

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9883:2013

EN 15054:2006

Xuất bản lần 1

**THỰC PHẨM KHÔNG CHỨA CHẤT BÉO –
XÁC ĐỊNH CHLORMEQUAT VÀ MEPIQUAT –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO-
PHỔ KHỐI LƯỢNG**

Non fatty foods – Determination of chlormequat and mepiquat – LC-MS method

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 9883:2013 hoàn toàn tương đương với EN 15054:2006;

TCVN 9883:2013 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 thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Thực phẩm không chứa chất béo – Xác định chlormequat và mepiquat – Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao-phổ khối lượng

Non fatty foods – Determination of chlormequat and mepiquat – LC-MS method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao-phổ khối lượng (LC-MS) để xác định hàm lượng các chất điều hòa sinh trưởng chlormequat và mepiquat trong thực phẩm không chứa chất béo dựa trên cation chlormequat và mepiquat tương ứng.

Phương pháp này có thể áp dụng cho tất cả các sản phẩm rau quả và ngũ cốc. Phương pháp này đã được đánh giá liên phòng trên nấm, đậu Hà Lan, bột mì và puree quả, xem [1].

2 Nguyên tắc

Mẫu được trộn với các chất chuẩn nội đồng vị deuteri, nước, metanol và sản phẩm đồng nhất được ly tâm. Lọc phần dịch phía trên. Phần dịch lọc được phân tích bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) với detector phổ khối lượng sử dụng kỹ thuật ion hóa phun điện từ dương, xem thêm [2] đến [7].

3 Thuốc thử

3.1 Yêu cầu chung và yêu cầu về an toàn

Chỉ sử dụng các thuốc thử thuộc loại tinh khiết phân tích, trừ khi có quy định khác. Tránh làm nhiễm bẩn nước, các dung môi, muối vô cơ v.v...

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 thể 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 quy định trước khi sử dụng tiêu chuẩn.

3.2 Amoni axetat.

3.3 Chất trợ lọc, ví dụ: Celite 545 ¹⁾.

3.4 Axit axetic băng, phần khối lượng (*w*) ít nhất 96 g/100 g.

3.5 Axetonitril, loại dùng cho HPLC.

3.6 Metanol, loại dùng cho HPLC.

3.7 Nước, loại dùng cho HPLC.

3.8 Dung dịch chuẩn gốc chlormequat clorua, nồng độ khối lượng $\rho(C_5H_{13}NCl_2) = 4,30 \mu\text{g/ml}$ trong metanol

Dung dịch chuẩn gốc này chứa cation chlormequat với nồng độ 3,33 $\mu\text{g/ml}$.

3.9 Dung dịch chuẩn gốc mepiquat clorua, nồng độ khối lượng $\rho(C_7H_{16}NCl) = 4,37 \mu\text{g/ml}$ trong metanol

Dung dịch chuẩn gốc này chứa cation mepiquat với nồng độ 3,33 $\mu\text{g/ml}$.

3.10 Dung dịch chuẩn nội 1 (d₄-chlormequat clorua), nồng độ khối lượng $\rho(C_5H_9D_4NCl_2) = 21,33 \mu\text{g/ml}$ trong metanol

Dung dịch này chứa cation d₄-chlormequat với nồng độ 16,67 $\mu\text{g/ml}$.

3.11 Dung dịch chuẩn nội 2 (d₃-mepiquat iodua), nồng độ khối lượng $\rho(C_5H_{13}D_3NI) = 34,70 \mu\text{g/ml}$ trong metanol

Dung dịch này chứa cation d₃-mepiquat với nồng độ 16,67 $\mu\text{g/ml}$.

3.12 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị sáu dung dịch hiệu chuẩn (từ số 1 đến số 6) trong các bình định mức 10 ml như sau: Dùng pipet lấy 10 μl , 50 μl , 100 μl , 300 μl , 1 000 μl hoặc 3 000 μl của từng dung dịch chuẩn gốc chlormequat clorua (3.8) và dung dịch chuẩn gốc mepiquat clorua (3.9) cho vào các bình định mức. Thêm vào mỗi bình 60 μl dung dịch chuẩn nội 1 (3.10) và 60 μl dung dịch chuẩn nội 2 (3.11). Pha loãng các dung dịch từ số 1 đến số 5 đến vạch bằng hỗn hợp metanol/nước (1 + 1 phần thể tích) và pha loãng dung dịch số 6 đến vạch bằng nước.

¹⁾ Celite 545 là sản phẩm của Celite Corp. (World Minerals Inc., Santa Barbara, CA, USA). Thông tin này đưa ra để thuận tiện cho người sử dụng tiêu chuẩn và không ấn định phải sử dụng sản phẩm đó. Có thể sử dụng các sản phẩm tương tự nếu cho kết quả tương đương.

Tất cả sáu dung dịch hiệu chuẩn này chứa cation d_4 -chlormequat với nồng độ 100 ng/ml và cation d_3 -mepiquat với nồng độ 100 ng/ml. Các dung dịch từ số 1 đến số 6 chứa mỗi loại cation chlormequat và cation mepiquat với nồng độ tương ứng 3,3 ng/ml, 16,7 ng/ml, 33,3 ng/ml, 100 ng/ml, 333 ng/ml và 1 000 ng/ml. Tính theo 20 g phần mẫu thử, các dung dịch này chứa hàm lượng mỗi loại cation chlormequat và cation mepiquat tương ứng là 0,01 mg/kg, 0,05 mg/kg, 0,10 mg/kg, 0,30 mg/kg, 1,00 mg/kg và 3,00 mg/kg.

