

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9588:2013

ISO 27085:2009

Xuất bản lần 1

**THỨC ĂN CHĂN NUÔI – XÁC ĐỊNH CANXI, NATRI,
PHOSPHO, MAGIÊ, KALI, SẮT, KẼM, ĐỒNG, MANGAN,
COBAN, MOLYPDEN, ASEN, CHÌ VÀ CADIMI BẰNG
PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ PLASMA
CẢM ỨNG CAO TẦN (ICP-AES)**

*Animal feeding stuffs – Determination of calcium, sodium, phosphorus, magnesium,
potassium, iron, zinc, copper, manganese, cobalt, molybdenum, arsenic, lead
and cadmium by ICP-AES*

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 9588:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 27085:2009;

TCVN 9588:2013 do Cục Chăn nuôi biên soạn, Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Thức ăn chăn nuôi – Xác định canxi, natri, phospho, magiê, kali, sắt, kẽm, đồng, mangan, coban, molybden, arsen, chì và cadimi bằng phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng cao tần (ICP-AES)

Animal feeding stuffs – Determination of calcium, sodium, phosphorus, magnesium, potassium, iron, zinc, copper, manganese, cobalt, molybdenum, arsenic, lead and cadmium by ICP-AES

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng cao tần (ICP-AES) để xác định:

- a) các chất khoáng canxi, natri, phospho, magiê, kali và các nguyên tố sắt, kẽm, đồng, mangan, coban và molybden trong thức ăn chăn nuôi;
- b) các nguyên tố arsen, chì và cadimi trong các chất khoáng, premix hoặc trong thức ăn hỗn hợp dùng trong chăn nuôi.

Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với từng nguyên tố phụ thuộc vào nền mẫu cũng như thiết bị. Phương pháp này không áp dụng đối với các nguyên tố có nồng độ thấp. Giới hạn của phép định lượng là thấp hơn hoặc bằng 3 mg/kg.

CHÚ THÍCH: Phương pháp này có thể được sử dụng để xác định các chất khoáng trong sản phẩm có hàm lượng khoáng cao (> 5 % khối lượng), nhưng đối với các sản phẩm này hiện sẵn có các kỹ thuật phân tích khác chính xác hơn.

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

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

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1

Giới hạn phát hiện (limit of detection)

LOD

(thức ăn chăn nuôi) hàm lượng đo được nhỏ nhất, mà từ đó có thể kết luận về sự có mặt của chất phân tích bằng phân tích thống kê tin cậy.

CHÚ THÍCH: Giới hạn phát hiện bằng ba lần độ lệch chuẩn của trung bình các phép xác định trắng ($n \geq 10$, trong đó n là số lần đo) được thực hiện trong các điều kiện tái lập.

3.2

Giới hạn định lượng (limit of quantification)

LOQ

(thức ăn chăn nuôi) hàm lượng thấp nhất của chất phân tích có thể đo được bằng phép thống kê tin cậy.

CHÚ THÍCH: Nếu độ chính xác và độ chụm là hằng số trên một dải nồng độ quanh giới hạn phát hiện, thì giới hạn định lượng bằng 10 lần độ lệch chuẩn của trung bình các phép xác định trắng ($n \geq 10$, trong đó n là số lần đo) được thực hiện trong các điều kiện tái lập.

3.3

Phụ gia thức ăn chăn nuôi (feed additive)

Chất hoặc chế phẩm được sử dụng trong nuôi dưỡng động vật để: a) có tác động tốt đến các đặc tính của nguyên liệu thức ăn chăn nuôi hoặc của thức ăn chăn nuôi hỗn hợp hoặc các sản phẩm động vật; b) đáp ứng nhu cầu dinh dưỡng của động vật hoặc cải thiện quá trình nuôi dưỡng động vật, đặc biệt tác động đến hệ đường ruột hoặc khả năng tiêu hóa thức ăn chăn nuôi; c) bổ sung các nguyên tố dinh dưỡng để đạt được mục đích dinh dưỡng cụ thể hoặc để đáp ứng nhu cầu dinh dưỡng đặc biệt cho động vật ở thời điểm nhất định; d) ngăn ngừa hoặc giảm những ảnh hưởng có hại do sự bài tiết của động vật hoặc việc cải thiện môi trường của động vật.

CHÚ THÍCH: Định nghĩa này phù hợp với Council directive 96/51/EC^[3].

3.4

Thức ăn chăn nuôi (feedingstuff/animal feeding stuff)

Sản phẩm có nguồn gốc thực vật hoặc động vật, ở trạng thái tự nhiên, tươi hoặc đã được bảo quản và các sản phẩm của quá trình chế biến công nghiệp và các chất hữu cơ hoặc vô cơ, được sử dụng đơn lẻ hoặc hỗn hợp, có chứa hoặc không chứa phụ gia, để cho động vật ăn qua đường miệng.

CHÚ THÍCH: Định nghĩa này phù hợp với Council directive 203/32/EC^[4].

4 Nguyên tắc

Để xác định các chất khoáng canxi, natri, phospho, magiê, kali và các nguyên tố sắt, kẽm, đồng, mangan, coban và molybden, phần mẫu thử được tro hóa sau đó được hòa tan trong axit clohydric (trong trường hợp thức ăn hữu cơ) hoặc được phân hủy ướt bằng axit clohydric (trường hợp các hợp chất khoáng).

Để xác định các nguyên tố asen, cadimi và chì, phần mẫu thử được phân hủy ướt bằng axit nitric.

Nồng độ của các chất khoáng và các nguyên tố sắt, kẽm, đồng, mangan, coban và molybden được xác định bằng ICP-AES, dùng phương pháp ngoại chuẩn hoặc kỹ thuật thêm chuẩn.

CẢNH BÁO – Khi áp dụng tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thiết bị và các thao tác gây nguy hiểm. Tiêu chuẩn này không đưa ra được tất cả các vấn đề an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải tự thiết lập các thao tác an toàn thích hợp và xác định khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi sử dụng tiêu chuẩn.

5 Thuốc thử

5.1 Yêu cầu chung

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích và chỉ sử dụng nước phù hợp với loại 2 quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

5.2 Axit nitric, đậm đặc, không nhỏ hơn 65 % (khối lượng), có tỷ trọng $\rho(\text{HNO}_3)$ xấp xỉ 1,42 g/ml.

5.3 Axit nitric loãng, 50 % (khối lượng), được chuẩn bị bằng cách trộn 1 thể tích axit nitric (5.2) với 1 thể tích nước.

5.4 Dung dịch axit nitric, 5 % (thể tích), được chuẩn bị bằng cách dùng pipet lấy 160 ml axit nitric loãng (5.3) cho vào bình định mức 1 000 ml (6.7) và thêm nước đến vạch.

5.5 Dung dịch axit nitric, 2 % (thể tích), được chuẩn bị bằng cách dùng pipet lấy 20 ml axit nitric loãng (5.3) cho vào bình định mức 1 000 ml (6.7) và thêm nước đến vạch.

5.6 Axit clohydric, đậm đặc, không nhỏ hơn 30 % (khối lượng), có tỷ trọng $\rho(\text{HNO}_3)$ xấp xỉ 1,15 g/ml.

5.7 Axit clohydric loãng, 50 % (thể tích), được chuẩn bị bằng cách trộn 1 thể tích axit clohydric (5.6) với 1 thể tích nước.

