

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9530:2012
ISO/TS 21033:2011
WITH AMENDMENT 1:2012
Xuất bản lần 1

**DẦU MỠ ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT –
XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ VẾT BẰNG PHƯƠNG PHÁP
PHỔ PHÁT XẠ QUANG HỌC PLASMA
CẢM ỨNG CAO TẦN (ICP-OES)**

*Animal and vegetable fats and oils –
Determination of trace elements by inductively coupled plasma
optical emission spectroscopy (ICP-OES)*

HÀ NỘI – 2012

Lời nói đầu

TCVN 9530:2012 hoàn toàn tương đương với ISO/TS 21033:2011 và Sửa đổi 1:2012.

TCVN 9530:2012 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F13 *Phương pháp phân tích và lấy mẫu* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Dầu mỡ động vật và thực vật – Xác định các nguyên tố vết bằng phương pháp phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng cao tần (ICP-OES)

Animal and vegetable fats and oils – Determination of trace elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng cao tần (ICP-OES), để xác định hàm lượng nguyên tố vết trong dầu. Tùy thuộc vào dung môi pha loãng được sử dụng, mà hầu hết các loại dầu thực vật (dầu thô, đã tinh chế, tinh luyện, khử màu, khử mùi và khô dầu) và gần như tất cả các loại lecithin và phosphatit có thể được phân tích.

Phương pháp này chỉ thích hợp khi nguyên tố ở dạng hòa tan. Các hạt nhỏ như hạt đất, hạt kim loại đã tẩy trắng và gỉ sắt có thể làm cho độ thu hồi của các nguyên tố vết có mặt kém đi vì khó khăn trong quá trình phun sương và nguyên tử hóa ảnh hưởng đến phép phân tích ICP-OES.

CHÚ THÍCH Phương pháp không tro hóa trực tiếp chỉ thích hợp đối với các mẫu chứa các hạt nhỏ là phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng lò graphit.

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 áp dụng thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1

Nguyên tố vết (trace element)

Nguyên tố có mặt với nồng độ rất thấp.

CHÚ THÍCH. Hàm lượng nguyên tố vết được tính bằng miligam trên kilogam.

4 Nguyên tắc

Các nguyên tố vết của dầu thực vật được pha loãng trong dung môi rồi được phân tích bằng cách hút trực tiếp. Mẫu dạng lỏng được phun sương và được dòng khí mang vào nguồn kích thích. Nguyên tử được định lượng bằng cách tiến hành đo các vạch phát xạ quy định được tạo thành bởi các nguyên tử phân rã ở mức năng lượng cao.

5 Thuốc thử

CẢNH BÁO – Chú ý các quy định về xử lý các chất độc hại và trách nhiệm của người thực hiện. Cần tuân thủ các biện pháp an toàn kỹ thuật, an toàn đối với tổ chức và cá nhân.

Chỉ sử dụng các thuốc thử quy định trong TCVN 7764-2 (ISO 6353-2)^[4] và TCVN 7764-3 (ISO 6353)^[5] nếu được liệt kê, nếu không, sử dụng các thuốc thử tinh khiết phân tích, trừ khi có các quy định khác.

5.1 1-butanol, quy định trong TCVN 7764-3 (ISO 6353-3)^[5].

5.2 Dầu hỏa.

5.3 Xylen, quy định trong TCVN 7764-3 (ISO 6353-3)^[5].

5.4 Nguyên tố chuẩn, có mặt trong dung dịch như một chất hữu cơ hòa tan¹⁾. Có thể sử dụng chất chuẩn nhiều nguyên tố.

5.5 Dầu chuẩn [dầu chuẩn 20 hoặc dầu chuẩn 75 có được từ Accu-Standard¹⁾], có thể được dùng để kiểm tra mẫu dầu trắng đã dùng và dùng để pha loãng dung dịch chuẩn, nếu cần.

6 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ của phòng thử nghiệm thông thường và các thiết bị, dụng cụ 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 0,000 1 g.

¹⁾ SPEX và Accu-Standard là các ví dụ về sản phẩm thích hợp có bán sẵn trên thị trường. Thông tin này được đưa ra để tạo thuận tiện cho người sử dụng tiêu chuẩn, còn tiêu chuẩn này không ấn định phải sử dụng chúng.