4 Thiết bị, dụng cụ

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

- 4.1 Máy trộn tốc độ cao hoặc máy đồng hóa, có bình trộn.**
- 4.2 Máy ly tâm, có thể tạo gia tốc ly tâm ít nhất 3 000g tại đáy ống ly tâm.**
- 4.3 Xyranh, dung tích ít nhất là 2 ml.**
- 4.4 Dụng cụ lọc dạng xyranh, cỡ lỗ 0,45 μ m (bằng polyamid hoặc polytetrafluoetylen).**
- 4.5 Lọ thủy tinh nhỏ (vial), dung tích 1,8 ml, có thể dùng cho bộ lấy mẫu tự động.**
- 4.6 Hệ thống LC-MS, được trang bị giao diện (interface) phun điện tử.**

5 Cách tiến hành

5.1 Chuẩn bị mẫu thử

Nên tiến hành phân tích ngay khi phòng thử nghiệm nhận được mẫu, nếu có thể. Không thực hiện phân tích khi mẫu đã bị hỏng.

Để phân tích, chỉ lấy phần mẫu phòng thử nghiệm áp dụng mức dư lượng tối đa. Có thể loại bỏ các phần còn lại của mẫu. Ghi lại các phần của thực vật đã loại bỏ. Mẫu được chuẩn bị như vậy được coi là mẫu thử.

Nếu không tiến hành phân tích ngay thì phải bảo quản mẫu ở nhiệt độ từ 0 °C đến 5 °C không quá 3 ngày trước khi phân tích.

Việc rút gọn mẫu cần được thực hiện sao cho thu được đúng mẫu đại diện (ví dụ: bằng cách chia bốn và chọn các phần chéo đối nhau). Khi mẫu là các đơn vị nhỏ (ví dụ: quả nhỏ, đậu đỗ, ngũ cốc v.v...) thì mẫu phải được trộn đều trước khi cân phần mẫu thử. Khi mẫu là các đơn vị lớn hơn, lấy các phần hình rẽ quạt (ví dụ: rau, quả to) hoặc các miếng cắt ngang (ví dụ: dưa chuột) bao gồm cả lớp vỏ.

TCVN 9883:2013

Từ mỗi mẫu thử, loại ra các phần có thể gây ảnh hưởng đến quy trình phân tích. Đối với quả hạch, cần loại hạt cứng. Cần chú ý sao cho hao hụt phần thịt hoặc phần nước càng ít càng tốt. Tính dư lượng theo khối lượng ban đầu của mẫu thử (bao gồm cả hạt).

Nếu mẫu cần bảo quản quá 3 ngày thì phải làm lạnh đông sâu ở $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Đảm bảo rằng sau khi rã đông, có thể lấy được mẫu đại diện và chuẩn bị đủ mẫu cho một lần phân tích.

Thái nhỏ mẫu thử và cân lấy 20 g mẫu thử với độ chính xác đến $\pm 1\%$.

5.2 Chiết mẫu

Chuyển phần mẫu thử đại diện $m_A = 20\text{ g}$ vào cốc của máy trộn (4.1). Đối với mẫu dạng khô như sản phẩm ngũ cốc, cân 10 g phần mẫu thử đã trộn đều (m_A) vào cốc. Thêm 360 μl dung dịch chuẩn nội 1 (3.10) và 360 μl dung dịch chuẩn nội 2 (3.11). Thêm nước để có được tổng thể tích nước (nước sẵn có và nước bổ sung) là 20 ml. Đối với mẫu dạng khô, đợi 10 min sau khi thêm nước. Thêm 40 ml metanol (3.6) và trộn trong 2 min. Tổng thể tích dịch chiết lỏng (có tính đến hàm lượng nước sẵn có trong mẫu) là 60 ml. Ly tâm phần chất lỏng ở gia tốc xấp xỉ 3 000g (4.2), chuyển khoảng 2 ml phần nổi phía trên vào xyranh (4.3) và lọc dung dịch qua bộ lọc dạng xyranh (4.4) vào lọ thủy tinh nhỏ (4.5). Nếu bộ lọc có khả năng bị huyền phù làm tắc thì thêm lớp trợ lọc (3.3) dày 1 cm vào đáy của xyranh trước khi cho dịch chiết vào xyranh.

5.3 Cách xác định

Bơm các thể tích bằng nhau của dung dịch mẫu thử thu được trong 5.2 và các dung dịch hiệu chuẩn (3.12) vào hệ thống LC-MS. Các ion chọn lọc phải thích hợp với độ nhạy và tính chọn lọc của phép xác định chlormequat, mepiquat và chất chuẩn nội (xem Phụ lục A).

Cần đảm bảo rằng các điều kiện sắc ký lỏng (chiều dài cột, kiểu pha tĩnh, thể tích bơm, nhiệt độ cột, các thông số giao diện phun điện tử v.v...) sao cho có thể tách chlormequat và mepiquat ra khỏi các pic gây nhiễu có trong mẫu càng triệt để càng tốt.

Các điều kiện LC-MS điển hình được nêu trong Phụ lục A.