5.8 Dung dịch axit clohydric, 1 % (thể tích), được chuẩn bị bằng cách dùng pipet lấy 60 ml axit nitric loãng (5.7) cho vào bình định mức 1 000 ml (6.7) và thêm nước đến vạch.

TCVN 9588:2013

5.9 Dung dịch gốc Ca, Na, P, Mg, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo, Cd, Pb, As, $\rho = 1\ 000$ mg/l.

Người sử dụng cần chọn dung dịch gốc phù hợp. Cả dung dịch gốc chứa một nguyên tố và dung dịch gốc đa nguyên tố với đặc tính kỹ thuật định rõ loại axit được sử dụng và kỹ thuật chuẩn bị có bán sẵn. Nên sử dụng các dung dịch gốc đã được chứng nhận.

Các dung dịch gốc phải được thay sau một năm, trừ khi có quy định khác.

Có thể sử dụng dung dịch gốc của nguyên tố có nồng độ khác với 1 000 mg/l.

5.10 Dung dịch chuẩn

5.10.1 Yêu cầu chung

Phụ thuộc vào phạm vi, có thể cần đến các dung dịch chuẩn đa nguyên tố. Thông thường, khi kết hợp các dung dịch chuẩn đa nguyên tố, cần tính đến sự tương thích về mặt hóa học và khả năng thủy phân của các thành phần. Các ví dụ nêu trong 5.10.2 đến 5.10.4 cũng cần tính đến dải đo của các thiết bị ICP-AES và nồng độ dự kiến của nguyên tố có trong thức ăn chăn nuôi.

Nếu được bảo quản ở nơi tối (tuân thủ hạn sử dụng được nhà sản xuất quy định), các dung dịch chuẩn đa nguyên tố có thể bền được trong vài tháng.

Các kết hợp khác của các nguyên tố ở các nồng độ khác nhau có thể được sử dụng, với điều kiện là các dung dịch gốc của nguyên tố (5.9) được pha loãng bằng cùng một loại axit ở nồng độ tương tự với nồng độ của axit trong dung dịch thử để chuẩn bị một dải các chất chuẩn bao trùm các nồng độ của các nguyên tố cần xác định.

5.10.2 Dung dịch chuẩn đa nguyên tố – Các chất khoáng trong HCl (5.8), $\rho(\text{Ca, Na, P, Mg, K}) = 40$ mg/l.

Dùng pipet lấy 40,0 ml dung dịch gốc của từng nguyên tố (Ca, Na, P, Mg, K) (5.9) cho vào bình định mức 1 000 ml (6.7). Thêm 60 ml axit clohydric loãng (5.7). Thêm nước đến vạch và chuyển vào lọ bảo quản thích hợp.

5.10.3 Dung dịch chuẩn đa nguyên tố Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo trong HCl (5.8), $\rho(\text{Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo}) = 50$ mg/l.

Dùng pipet lấy 50,0 ml dung dịch gốc của từng nguyên tố (Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo) (5.9) cho vào bình định mức 1 000 ml (6.7). Thêm 60 ml axit clohydric loãng (5.7). Thêm nước đến vạch và chuyển vào lọ bảo quản thích hợp.

5.10.4 Dung dịch chuẩn đa nguyên tố Cd, Pb, As trong HNO₃ (5.4), $\rho(\text{Cd, Pb, As}) = 100$ mg/l.

Dùng pipet lấy 100,0 ml dung dịch gốc của từng nguyên tố (Cd, Pb, As) (5.9) cho vào bình định mức 1 000 ml (6.7). Thêm 160 ml axit nitric loãng (5.3). Thêm nước đến vạch và chuyển vào lọ bảo quản thích hợp.

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 Máy nghiền phòng thử nghiệm

6.1.1 Máy nghiền phòng thử nghiệm có khả năng nghiền cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 1 mm, ví dụ: máy nghiền có lưới dao hoặc loại tương đương.

6.1.2 Máy nghiền phòng thử nghiệm có khả năng nghiền cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 mm, ví dụ: máy nghiền bi hoặc loại tương đương.

6.1.3 Cối và chày, không nhiễm bẩn.

6.2 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 1 mg.

6.3 Bếp điện, có bộ phận kiểm soát nhiệt độ.

6.4 Chén nung hóa tro, bằng platin, thạch anh hoặc sứ.

6.5 Lò nung điện, có khả năng duy trì được ở nhiệt độ $450\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nhiệt độ thực của lò nung cần kiểm tra được, vì nhiệt độ này có thể khác nhau đáng kể do điều chỉnh nhiệt độ.

6.6 Cốc có mỏ, dung tích 100 ml, 250 ml.

6.7 Bình định mức một vạch, dung tích 100 ml, 500 ml, 1 000 ml.

6.8 Thiết bị ICP-AES

Thiết bị này phải được trang bị tối thiểu plasma xuyên tâm; plasma hướng trục cũng có thể chấp nhận được. Khi cần, phải thực hiện hiệu chỉnh nền. Việc cài đặt các điều kiện làm việc (ví dụ, chiều cao quan sát, tốc độ khí, RF hoặc công suất plasma, tốc độ dẫn mẫu, thời gian tích phân, số lần lặp lại) phải được tối ưu hóa theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

6.9 Thiết bị làm đông khô, có khả năng làm đông khô thức ăn chăn nuôi dạng lỏng.

7 Lấy mẫu

Việc lấy mẫu không qui định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo theo TCVN 4325 (ISO 6497)^[2].

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

8 Chuẩn bị mẫu thử

8.1 Yêu cầu chung

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

- việc nghiền mẫu phải được thực hiện trong các điều kiện không làm nóng mẫu đáng kể;
- thao tác được lặp lại nhiều lần khi cần thiết và phải được thực hiện càng nhanh càng tốt để tránh tăng hoặc hao hụt các thành phần (do nước);
- toàn bộ sản phẩm nghiền được cho vào bình, ví dụ bằng polypropylen, có thể đậy kín và bảo quản sao cho tránh được sự thay đổi về thành phần;
- trước khi cân để phân tích, toàn bộ mẫu thử phải được trộn đều.

8.2 Thức ăn chăn nuôi có thể cần nghiền trộn

Dùng máy nghiền (6.1.1) hoặc cối giã để nghiền mẫu phòng thử nghiệm (thường 500 g), cho đến khi thu được cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 1 mm.

8.3 Thức ăn chăn nuôi dạng lỏng

Thức ăn chăn nuôi dạng lỏng phải được sấy sơ bộ theo qui trình qui định trong 8.3.1 hoặc được làm đông khô theo qui trình qui định trong 8.3.2.

8.3.1 Sấy sơ bộ

Sấy sơ bộ mẫu phòng thử nghiệm ở nhiệt độ $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong ít nhất 16 h để giảm độ ẩm. Dùng cân phân tích (6.2) để xác định khối lượng của mẫu trước và sau khi sấy sơ bộ. Nghiền mẫu đã sấy sơ bộ theo 8.2.

8.3.2 Làm đông khô

Làm đông khô mẫu phòng thử nghiệm theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị đông khô (6.9). Dùng cân phân tích (6.2) để xác định khối lượng của mẫu trước và sau khi làm đông khô. Nghiền mẫu đông khô theo 8.2.

8.4 Thức ăn chăn nuôi chứa chất khoáng

Các hợp chất khoáng, ngoại trừ các sản phẩm khoáng chứa tinh thể nước, như: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, phải được nghiền, dùng máy nghiền (6.1.2) hoặc cối giã cho đến khi thu được cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 mm. Không cần nghiền các sản phẩm khoáng chứa tinh thể nước.

