Thiết bị Dumas được sử dụng ^a	Dải nitơ	Tỷ số giữa các giá trị trung bình protein thu được bằng phương pháp Kjeldahl/Dumas	Chú thích	Công thức chuyển đổi ^b	Tài liệu tham khảo
Hạt ngũ cốc, hạt có dầu		Không bán sẵn trên thị trường			Thiết bị xác định được nhiều hơn 1,2 % đến 2,5 % protein trong hạt có dầu	Thiết bị xác định được nhiều hơn 1,2 % đến 2,5 % protein trong hạt có dầu	[31]
Nấm men, nha ngũ cốc					Thiết bị xác định được nhiều hơn 0,1 % đến 0,4 % protein nhưng chênh lệch không đáng kể về thống kê	Thiết bị xác định được nhiều hơn 0,1 % đến 0,4 % protein nhưng chênh lệch không đáng kể về thống kê	[26]
Hạt có dầu (hạt canola, hạt lanh, đậu tương, hạt hướng dương, mù tạt)	Titan oxit được tối ưu hoá cho lúa mì	LECO FP228	3,7 đến 7,5		Chênh lệch 0,15 % về w_N hạt hướng dương cho thấy có vấn đề	$w_{N,K} = 0,9737w_{N,D} + 0,0213$	[23]
Phạm vi rộng của các nguyên liệu	Đồng (II) sulfat	LECO FP228	0,07 đến 37,4	0,33 đến 1,40	Ghi nhận có sự khác nhau trong các loại quả và rau và khác nhau nhiều trong cá	$w_{N,K} = 1,00w_{N,D} - 0,09$	[41]
Thức ăn chăn nuôi	Kjel-Foss	LECO FP228	0,5 đến 14	nhỏ: 0,98 đến 1,84; lớn: 0,93 đến 1,87	Đã so sánh lượng mẫu nhỏ (100 mg) trong phương pháp AOAC với 1 g mẫu ép. Mẫu lớn có độ lặp lại tốt hơn, tỷ lệ axit nicotinic 0,98, nhưng EDTA ở 0,83; khả năng sai số trong khi in ra giấy	nhỏ: $w_{N,K} = 0,997 w_{N,D} - 0,086$ lớn: $w_{N,K} = 0,988 w_{N,D} - 0,014$	[40]
Thức ăn cho trẻ nhỏ	Đồng (II) sulfat	CE Model 1500	1,01 đến 9,26	0,95 đến 1,01		$w_{N,K} = 0,979 w_{N,D} - 0,003$	[38]

^a Thông tin này đưa ra để tạo thuận lợi cho người sử dụng Tiêu chuẩn này, ISO không ấn định phải sử dụng chúng.

^b $w_{N,K}$ là hàm lượng nitơ kejldahl, biểu thị bằng % khối lượng, $w_{N,D}$ là hàm lượng nitơ Dumas, biểu thị bằng % khối lượng.

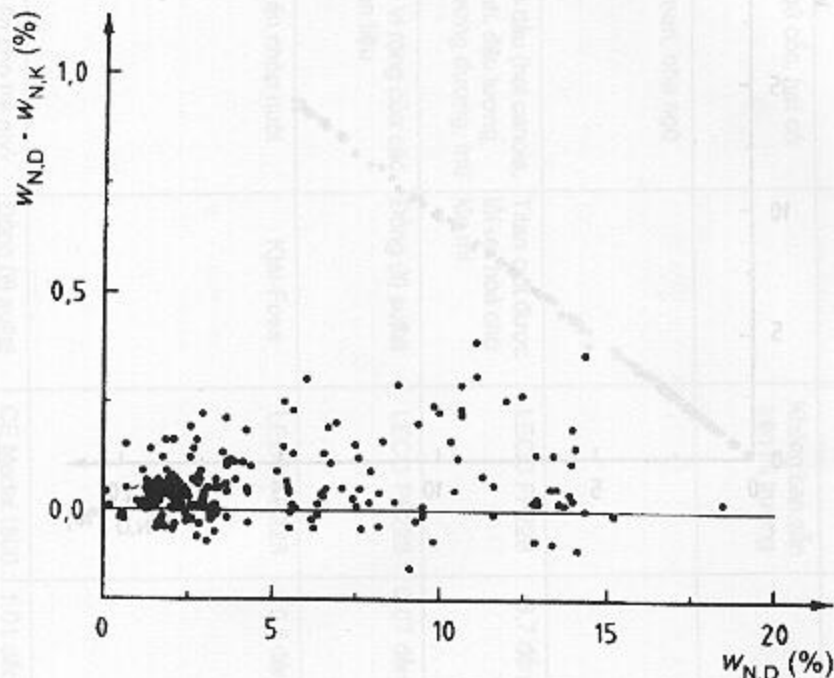


CHÚ DẪN

$w_{N,D}$ hàm lượng nitơ xác định bằng phương pháp Dumas

$w_{N,K}$ hàm lượng nitơ xác định bằng phương pháp Kjeldahl

Hình F.1 – Mối quan hệ giữa hàm lượng nitơ ước tính theo phương pháp Dumas và phương pháp Kjeldahl đối với các mẫu trong Bảng F.1