5.4 Phép thử độ thu hồi và phép thử nhiễu

Chuẩn bị các mẫu trắng thuốc thử và tiến hành các phép thử đo độ thu hồi trên các mẫu thêm chuẩn ở các mức tương ứng với mức dư lượng tối đa. Sắc ký đồ của mẫu trắng thuốc thử không được có pic bất kỳ với thời gian lưu giống với thời gian lưu của chlormequat hoặc mepiquat.

6 Đánh giá kết quả

Nhận biết các dư lượng chlormequat hoặc mepiquat bằng cách so sánh thời gian lưu của dung dịch mẫu thử với thời gian lưu của các dung dịch hiệu chuẩn. Các kết quả dương tính được khẳng định

bằng cách so sánh các tỷ lệ cường độ pic của các ion đặc thù thứ nhất và thứ hai của hợp chất (ví dụ: các ion m/z 122 và m/z 124 đối với chlormequat, xem A.8) với các tỷ lệ cường độ pic dự kiến của các chất chuẩn. Nếu tỷ lệ pic của pic dư lượng chênh lệch quá 30 % so với tỷ lệ pic dự kiến thì cần phải đo tiếp, ví dụ: sử dụng cột LC khác.

Dùng các dung dịch hiệu chuẩn để kiểm tra độ tuyến tính và để xác định đường chuẩn dựa vào tỷ lệ đáp ứng của chlormequat/ d_4 -chlormequat và mepiquat/ d_3 -mepiquat tương ứng. Các đơn vị trên trục x tương ứng với phần khối lượng cation chlormequat hoặc cation mepiquat có trong 20 g phần mẫu thử (xem 3.12).

CHÚ THÍCH 1: Thông thường, có thể thu được tỷ lệ đáp ứng khoảng bằng 1 với dung dịch hiệu chuẩn số 4 (tương ứng với 0,3 mg/kg đối với phần mẫu thử 20 g). Độ dốc của đường chuẩn thu được phải xấp xỉ 3,3 kg/mg.

CHÚ THÍCH 2: Vì dải hiệu chuẩn phải thích hợp với các nồng độ dư lượng tìm thấy, nên có thể cần phải dựng nhiều đường chuẩn từ các kết quả của phép đo hiệu chuẩn.

Đo chiều cao (hoặc diện tích) pic thu được đối với cation chlormequat và mepiquat trong dung dịch mẫu thử và chia cho chiều cao (hoặc diện tích) pic thu được của dung dịch chuẩn nội tương ứng (d_4 -chlormequat hoặc d_3 -mepiquat). Dựa vào các tỷ lệ đáp ứng và hai đường chuẩn, tính phần khối lượng w_R của cation chlormequat và mepiquat, bằng miligam trên kilogram mẫu, theo Công thức (1):

$$w_R = \frac{(A_A / A_{1std}) - a}{b} \times \frac{20 \text{ g}}{m_A} \quad (1)$$

Trong đó:

A_A là độ đáp ứng pic của cation chlormequat hoặc cation mepiquat;

A_{1std} là độ đáp ứng pic của chất chuẩn nội (tương ứng với d_4 -chlormequat hoặc d_3 -mepiquat);

a là điểm cắt trên trục y của đường chuẩn chlormequat hoặc mepiquat (không có đơn vị);

b là độ dốc của đường chuẩn chlormequat hoặc mepiquat, tính bằng kilogram trên miligam (kg/mg);

m_A là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam (g).

Nếu các kết quả cho thấy dư lượng thu được bằng hoặc lớn hơn mức dư lượng tối đa thì cần phân tích thêm ít nhất một phần mẫu thử.

7 Phép thử khẳng định

Để khẳng định các kết quả dương tính thu được, có thể sử dụng cột HPLC với các đặc tính về thời gian lưu khác của chất phân tích (xem các ví dụ ở Phụ lục A).

8 Độ chụm

8.1 Yêu cầu chung

Chi tiết về phép thử nghiệm liên phòng về độ chụm của phương pháp, được phân tích thống kê theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) được nêu trong Phụ lục B. Giá trị thu được từ phép thử nghiệm liên phòng có thể không áp dụng được cho các dải nồng độ và các nền mẫu khác với dải nồng độ và nền mẫu đã nêu trong Phụ lục B.

8.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ thu được trên cùng vật liệu thử, do cùng một người thực hiện, sử dụng cùng thiết bị, thực hiện trong một khoảng thời gian ngắn nhất, không được quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn lặp lại r . Các giá trị được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 – Độ lặp lại

	Nám	Lê 1	Lê 2	Bột mì	Puree quả
Chlormequat					
Giá trị trung bình \bar{x} (mg/kg)	1,19	0,16	0,063	0,11	0,04
Giới hạn lặp lại r (mg/kg)	0,127	0,028	0,008	0,035	0,016
Mepiquat					
Giá trị trung bình \bar{x} (mg/kg)	0,31	0,24	0,11	0,39	0,034
Giới hạn lặp lại r (mg/kg)	0,027	0,094	0,039	0,096	0,013

8.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ thu được trên cùng vật liệu thử, được báo cáo bởi hai phòng thử nghiệm, không được quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn tái lập R . Các giá trị được nêu trong Bảng 2.