9 Cách tiến hành

9.1 Phân hủy

9.1.1 Lựa chọn quy trình

9.1.1.1 Xác định Ca, Na, P, Mg, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo

Nếu mẫu thử có chứa hỗn hợp chất khoáng hoặc sản phẩm có khả năng chứa phosphat, thì tiến hành theo 9.1.2.

Nếu mẫu thử có chứa các chất hữu cơ và nếu mẫu là các sản phẩm không tan không có phosphat khi tro hóa, thì tiến hành theo 9.1.3.

Nếu mẫu thử có chứa các chất hữu cơ và phosphat, thì tiến hành theo 9.1.2.

9.1.1.2 Xác định Cd, Pb, As trong các chất khoáng

Để xác định Cd, Pb và As trong chất khoáng, tiến hành theo 9.1.4.

9.1.2 Chiết bằng HCl (5.8)

Cân khoảng 1 g mẫu thử đã chuẩn bị, chính xác đến 1 mg cho vào cốc có mỏ 250 ml (6.6).

Thêm 30 ml axit clohydric loãng (5.7). Bổ sung khoảng 100 ml nước.

Đậy cốc có mỏ (6.6) bằng mặt kính đồng hồ và đun sôi trong 30 min trên bếp điện (6.3).

Để nguội. Chuyển dịch lỏng vào bình định mức 500 ml (6.7), tráng cốc có mỏ và mặt kính đồng hồ vài lần bằng nước.

Để nguội, thêm nước đến vạch.

Sau khi đồng hóa, lọc qua giấy lọc gấp nếp vào bình nón. Dùng phần dịch lọc đầu tiên để tráng dụng cụ thủy tinh và loại bỏ phần dịch lọc này. Nếu không tiến hành xác định ngay thì phải đậy bình chứa dịch lọc.

TCVN 9588:2013

Tiến hành phép thử trắng cùng thời điểm với quá trình chiết nhưng chỉ dùng thuốc thử và tuân theo cùng qui trình như đối với mẫu thử.

Tiến hành theo 9.2.

Khi nồng độ dự kiến của nguyên tố nhỏ hơn 100 mg/kg, thì tiến hành như qui định trong điều này, nhưng sử dụng 6 ml axit clohydric loãng (5.7), khoảng 70 ml nước và chuyển dịch lỏng vào bình định mức 100 ml (6.7).

9.1.3 Tro hóa khô-HCl (5.8)

Cân khoảng 5 g mẫu thử đã chuẩn bị, chính xác đến 1 mg, cho vào chén nung (6.4).

Tro hóa trong lò nung (6.5) ở nhiệt độ 450 °C cho đến khi thu được tro màu trắng hoặc màu xám (một lượng nhỏ cacbon không gây trở ngại).

Chuyển tro vào cốc có mỏ 250 ml (6.6) bằng 30 ml axit clohydric loãng (5.7). Thêm khoảng 100 ml nước.

Đậy cốc có mỏ (6.6) bằng mặt kính đồng hồ và đun sôi trong 30 min trên bếp điện (6.3).

Để nguội. Chuyển dịch lỏng vào bình định mức 500 ml (6.7), tráng cốc có mỏ và mặt kính đồng hồ vài lần bằng nước.

Để nguội, thêm nước đến vạch.

Sau khi đồng hóa, lọc qua giấy lọc gấp nếp vào bình nón. Dùng phần dịch lọc đầu tiên để tráng dụng cụ thủy tinh và loại bỏ phần dịch lọc này. Nếu không tiến hành xác định ngay thì phải đậy bình chứa dịch lọc.

Tiến hành phép thử trắng cùng thời điểm với quá trình chiết nhưng chỉ dùng thuốc thử và tuân theo cùng qui trình như đối với mẫu thử.

Tiến hành theo 9.2.

Khi nồng độ dự kiến của nguyên tố nhỏ hơn 100 mg/kg, thì tiến hành như qui định trong điều này, nhưng sử dụng 6 ml axit clohydric loãng (5.7), khoảng 70 ml nước và chuyển dịch lỏng vào bình định mức 100 ml (6.7).

9.1.4 Chiết bằng HNO₃ (5.4)

Cân khoảng 2 g mẫu thử đã chuẩn bị, chính xác đến 1 mg, cho vào cốc có mỏ 250 ml (6.6).

Thêm 16 ml axit nitric loãng (5.3). Thêm khoảng 70 ml nước.

Đậy cốc có mỏ (6.6) bằng mặt kính đồng hồ và đun sôi trong 30 min trên bếp điện (6.3).

Để nguội. Chuyển dịch lỏng vào bình định mức 100 ml (6.7), tráng cốc có mỏ và mặt kính đồng hồ vài lần bằng nước.

Để nguội, thêm nước đến vạch.

Sau khi đồng hóa, lọc qua giấy lọc gấp nếp vào bình nón. Dùng phần dịch lọc đầu tiên để tráng dụng cụ thủy tinh và loại bỏ phần dịch lọc này. Nếu không tiến hành xác định ngay thì phải đậy nắp bình chứa dịch lọc.

Tiến hành phép thử trắng cùng thời điểm với quá trình chiết nhưng chỉ dùng thuốc thử và tuân theo cùng qui trình như đối với mẫu thử.

Tiến hành theo 9.2.

9.2 Hiệu chuẩn

9.2.1 Yêu cầu chung

Việc hiệu chuẩn phải được tiến hành bằng phương pháp ngoại chuẩn hoặc kỹ thuật thêm chuẩn hoặc dùng chất nội chuẩn. Điều quan trọng là phép đo phải trong dải tuyến tính của thiết bị. Phải thực hiện điều chỉnh chất nền phù hợp của dung dịch hiệu chuẩn nếu sử dụng phương pháp hiệu chuẩn (ngoại chuẩn) (xem Phụ lục B).

9.2.2 Phương pháp ngoại chuẩn

Tiến hành hiệu chuẩn với ít nhất hai dung dịch hiệu chuẩn có một dung dịch hiệu chuẩn mẫu trắng. Trong mọi trường hợp, cần kiểm tra định kỳ độ tuyến tính. Nếu đảm bảo được độ tuyến tính, thì hiệu chuẩn sử dụng ít nhất hai dung dịch hiệu chuẩn; nếu không đảm bảo được độ tuyến tính, thì hiệu chuẩn sử dụng ba dung dịch hiệu chuẩn (B.3.2).

Thực hiện theo điều này, sử dụng một chất chuẩn nội là berili bằng cách dùng ống bổ sung trên bơm nhu động và bộ nối chữ Y. Sau đó tiến hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất về hiệu chuẩn chất chuẩn nội.

9.2.3 Kỹ thuật thêm chuẩn

Đường-thêm chuẩn cần bao gồm ít nhất hai điểm, trong đó có một điểm bổ sung (B.3.4). Đối với các nguyên tố có nồng độ gần với giới hạn định lượng, thì đường thêm chuẩn cần bao gồm ít nhất bốn điểm, trong đó có ba điểm bổ sung. Nếu sử dụng ba điểm bổ sung, thì nồng độ của chất chuẩn cao nhất phải gấp ba lần đến năm lần nồng độ có trong dung dịch mẫu.