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

6.4 Máy trộn nghiêng.

6.5 Bình định mức, dung tích 100 ml.

7 Lấy mẫu

Việc lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này, nên lấy mẫu theo TCVN 2625 (ISO 5555)^[1].

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

8 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử theo TCVN 6128 (ISO 661), ngoại trừ các mẫu không được làm trong.

9 Cách tiến hành

9.1 Yêu cầu chung

9.1.1 Làm nóng chảy các mẫu dạng rắn ở nhiệt độ xấp xỉ $10 ^\circ\text{C}$ trên điểm nóng chảy của chúng, rồi trộn đều trước để pha loãng. Giữ ấm mẫu đã pha loãng và theo dõi trong suốt quá trình phân tích để đảm bảo rằng nhiệt độ của mẫu vẫn được duy trì. Nhiệt độ tối đa để phân tích các mẫu chất béo đông cứng là $60 ^\circ\text{C}$.

9.1.2 Toàn bộ các mẫu thử, mẫu chuẩn và mẫu trắng được pha loãng (các phần thể tích bằng nhau) bằng 1-butanol (dầu hòa hoặc xylene) để giảm độ nhớt của dầu làm cho quá trình phun sương tốt hơn. Một vài mẫu hòa tan trong 1-butanol nhiều hơn các mẫu khác.

Tốt nhất là dùng 1-butanol vì 1-butanol có khả năng chịu ẩm tốt hơn và cho phép tốc độ dòng cao hơn ở áp suất cao hơn so với dầu hòa mà không đập tắt lửa. Việc tăng khả năng chịu ẩm cho phép phân tích dầu thô và lecithin mà không cần tách pha. Tốc độ dòng cao hơn cho giới hạn phát hiện cao hơn.

Nếu sử dụng dầu hòa hoặc xylene, thì thay đổi tất cả các điều kiện vận hành thiết bị cài đặt cho 1-butanol, ví dụ tốc độ dòng của bơm. Do đó, phép phân tích phải được chuẩn hóa và tất cả chất phân tích phải được chạy với tất cả các chất chuẩn, mẫu trắng và các mẫu được hòa tan trong cùng một dung môi.

9.1.3 Thiết bị được đốt và giữ ấm. Vận hành thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Các nguyên tố được phát hiện ở các vạch phát xạ chính (xem Bảng 1). Hướng dẫn cài đặt thiết bị và vạch phát xạ bổ sung được nêu trong EN 14538:2006^[6].

Bảng 1 – Các giới hạn và vạch phát xạ chính của detector

Nguyên tố	Giới hạn dòng của detector mg/kg	Vạch phát xạ chính nm		
Nhôm	— ^a	167,078	308,215	
Bari	— ^a	455,404		
Bo	— ^a	249,773		
Cadimi	— ^a	226,502	214,441	228,802
Canxi	0,05	315,887	393,366	317,933
Crom	— ^a	267,716	284,325	283,563
Đồng	0,05	324,754	327,396	
Sắt	0,05	259,940	238,204	261,187
Chì	— ^a	220,353		
Magie	0,05	285,213	279,553	280,270
Mangan	— ^a	257,611	259,373	
Molybden	— ^a	281,615	202,095	
Nikel	0,05	231,604	221,648	341,476
Phospho	0,05	213,618	178,287	177,495
Silic	0,1	251,611	288,158	
Bạc	— ^a	328,068		
Natri	0,1	588,995		
Lưu huỳnh	1	180,731		
Thiếc	— ^a	242,949		
Titan	— ^a	334,941	323,452	336,121
Vanadi	— ^a	309,311	311,071	
Kẽm	— ^a	202,613	213,856	

^a không được báo cáo ở thời điểm công bố.

9.1.4 Chuẩn hóa các thiết bị theo quy định trong 9.3 và quét tất cả các mẫu ba lần.

CHÚ THÍCH Ghi lại độ chênh lệch của phép hiệu chuẩn. Chênh lệch có thể do sự hình thành cacbon trên đầu tip bơm.