Bảng 2 – Độ tái lập

	Nám	Lê 1	Lê 2	Bột mì	Puree quả
Chlormequat					
Giá trị trung bình \bar{x} (mg/kg)	1,19	0,16	0,063	0,11	0,04
Giới hạn tái lập R (mg/kg)	0,490	0,080	0,046	0,075	0,029
Mepiquat					
Giá trị trung bình \bar{x} (mg/kg)	0,31	0,24	0,11	0,39	0,034
Giới hạn tái lập R (mg/kg)	0,155	0,110	0,064	0,188	0,066

9 Báo cáo thử nghiệm

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

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- các kết quả, kèm theo đơn vị tính;
- ngày lấy mẫu và phương pháp lấy mẫu (nếu có thể);
- ngày nhận mẫu tại phòng thử nghiệm;
- ngày thử nghiệm;
- mọi điểm đặc biệt quan sát được trong quá trình thử nghiệm;
- mọi chi tiết thao tác không được quy định trong phương pháp này hoặc những điều được coi là tùy chọn có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(tham khảo)

Ví dụ về các điều kiện thực nghiệm

A.1 Yêu cầu chung

Các điều kiện vận hành LC-MS sau đây cho thấy thích hợp.

A.2 Hệ thống LC 1

Bơm HPLC: G1312A bơm hai kênh của hệ thống HP 1100

Bộ lấy mẫu tự động: G1313A của hệ thống HP 1100

Thể tích bơm: 20 μ l

Cột: Shodex RSpak DE 413, cỡ hạt 4 μ m, kích thước 150 mm x 4,6 mm, cột bảo vệ Shodex RSpak DE-G

Pha động: axetonitril/metanol/axit axetic/nước: 17,5 + 7,5 + 3,75 + 71,25 (thể tích) chứa amoni axetat 50 mmol/l (3.2)

Tốc độ dòng: 0,3 ml/min

Nhiệt độ cột: nhiệt độ môi trường

Thời gian lưu đối với:

chlormequat: 5,9 min

mepiquat: 6,0 min

A.3 Hệ thống LC 2

Bơm HPLC: G1312A bơm hai kênh của hệ thống HP 1100

Bộ lấy mẫu tự động: G1313A từ hệ thống HP 1100

Thể tích bơm: 20 μ l

Cột: Shodex RSpak DE 613, cỡ hạt 6 μ m, kích thước 150 mm x 6 mm

Pha động:	metanol/nước: 50 + 50 (thể tích) chứa amoni axetat 25 mmol/l (3.2)
Tốc độ dòng:	0,3 ml/min
Nhiệt độ cột:	40 °C
Thời gian lưu đối với:	
chlormequat:	11,6 min
mepiquat:	10,6 min

A.4 Hệ thống LC 3

Bơm HPLC:	G1312A bơm hai kênh của hệ thống HP 1100
Bộ lấy mẫu tự động:	G1313A của hệ thống HP 1100
Thể tích bơm:	5 µl
Cột:	Partisil SCX, cỡ hạt 10 µm, kích thước 150 mm x 2 mm
Pha động:	axetonitril/nước/axit axetic: 40 + 59,94 + 0,06 (thể tích), chứa amoni axetat 60 mmol/l (3.2)
Tốc độ dòng:	0,6 ml/min
Nhiệt độ cột:	40 °C
Thời gian lưu đối với:	
chlormequat:	5,8 min
mepiquat:	12,7 min

A.5 Hệ thống MS 1

Thiết bị MS:	Finnigan LCQ, ThermoQuest
Nguồn ion:	phun điện tử (ESI)
Phân cực ion:	dương
Điện áp phun:	4 000 V
Nhiệt độ mao quản:	275 °C

TCVN 9883:2013

Dòng khí ngoài:	nitơ, 80 đơn vị tùy ý
Dòng khí phụ trợ:	nitơ, 20 đơn vị tùy ý
Dòng điện nguồn:	80 μ A
Điện áp mao quản:	20 V
Điện áp ống Lens:	20 V
Thời gian bơm ion:	200 ms.

A.6 Hệ thống MS 2

Thiết bị MS:	Finnigan AQA, ThermoQuest
Nguồn ion:	phun điện tử (ESI)
Phân cực ion:	dương
Điện áp cone:	15 V
Điện áp mao quản:	3 500 V
Nhiệt độ mao quản:	230 °C
Dòng khí vòng ngoài:	nitơ, 75 psi (5,17 bar)

