

Thức ăn chăn nuôi – Xác định hàm lượng canxi, đồng, sắt, magiê, mangan, kali, natri và kẽm – Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử

Animal feeding stuffs – Determination of the contents of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc – Method using atomic absorption spectrometry

Hàm lượng Cu, Fe, Mn và Zn theo TCVN 4851-89 (ISO 3696:1987) và hàm lượng

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử để xác định hàm lượng canxi (Ca), đồng (Cu), sắt (Fe), magiê (Mg), Mangan (Mn), kali (K), natri (Na) và kẽm (Zn) trong thức ăn chăn nuôi.

Phương pháp này có thể áp dụng cho các loại thức ăn chăn nuôi.

Giới hạn của phép xác định đối với các nguyên tố liên quan như sau:

- K và Na 500 mg/kg;
- Ca và Mg 50 mg/kg;
- Cu, Fe, Mn và Zn 5 mg/kg.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi.

TCVN 4851-89 (ISO 3696:1987), Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

TCVN 6952:2001 (ISO 6498:1998), Thức ăn chăn nuôi – Chuẩn bị mẫu thử.

3- Nguyên tắc

Hoà tan phần mẫu thử trong axit clohydric sau khi tro hoá trong lò nung ở $(550 \pm 15) ^\circ\text{C}$, nếu cần. Loại bỏ mọi hợp chất silica có mặt bằng cách tạo kết tủa và lọc. Chất kết tủa được hoà tan trong axit clohydric và được pha loãng đến thể tích cần thiết, sau đó hút vào máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa khí-axetylen.

Độ hấp thụ của từng nguyên tố được đo bằng cách so sánh với độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn đối với một nguyên tố tương ứng.

4 Thuốc thử và vật liệu

Chỉ sử dụng thuốc thử tinh khiết phân tích.

4.1 Nước, phù hợp với ít nhất loại 3 theo TCVN 4851-89 (ISO 3696:1987).

4.2 Axit clohydric đậm đặc, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$).

4.3 Axit clohydric, $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$.

4.4 Axit clohydric loãng, $c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ mol/l}$.

4.5 Dung dịch lantan nitrat

Hoà tan 133 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 1 lít nước (4.1).

Có thể dùng muối lantan khác nếu hàm lượng lantan của dung dịch đã chuẩn bị là như nhau.

4.6 Dung dịch xesi clorua

Hoà tan 100 g CsCl trong 1 lít nước (4.1).

Có thể dùng muối xesi khác nếu hàm lượng xesi của dung dịch đã thu được là như nhau.

4.7 Dung dịch gốc Cu, Fe, Mn và Zn

Trộn 100 ml nước (4.1) và 125 ml axit clohydric đậm đặc (4.2) vào bình định mức 1 lít.

Cân như sau:

- 392,9 mg đồng (II) sunfat ngậm năm phân tử nước ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

- 702,2 mg amoni sắt (II) sunfat ngậm sáu phân tử nước $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

– 307,7 mg mangan sunfat ngậm một phân tử nước ($MnSO_4 \cdot H_2O$).

– 439,8 mg kẽm sunfat ngậm bảy phân tử nước ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

Chuyển muối đã cân vào bình định mức và hoà tan chúng trong nước (4.1). Pha loãng bằng nước đến vạch.

Hàm lượng của từng nguyên tố Cu, Fe, Mn và Zn trong dung dịch gốc này là 100 $\mu g/ml$.

CHÚ THÍCH Có thể sử dụng dung dịch bán sẵn đã được chuẩn bị trước.

4.8 Dung dịch chuẩn Cu, Fe, Mn và Zn

Pha loãng 20,0 ml dung dịch gốc (4.7) bằng nước (4.1) đến 100 ml trong bình định mức.

Hàm lượng Cu, Fe, Mn và Zn của dung dịch này là 20 $\mu g/ml$.

Chuẩn bị dung dịch mới trong ngày để sử dụng.

4.9 Dung dịch gốc Ca, K, Mg và Na

Cân như sau:

– 1,907 g kali clorua (KCl).

– 2,028 g magiê sunfat ngậm bảy phân tử nước ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

– 2,542 g natri clorua (NaCl).

Chuyển muối đã cân vào bình định mức 1 lít.

Thêm 50 ml axit clohydric (4.3) vào cốc có mỏ. Cân 2,497 g canxi cacbonat ($CaCO_3$) cho vào cốc có mỏ.

