

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10110-3:2013

ISO 10540-3:2002

Xuất bản lần 1

**DẦU MỠ ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOSPHO –
PHẦN 3: PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ PHÁT XẠ
QUANG HỌC PLASMA CẢM ỨNG CAO TẦN (ICP)**

*Animal and vegetable fats and oils – Determination of phosphorus content –
Part 3: Method using inductively coupled plasma (ICP) optical emission spectroscopy*

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 10110-3:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 10540-3:2002;

TCVN 10110-3:2013 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F2 *Dầu mỡ động vật và thực vật* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố;

Bộ tiêu chuẩn TCVN 10110 (ISO 10540) *Dầu mỡ động vật và thực vật – Xác định hàm lượng phospho* gồm có các phần sau:

TCVN 10110-1:2013 (ISO 10540-1:2003), *Phần 1: Phương pháp đo màu*;

TCVN 10110-2:2013 (ISO 10540-2:2003), *Phần 2: Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit*;

TCVN 10110-3:2013 (ISO 10540-3:2002), *Phần 3: Phương pháp đo phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng cao tần (ICP)*.

Dầu mỡ động vật và thực vật – Xác định hàm lượng phospho – Phần 3: Phương pháp đo phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng cao tần (ICP)

Animal and vegetable fats and oils – Determination of phosphorus content –

Part 3: Method using inductively coupled plasma (ICP) optical emission spectroscopy

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp định lượng phospho trong dầu có chứa hàm lượng phospho thấp, không bị vẩn đục hoặc bị cặn có thể nhìn thấy được.

Tùy thuộc vào dung môi pha loãng được sử dụng, hầu hết các loại dầu thực vật có thể phân tích được (dầu thô, dầu tinh luyện, dầu tinh chế, dầu tẩy trắng, dầu đã khử mùi và dầu được làm rắn lại) và gần như tất cả các loại lecithin và phosphatit. Phương pháp này chỉ thích hợp khi phospho có mặt ở dạng không hòa tan. Khi ở dạng hạt mịn như đất tẩy trắng thì các kết quả phân tích ICP-OES có độ thu hồi kém do có vấn đề về phun sương và nguyên tử hóa. Do đó, phương pháp hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit chỉ thích hợp với các mẫu không cần tro hóa.

TCVN 10110-1 (ISO 10540-1) là phương pháp chuẩn (đo màu) để xác định hàm lượng phospho trong dầu và mỡ.

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 6128 (ISO 661), *Dầu mỡ động vật và thực vật – Chuẩn bị mẫu thử.*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1

Hàm lượng phospho (phosphorus content)

Phospho hòa tan được đo bằng phương pháp qui định trong tiêu chuẩn này.

CHÚ THÍCH: Kết quả được tính bằng miligam trên kilogam.

4 Nguyên tắc

Phospho trong dầu thực vật pha loãng bằng dung môi được phân tích bằng cách hút trực tiếp. Mẫu dạng lỏng được phun sương và được đưa vào trong nguồn kích thích bằng dòng khí thổi. Định lượng các nguyên tử bằng cách đo các đường phát xạ đặc thù tạo ra bởi sự phân rã nguyên tử từ các mức năng lượng cao.

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử đạt chất lượng phân tích, trừ khi có qui định khác.

5.1 Butanol.

5.2 Dầu hỏa.

5.3 Xylen.

5.4 Nguyên tố chuẩn, có mặt trong dung dịch như chất hòa tan hữu cơ¹⁾.

5.5 Dầu nền (dầu nền 20 hoặc dầu nền 75)¹⁾ dùng để kiểm tra mẫu dầu trắng được sử dụng và để pha loãng dung dịch chuẩn, khi cần.

6 Thiết bị, dụng cụ

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

6.1 Máy đo phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng cao tần.

6.2 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0,001 g và hiển thị đến 0,000 1 g.

¹⁾ SPEX, 203 Norcross Ave., Metuchen, NJ 08840 (908/549-7144) và dầu nền 20 hoặc dầu nền 75 và các chuẩn Constan có sẵn từ Accu-Standard, 25 Science Park, New Haven, CT 06511 (800-442-5290) là các sản phẩm thích hợp có bán sẵn. Thông tin này đưa ra tạo thuận tiện cho người sử dụng và tiêu chuẩn này không ấn định phải sử dụng chúng.