9.2 Chuẩn bị các chất chuẩn

9.2.1 Mẫu trắng

Thông thường, dầu đậu nành hoặc dầu khác đã được tẩy trắng và tinh luyện, cho thấy không chứa các nguyên tố vết. Mẫu dầu trắng được pha loãng theo tỉ lệ 1 + 1 theo mô tả trong quy trình lấy mẫu. Dầu

chuẩn 20 hoặc dầu chuẩn 75 (5.5) được dùng làm mẫu trắng chuẩn tuyệt đối để xác định mẫu dầu trắng không có nguyên tố vết

9.2.2 Chất chuẩn

Chất chuẩn được chuẩn bị từ các chất chuẩn một nguyên tố có nguồn gốc hữu cơ bán sẵn trên thị trường. Cân chính xác chất chuẩn và thêm vừa đủ mẫu dầu trắng để được tổng là 50,00 g. Thêm 50,00 g dung môi (1-butanol, dầu hỏa hoặc xylen) để có được dung dịch pha loãng có tỉ lệ 1 + 1.

Tuy nhiên, một chất chuẩn làm việc đến bốn mức nồng độ, các chất chuẩn đa nguyên tố cho phép hiệu chuẩn tốt hơn về độ tuyến tính và độ chính xác. Các mức nồng độ bao gồm 2,5 mg/kg, 5 mg/kg và 10 mg/kg chất chuẩn tùy thuộc vào dải các giá trị dự kiến.

Các thiết bị có thể phát hiện đồng thời nhiều nguyên tố có thể tăng độ chụm và độ chính xác bằng cách sử dụng chất chuẩn nội trong phép phân tích. Nếu sử dụng chất chuẩn nội, thì chất chuẩn nội nên được sử dụng ở giai đoạn pha loãng. Cụ thể là dung dịch pha loãng thu được cần chứa 10 mg/kg ytri hoặc scandi. Như vậy, theo trình tự pha loãng để lấy mẫu (xem 9.1.1 và 9.4), thì chất pha loãng cần chứa 20 mg/kg chất chuẩn nội tạo ra ytri hoặc scandi nồng độ 10 mg/kg trong dung dịch pha loãng 1 + 1.

9.3 Chuẩn hóa

Chạy mẫu chuẩn dầu trắng và dầu chuẩn 20 hoặc dầu chuẩn 75 đã được pha loãng ở bước sóng quy định đối với các nguyên tố cần xác định.

Chạy các dung dịch mẫu chuẩn (9.2.2) ở bước sóng đã chọn.

Các mẫu trắng, mẫu thử và mẫu chuẩn được quét ba lần để xác định nguyên tố vết và lấy giá trị trung bình.

Các mẫu chuẩn và mẫu trắng được chạy mỗi lần 10 mẫu hoặc ít hơn và chuẩn hóa lại thiết bị, nếu cần. Để chính xác, thì nên sử dụng các dải chuẩn hóa hẹp (từ 0 mg/kg đến 25 mg/kg với mỗi nguyên tố). Mặc dù độ tuyến tính hơi lớn hơn, nên các mẫu thử cần được pha loãng để giữ hàm lượng các nguyên tố vết trong dải chuẩn hóa.

9.4 Chuẩn bị mẫu chuẩn

Cân 2,5 g + 0,02 g mẫu, cho vào ống của bộ lấy mẫu tự động và dùng pipet tự động pha loãng bằng 2,5 g 1-butanol (dầu hỏa hoặc xylen). Đậy nắp ống và đảo chiều từ 40 lần đến 50 lần trên bàn trộn.

Pha loãng 0,2 g lecithin (có đến 100 % axeton không hòa tan được) thành 5,0 g bằng mẫu trắng dầu đậu nành, sau đó pha loãng thành 10 g bằng 1-butanol. Trộn mẫu trên máy trộn nghiêng trong 1 h, rồi pha loãng từ 1 thành 10 bằng mẫu dầu trắng và hỗn hợp 1-butanol theo tỷ lệ 1 + 1 để có được tổng lượng pha loãng từ 1 đến 500.

10 Tính kết quả

Nhìn chung cách thiết bị đều có chương trình tính toán. Các số đo diện tích từ các chất chuẩn thu được được đưa vào công thức hồi quy tuyến tính với nồng độ mẫu thử. Từ mối quan hệ này, tính nồng độ của mẫu thử từ các số đo diện tích.