CHÚ Ý– Cần thận trọng với cacbon dioxit.

Đun sôi 5 phút trên bếp điện (5.4). Làm nguội và chuyển dung dịch vào bình định mức chứa muối K, Mg và Na đã cân. Hoà tan các muối và pha loãng đến vạch bằng axit clohydric loãng (4.4).

Hàm lượng Ca, K, Mn và Na của dung dịch này là 1 mg/ml; hàm lượng Mg của dung dịch là 200 $\mu g/ml$.

CHÚ THÍCH Có thể sử dụng dung dịch bán sẵn đã được chuẩn bị trước.

4.10 Dung dịch chuẩn Ca, K, Mg và Na

Pha loãng 25,0 ml dung dịch gốc (4.9) bằng axit clohydric loãng (4.4) đến 250 ml trong bình định mức.

Hàm lượng Ca, K và Na của dung dịch này là 100 µg/ml; hàm lượng Mg của dung dịch là 20 µg/ml.

Chuẩn bị dung dịch mới trong tuần để sử dụng và bảo quản chúng trong lọ polyetylen.

4.11 Dung dịch thử trắng lantan/xesi

Thêm 5 ml dung dịch lantan nitrat (4.5), 5 ml dung dịch xesi clorua (4.6) và 5 ml axit clohydric (4.3) vào bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch (4.1).

5 Thiết bị, dụng cụ

Tráng tất cả các dụng cụ đựng mẫu, kể cả pipet dùng để chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn, bằng axit clohydric loãng (4.4) trước khi sử dụng.

Nếu chén nung và dụng cụ thủy tinh chuyên dụng được sử dụng, không cần đun sôi bằng axit clohydric mỗi lần trước khi sử dụng.

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

5.1 Cân phân tích, có khả năng cân chính xác đến 0,1 mg.

5.2 Chén nung, bằng platin, thạch anh hoặc sứ, không chứa kali và natri, có bề mặt phía trong nhẵn, đường kính trong phía trên 4 cm đến 6 cm, đường kính trong phía dưới 2 cm đến 2,5 cm, và chiều cao khoảng 5 cm. Trước khi sử dụng, đun sôi bằng axit clohydric (4.3)

5.3 Dụng cụ thủy tinh bằng thủy tinh bo silicat cứng.

Trước khi sử dụng, đun sôi bằng axit clohydric (4.3) và tráng bằng nước.

5.4 Bếp điện hoặc bếp ga.

5.5 Nồi cách thủy đun sôi.

5.6 Lò nung đốt nóng bằng điện, có khả năng duy trì ở $(550 \pm 15) ^\circ\text{C}$.

5.7 Máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử (xem (ISO 6956) [6]), thích hợp đo ở bước sóng qui định trong 8.6.1 và 8.7.1, có đèn không khí-axetylen và có khả năng dùng để hiệu chỉnh hoặc đo độ hấp thụ nền.

5.8 Đèn ống catốt hoặc đèn ống phóng điện không điện cực, dùng để xác định Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na hoặc Zn.

5.9 Giấy lọc, không làm mất chất khoáng.

6 Lấy mẫu

Việc lấy mẫu không qui định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo TCVN 4325 (ISO 6497) [5].

Điều quan trọng là mẫu gửi đến phòng thử nghiệm đúng là mẫu đại diện và không bị hư hỏng hoặc thay đổi trong quá trình vận chuyển hoặc bảo quản.

Bảo quản mẫu sao cho tránh được sự giảm chất lượng hoặc thay đổi thành phần.

7 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử theo TCVN 6952:2001 (ISO 6498:1998).

8 Cách tiến hành

8.1 Phát hiện sự có mặt của chất hữu cơ

Đun nóng thìa có một vài mẫu thử trên ngọn lửa.

Nếu mẫu thử tan chảy mà không có khói thì có mặt một ít chất hữu cơ.

Nếu mẫu thử đổi màu và không xuất hiện tan chảy thì mẫu thử chứa chất hữu cơ.

8.2 Phần mẫu thử

Phụ thuộc vào hàm lượng mong muốn, cân từ 1 g đến 5 g mẫu thử đã chuẩn bị (điều 7) vào trong chén nung (5.2), chính xác đến 1 mg.

Nếu mẫu thử chứa chất hữu cơ (xem 8.1), thì tiến hành theo 8.3.