9.2.4 Ví dụ về hiệu chuẩn có một lần thêm chuẩn sau khi tro hóa khô-HCl (5.8)

VÍ DỤ: Xác định hàm lượng đồng trong thức ăn chăn nuôi hỗn hợp với nồng độ Cu dự kiến là 200 mg/kg.

9.2.4.1 Chuẩn bị dung dịch thử

Dùng pipet lấy 50,0 ml dịch lọc của phần mẫu thử (9.1.3) cho vào bình định mức 100 ml (6.7) và thêm axit clohydric loãng (5.8) đến vạch.

9.2.4.2 Chuẩn bị dung dịch trắng

Dùng pipet lấy 50,0 ml dịch lọc của phần mẫu thử trắng (9.1.3) cho vào bình định mức 100 ml (6.7) và thêm dung dịch axit clohydric (5.8) đến vạch.

9.2.4.3 Chuẩn bị dung dịch thêm chuẩn

Dùng pipet lấy 50,0 ml dịch lọc của phần mẫu thử (9.1.3) cho vào bình định mức 100 ml (6.7), thêm 2,0 ml dung dịch chuẩn đa nguyên tố của Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo trong HCl (5.8) (xem 5.10.3) và thêm dung dịch axit clohydric (5.8) đến vạch.

9.2.5 Ví dụ về hiệu chuẩn với một lần thêm chuẩn sau khi phân hủy ướt – HCl (5.8)

VÍ DỤ: Xác định hàm lượng canxi trong hợp chất khoáng với nồng độ Ca dự kiến 2 000 mg/kg.

9.2.5.1 Chuẩn bị dung dịch thử

Dùng pipet lấy 50,0 ml dịch lọc của phần mẫu thử (9.1.2) cho vào bình định mức 100 ml (6.7) và thêm dung dịch axit clohydric (5.8) đến vạch.

9.2.5.2 Chuẩn bị dung dịch trắng

Dùng pipet lấy 50,0 ml dịch lọc của phần mẫu thử (9.1.2) cho vào bình định mức 100 ml (6.7) và thêm dung dịch axit clohydric (5.8) đến vạch.

9.2.5.3 Chuẩn bị dung dịch thêm chuẩn

Dùng pipet lấy 50,0 ml dịch lọc của phần mẫu thử (9.1.2) cho vào bình định mức 100 ml (6.7), thêm 10 ml dung dịch chuẩn đa nguyên tố của các chất khoáng trong HCl (5.8) (xem 5.10.2) và thêm dung dịch axit clohydric (5.8) đến vạch.

9.2.6 Ví dụ về hiệu chuẩn với một lần thêm chuẩn sau khi phân hủy ướt – HNO₃ (5.4)

VÍ DỤ: Xác định hàm lượng arsen trong hợp chất khoáng có nồng độ As dự kiến là 20 mg/kg.

9.2.6.1 Chuẩn bị dung dịch thử

Dùng pipet lấy 10,0 ml dịch lọc của phần thử nghiệm (9.1.4) cho vào ống nghiệm dùng cho ICP.

9.2.6.2 Chuẩn bị dung dịch trắng

Dùng pipet lấy 10,0 ml dịch lọc của phép thử trắng (9.1.4) cho vào ống nghiệm dùng cho ICP.

9.2.6.3 Chuẩn bị dung dịch thêm chuẩn

Dùng pipet lấy 10,0 ml dịch lọc của phần mẫu thử (9.1.4) cho vào ống nghiệm dùng cho ICP. Dùng pipet lấy 40 µl dung dịch chuẩn đa nguyên tố của Cd, Pb, As trong HNO₃ (5.4) (xem 5.10.4).

9.3 Xác định

9.3.1 Yêu cầu chung

Các bước sóng phân tích, độ nhạy, giới hạn xác định và giới hạn định lượng, độ chụm, vùng làm việc tuyến tính và các nhiễu phải được thiết lập trước khi vận hành hệ thống ICP-AES.

9.3.2 Xác định bằng ICP-AES

Bảng 1 đưa ra các bước sóng phân tích và các chất gây nhiễu có liên quan trong phép xác định bằng ICP-AES. Có thể sử dụng các bước sóng khác với qui định trong Bảng 1 (xem Phụ lục B).

Bảng 1 – Bước sóng phát xạ chọn lọc và các chất gây nhiễu trong phép xác định bằng ICP-AES

Nguyên tố	Bước sóng phát xạ (nm)	Chất gây nhiễu	Nguyên tố	Bước sóng phát xạ (nm)	Chất gây nhiễu
As	188,979		Mn	257,610	Fe, Mo, Cr
	189,042			293,306	
	193,696		Mo	202,030	Al, Fe
	197,197			204,598	
Ca	315,887	Co Fe, V	Na	330,237	Ar
	317,933			588,995	
	393,366			589,592	
Cd	214,438		P	178,287	I Cu, Fe, Mo, Zn Cu, Al, Mg Cu
	226,502			213,618	
	228,802			214,914	
228,616	177,428				
Co	228,616	Ti	Pb	216,999	
Cu	324,754	Ti, Fe		220,353	
	327,396			261,418	
Fe	238,200	Co	Zn	206,200	P
	259,940			213,856	
K	766,490	Mg, Ar			
	769,900				
Mg	279,079	Fe			
	279,553				
	285,213				

9.3.2.1 Phương pháp ngoại chuẩn

Hút dung dịch thử trắng (9.1), dung dịch hiệu chuẩn (9.2.1) và dung dịch thử (9.1) riêng rẽ theo thứ tự tăng dần vào bộ plasma và đo ở bước sóng phát xạ của nguyên tố cần xác định. Mỗi giá trị cần được xác định từ ít nhất ba phép đo riêng rẽ. Lấy các giá trị trung bình nếu chúng nằm trong dải được chấp nhận. Sau mỗi lần đo, hút dung dịch axit nitric (5.5).

9.3.2.2 Kỹ thuật thêm chuẩn

Hút dung dịch thử trắng (9.2.4.2, 9.2.5.2 hoặc 9.2.6.2), dung dịch thử (9.2.4.1, 9.2.5.1 hoặc 9.2.6.1) và việc thêm chuẩn (9.2.4.3, 9.2.5.3 hoặc 9.2.6.3) riêng rẽ theo thứ tự tăng dần vào bộ plasma và đo ở bước sóng phát xạ của nguyên tố cần xác định. Thực hiện ít nhất hai lần lặp lại. Lấy các giá trị trung bình nếu chúng nằm trong dải được chấp nhận. Sau mỗi lần đo, hút dung dịch axit nitric (5.5).

10 Tính và biểu thị kết quả

CHÚ THÍCH: Tín hiệu thực được định nghĩa là số đếm ở bước sóng chọn lọc, được hiệu chỉnh về phân bố nền.

10.1 Phương pháp ngoại chuẩn

Đối với đường chuẩn tuyến tính được xây dựng bằng một dung dịch hiệu chuẩn trắng và một dung dịch hiệu chuẩn, thì hàm hiệu chuẩn có thể như sau:

$$S_{st} = \rho_{st} b + a \quad (1)$$

Trong đó

S_{st} là tín hiệu thực của dung dịch hiệu chuẩn;

ρ_{st} là nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng miligam trên lit (mg/l).

Tính nồng độ của nguyên tố trong dịch lọc của phần mẫu thử, ρ_t , sử dụng độ dốc b và giao điểm a trong Công thức (1) như sau:

$$\rho_t = \frac{S_t - a}{b} \quad (2)$$

Trong đó S_t là tín hiệu thực của dung dịch thử.