Các thiết bị đồng thời có thể cung cấp các phép tính đối với chất chuẩn nội. Nếu sử dụng chất chuẩn nội, thì tỷ số của số đo diện tích chất chuẩn chia cho số đo diện tích chất chuẩn nội được đưa vào công thức hồi quy tuyến tính.

Điều quan trọng là phải gồm hệ số pha loãng.

11 Độ chụm

11.1 Phép thử liên phòng thử nghiệm

Chi tiết của phép thử liên phòng thử nghiệm về độ chụm của phương pháp được nêu trong Phụ lục A. Giá trị nhận được từ phép thử liên phòng thử nghiệm này có thể không áp dụng cho các dải nồng độ và chất nền khác với các dải nồng độ và chất nền đã nêu.

11.2 Độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ độc lập thu được, khi sử dụng cùng một phương pháp, trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong cùng một phòng thử nghiệm, do cùng một người thao tác, sử dụng cùng thiết bị, trong cùng một khoảng thời gian ngắn, không được vượt quá giới hạn lặp lại, r , nêu trong Phụ lục A.

11.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ thu được, khi sử dụng cùng một phương pháp, trên vật liệu thử giống hệt nhau, trong các phòng thử nghiệm khác nhau, do những người thao tác khác nhau, sử dụng thiết bị khác nhau, không được vượt quá giới hạn tái lập, R , nêu trong Phụ lục A.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

- a) mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- b) phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- c) phương pháp thử đã sử dụng và viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) mọi chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy chọn cũng như các sự cố bất kỳ có ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm;
- e) kết quả thử nghiệm thu được;
- f) nếu kiểm tra độ lặp lại, thì ghi kết quả cuối cùng thu được.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Kết quả các nghiên cứu liên phòng thử nghiệm

Độ chụm của phương pháp đã được thiết lập ở mức cao đối với đồng, sắt và niken trong dầu đậu nành do AOCS thực hiện nghiên cứu ở cấp quốc tế vào năm 1999. Dữ liệu được phân tích theo TCVN 6019-1:2001^[2] (ISO 5725-1:1994)^[2] và TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994)^[3].

A.1 Thử nghiệm của AOCS, năm 1999

**Bảng A.1 – Phép phân tích ICP các nguyên tố vết ở mức cao trong dầu:
Thống kê từ các phép phân tích của 11 phòng thử nghiệm**

Thông số	Đồng				Sắt				Niken			
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12
Số các phòng thử nghiệm tham gia, <i>N</i>	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Số các phòng thử nghiệm được giữ lại sau khi loại trừ các ngoại lệ, <i>n</i>	9	8	8	9	11	11	11	10	9	10	8	10
Số kết quả thử độc lập của tất cả các phòng thử nghiệm trên từng mẫu	18	16	16	18	22	22	22	20	18	20	16	20
Giá trị trung bình, mg/kg	2,05	9,91	8,14	9,94	2,05	2,07	8,29	10,08	4,94	5,64	7,64	2,10
Độ lệch chuẩn lặp lại, <i>s_r</i> , mg/kg	0,05	0,10	0,12	0,10	0,06	0,05	0,25	0,19	0,09	0,23	0,37	0,05
Hệ số biến thiên lặp lại, <i>C_{v,r}</i> , %	2,29	1,03	1,48	1,03	3,10	2,49	3,06	1,91	1,86	4,06	4,88	2,62
Giới hạn lặp lại, <i>r</i> (<i>s_r</i> × 2,8), mg/kg	0,13	0,29	0,34	0,29	0,18	0,14	0,71	0,54	0,26	0,64	1,04	0,15
Độ lệch chuẩn tái lập, <i>s_R</i> , mg/kg	0,06	0,13	0,31	0,43	0,20	0,19	0,56	0,41	0,25	0,41	0,46	0,20
Hệ số biến thiên tái lập, <i>C_{v,R}</i> , %	2,85	1,32	3,81	4,37	9,62	9,38	6,70	4,10	4,97	7,18	5,98	9,51
Giới hạn tái lập, <i>R</i> (<i>s_R</i> × 2,8), mg/kg	0,16	0,37	0,87	1,22	0,55	0,54	1,56	1,16	0,69	1,13	1,28	0,56