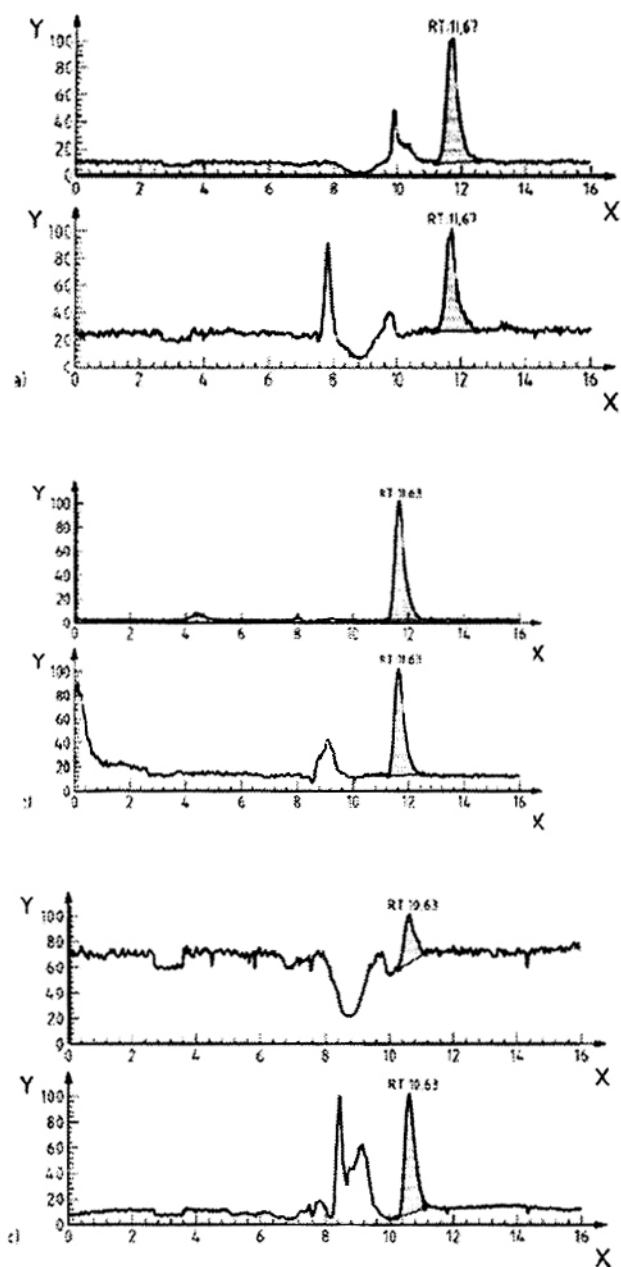
A.7 Hệ thống MS 3

Thiết bị MS:	HP 1100 MSD
Nguồn ion:	ion hóa phun điện tử ở áp suất môi trường (API-ES)
Phân cực ion:	dương
Điện áp mao quản:	4 000 V
Điện áp phân mảnh:	90 V
Áp lực ống phun:	nitơ, 20 psi (1,38 bar)
Dòng khí sấy:	nitơ, 10 l/min
Nhiệt độ khí sấy:	350 °C
Thời gian dừng:	750 ms.

A.8 Ion chọn lọc được sử dụng

Số thứ tự	Khối lượng (m/z)	Đối với
1	122	Chlormequat
2	124	Chlormequat
3	126	Chất chuẩn nội 1
4	128	Chất chuẩn nội 1
5	114	Mepiquat
8	115	Mepiquat
7	117	Chất chuẩn nội 2
8	118 hoặc 101	Chất chuẩn nội 2