Nếu mẫu thử chứa ít hoặc không chứa chất hữu cơ (xem 8.1), thì tiến hành theo theo 8.4.

8.3 Tro hóa khô

Đun chén nung trên bếp điện hoặc bếp ga (5.4) cho đến khi phần mẫu thử hóa than hoàn toàn. Tránh đốt cháy phần mẫu thử.

Chuyển chén vào lò nung (5.6) đặt ở nhiệt độ 550 °C trong 15 phút. Tro hóa mẫu trong 3 giờ ở nhiệt độ này.

TCVN 1537:2007

Để mẫu nguội sau đó làm ẩm lượng chứa trong chén này bằng 2 ml nước. Nếu có mặt nhiều hạt carbon, thì sấy chén trên nồi cách thủy (5.5).

Tro hóa thêm 2 giờ trong lò nung đặt ở 550 °C.

Để nguội sau đó thêm 2 ml nước.

8.4 Phân hủy

Trong khi khuấy, thêm 10 ml axit clohydric (4.3), đầu tiên nhỏ từng giọt cho đến khi ngừng sủi bọt (có thể xuất hiện cacbon dioxit) sau đó nhỏ giọt nhanh hơn. Khuấy và đun lượng chứa trong chén cho đến khi khô hết. Trong khi sấy, cẩn thận để tránh bị thất thoát do dung dịch bắn ra.

Hòa tan cạn bằng cách đun với 5 ml axit clohydric (4.3) và dùng các lượng 5 ml nước để chuyển hết dung dịch này vào bình định mức 50 ml.

Để nguội, sau đó pha loãng đến vạch bằng nước và trộn. Để các hạt lắng xuống và lọc (xem 5.9) dung dịch nếu không trong sau 4 giờ.

8.5 Dung dịch trắng

Chuẩn bị đối với mỗi dãy phép đo dung dịch trắng bằng cách tiến hành qui trình theo 8.2, 8.3 và 8.4 nhưng không có mẫu thử.

8.6 Xác định đồng, sắt, mangan và kẽm

8.6.1 Điều kiện đo

Chỉnh máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử (5.7) theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Tối ưu hóa độ nhạy của thiết bị đối với phép đo có sử dụng không khí-axetylen. Để xác định Cu, Fe, Mn và Zn cài đặt ở các bước sóng như sau:

Cu: 324,8 nm;

Fe: 248,3 nm;

Mn: 279,5 nm;

Zn: 213,8 nm.

8.6.2 Chuẩn bị đường hiệu chuẩn

Chuẩn bị dãy các dung dịch hiệu chuẩn thích hợp bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn (4.8) với axit clohydric (4.4) loãng.

Đo độ hấp thụ của axit clohydric (4.4). Đo độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn và trừ đi độ hấp thụ đã đo của axit clohydric.

Dựng đường hiệu chuẩn bằng cách vẽ đồ thị độ hấp thụ đã được hiệu chỉnh tương ứng với hàm lượng Cu, Fe, Mn và Zn.

8.6.3 Đo dung dịch thử

Đo song song dung dịch hiệu chuẩn, độ hấp thụ của dung dịch thử và dung dịch trắng (8.5), dưới các điều kiện giống nhau. Lấy độ hấp thụ sau trừ đi độ hấp thụ trước.

Pha loãng lượng dung dịch thử và dung dịch trắng bằng axit clohydric loãng (4.4) để thu được độ hấp thụ nằm trong phần tuyến tính của đường hiệu chuẩn, nếu cần.

Tiến hành theo điều 9.

8.7 Xác định canxi, magiê, kali và natri

8.7.1 Điều kiện đo

Chỉnh máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử (5.7) theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Đánh giá khách quan độ nhạy của thiết bị đối với việc đo có ngọn lửa khí axetylen. Để xác định Ca, K, Mg và Na cài đặt ở các bước sóng như sau:

Ca:	422,8 nm;
K:	766,5 nm;
Mg:	285,2 nm;
Na:	589,6 nm.

8.7.2 Chuẩn bị đường hiệu chuẩn

Pha loãng dung dịch chuẩn (4.10) bằng nước (4.1). Cứ 100 ml dung dịch chuẩn loãng thì thêm 5 ml dung dịch lantan nitrat (4.5), 5 ml dung dịch xesi clorua (4.6) và 5 ml axit clohydric (4.3). Chọn độ pha loãng sao cho thu được dung dịch hiệu chuẩn thích hợp.