CHÚ DẪN

$w_{N,D} - w_{N,K}$ chênh lệch hàm lượng nitơ xác định bằng phương pháp Dumas và phương pháp Kjeldahl

$w_{N,D}$ hàm lượng nitơ xác định bằng phương pháp Dumas

Chuẩn NBS của lá có trong vườn cây:

$w_{N,D} = 5,1 \%$ khối lượng;

$w_{N,K} = 4,5 \%$ khối lượng;

Giá trị mong đợi $w_N = 5,0 \%$ khối lượng

Hình F.2 – Mối quan hệ giữa hàm lượng nitơ ước tính theo phương pháp Dumas và phương pháp Kjeldahl đối với các mẫu trong Bảng F.1

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO 542, *Oilseeds — Sampling*.
- [2] ISO 1871, *Food products— General guidelines for the determination of nitrogen by the Kjeldahl method*³⁾
- [3] ISO 5500, *Oilseed residues — Sampling*.
- [4] 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.
- [5] 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
- [6] TCVN 4328-1 (ISO 5983-1), Thức ăn chăn nuôi. Xác định hàm lượng nitơ và tính hàm lượng protein thô. Phần 1: Phương pháp Kjeldahl
- [7] ISO 5983-2, *(Animal feeding stuffs — Determination of nitrogen content and calculation of crude protein content — Part 2: Block digestion/steam distillation method)*
- [8] TCVN 4325 (ISO 6497), Thức ăn chăn nuôi. Lấy mẫu.
- [9] TCVN 5451 (ISO 13690), Ngũ cốc, đậu đỗ và sản phẩm nghiền. Lấy mẫu từ khối hàng tĩnh (*Cereals, pulses and milled products — Sampling of static batches*).
- [10] ISO 14891/IDF 185, *Milk and milk products— Determination of nitrogen content— Routine method using combustion according to the Dumas principle*.
- [11] ISO 20483, *Cereals and pulses — Determination of the nitrogen content and calculation of the crude protein content — Kjeldahl method*.
- [12] ICC Standard No. 167, *Determination of crude protein in grain and grain products for food and feed by the Dumas combustion principle*
- [13] AACC approved method 46-30: Crude protein — Combustion method. In: *AACC approved methods*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 2002. Available (2008-04-08) from <http://www.aaccnet.org>.
- [14] AOAC official method 992.23: Crude protein in cereal grains and oilseeds. In: *Official methods of analysis of AOAC International*. AOAC International, Washington, DC, 2002. Available (2008-04-08) from <http://eoma.aoac.org>.
- [15] AOAC official method 997.09: Nitrogen in beer, wort, and brewing grains: Protein (total) by calculation — Combustion method. ASBC-AOAC Method. In: *Official methods of analysis of AOAC International*. AOAC International, Washington, DC, 2002. Available (2008-04-08) from <http://eoma.aoac.org>.

- [16] AOAC official method 990.03: Protein (crude) in animal feed. Combustion method. In: *Official methods of analysis of AOAC International*. AOAC International, Washington, DC, 2002. Available (2008-04-08) from <http://eoma.aoac.org>.
- [17] AOCS official method Ba 4f-00: Combustion method for determination of crude protein in soybean meal, In: *Official methods and recommended practices of the AOCS*, FIRESTONE, D.E., editor. AOCS Press, Champaign, IL, 1997. Available (2008-04-08) from <http://www.aocs.org>.
- [18] AOCS official method Ba 4e-93: Generic combustion method for determination of crude protein. In: *Official methods and recommended practices of the AOCS*, FIRESTONE, D.E., editor. AOCS Press, Champaign, IL, 1997. Available (2008-04-08) from <http://www.aocs.org>.
- [19] AOCS official method Bc 4-91: Nitrogen-ammonia-protein modified Kjeldahl method titanium oxide + copper sulfate catalyst. In: *Official methods and recommended practices of the AOCS*, FIRESTONE, D.E., editor. AOCS Press, Champaign, IL, 1997. Available (2008-04-08) from <http://www.aocs.org>.
- [20] BERNER, D.L., BROWN, J. Protein nitrogen combustion method collaborative study: 1 - Comparison with Smalley total Kjeldahl nitrogen and combustion results. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, p. 1291-1293.
- [21] 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 Int.* 1993, 76, p. 780-786.
- [22] 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.* 1994, 100, p. 57-64.
- [23] DAUN, J.K., DECLERCQ, D.R. Comparison of combustion and Kjeldahl methods for determination of nitrogen in oilseeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, p. 1047-1078.
- [24] DONHAUSER, S., GEIGER, E., BRIEM, F. Automatic nitrogen measurement using a combustion method. *Brauwelt Int.* 1993, (3), p. 219-221.
- [25] ELLEN, G., MAHULETTE, G.G. Stikstofbepaling in zuivelproducten: Dumas evenaart Kjeldahl [Nitrogen determination in dairy products: Dumas equals Kjeldahl]. *Voedingsmiddelen-technol.* 1997, 30(3), p. 25-29.
- [26] ETHERIDGE, R.D., PESTI, G.M., FOSTER, E.H.A. 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.* 1998, 73, p. 21-28.
- [27] FOSTER, A. Alternative method for analysis of total protein using the nitrogen determinator. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 1989, 47, p. 42-43.