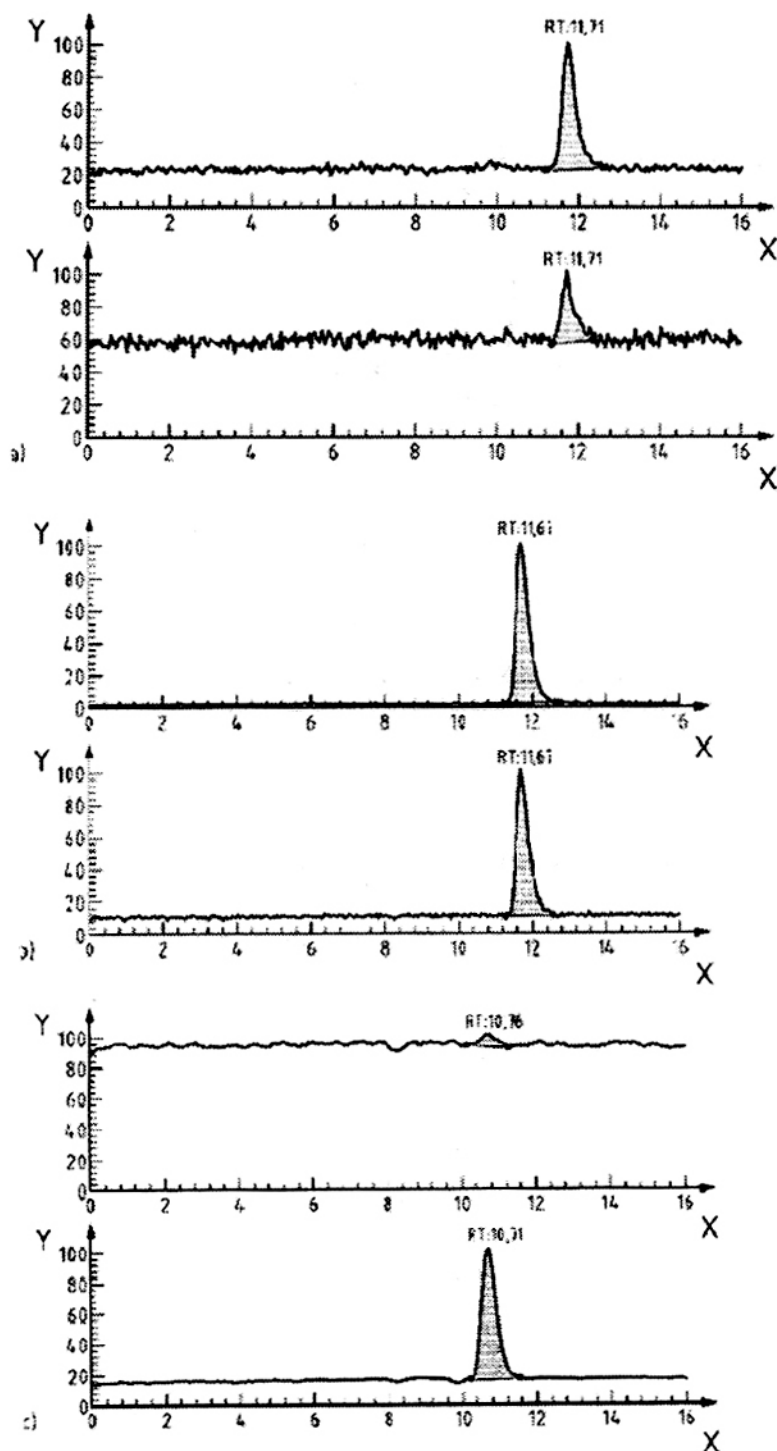
A.9 Sắc ký đồ điện hình



CHÚ DẪN:

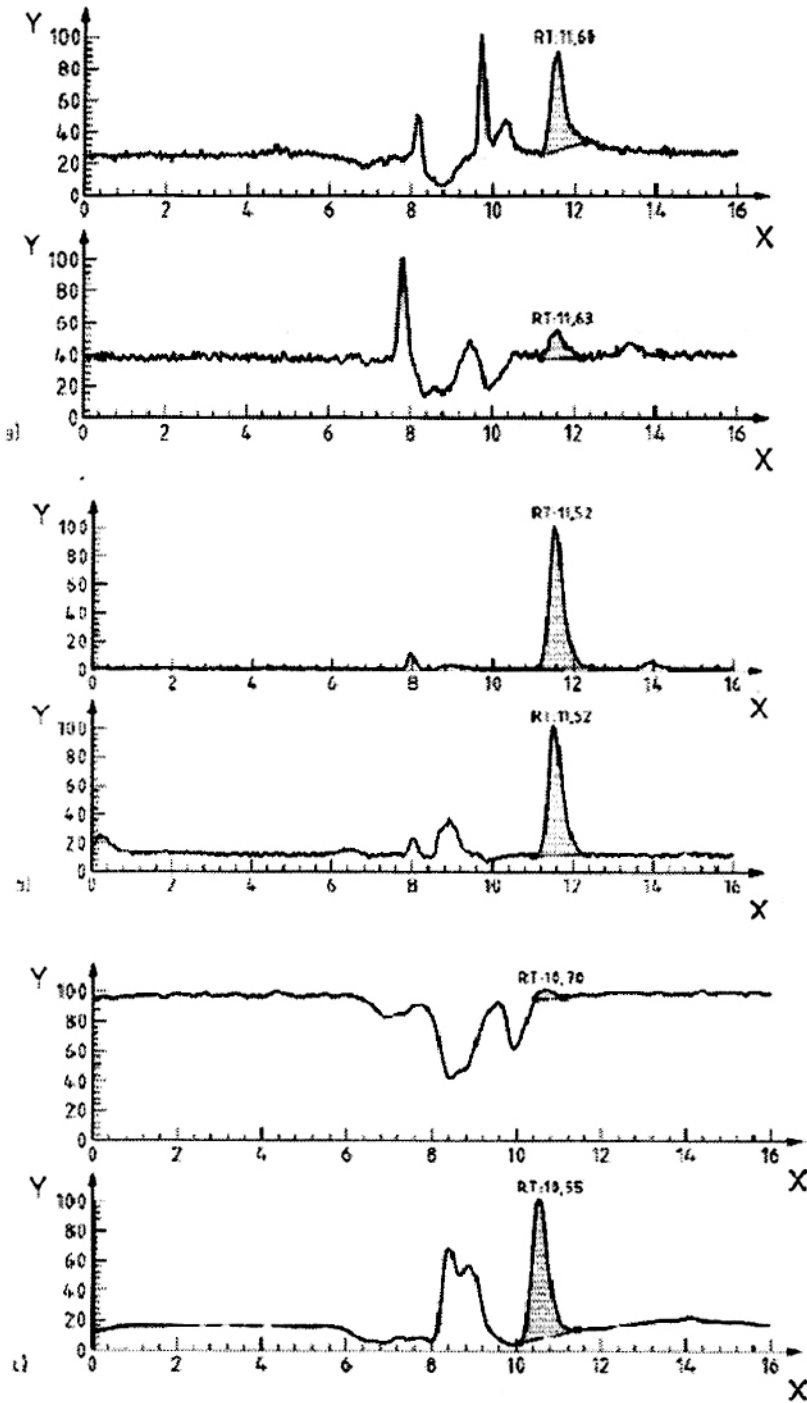
- a) m/z 122 và m/z 124 (chlormequat)
- b) m/z 126 và m/z 128 (chất chuẩn nội 1)
- c) m/z 114 (mepiquat) và m/z 117 (chất chuẩn nội 2)

Hình A.1 – Sắc ký đồ của dịch chiết lê, đã bổ sung chlormequat 0,16 mg/kg và mepiquat 0,24 mg/kg (các điều kiện sử dụng: hệ thống LC 2 và hệ thống MS 2)