Đo độ hấp thụ của dung dịch trắng lantan/xesi (4.11).

Đo độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn và trừ đi độ hấp thụ đo được đối với dung dịch trắng lantan/xesi (4.11).

Dựng đường hiệu chuẩn theo độ hấp thụ đã được hiệu chỉnh tương ứng với hàm lượng Ca, K, Mg và Na.

8.7.3 Đo dung dịch thử

Pha loãng lượng dung dịch thử (8.4) và dung dịch trắng (8.5) bằng nước (4.1). Cứ 100 ml dung dịch loãng thì thêm 5 ml dung dịch lantan nitrat (4.5), 5 ml dung dịch xesi clorua (4.6) và 5 ml axit clohydric (4.3).

Đo song song dung dịch hiệu chuẩn, độ hấp thụ của dung dịch thử loãng và dung dịch trắng loãng, dưới các điều kiện như nhau. Lấy độ hấp thụ sau trừ đi độ hấp thụ trước.

Pha loãng lượng dung dịch thử và dung dịch trắng bằng dung dịch trắng lantan/ xesi (4.11) để thu được độ hấp thụ trên phần tuyến tính của đường hiệu chuẩn, nếu cần.

9 Biểu thị kết quả

Tính hàm lượng của từng nguyên tố canxi, đồng, sắt, magiê, mangan, kali, natri và kẽm bắt đầu từ đường hiệu chuẩn, có tính đến khối lượng của phần mẫu thử và độ pha loãng đã dùng.

Làm tròn kết quả theo bảng 1 và biểu thị kết quả bằng miligam trên kilogram hoặc gam trên kilogram.

Bảng 1 – Cách làm tròn hàm lượng đã tính

Hàm lượng		Làm tròn đến
từ	đến	
5 mg/kg	10 mg/kg	0,1 mg/kg
10 mg/kg	100 mg/kg	1 mg/kg
100 mg/kg	1 g/kg	10 mg/kg
1 g/kg	10 g/kg	100 mg/kg
10 g/kg	100 g/kg	1 g/kg

10 Độ chụm

10.1 Phép thử liên phòng thử nghiệm

Các chi tiết của phép thử liên phòng thử nghiệm về độ chụm của phương pháp được nêu trong phụ lục A. Các giá trị lấy từ các phép thử này không áp dụng cho các dải nồng độ và các chất nền (matrix) khác với các giá trị đã nêu.

10.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả của hai phép thử độc lập, đơn lẻ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp trên vật liệu thử giống hệt nhau trong cùng một phòng thử nghiệm, do một người thực hiện, sử dụng cùng thiết bị, thực hiện trong một khoảng thời gian ngắn không quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn lặp lại (r) được đề cập trong bảng 2 hoặc bảng 3.

Bảng 2 – Giới hạn lặp lại (r) và giới tái lập (R) đối với sản phẩm premix

Các giá trị tính bằng miligam trên kilogram

Nguyên tố	Hàm lượng nguyên tố		r	R
	từ	đến		
Ca	3 000	300 000	$0,07 \times \bar{w}$	$0,20 \times \bar{w}$
Cu	200	20 000	$0,07 \times \bar{w}$	$0,13 \times \bar{w}$
Fe	500	30 000	$0,06 \times \bar{w}$	$0,21 \times \bar{w}$
K	2 500	30 000	$0,09 \times \bar{w}$	$0,26 \times \bar{w}$
Mg	1 000	100 000	$0,06 \times \bar{w}$	$0,14 \times \bar{w}$
Mn	150	15 000	$0,08 \times \bar{w}$	$0,28 \times \bar{w}$
Na	2 000	250 000	$0,09 \times \bar{w}$	$0,26 \times \bar{w}$
Zn	3 500	15 000	$0,08 \times \bar{w}$	$0,20 \times \bar{w}$

\bar{w} là trung bình của hai kết quả, tính bằng miligam trên kilogram.