10.2 Phương pháp thêm chuẩn với một lần bổ sung

Trong trường hợp thêm chuẩn đơn giản nhất, khi chỉ thực hiện một lần thêm chuẩn, thì nồng độ của nguyên tố có trong dịch lọc của phần mẫu thử, ρ_t , tính bằng miligam trên lit, được xác định như sau:

$$\rho_s = \frac{S_0 V_s \rho_s}{(S_1 - S_0) V_f} \quad (3)$$

Trong đó

ρ_s là nồng độ của dung dịch chuẩn, tính bằng miligam trên lít (mg/l);

V_s là thể tích của dung dịch chuẩn được bổ sung, tính bằng lít (l);

V_f là thể tích dịch lọc của phần mẫu thử được chuẩn bị dung dịch thử, tính bằng lít (l)

S_0 là tín hiệu thực của dung dịch thử;

S_1 là tín hiệu thực sau khi thêm chuẩn.

10.3 Phương pháp thêm chuẩn bằng vài lần bổ sung

Trong trường hợp vài lần thêm chuẩn, thì kỹ thuật hồi quy trên mô hình tuyến tính của biến y là hàm của biến x , cần được sử dụng để xác định nồng độ nguyên tố trong dịch thử. Thông thường, mô hình này có thể là:

$$y_i = ax + b x_i \quad (4)$$

Trong trường hợp cụ thể ba chất thêm chuẩn này

$$y_i = S_i \quad (\text{đối với } i = 0, 1, 2, 3) \quad (5)$$

$$x_i = \rho_s V_i \quad (\text{đối với } i = 0, 1, 2, 3) \quad (6)$$

Trong đó

ρ_s là nồng độ của dung dịch chuẩn, tính bằng miligam trên lít (mg/l);

V_i là thể tích biến thiên của dung dịch chuẩn được bổ sung tính bằng lít (l);

S_i là tín hiệu thực sau các lần bổ sung khác nhau.

Các giá trị của a và b có thể được tính như sau:

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (7)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \quad (8)$$

Trong đó, n là số lượng dung dịch đo được ($n = 4$ trong trường hợp ba lần thêm chuẩn).

Nồng độ nguyên tố trong dịch lọc của phần thử nghiệm, ρ_f , được tính bằng công thức (9):

$$\rho_f = \frac{a}{bV_f} \quad (9)$$

Trong đó V_f là thể tích dịch lọc của phần mẫu thử được dùng để chuẩn bị dung dịch thử nghiệm, tính bằng lít (l).

10.4 Tính hàm lượng nguyên tố trong mẫu

Hàm lượng nguyên tố trong mẫu hoặc khối lượng của nguyên tố $w_{\text{nguyên tố}}$, được biểu thị bằng miligam trên kilogram thức ăn chăn nuôi, được xác định bằng Công thức (10):

$$w_{\text{nguyên tố}} = \frac{(\rho_f - \rho_{bl})}{m} V_f \quad (10)$$

Trong đó

ρ_f là nồng độ dịch lọc của phần mẫu thử, đã xác định được, dùng Công thức (2), (3) hoặc (9), tính bằng miligam trên lít (g/l);

ρ_{bl} là nồng độ của dung dịch trắng, tính bằng miligam trên lít (mg/l);

m là khối lượng mẫu được lấy để chiết và được hiệu chỉnh hàm lượng nước, tính bằng kilogram (kg);

V_f là tổng thể tích của dịch chiết (dịch lọc của phần thử nghiệm), tính bằng lít (l).

Nếu mẫu đã được pha loãng, thì cần tính hệ số pha loãng.

Nếu mẫu đã được làm khô trước hoặc làm đông khô (8.3), thì tính lại kết quả khối lượng mẫu tươi có tính đến thất thoát ẩm trong quá trình sấy sơ bộ hoặc làm đông khô.

Kết quả của phép xác định được biểu thị bằng phần trăm khối lượng đối với các chất khoáng Ca, Na, P, Mg, K và tính bằng miligam trên kilogram đối với các nguyên tố Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo, As, Cd, Pb.

10.5 Ví dụ về cách tính sau khi thêm chuẩn một lần

Áp dụng phương pháp thêm chuẩn một lần để xác định hàm lượng đồng (xem 9.2.4), kết quả là S_0 , S_1 , V_f , V_s và ρ_s với các số đếm 76 057, 152 440, 0,050 lit, 0,002 lit và 50,00 mg/l tương ứng. Theo tính kết quả, thì nồng độ ρ_f từ Công thức (3) bằng 1,99 mg/l.

Khối lượng của mẫu, m , được lấy để chiết là 0,005 kg và tổng thể tích V_1 của dịch chiết là 0,005 lit, hàm lượng đồng trong mẫu hoặc khối lượng của đồng w_{Cu} có thể tính được, dùng Công thức (10) là 199 mg/kg. Trong trường hợp này, nồng độ của dung dịch trắng được coi như là zero.

11 Độ chụm

11.1 Phép thử liên phòng thử nghiệm

Hai phép thử liên phòng thử nghiệm đã được tiến hành vào năm 2004 và 2005. Các chi tiết của phép thử liên phòng thử nghiệm được nêu trong Phụ lục A. Các giá trị thu được từ phép thử liên phòng thử nghiệm này có thể không áp dụng cho các dải nồng độ và các chất nền ngoài các dải nồng độ và các chất nền đã nêu.

11.2 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 được quá 5 % các trường hợp giới hạn lặp lại (r) được nêu trong Bảng 2 (các chất khoáng Ca, Na, Mg, P, K), Bảng 3 (các nguyên tố Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo) và Bảng 4 (As, Pb, Cd).

11.3 Độ tái lập

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 các phòng thử nghiệm khác nhau, do những người khác nhau thực hiện, sử dụng các thiết bị khác nhau, không được quá 5 % các trường hợp vượt quá giá trị tái lập (R) được nêu trong Bảng 2 (các chất khoáng Ca, Na, Mg, P, K), Bảng 3 (các nguyên tố Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo) và Bảng 4 (As, Pb, Cd).

Bảng 2 – Dữ liệu về độ chụm – Ca, Na, Mg, P, K

Mẫu	Ca		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Ca} (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	1,09	0,07	0,15
Thức ăn cho cừu ¹⁾	1,00	0,05	0,16
Phosphat ¹⁾	10,78	0,47	1,34
Premix khoáng ¹⁾	21,78	1,25	2,58
Hỗn hợp khoáng ¹⁾	2,43	0,17	0,56
Hỗn hợp khoáng ²⁾	14,6	0,7	2,9
Mẫu	Na		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Na} (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	0,17	0,02	0,04
Thức ăn cho cừu ¹⁾	0,40	0,04	0,08
Phosphat ¹⁾	0,11	0,02	0,04
Premix khoáng ¹⁾	6,56	0,42	0,75
Hỗn hợp khoáng ²⁾	11,5	0,9	2,9
Mẫu	Mg		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Mg} (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	0,21	0,02	0,05
Thức ăn cho cừu ¹⁾	0,38	0,02	0,07
Phosphat ¹⁾	11,12	0,66	1,73
Premix khoáng ¹⁾	0,36	0,03	0,06
Hỗn hợp khoáng ²⁾	10,31	0,50	1,03
Mẫu	P		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_P (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	0,49	0,03	0,09
Thức ăn cho cừu ¹⁾	0,50	0,03	0,08
Phosphat ¹⁾	19,48	0,84	1,67
Premix khoáng ¹⁾	0,023	0,01	0,01
Hỗn hợp khoáng ²⁾	4,07	0,17	0,60
Mẫu	K		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_K (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	0,93	0,08	0,26
Thức ăn cho cừu ¹⁾	1,18	0,06	0,27
Phosphat ¹⁾	0,076	0,01	0,02
Premix khoáng ¹⁾	0,13	0,02	0,06
Hỗn hợp khoáng ²⁾	0,04	0,01	0,03

¹⁾ Phép thử vòng 1.
²⁾ Phép thử vòng 2.