**CHÚ DẪN:**

- a) m/z 122 và m/z 124 (chlomequat)
- b) m/z 126 và m/z 128 (chất chuẩn nội 1)
- c) m/z 114 (mepiquat) và m/z 117 (chất chuẩn nội 2)

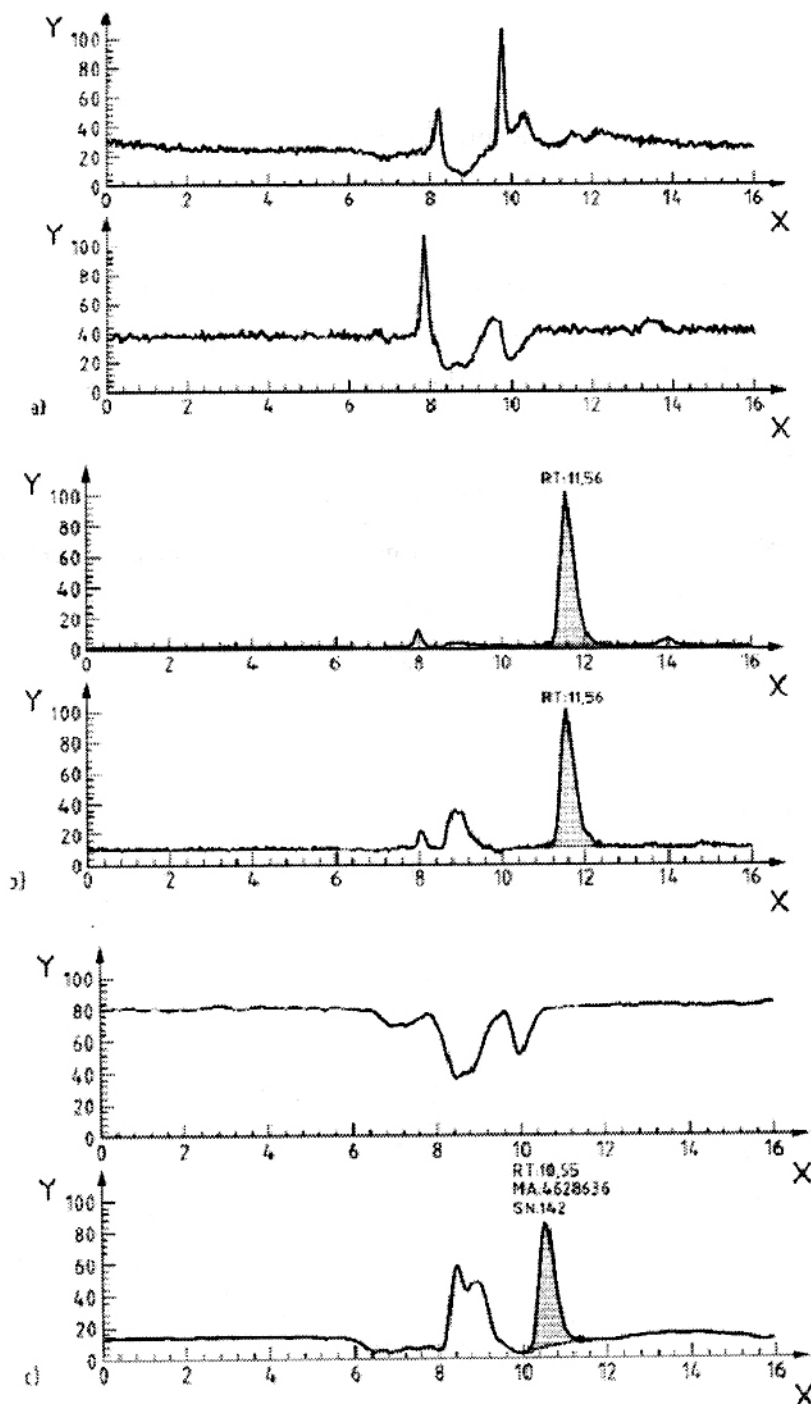
Hình A.2 – Sắc ký đồ của dung dịch hiệu chuẩn số 2 (tương ứng với tỷ lệ khối lượng 0,05 mg/kg; các điều kiện sử dụng: hệ thống LC 2 và hệ thống MS 2)



CHÚ DẪN:

- a) m/z 122 và m/z 124 (chlomequat)
- b) m/z 126 và m/z 128 (chất chuẩn nội 1)
- c) m/z 114 (mepiquat) và m/z 117 (chất chuẩn nội 2)

Hình A.3 – Sắc ký đồ của puree quả đã bổ sung chlomequat 0,04 mg/kg và mepiquat 0,034 mg/kg (các điều kiện sử dụng: hệ thống LC 2 và hệ thống MS 2)

**CHÚ DẪN:**

- a) m/z 122 và m/z 124 (chlomequat)
- b) m/z 126 và m/z 128 (chất chuẩn nội 1)
- c) m/z 114 (mepiquat) và m/z 117 (chất chuẩn nội 2)

Hình A.4 – Sắc ký đồ của puree quả (tương ứng với Hình 3), không bổ sung chất chuẩn (các điều kiện sử dụng: hệ thống LC 2 và hệ thống MS 2)

Phụ lục B

(Tham khảo)

Dữ liệu về độ chụm

Các thông số nêu trong Bảng B.1 và B.2 đã được đánh giá phù hợp với TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) khi thực hiện phép thử liên phòng thử nghiệm. Phép thử này do CEN/TC 275/WG 4 của Viện nghiên cứu Bảo vệ người tiêu dùng và Thú y của Cộng hòa Liên bang Đức tổ chức thực hiện.