Bảng 3 – Giới hạn lặp lại (r) và giới hạn tái lập (R) đối với thức ăn chăn nuôi

Các giá trị tính bằng miligam trên kilogram

Nguyên tố	Hàm lượng nguyên tố		r	R
	từ	đến		
Ca	5 000	50 000	$0,07 \times \bar{w}$	$0,28 \times \bar{w}$
Cu	10	100	$0,27 \times \bar{w}$	$0,57 \times \bar{w}$
Cu	100	200	$0,09 \times \bar{w}$	$0,16 \times \bar{w}$
Fe	50	1 500	$0,08 \times \bar{w}$	$0,32 \times \bar{w}$
K	5 000	30 000	$0,09 \times \bar{w}$	$0,28 \times \bar{w}$
Mg	1 000	10 000	$0,06 \times \bar{w}$	$0,16 \times \bar{w}$
Mn	15	500	$0,06 \times \bar{w}$	$0,40 \times \bar{w}$
Na	1 000	6 000	$0,15 \times \bar{w}$	$0,23 \times \bar{w}$
Zn	25	500	$0,11 \times \bar{w}$	$0,19 \times \bar{w}$

\bar{w} là trung bình của hai kết quả, tính bằng miligam trên kilogram.

CHÚ THÍCH: Trong bảng 2 và bảng 3, giới hạn lặp lại và giới hạn tái lập được nêu dưới dạng công thức đối với từng nguyên tố và đối với dải đã nêu. Hệ số trong công thức tính là trung bình các mẫu đã đánh giá trong dải đó. Trừ trường hợp các giá trị cao hơn thu được dùng để xác định nguyên tố cụ thể trong các mẫu cụ thể. Các mẫu

này không được tính đến. Phần lớn nguyên nhân của sự sai lệch là thiếu tính đồng nhất của các mẫu có liên quan (xem phụ lục A).

10.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả của hai phép thử đơn lẻ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp trên vật liệu thử giống hệt nhau trong các phòng thử nghiệm khác nhau, do những người khác nhau thực hiện, sử dụng các thiết bị khác nhau, không quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn tái lập (R) được đề cập trong bảng 2 hoặc bảng 3.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- phương pháp thử nghiệm đã dùng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- mọi chi tiết thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc những điều được coi là tùy ý cũng như các sự cố bất kỳ mà có thể ảnh hưởng đến kết quả thử;
- kết quả thử nghiệm thu được, hoặc nếu thỏa mãn yêu cầu về độ lặp lại thì nêu hai kết quả thử nghiệm thu được.

Phụ lục A

(tham khảo)

Các kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Bắt đầu từ năm 1983, độ chụm của phương pháp đã được thử nghiệm bằng một số phép thử liên phòng thử nghiệm tiến hành trên thức ăn đã trộn và sản phẩm premix theo ISO 5725:1986 [2]. Các kết quả thống kê của dãy phép thử đầu tiên đã được công bố trong tài liệu [7]. Vì kết quả của các phép thử này mà phương pháp được cải biến. Độ chụm của phương pháp cải biến được thiết lập bởi hai phép thử liên phòng thử nghiệm.

Trong phép thử đầu tiên (trong khoảng thời gian 1986 – 1987) có 26 phòng thử nghiệm của 7 nước đã tham gia. Các mẫu sản phẩm premix, hai mẫu thức ăn đã trộn, lúa mạch, thức ăn gia súc ủ xilô yếu, bột sữa và phân lợn đã được đánh giá. Do các kết quả của sản phẩm premix không thỏa mãn thì đã quyết định sửa đổi phương pháp đối với sản phẩm premix. Độ chụm của phương pháp sửa đổi đối với sản phẩm premix được thiết lập bởi phép thử liên phòng thử nghiệm bổ sung.

Trong phép thử thứ hai này (trong khoảng thời gian 1987 – 1988) có 13 phòng thử nghiệm đã tham gia. Tám mẫu sản phẩm premix (năm trong số đó chứa chất hữu cơ) đã được đánh giá.

Các kết quả thống kê của hai phép thử liên phòng thử nghiệm được nêu trong bảng A.1 đến bảng A.8.