Bảng 3 – Dữ liệu về độ chụm – Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo

Mẫu	Fe		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Fe} (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	293	26	81
Thức ăn cho cừu ¹⁾	407	36	95
Phosphat ¹⁾	2 629	194	380
Premix khoáng ¹⁾	5 561	752	1 601
Hỗn hợp khoáng ¹⁾	8 182	544	1 241
Hỗn hợp khoáng ²⁾	3 215	240	837
Mẫu	Mn		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Mn} (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	127	15	25
Thức ăn cho cừu ¹⁾	92,8	12	16
Phosphat ¹⁾	135	11	19
Premix khoáng ¹⁾	3 527	620	952
Hỗn hợp khoáng ¹⁾	215	34	94
Hỗn hợp khoáng ²⁾	2 188	117	490
Mẫu	Cu		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Cu} (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	166	18	41
Thức ăn cho cừu ¹⁾	13,8	2,4	3,1
Phosphat ¹⁾	11,1	1,3	3,9
Premix khoáng ¹⁾	514	41	124
Hỗn hợp khoáng ¹⁾	6,8	1,5	4,3
Hỗn hợp khoáng ²⁾	775	252	304
Mẫu	Zn		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Zn} (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	169	16	34
Thức ăn cho cừu ¹⁾	119	17	29
Phosphat ¹⁾	181	11	25
Premix khoáng ¹⁾	3 574	334	735
Hỗn hợp khoáng ¹⁾	27,4	6,6	15
Hỗn hợp khoáng ²⁾	3 626	183	827
Mẫu	Co		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Co} (%)	r (%)	R (%)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	0,75	0,25	0,52
Thức ăn cho cừu ¹⁾	1,13	0,27	0,57
Phosphat ¹⁾	1,07	0,14	0,80
Premix khoáng ¹⁾	35,0	6,3	23,9
Hỗn hợp khoáng ¹⁾	19 942	1 661	6 849
Hỗn hợp khoáng ²⁾	3,34	0,80	1,43
Mẫu	Mo		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Mo} (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Thức ăn cho lợn ¹⁾	1,09	0,40	0,75
Thức ăn cho cừu ¹⁾	1,21	0,18	1,09
Phosphat ¹⁾	2,30	0,54	1,33
Premix khoáng ¹⁾	1,06	0,46	0,75
Hỗn hợp khoáng ²⁾	16 672	1 448	5 283

¹⁾ Phép thử vòng 1.²⁾ Phép thử vòng 2.

Bảng 4 – Dữ liệu về độ chum – As, Pb, Cd

Mẫu	As		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{As} (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Phosphat ²⁾	4,56	0,58	1,54
CaCO ₃ ²⁾	6,04	1,23	3,18
Bentonit ²⁾	7,92	2,04	4,88
CuSO ₄ ²⁾	10,3	1,03	3,76
Hỗn hợp khoáng ²⁾	3,44	0,41	1,36
Mẫu	Pb		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Pb} (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Phosphat ²⁾	4,93	0,76	2,61
CaCO ₃ ²⁾	4,88	1,27	2,93
Bentonit ²⁾	38,7	2,03	6,34
CuSO ₄ ²⁾	6,26	1,41	3,55
Hỗn hợp khoáng ²⁾	1,86	0,36	0,72
Mẫu	Cd		
	Giá trị trung bình, \bar{w}_{Cd} (%)	r (%)	R (%)
Phosphat ¹⁾	4,78	0,32	2,35
Phosphat ²⁾	5,15	0,44	1,83

¹⁾ Phép thử vòng 1.
²⁾ Phép thử vòng 2.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm cần bao gồm các thông tin sau:

- phương pháp thử đã sử dụng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- điểm cụ thể bất kỳ quan sát được trong khi thử nghiệm;
- mọi chi tiết thao tác khác với quy định trong tiêu chuẩn này hoặc những điều được coi là tùy chọn cũng như các sự cố bất kỳ có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm;
- các kết quả thu được của phép xác định, được biểu thị theo phần trăm khối lượng, $w_{nguyên\ tó}$ tính bằng miligam trên kilogam thức ăn chăn nuôi hoặc tính bằng phần trăm khối lượng chất khoáng.

Phụ lục A

(tham khảo)

Các kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Hai phép thử liên phòng thử nghiệm được tiến hành trong năm 2004 (phép thử vòng 1 = ⁽¹⁾) và năm 2005 (phép thử vòng 2 = ⁽²⁾) với 30 phòng thử nghiệm tham gia và 11 loại thức ăn khác nhau, bao gồm thức ăn hoàn chỉnh cho lợn, thức ăn hoàn chỉnh cho cừu, hai loại phosphat (⁽¹⁾ và ⁽²⁾), hai loại premix khoáng khác nhau (⁽¹⁾ và ⁽²⁾), CaCO₃, CuSO₄, MgO và bentonit. Các mẫu được đồng hóa và được phân phối cho các đơn vị tham gia thử nghiệm. Các phép thử này cho các dữ liệu như trong các Bảng A.1, A.2 và A.3. Độ lặp lại và độ tái lập được tính theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1)^[1]. Nguyên tố cadimi được phân tích trong tất cả các mẫu. Còn hàm lượng cadimi của tất cả các mẫu trừ phosphat (⁽¹⁾ và ⁽²⁾) là thấp hơn giới hạn định lượng của phương pháp. Do vậy, chỉ có dữ liệu thống kê về cadimi đối với các muối phosphat.

Bảng A.1 – Các kết quả thống kê về phép thử liên phòng thử nghiệm về Ca, Na, Mg, P, K

Thông số	Ca					
	Thức ăn cho lợn	Thức ăn cho cừu	Phosphat	Premix khoáng	Hỗn hợp khoáng	Hỗn hợp khoáng
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Số lượng phòng thử nghiệm	12	12	12	12	12	12
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	10	12	11	12	12	12
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	2	0	1	0	0	0
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Ca} (%)	1,09	1,00	10,78	21,78	2,43	14,6
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,026	0,017	0,17	0,45	0,062	0,25
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,07	0,05	0,47	1,25	0,17	0,7
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,055	0,058	0,48	0,92	0,20	1,03
Giới hạn tái lập, R (%)	0,15	0,16	1,34	2,58	0,56	2,9
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,3	1,5	1,6	1,7	2,3	2,7

Bảng A.1 (tiếp theo)