6.3 Tủ sấy, có thể duy trì nhiệt độ ở $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.4 Máy trộn bàn nghiêng.

6.5 Bình định mức, dung tích 100 ml.

7 Lấy mẫu

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

Việc lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo TCVN 2625 (ISO 5555).

8 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử theo TCVN 6128 (ISO 661), trừ các mẫu không cần phải làm trong. Nếu các mẫu không trong khi ở dạng lỏng thì không sử dụng phương pháp này.

9 Cách tiến hành

9.1 Yêu cầu chung

9.1.1 Pha loãng tất cả các mẫu, các chất chuẩn và mẫu trắng 1:1 (khối lượng) bằng 1-butanol (hoặc dầu hỏa/xylene) nhằm giảm độ nhớt của dầu để phun sương được tốt hơn. Một số mẫu có thể hòa tan nhiều hơn trong 1-butanol so với loại khác.

CHÚ THÍCH 1: Dung 1-butanol là thích hợp nhất do có dung sai về độ ẩm tốt hơn và có tốc độ dòng cao hơn với áp lực cao hơn so với dầu hỏa mà không làm tắt lửa. Dung sai ẩm tăng cho phép phân tích dầu thô và lecithin mà không cần tách pha. Tốc độ dòng cao làm tăng giới hạn phát hiện.

9.1.2 Làm tan chảy các mẫu dạng rắn ở nhiệt độ cao hơn điểm tan chảy của mẫu khoảng $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ và trộn đều trước khi pha loãng. Giữ mẫu pha loãng ấm và theo dõi trong suốt quá trình phân tích để đảm bảo rằng mẫu vẫn ở dạng dung dịch. Nhiệt độ tối đa để phân tích chất béo đặc là $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

9.1.3 Các điều kiện vận hành chính xác sẽ khác nhau với các thiết bị sử dụng khác nhau. Vận hành thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất và theo các qui định kỹ thuật. Các điều kiện sử dụng đối với các thiết bị giống nhau từ cùng một nhà sản xuất sẽ thay đổi tùy theo kiểu hệ thống phun sương và hệ thống bơm được sử dụng.

Nếu sử dụng dầu hỏa hoặc xylene thì tất cả các điều kiện vận hành thiết bị, như tốc độ dòng bơm, sẽ khác so với khi sử dụng 1-butanol. Do đó, phép phân tích phải được chuẩn hóa và tất cả các lần phân tích đều thực hiện cùng với tất cả các chất chuẩn, mẫu trắng và các mẫu hòa tan trong cùng một dung môi.

CHÚ THÍCH 2: Một số điều kiện được sử dụng trong nghiên cứu cộng tác được nêu trong Phụ lục B.

TCVN 10110-3:2013

9.1.4 Gia nhiệt thiết bị và để thiết bị ấm dần. Thiết bị tự điều chỉnh bằng đèn thủy ngân. Phospho có thể phát hiện được ở đường phát xạ chính 178,2 nm, 213,6 nm hoặc 214,9 nm. Giới hạn phát hiện xấp xỉ 0,5 mg/kg.

9.1.5 Chuẩn hóa thiết bị như mô tả trong (9.3) và quét tất cả các mẫu ba lần.

CHÚ THÍCH 3: Hiệu chuẩn lại độ lệch đã ghi. Có thể đo cacbon tích tụ trên đầu tip của bom.

9.2 Chuẩn bị chất chuẩn

9.2.1 Mẫu trắng

Thông thường hay sử dụng các loại dầu tinh luyện và dầu đậu nành hoặc các loại dầu khác đã tẩy màu cho thấy không chứa các nguyên tố vết. Mẫu dầu trắng được pha loãng 1:1 như trong 9.1.1. Có thể sử dụng dầu nền 20 hoặc dầu nền 75 (5.5) làm mẫu trắng chuẩn tuyệt đối để xác định mẫu dầu trắng không chứa các nguyên tố vết.

9.2.2 Dung dịch chuẩn phospho

Dung dịch chuẩn phospho được chuẩn bị từ chất chuẩn hữu cơ một nguyên tố có bán sẵn. Cân chính xác chất chuẩn và thêm đủ mẫu dầu trắng để có được tổng là 50,00 g. Thêm 50,00 g dung môi (1-butanol, dầu hỏa hoặc xylen) để có độ pha loãng với tỷ lệ 1:1.