Bảng A.1 – Các kết quả thống kê đối với canxi

Mẫu ^a	Thông số ^b									
	n_1	n_2	n_3	\bar{w}	s_r	CVr	r	s_R	CVR	R
				mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg
P 1	12	0	24	51 000	1 413	2,9	4 000	5 654	10,9	16 000
P 2	12	2	22	292 000	6 007	2,1	17 000	16 254	5,7	46 000
P 3	12	2	22	136 000	2 120	1,6	6 000	12 367	9,0	35 000
PO1	12	0	24	156 000	2 120	1,3	6 000	10 247	6,5	29 000
PO2	12	2	22	11 900	389	3,2	1 100	636	5,5	1 800
PO3	12	2	22	3 000	106	3,8	300	247	8,6	700
PO4	12	0	24	7 900	177	2,1	500	530	6,9	1 500
PO5	12	0	24	5 700	141	2,4	400	318	5,9	900
B	21	8	34	592	62	10,4	175	179	30,3	507
WS	21	8	34	4 860	130	2,7	369	604	12,4	1 710
MFH	21	10	32	7 650	195	2,6	552	753	9,8	2 130
MP	21	6	36	13 300	417	3,1	1 180	1 484	11,1	4 200
PF	21	2	40	33 200	565	1,7	1 600	6 855	20,6	19 400
MFL	21	9	33	47 400	1 106	2,3	3 130	3 424	7,2	9 690

- ^a
- P1 sản phẩm premix;
 - P2 sản phẩm premix;
 - P3 sản phẩm premix;
 - PO1 sản phẩm premix chứa chất hữu cơ;
 - PO2 sản phẩm premix chứa chất hữu cơ;
 - PO3 sản phẩm premix chứa chất hữu cơ;
 - PO4 sản phẩm premix chứa chất hữu cơ;
 - PO5 sản phẩm premix chứa chất hữu cơ;
 - B lúa mạch;
 - WS thức ăn gia súc ủ xilô yếu;
 - MFH thức ăn đã được trộn trước H;
 - MP bột sữa;
 - PF phân lợn;
 - MFL thức ăn đã được trộn trước L;
- ^b
- n_1 số lượng các phòng thử nghiệm có kết quả;
 - n_2 số lượng ngoại lệ;
 - n_3 số lượng các kết quả được chấp nhận;
 - \bar{w} hàm lượng canxi trung bình của mẫu;
 - s_r độ lệch chuẩn lặp lại;
 - CVr hệ số biến thiên lặp lại;
 - r giới hạn lặp lại [$r = 2,8 \times s_r$];
 - s_R độ lệch chuẩn tái lập;
 - CVR hệ số biến thiên tái lập;
 - R giới hạn tái lập [$R = 2,8 \times s_R$];

Bảng A.2 – Các kết quả thống kê đối với đồng

Mẫu ^a	Thông số ^b									
	n_1	n_2	n_3	\bar{w} mg/kg	s_r mg/kg	CVr %	r mg/kg	s_R mg/kg	CVR %	R mg/kg
P 1	13	0	26	900	25	2,7	70	64	7,0	180
P 2	13	0	26	1 000	28	2,8	80	67	6,8	190
P 3	13	0	26	17 400	212	1,2	600	495	2,9	1 400
PO1	13	0	26	4 540	78	1,7	220	152	3,3	430
PO2	13	0	26	217	6,4	2,9	18	10	4,7	29
PO3	13	2	24	1 050	57	5,4	160	141	13,5	400
PO4	13	0	26	6 660	251	3,8	710	293	4,4	830
PO5	13	0	26	39 100	495	1,2	1 400	1 555	3,1	4 400
B	22	6	38	6	0,4	8,4	1	1,4	21,3	4
WS	22	4	40	14	1,1	7,0	3	2,1	15,9	6
MFH	22	4	40	15	2,1	14,5	6	3,5	23,8	10
MP	22	4	40	2	0,4	19,4	1	1,4	61,7	4
PF	22	10	34	224	4,9	2,2	14	11	5,0	32
MFL	22	4	40	118	5,3	4,6	15	7,4	6,3	21

^{a,b} Xem bảng A.1, ngoại trừ w là hàm lượng đồng trung bình.