A.2 Thử nghiệm cộng tác của DGF, năm 2011

A.2.1 Dữ liệu thu được từ phần lớn các phòng thử nghiệm tham gia

Dữ liệu về độ chụm tiếp theo đã được thiết lập thông qua phép thử cộng tác do DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft) thực hiện vào năm 2011. Dữ liệu đã được phân tích theo TCVN 6019-1:2001^[2] (ISO 5725-1:1994)^[2] và TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994)^[3]. Trong phép

thử này, có 14 phòng thử nghiệm từ Áo (1), Đức (12) và Hoa Kỳ (1) tham gia, nhưng không phải tất cả các phòng thử nghiệm đều phân tích tất cả các nguyên tố.

Các Bảng từ A.2 đến A.9 liệt kê các mức khác nhau của Al, Ca, Cd, Na, Cr, Ni, Cu, Mg, Fe, P, Pb, Si, và Zn.

Bảng A.2 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của nhôm và canxi

Thông số	Mẫu					
	Al	Ca				
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	8	12	12	12	12	12
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	8	11	10	11	12	12
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	16	22	20	22	24	24
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,120	0,064	0,082	0,114	1,384	25,237
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_n , mg/kg	0,009	0,003	0,006	0,006	0,043	0,397
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,n}$, %	7,2	4,1	7,3	4,9	3,1	1,6
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,024	0,007	0,017	0,016	0,122	1,110
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,049	0,029	0,016	0,017	0,098	1,360
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	40,7	45,0	19,7	14,8	7,1	5,4
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,137	0,080	0,045	0,047	0,273	3,809

Bảng A.3 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của cadimi và natri

Thông số	Mẫu					
	Cd				Na	
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	9	9	9	9	11	10
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	8	9	9	9	8	9
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	16	18	18	18	16	18
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,037	0,045	0,081	0,117	0,807	1,026
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_n , mg/kg	0,004	0,004	0,004	0,006	0,016	0,111
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,n}$, %	11,7	9,1	4,3	4,9	2,0	10,8
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,012	0,011	0,010	0,016	0,046	0,310
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,006	0,011	0,014	0,017	0,232	0,252
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	16,6	25,1	16,8	14,5	28,8	24,6
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,017	0,032	0,038	0,047	0,650	0,707

Bảng A.4 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của crom và nikel

Thông số	Mẫu					
	Cr			Ni		
Số lượng phòng thử nghiệm, N_i	9	9	9	9	9	9
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	9	7	9	9	8	9
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	18	14	18	18	16	18
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,049	0,053	0,098	0,314	0,054	0,097
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_n , mg/kg	0,003	0,000	0,000	0,008	0,003	0,006
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,n}$, %	6,8	0,0	0,0	2,6	4,6	6,4
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,009	0,000	0,000	0,023	0,007	0,017
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,007	0,013	0,012	0,019	0,012	0,017
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	14,2	23,7	12,3	5,9	21,9	17,7
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,019	0,035	0,034	0,052	0,033	0,048

Bảng A.5 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của đồng và magie

Thông số	Mẫu					
	Cu		Mg			
Số lượng phòng thử nghiệm, N_i	12	12	13	13	13	13
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	12	12	12	13	13	13
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	24	24	24	26	26	26
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,060	0,066	0,070	0,102	0,458	5,794
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_n , mg/kg	0,004	0,007	0,004	0,005	0,016	0,124
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,n}$, %	5,9	10,2	5,1	4,7	3,4	2,1
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,010	0,019	0,010	0,013	0,044	0,348
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,026	0,028	0,028	0,027	0,038	0,270
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	43,1	41,6	39,6	27,1	8,3	4,7
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,073	0,077	0,077	0,077	0,107	0,756

Bảng A.6 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của sắt

Thông số	Mẫu				
	Fe				
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	12	12	12	12	12
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	11	11	12	10	11
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	22	22	24	20	22
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,055	0,060	0,095	0,213	0,317
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,000	0,005	0,008	0,007	0,008
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,r}$, %	0,0	8,8	8,4	3,4	2,5
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,000	0,015	0,022	0,020	0,022
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,025	0,022	0,014	0,018	0,016
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	45,2	36,6	14,5	8,5	5,1
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,070	0,061	0,038	0,051	0,045