Mặc dù có thể sử dụng một nồng độ chuẩn nhưng khi sử dụng bốn nồng độ chất chuẩn thì sẽ có được độ tuyến tính hiệu chuẩn tốt hơn và chính xác hơn. Các mức này là 2,5 mg/kg, 5,0 mg/kg và 10,0 mg/kg chất chuẩn, tùy thuộc vào dải giá trị dự kiến.

Nếu sử dụng một chất chuẩn nội thì có thể cân một phần chất chuẩn nội hoặc đưa một phần vào dung môi pha loãng để tạo ra 10 mg/kg thích hợp với lượng được bổ sung vào mẫu.

9.3 Chuẩn hóa

Cho chạy chất chuẩn mẫu dầu trắng và dầu nền 20 hoặc dầu nền 75 đã pha loãng ở bước sóng qui định đối với phospho.

Chạy các dung dịch chuẩn phospho (9.2.3) ở bước sóng phospho đã chọn.

Quét mẫu trắng, mẫu và chất chuẩn ba lần đối với phospho và lấy giá trị trung bình.

Cứ chạy khoảng 10 mẫu lại cho chạy một lần các chất chuẩn, mẫu trắng và chuẩn hóa lại thiết bị khi cần. Để chính xác, sử dụng dải chuẩn hóa hẹp (từ 0 mg/kg đến 25 mg/kg phospho). Khi vượt ra ngoài đường tuyến tính thì cần phải pha loãng để đưa hàm lượng phospho vào trong dải chuẩn hóa.

9.4 Chuẩn bị mẫu thử

Cân 2,5 g ($\pm 0,02$ g) mẫu cho vào ống lấy mẫu tự động và pha loãng bằng 2,5 g 1-butanol (dầu hòa hoặc xylen) được phân phối từ pipet tự động. Đậy nắp ống nghiệm và đảo chiều ống 40 lần đến 50 lần trên bàn trộn.

Pha loãng 0,2 g lecithin (đến 100 % không hòa tan trong axeton) đến 5,0 g bằng mẫu dầu đậu nành trắng và sau đó đến 10 g bằng 1-butanol. Trộn mẫu trên máy trộn bàn nghiêng trong 1 h và sau đó pha loãng bằng mẫu dầu trắng/1-butanol theo tỷ lệ 1:10 để có được độ pha loãng 1:500.

10 Tính kết quả

Hầu hết các thiết bị đều có sẵn chương trình tính toán. Diện tích pic từ các chất chuẩn đã biết được đưa vào công thức hồi qui tuyến tính. Từ mối quan hệ này, có thể xác định được nồng độ phospho từ diện tích của mẫu.

Cần tính đến hệ số pha loãng hiệu chỉnh trong tính kết quả.

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 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 nền mẫu khác với các dải nồng độ và các nền mẫu đã nêu.

11.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm độc lập, đơn lẻ thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong cùng một phòng thử nghiệm, do một người thực hiện, sử dụng cùng thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, không được quá 5 % các trường hợp lớn hơn giới hạn lặp lại (r), nêu trong Phụ lục A.

11.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử đơn lẻ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành thử trên vật liệu giống 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 lớn hơn giới hạn tái lập (R) nêu trong Phụ lục A.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải nêu 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 đã sử dụng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- mọi điều kiện thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được xem là tùy chọn, cùng với mọi tình huống bất thường có thể ảnh hưởng đến kết quả;
- các kết quả thu được.
- nếu kiểm tra độ lặp lại, nêu kết quả cuối cùng thu được.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Độ chụm của phương pháp đã được thiết lập cho phospho ở mức cao và mức thấp trong dầu bằng một nghiên cứu quốc tế năm 1998/1999 do AOCS và FOSFA tổ chức. Dữ liệu được phân tích thống kê theo TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994). Các ví dụ về cấu hình của thiết bị sử dụng trong phép thử liên phòng thử nghiệm được nêu trong Phụ lục B.