- [28] FRISTER, H., FEIER, U., GOETSCH, P.-H. Direct determination of nitrogen content by Dumas analysis: Interlaboratory study on precision characteristics. AOAC International — Europe Section, 4th International Symposium, Nyon, Switzerland, 1994.
- [29] JOHANSSON, C.-G. Determination of total nitrogen in barley and malt by combustion method: Collaborative trial. *Monatsschr. Brauwiss.* 1996, **49**, p. 326-330.
- [30] KINGBRINK, M., SEBRANEK, J.G. Combustion method for determination of crude protein in meat and meat products: Collaborative study. *J. AOAC Int.* 1993, **76**, p. 787-793.
- [31] REVESZ, R.N., AKER, N. Automated determination of protein-nitrogen in cereals and grains. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1977, **60**, p. 1238-1242.
- [32] SCHUSTER, M., MORWARID, M., SATTES, H. [The determination of the protein content in feedstuffs by the Dumas method]. In: 103. VDLUFA-Kongress, Ulm, Germany, 1991-09-16 to 21, p. 526-531. VDLUFA, Darmstadt
- [33] SMITH, I.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. *Anal. Proc.* 1991, **28**, p. 320-324.
- [34] SWEENEY, RA-Generic combustion method for determination of crude protein in feeds: Collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1989, **72**, p. 770-774.
- [35] TKACHUK, R. Nitrogen-to-protein conversion factors for cereals and oilseed meals. *Cereal Chem.* 1969, **46**, p. 419-423.
- [36] WINKLER, R., BOTTERBRODT, S., RABE, E., LINDHAUER, M.G. Stickstoff-/Proteinbestimmung mit der Dumas-Methode in Getreide und Getreideprodukten [Nitrogen/protein determination in wheat and wheat products (flour and meal) by the Dumas method]. *Getreide Mehl Brot* 2000, **54**, p. 86-91.
- [37] JOINT FAO/WHO AD HOC EXPERT COMMITTEE ON ENERGY AND PROTEIN REQUIREMENTS. *Energy and protein requirements: Report of a Joint FAO/WHO Ad Hoc Expert Committee, Rome, 22 March-2 April 1971.* Rome, Food and Agriculture Organization, 1973. 118 p. (FAO Nutrition Meetings Report No. 52; WHO Technical Report, No. 522.).
- [38] BELLOMONTE, G., COSTANTINI, A., GIAMMARIOLI, S. Comparison of modified automatic Dumas method and the traditional Kjeldahl method for nitrogen determination in infant food. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1987, **70**, p. 227-229.
- [39] JUNG, S., RICKERT, D.A., DEAK, N.A., ALDIN, E.D., RECKNOR, J., JOHNSON, L.A., MURPHY, P.A. Comparison of Kjeldahl and Dumas methods for determining protein contents of soybean products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003, **80**, p. 1169-1173.
- [40] SCHMITTER, B.M., RIHS, T. Evaluation of a macrocombustion method for total nitrogen determination in feedstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 1989, **37**, p. 992-994.

- [41] SIMONNE, A.H., SIMONNE, E.H., EITENMILLER, R.R., MILLS, H.A., CRESMAN, C.P. Could the Dumas method replace the Kjeldahl digestion for nitrogen and crude protein determinations in foods? *J. Sci. Food Agric.* 1997, **73**, p. 39-45.
- [42] SWEENEY, R.A., REXROAD, P.R. Comparison of LECO FP-228 "nitrogen determinator" with AOAC copper catalyst Kjeldahl method for crude protein. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1987, **70**, p. 1028-1030.
- [43] WILES, P.G., GRAY, I.K., KISSLING, R.C. Routine analysis of proteins by Kjeldahl and Dumas methods: Review and interlaboratory study using dairy products. *J. AOAC Int.* 1998, **81**, p. 620-632.