Thông số	Na				
	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	12	12	13	12	12
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	12	12	12	11	10
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	1	1	2
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Na} (%)	0,17	0,40	0,11	6,56	11,5
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,008	0,013	0,008	0,15	0,34
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,02	0,04	0,02	0,42	0,9
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,013	0,029	0,013	0,27	0,88
Giới hạn tái lập, R (%)	0,04	0,08	0,04	0,75	2,5
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,5	1,6	2,0	1,4	2,8
Thông số	Mg				
	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (1)
Số lượng các phòng thử nghiệm	12	12	13	11	13
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	11	12	13	9	11
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	0	0	2	2
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Mg} (%)	0,21	0,38	11,1	0,36	10,31
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,008	0,009	0,23	0,012	0,18
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,02	0,02	0,66	0,03	0,50
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,016	0,024	0,62	0,021	0,37
Giới hạn tái lập, R (%)	0,05	0,07	1,73	0,06	1,03
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,5	1,4	2,0	1,2	1,3
Thông số	P				
	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (1)
Số lượng các phòng thử nghiệm	12	12	12	12	12
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	11	12	12	10	12
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	0	0	2	0
Giá trị trung bình, \bar{w}_P (%)	0,49	0,50	19,48	0,023	4,07
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,009	0,010	0,30	0,003	0,06
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,03	0,03	0,84	0,01	0,17
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,032	0,027	0,60	0,004	0,21
Giới hạn tái lập, R (%)	0,09	0,08	1,67	0,01	0,60
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,5	1,2	1,2	2,5	1,6

Bảng A.1 (kết thúc)

Thông số	K				
	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	12	12	12	12	12
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	12	12	11	12	11
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	1	0	1
Giá trị trung bình, \bar{w}_K (%)	0,93	1,18	0,076	0,13	0,04
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,027	0,02	0,003	0,009	0,004
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,08	0,06	0,01	0,02	0,01
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,092	0,10	0,009	0,02	0,01
Giới hạn tái lập, R (%)	0,26	0,27	0,02	0,06	0,03
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	2,4	2,1	1,9	2,9	3,6

Bảng A.2 – Các kết quả thống kê của phép thử liên phòng thử nghiệm về Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo

Fe						
Thông số	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	11	12	12	12	13	12
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	11	12	11	11	13	12
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	1	1	0	0
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Ca} (%)	293	407	2 629	5 561	8 182	3 215
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	9	13	69	269	194	86
Giới hạn lặp lại, r (%)	26	36	194	752	544	240
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	29	34	136	572	443	299
Giới hạn tái lập, R (%)	81	95	380	1 601	1 241	837
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,5	1,3	1,1	2,4	1,3	2,0

Bảng A.2 (tiếp theo)

Mn						
Thông số	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	12	12	12	12	13	12
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	12	11	11	11	13	12
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	1	1	1	0	0
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Mn} (%)	127	92,8	135	3 527	215	2 188
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	5	4	4	221	12	42
Giới hạn lặp lại, r (%)	15	12	11	620	34	117
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	9	6	7	340	34	175
Giới hạn tái lập, R (%)	25	16	19	952	94	490
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	0,9	0,8	0,7	2,1	2,2	1,6
Cu						
Thông số	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	11	11	11	12	11	12
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	11	10	10	11	11	11
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	1	1	1	0	1
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Cu} (%)	166	13,8	11,1	514	6,83	775
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	6,4	0,85	0,48	15	0,55	90
Giới hạn lặp lại, r (%)	18	2,4	1,3	41	2,5	252
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	15	1,1	1,4	44	1,5	109
Giới hạn tái lập, R (%)	41	3,1	3,9	124	4,3	304
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,2	0,7	1,1	1,4	1,9	2,4

Bảng A.2 (tiếp theo)

Thông số	Zn					
	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	12	12	12	12	13	12
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	11	12	11	12	13	12
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	0	1	0	0	0
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Zn} (%)	169	119	181	3 574	27,4	3 826
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	5,9	6,2	3,9	119	2,4	65
Giới hạn lặp lại, r (%)	16	17	11	334	6,6	183
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	12	10	9,1	263	5,3	295
Giới hạn tái lập, R (%)	34	29	25	735	15	827
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,0	1,1	0,7	1,6	2,0	1,7
Thông số	Co					
	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	8	10	6	10	12	10
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	8	10	6	10	12	10
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	0	0	0
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Co} (%)	0,75	1,13	1,07	35,0	19 942	3,34
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,09	0,10	0,05	2,3	593	0,28
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,25	0,27	0,14	6,3	1 661	0,80
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,19	0,20	0,28	8,5	2 446	0,51
Giới hạn tái lập, R (%)	0,52	0,57	0,80	23,9	6 849	1,43
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,5	1,1	1,7	2,6	3,4	1,1

Bảng A.2 (kết thúc)

Thông số	Mo				
	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	7	8	6	8	11
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	7	8	6	6	11
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	2	0
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Mo} (%)	1,09	1,21	2,30	1,06	16 672
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,14	0,07	0,19	0,17	517
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,40	0,18	0,54	0,46	1 448
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,27	0,39	0,47	0,27	1 887
Giới hạn tái lập, R (%)	0,75	1,09	1,33	0,75	5 283
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,5	2,1	1,5	1,6	3,1

Bảng A.3 – Các kết quả thống kê của phép thử liên phòng thử nghiệm – As, Pb, Cd

Thông số	As				
	Thức ăn cho lợn (1)	Thức ăn cho cừu (1)	Phosphat (1)	Premix khoáng (1)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	11	11	10	11	8
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	10	9	10	10	7
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	2	0	1	1
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Zn} (%)	4,56	6,04	7,92	10,3	3,44
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,21	0,44	0,73	0,37	0,15
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,58	1,23	2,04	1,03	0,41
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,55	1,14	1,74	1,34	0,49
Giới hạn tái lập, R (%)	1,54	3,18	4,88	3,76	1,36
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	0,9	1,5	1,9	1,2	1,1

Bảng A.3 (kết thúc)

Thông số	Pb				
	Thức ăn cho lợn (2)	Thức ăn cho cừu (2)	Phosphat (2)	Premix khoáng (2)	Hỗn hợp khoáng (2)
Số lượng các phòng thử nghiệm	9	10	10	9	6
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	9	9	9	8	6
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	1	1	1	0
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Pb} (%)	4,93	4,88	38,7	6,26	1,86
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,27	0,45	0,73	0,50	0,1
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,76	1,27	2,03	1,41	0,36
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,93	1,05	2,3	1,3	0,3
Giới hạn tái lập, R (%)	2,61	2,93	6,34	3,55	0,72
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,5	1,7	0,6	1,7	0,9
Thông số	Cd				
	Phosphat (1)	Phosphat (2)			
Số lượng các phòng thử nghiệm	9	10			
Số lượng các phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	8	10			
Số lượng các phòng thử nghiệm ngoại lệ	1	0			
Giá trị trung bình, \bar{w}_{Cd} (%)	4,78	5,15			
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (%)	0,12	0,16			
Giới hạn lặp lại, r (%)	0,32	0,44			
Độ lệch chuẩn tái lập, S_R (%)	0,84	0,65			
Giới hạn tái lập, R (%)	2,35	1,83			
Tỷ lệ Horwitz, HorRat R	1,4	1,0			

Phụ lục B

(tham khảo)

Các chú ý về kỹ thuật phát hiện, nhiễu và phép định lượng

B.1 Khái quát

Kỹ thuật AES được dùng rộng rãi để phân tích định tính và định lượng. Phụ lục này mô tả một số vấn đề quan trọng để diễn giải các quy trình quy định trong tiêu chuẩn này. Mặc dù đã có sự xem xét về lý thuyết, nhưng phụ lục này không dùng để làm sở tay hướng dẫn kỹ thuật đo quang phổ.