Bảng A.1 – Phép phân tích ICP cho mức phospho cao trong dầu –

Số liệu phân tích từ 15 phòng thử nghiệm

Mẫu	A	B	C	D	E	F	G	H
Số phòng thử nghiệm tham gia sau khi trừ ngoại lệ	13	13	13	13	13	12	13	13
Tổng số phép phân tích lặp lại	26	26	26	26	26	24	26	26
Giá trị trung bình, mg/kg	497,13	334,60	147,37	101,72	56,36	29,11	12,01	305,38
Độ lệch chuẩn lặp lại, (s_r)	9,22	7,82	1,92	1,34	0,97	0,41	0,30	6,22
Hệ số biến thiên lặp lại, %	1,85	2,34	1,30	1,32	1,73	1,42	2,49	2,04
Giới hạn lặp lại ($2,8 \times s_r$)	25,81	21,89	5,37	3,75	2,72	1,16	0,84	17,41
Độ lệch chuẩn tái lập (s_R)	48,42	39,32	22,26	12,13	4,73	1,74	1,32	36,32
Hệ số biến thiên tái lập, %	9,74	11,75	15,10	11,92	8,39	5,99	10,96	11,89
Giới hạn tái lập ($2,8 \times s_R$)	135,56	110,10	62,32	33,96	13,24	4,88	3,68	101,70
CHÚ THÍCH: Các mẫu thử giống nhau được phân tích bằng phương pháp đo màu theo qui định trong TCVN 10110-1 (ISO 10540-1) và bằng phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) theo qui định trong TCVN 10110-2 (ISO 10540-2). Các kết quả thống kê liên quan đến phương pháp đo màu và AAS được đưa ra trong TCVN 10110-1 (ISO 10540-1) và TCVN 10110-2 (ISO 10540-2), tương ứng.								

**Bảng A.2 – Phép phân tích ICP có mức phospho thấp trong dầu –
Số liệu phân tích từ 9 phòng thử nghiệm**

Mẫu	A	B	C	D	E
Phòng thử nghiệm trả lại các kết quả	8	8	9	8	9
Số phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	8	8	9	8	9
Tổng số phép phân tích lặp lại	16	16	18	16	18
Giá trị trung bình, mg/kg	7,51	3,40	1,60	3,42	14,66
Độ lệch chuẩn lặp lại (s_L)	0,22	0,05	0,08	0,05	0,96
Hệ số biến thiên lặp lại, %	2,93	1,59	5,07	1,33	6,53
Giới hạn lặp lại ($2,8 \times s_L$)	0,62	0,15	0,23	0,13	2,68
Độ lệch chuẩn tái lập (s_R)	0,59	0,44	0,29	0,42	0,96
Hệ số biến thiên tái lập, %	7,86	13,03	18,24	12,22	6,53
Giới hạn tái lập ($2,8 \times s_R$)	1,65	1,24	0,81	1,17	2,68

Phụ lục B

(Tham khảo)

Cấu hình của thiết bị**Bảng B.1 – Cấu hình của thiết bị được báo cáo
trong phép thử liên phòng thử nghiệm**

Thiết bị	Cấu hình ghi lò	Đầu phun sương
Unicam 7000	Tòa tròn	Rãnh chữ V
Leeman PS 1000	Tòa tròn	Rãnh chữ V
Thermo-JA	Hướng trực	Meinhard TR 30-K3
Đo phổ ngọn lửa Modul OES	Tòa tròn	Dòng chảy ngang
Đo phổ ngọn lửa	Tòa tròn	Meinhard
P-E Plasma 400	Hướng trực	Độ đặc cao
ARL 3410	Tòa tròn	Thủy tinh đồng tâm
Thermo-JA Iris	Tòa tròn	Lichte cải tiến
P-E Optima 3000 DV	Hướng trực	External mount gemcone

Bảng B.2 – Ví dụ về một số điều kiện của thiết bị

Cài đặt	Thermo-JA IRIS	Unicam 7000
Công suất	1 350 W	1 200 W
Thời gian hấp thụ		99 s
Thời gian tích phân		3 x 1 s
Dòng phun sương	20,06 psi	40 psi
Tốc độ dòng bơm	1,85 ml/min	1,5 ml/min
Dòng phụ trợ	1 500 ml/min	600 ml/min
Dòng khí làm nguội		16 l/min

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 2625: 2007 (ISO 5555:2001), *Dầu mỡ động vật và thực vật – Lấy mẫu*
 - [2] 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*
 - [3] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn*
 - [4] TCVN 10110-1 (ISO 10540-1), *Dầu mỡ động vật và thực vật – Xác định hàm lượng phospho – Phần 1: Phương pháp đo màu.*
 - [5] TCVN 10110-2 (ISO 10540-2), *Dầu mỡ động vật và thực vật – Xác định hàm lượng phospho – Phần 2: Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit.*
-