Bảng B.1 – Dữ liệu đối với chlormequat

Mẫu	Nám	Lê 1	Lê 2	Bột mì	Puree quả
Năm tiến hành thử liên phòng thử nghiệm	2001	2001	2001	2001	2001
Số lượng phòng thử nghiệm tham gia	8	8	7	8	7
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	8	8	7	8	7
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	0	0
Số lượng kết quả được chấp nhận	32	32	28	32	28
Giá trị trung bình \bar{x} mg/kg	1,19	0,16	0,063	0,11	0,040
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r mg/kg	0,045	0,010	0,003	0,013	0,006
Độ lệch chuẩn tương đối lặp lại, RSD_r %	3,8	6,2	4,3	11,9	14,8
Giới hạn lặp lại, r mg/kg	0,127	0,028	0,008	0,035	0,016
Độ lệch chuẩn tái lập s_R mg/kg	0,175	0,028	0,016	0,027	0,010
Độ lệch chuẩn tương đối tái lập, RSD_R %	14,7	18,0	25,9	25,4	25,7
Giới hạn tái lập, R mg/kg	0,490	0,080	0,046	0,075	0,029
Giá trị Horrat (RSD_R quan sát được/ RSD_R dự đoán)	0,94	0,85	1,07	1,13	0,99

Bảng B.2 – Dữ liệu đối với mepiquat

Mẫu	Năm	Lê 1	Lê 2	Bột mì	Puree quả
Năm tiến hành thử liên phòng thử nghiệm	2001	2001	2001	2001	2001
Số lượng phòng thử nghiệm tham gia	6	6	6	6	6
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	6	6	6	6	6
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	0	0	0	0
Số lượng kết quả được chấp nhận	24	24	24	24	24
Giá trị trung bình \bar{x} mg/kg	0,31	0,24	0,11	0,39	0,034
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r mg/kg	0,010	0,034	0,014	0,034	0,005
Độ lệch chuẩn tương đối lặp lại, RSD_r %	3,1	14,0	12,4	8,8	13,3
Giới hạn lặp lại, r mg/kg	0,027	0,094	0,039	0,096	0,013
Độ lệch chuẩn tái lập s_R mg/kg	0,055	0,039	0,023	0,067	0,024
Độ lệch chuẩn tương đối tái lập, RSD_R %	17,7	16,4	20,2	17,3	69,4
Giới hạn tái lập, R mg/kg	0,155	0,110	0,064	0,188	0,066
Giá trị Horrat (RSD_R quan sát được/ RSD_R dự đoán)	0,93	0,83	0,91	0,94	2,61 ^a
^a Theo Horwitz [8], dữ liệu độ chụm đối với nồng độ mepiquat này được đánh giá là không chấp nhận được và chỉ dùng để tham khảo.					

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] L 00.00-75, Food analysis - Determination of chlormequat and mepiquat in foodstuffs using HPLC-MS (Untersuchung von Lebensmitteln - Bestimmung von Chlormequat und Mepiquat in Lebensmitteln mittels HPLC-MS) in: Collection of official methods under article 35 of the German Federal Foods Act; Methods of sampling and analysis of foods, tobacco products, cosmetics and commodity goods/-Federal Office of Consumer Protection and Food Safety (Amtliche Sammlung von Untersuchungs-verfahren nach § 35 LMBG: Verfahren zur Probenahme und Untersuchung von Lebensmitteln, Tabak-erzeugnissen, kosmetischen Mitteln und Bedarfsgegenständen/Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) Loose leaf edition, (Loseblattausgabe), 2004, Berlin, Köln: Beuth Verlag GmbH
 - [2] Vahl, M., Graven, A., Juhler, R.K.: Analysis of chlormequat residues in grain using liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS). *Fresenius J Anal Chem* 361 (1998) 817-820.
 - [3] Juhler, R.K., Vahl, M.: Residues of chlormequat and mepiquat in grain. - Results from the Danish national pesticide survey. *J AOAC Int* 82 (1999) 331-336.
 - [4] Startin, J.R., Hird, S.J., Sykes, M.D., Taylor, J.C, Hill, A.R.C.: Determination of the plant growth regulator chlormequat in pears by ion-exchange high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Analyst* 124(1999) 1011-1015.
 - [5] Hau, J., Riediker, S., Varga, N., Stadler, R.H.: Determination of the plant growth regulator chlormequat in food by liquid chromatography electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 878 (2000) 77-86.
 - [6] Evans, C. S., Startin, J. R., Goodall, D. M., Keely, B. J.: Improved sensitivity in detection of chlormequat by liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 897 (2000) 399 - 404.
 - [7] Evans, C. S., Startin, J. R., Goodall, D. M., Keely, B.J.: Optimisation of ion trap parameters for the quantification of chlormequat by liquid chromatography mass spectrometry and the application in the analysis of pear extracts. *Rapid Commun Mass Spectrom* 14 (2000) 112-117.
 - [8] Horwitz, W.: International coordination and validation of analytical methods. In: *Food Additives Contaminants*, 1993, Vol 10, No 1,61 - 69
 - [9] 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*
 - [10] 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.*
-