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

Mẫu ^a	Thông số ^b									
	n_1	n_2	n_3	\bar{w} mg/kg	s_r mg/kg	CVr %	r mg/kg	s_R mg/kg	CVR %	R mg/kg
P 1	12	2	22	7 500	141	1,9	400	565	7,3	1 600
P 2	12	2	22	22 600	565	2,5	1 600	1 555	6,9	4 400
P 3	12	0	24	31 000	707	2,4	2 000	2 473	8,5	7 000
PO1	12	0	24	4 000	106	3,0	300	318	8,3	900
PO2	12	0	24	500	18	3,7	50	28	6,0	80
PO3	12	0	24	9 600	212	2,2	600	636	6,7	1 800
PO4	12	4	20	18 600	177	0,9	500	1 166	6,2	3 300
PO5	12	0	24	19 000	353	2,6	1 000	2 120	11,1	6 000
B	21	4	38	79	2,8	3,7	8	11	13,9	31
WS	21	8	34	599	10	1,7	29	70	11,6	197
MFH	21	2	40	362	59	16,2	166	85	23,5	241
MP	21	4	38	8	2,5	30,5	7	5,7	68,5	16
PF	21	4	38	3 430	86	2,5	244	491	14,4	1 390
MFL	21	6	36	1 290	40	3,1	113	111	8,6	315

^{a,b} Xem bảng A.1, ngoại trừ w là hàm lượng sắt trung bình.

Bảng A.4 – Các kết quả thống kê đối với magiê

Mẫu ^a	Thông số ^b									
	n_1	n_2	n_3	\bar{w}	s_r	CVr	r	s_R	CVR	R
				mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg
P 1	12	0	24	111 000	2 120	1,9	6 000	5 654	5,2	16 000
P 2	12	2	22	18 000	106	0,5	300	742	4,2	2 100
P 3	12	0	24	2 050	53	2,5	150	152	7,4	430
PO1	12	2	22	5 770	113	2,0	320	145	2,5	410
PO2	12	2	22	1 640	28	1,7	80	49	3,2	140
PO3	12	0	24	1 000	32	3,2	90	67	6,6	190
PO4	12	0	24	1 670	42	2,5	120	110	6,6	310
PO5	12	2	22	1 650	28	1,6	80	71	4,2	200
B	22	10	34	1 200	34	2,8	95	58	4,8	163
WS	22	8	36	2 260	80	3,5	226	128	5,7	363
MFH	22	8	36	1 640	45	2,7	126	120	7,3	340
MP	22	4	40	1 250	94	7,5	265	147	11,8	417
PF	22	8	36	9 980	128	1,3	362	576	5,8	1 630
MFL	22	10	34	3 040	27	0,9	76	143	4,7	405

^{a,b} Xem bảng A.1, ngoại trừ \bar{w} là hàm lượng magiê trung bình.

Bảng A.5 – Các kết quả thống kê đối với mangan

Mẫu ^a	Thông số ^b									
	n_1	n_2	n_3	\bar{w}	s_r	CVr	r	s_R	CVR	R
				mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg
P 1	13	0	26	2 600	71	3,3	200	318	12,0	900
P 2	13	0	26	4 800	106	2,6	300	742	15,6	2 100
P 3	13	0	26	10100	247	2,4	700	883	8,8	2 500
PO1	13	0	26	1 700	71	4,2	200	212	12,6	600
PO2	12	0	24	159	5	3,1	14	18	11,2	50
PO3	13	2	24	13 200	353	2,8	1 000	989	7,5	2 800
PO4	13	4	22	4 870	78	1,6	220	166	3,4	470
PO5	13	0	26	5 600	141	2,3	400	530	9,5	1 500
B	22	6	38	16	0,4	2,4	1	3,2	19,8	9
WS	22	4	40	174	2,5	1,4	7	14	8,2	41
MFH	22	4	40	65	2,1	3,1	6	11	17,1	32
MP	22	8	36	1	0,4	26,6	1	0,7	52,0	2
PF	22	2	42	417	8,1	2,0	23	66	15,8	187
MFL	22	4	40	361	3,5	1,0	10	35	9,8	100

^{a,b} Xem bảng A.1, ngoại trừ \bar{w} là hàm lượng mangan trung bình.

Bảng A.6 – Các kết quả thống kê đối với kali

Mẫu ^a	Thông số ^b									
	n_1	n_2	n_3	\bar{w} mg/kg	s_r mg/kg	CVr %	r mg/kg	s_R mg/kg	CVR %	R mg/kg
P 1	11	0	22	700	71	8,3	200	212	33,9	600
P 2	11	0	22	570	120	21,4	340	212	37,5	600
P 3	11	0	22	1 000	71	7,7	200	247	25,0	700
PO1	11	2	20	3 700	141	3,7	400	459	12,8	1 300
PO2	11	0	22	10 000	247	2,4	700	989	9,9	2 800
PO3	11	0	22	2 400	71	3,4	200	247	9,9	700
PO4	11	2	20	14 900	495	3,3	1 400	777	5,2	2 200
PO5	11	0	22	3 900	141	3,7	400	318	8,1	900
B	17	2	32	4 850	118	2,4	334	746	15,4	2 110
WS	17	4	30	30100	551	1,8	1 560	2 237	7,4	6 330
MFH	17	2	32	6 330	160	2,5	454	898	14,2	2 540
MP	17	2	32	17 100	583	3,4	1 650	1 336	7,8	3 780
PF	17	2	32	11 200	505	4,5	1 430	936	8,3	2 650
MFL	17	6	28	17 800	746	4,2	2 110	1 155	6,5	3 270