B.2 Các nhiễu

B.2.1 Yêu cầu chung

Để xác định một chất phân tích cụ thể trong mẫu, thường ưu tiên các vạch phổ nhạy nhất. Trong trường hợp bị nhiễu, đặc biệt các nhiễu phổ, thì cần chọn vạch khác, thậm chí vạch đó kém nhạy hơn. Kỹ thuật ICP-AES chịu nhiều loại nhiễu khác nhau, được mô tả ngắn gọn dưới đây.

B.2.2 Nhiễu phổ

Nhiễu phổ có các vạch phổ nguyên tử chồng lên nhau hoặc không phân giải được nhiễu này, thường xuất hiện trong phát xạ nguyên tử khi ánh sáng được phát xạ không chỉ do nguyên tố cần xác định mà còn từ các nguyên tố khác có mặt trong mẫu. Loại nhiễu này thường được loại bỏ nếu lựa chọn đúng đường phát xạ.

Một loại nhiễu phổ gặp phải trong kỹ thuật phát xạ là sự xuất hiện của phổ phát xạ đám do có mặt các loại phân tử.

B.2.3 Nhiễu ion hóa

Các nhiễu ion hóa là do có mặt các nguyên tố dễ ion hóa trong chất nền mẫu, dẫn đến sự thay đổi cân bằng ion của chất phân tích vì làm tăng mật độ số lượng electron.

Có thể bổ sung những lượng lớn nguyên tố dễ ion hóa vào mẫu và có thể dùng các dung dịch hiệu chuẩn để khắc phục loại nhiễu này.

B.2.4 Nhiễu vật lý

Các nhiễu vật lý là do sự khác nhau về một số các đặc tính vật lý của các dung dịch (mẫu và các chất chuẩn hiệu chuẩn) ví dụ độ nhớt, sức căng bề mặt và áp suất hơi nước. Sự khác nhau này có thể dẫn đến sự thay đổi về sự hút, khí dung hóa, hoặc hiệu quả nguyên tử hóa.

Các nhiễu này có thể khắc phục bằng cách áp dụng chất nền với dung dịch hiệu chuẩn, bằng cách pha loãng hoặc bổ sung nồng độ axit tương đối cao phù hợp hoặc bằng kỹ thuật thêm chuẩn.

B.3 Định lượng và điều chỉnh chất nền

B.3.1 Yêu cầu chung

Vì các kỹ thuật quang phổ không thể đo trực tiếp nồng độ mà phải qua chuyển đổi tín hiệu phát xạ sang nồng độ, nên việc hiệu chuẩn là không thể tránh khỏi. Tiến hành hiệu chuẩn bằng cách dùng đường chuẩn hoặc thêm chuẩn.

Dựa vào các loại gây nhiễu khác nhau và thực tế là phần lớn thức ăn chăn nuôi có các chất nền hỗn hợp, nên cần có sự điều chỉnh nền giữa các dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch mẫu, để loại các ảnh hưởng của chất nền.

Nếu cần xử lý một số mẫu chưa biết thì nên xác định nồng độ của chất phân tích bằng phương pháp thêm chuẩn.

B.3.2 Đường chuẩn

Dựng đường chuẩn bằng cách tăng dần các lượng chất cần xác định được bổ sung vào dung dịch chất nền hỗ trợ. Điều kiện khó khăn nhất cần đáp ứng là tạo ra các dung dịch để dựng đường chuẩn là giống hệt các dung dịch mẫu cần phân tích. Tuy nhiên, đường chuẩn thường được ghi lại ở các dung dịch chỉ chứa hợp chất cần phân tích, trong khi đó mẫu thử lại chứa các chất nền.

Sự hiểu biết không đầy đủ về thành phần mẫu có thể làm khó khăn cho việc điều chỉnh nền. Ngược lại, nếu đã biết rõ về thành phần của mẫu và mẫu phải thay đổi quá nhiều, thì nên điều chỉnh chất nền qua việc thêm chuẩn, đặc biệt là trong các phương pháp xác định nhiều nguyên tố.

Thông thường, tỷ số giữa hàm lượng của chất phân tích với hàm lượng của nguyên tố thứ hai (chất chuẩn nội) được bổ sung vào mẫu được sử dụng để tăng độ chụm của phép phân tích. Cũng theo cách này, một số thay đổi về điều kiện kích thích và quá trình đo quang phổ có thể tối thiểu hóa hoặc được loại trừ được nhiễu bằng cách áp dụng kỹ thuật nội chuẩn.

Nếu đảm bảo được độ tuyến tính, thì hai dung dịch hiệu chuẩn cần đủ để dựng đường chuẩn. Tuy nhiên, nên sử dụng từ ba đến năm dung dịch hiệu chuẩn. Trong tất cả các trường hợp, độ tuyến tính cần được kiểm tra định kỳ. Dài nồng độ làm việc cần được chọn sao cho nồng độ của dung dịch mẫu nằm ở giữa đường chuẩn.

B.3.3 Điều chỉnh đường nền

Đối với các chất nền đã biết, thì kỹ thuật điều chỉnh đường nền giữa các dung dịch hiệu chuẩn và các dung dịch mẫu được thực hiện bằng cách thêm một lượng thích hợp các thuốc thử loại phân tích vào dung dịch hiệu chuẩn để mô phỏng chất nền của dung dịch mẫu.

B.3.4 Thêm chuẩn

Phương pháp thêm chuẩn là cách đo các nồng độ phù hợp vào các mẫu có nồng độ cao nhưng chưa biết tổng nồng độ ion (chất nền) hoặc đối với các mẫu có thành phần dung dịch biến động cao. Cách tiếp cận này không yêu cầu chuẩn bị đường chuẩn. Phương pháp thêm chuẩn này cũng sử dụng để bù các nhiễu hóa học, các ảnh hưởng và các nhiễu chất nền khác.

Thông thường, thêm chuẩn với một thể tích nhỏ của dung dịch đậm đặc sao cho tổng thể tích dung dịch và nồng độ ion không thay đổi đáng kể. Các phép xác định chính xác được thực hiện khi thay đổi nồng độ của nguyên tố cần xác định thì tổng nồng độ là khoảng gấp đôi.

Việc thêm chuẩn bị ảnh hưởng đặc biệt bởi sự không tuyến tính, vì vậy cần thêm chuẩn tối thiểu từ ba lần đến năm lần. Độ chụm tốt nhất có thể đạt được, bằng cách tăng thêm một vài lượng nhỏ, tốt hơn là thực hiện đo thêm một chất chuẩn đơn lẻ.

Khi sử dụng phương pháp này, thì điều kiện về các thành phần như nhau của các dung dịch cần so sánh phải được đáp ứng chặt chẽ.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] 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.*
- [2] TCVN 4325:2007 (ISO 6497:2002), *Thức ăn chăn nuôi – Lấy mẫu.*
- [3] Council directive 96/51/EC, 1996-07-23, amending directive 70/524/EEC concerning additive in feedingstuff. *Official J.Eur. Commun.* (L235), 1996-09-17, pp. 0039-0058. Available (2009-01-12) at: <http://faolex.fao.org/docs/texts/eur234762.doc>.
- [4] Council directive 2003/32/EC, 2002-05-07, on undesirable substances in animal feed. *Official J.Eur. Commun.* (L235), 1996-09-17, pp. 0039-0058. Available (2009-01-12) at: http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2002/l_140/l_1402002053en00100021.pdf.
-