^{a,b} Xem bảng A.1, ngoại trừ w là hàm lượng kali trung bình.

Bảng A.7 – Các kết quả thống kê đối với natri

Mẫu ^a	Thông số ^b									
	n_1	n_2	n_3	\bar{w} mg/kg	s_r mg/kg	CVr %	r mg/kg	s_R mg/kg	CVR %	R mg/kg
P 1	11	0	22	237	636	2,7	1 800	12 721	5,4	36 000
P 2	11	2	20	5 900	212	3,3	600	777	13,5	2 200
P 3	11	0	22	155 000	3 536	2,3	10 000	9 187	5,9	26 000
PO1	11	0	22	33 900	1 025	3,0	2 900	2 155	6,4	6 100
PO2	11	0	22	1840	78	4,3	220	212	11,5	600
PO3	11	2	20	680	120	17,6	340	120	17,9	340
PO4	11	0	22	660	110	16,7	310	141	21,3	400
PO5	11	0	22	580	134	23,0	380	155	26,8	440
B	15	8	22	117	10	8,7	29	20	17,3	57
WS	16	6	26	3 830	187	4,9	529	258	6,7	729
MFH	15	4	26	1 240	84	6,9	238	170	13,7	480
MP	16	6	26	4 210	142	3,4	402	246	5,8	696
PF	16	2	30	1 890	119	6,3	336	309	16,4	875
MFL	16	2	30	5 650	375	6,6	1 060	406	7,2	1 150

^{a,b} Xem bảng A.1, ngoại trừ w là hàm lượng natri trung bình.

Bảng A.8 – Các kết quả thống kê đối với kẽm

Mẫu ^a	Thông số ^b									
	n_1	n_2	n_3	\bar{w} mg/kg	s_r mg/kg	CVr %	r mg/kg	s_R mg/kg	CVR %	R_L mg/kg
P 1	13	2	24	5 200	177	3,1	500	353	7,1	1 000
P 2	13	2	24	8 700	141	1,7	400	671	7,8	1 900
P 3	13	4	22	14 600	318	2,3	900	459	3,2	1 300
PO1	13	0	26	3 500	141	4,0	400	353	10,4	1 000
PO2	13	0	26	260	21	7,6	60	39	15,0	110
PO3	13	0	26	10 900	318	2,9	900	1237	11,4	3 500
PO4	13	2	24	10 000	247	2,4	700	671	6,6	1 900
PO5	13	2	24	11 900	283	2,3	800	565	4,9	1 600
B	22	8	36	29	1,1	3,4	3	2,8	9,4	8
WS	22	12	32	44	1,1	2,1	3	1,8	4,3	5
MFH	22	6	38	47	3,2	6,5	9	3,9	8,3	11
MP	22	8	36	46	2,1	4,5	6	3,2	7,0	9
PF	22	8	36	569	11	2,0	32	33	5,8	94
MFL	22	6	38	106	3,5	3,4	10	7,1	6,8	20

^{a,b} Xem bảng A.1, ngoại trừ w là hàm lượng kẽm trung bình.

- [1] ISO 78-4:1983, Layout for standards – Part 4: Standard for atomic absorption spectrometric analysis.
- [2] ISO 5725:1986, Precision of test methods – Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory test ¹⁾.
- [3] 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 – Nguyên tắc và định nghĩa chung.
- [4] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725 – 2:2001), 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.
- [5] TCVN 4325:2007 (ISO 6497:2002), Thức ăn chăn nuôi – Lấy mẫu.
- [6] ISO 6956, Atomic absorption spectrometry – Introduction for use.
- [7] Ruig, W.G. de, J. Assoc. Off. Anal. Chem. , **69**, 1986, pp. 1009-1013.