Bảng A.7 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của phospho

Thông số	Mẫu				
	P				
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	11	11	11	11	11
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	11	10	11	11	11
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	22	20	22	22	22
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,977	3,335	3,464	6,235	43,150
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,032	0,092	0,076	0,098	0,500
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,r}$, %	3,3	2,7	2,2	1,6	1,2
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,090	0,256	0,212	0,273	1,401
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,236	0,197	0,343	0,463	3,203
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	24,2	5,9	9,9	7,4	7,4
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,661	0,553	0,961	1,298	8,970

Bảng A.8 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của chì và silic

Thông số	Mẫu				
	Pb	Si			
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	8	9	9	9	9
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	8	8	8	7	9
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	16	16	16	14	18
Giá trị trung bình, \bar{w}, mg/kg	0,090	0,035	0,043	0,088	0,515
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,003	0,004	0,003	0,007	0,033
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,R}$, %	3,5	10,9	6,6	7,5	6,4
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,009	0,011	0,008	0,019	0,093
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,043	0,018	0,021	0,010	0,067
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	47,3	51,3	49,0	11,8	13,0
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,119	0,051	0,058	0,029	0,187

Bảng A.9 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của kẽm

Thông số	Mẫu				
	Zn				
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	9	9	9	9	9 *
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	8	7	9	8	9
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	16	14	18	16	18
Giá trị trung bình, \bar{w}, mg/kg	0,038	0,039	0,072	0,079	0,162
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,000	0,000	0,006	0,003	0,003
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,R}$, %	0,0	0,0	8,7	3,2	2,1
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,000	0,000	0,017	0,007	0,009
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,015	0,019	0,016	0,022	0,022
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	39,7	48,3	22,6	27,5	13,5
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,042	0,052	0,045	0,061	0,061

A.2.2 Dữ liệu từ bảy phòng thử nghiệm tham gia

Các Bảng từ A.10 đến A.12 có chứa các dữ liệu bổ sung về Ag, Mn, Mo, Pb, Ti, Sn, và V của bảy phòng thử nghiệm. Tất cả các dữ liệu này không chứa các ngoại lệ.

Bảng A.10 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của bạc và mangan

Thông số	Mẫu						
	Ag			Mn			
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	7	7	7	7	7	7	7
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	7	7	7	7	7	7	7
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	14	14	14	14	14	14	14
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,036	0,060	0,121	0,041	0,084	0,101	0,188
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,004	0,007	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,r}$, %	10,6	12,3	3,1	9,2	4,5	3,7	3,2
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,011	0,021	0,011	0,011	0,011	0,011	0,017
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,013	0,019	0,018	0,014	0,015	0,012	0,016
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	35,5	31,0	15,0	33,4	17,2	11,9	8,7
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,035	0,052	0,051	0,039	0,041	0,034	0,046

Bảng A.11 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của molybden, chì và titan

Thông số	Mẫu					
	Mo	Pb	Ti			
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	7	7	7	7	7	7
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	7	7	7	7	7	7
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	14	14	14	14	14	14
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,034	0,042	0,168	0,046	0,053	0,096
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,004	0,007	0,009	0,000	0,004	0,000
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,r}$, %	11,0	16,8	5,3	0,0	7,2	0,0
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,011	0,020	0,025	0,000	0,011	0,000
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,012	0,013	0,047	0,013	0,014	0,013
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	35,0	32,0	28,1	27,8	27,2	13,3
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,034	0,038	0,132	0,036	0,040	0,036

Bảng A.12 – Các kết quả đối với các mức khác nhau của bari, thiếc và vanadi

Thông số	Mẫu					
	Ba		Sn		V	
Số lượng phòng thử nghiệm, N_1	7	7	7	7	7	7
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ, n	7	7	7	7	7	7
Số lượng kết quả thử riêng rẽ của tất cả các phòng thử nghiệm trên mỗi mẫu	14	14	14	14	14	14
Giá trị trung bình, \bar{w} , mg/kg	0,093	0,115	0,105	0,360	0,026	0,044
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , mg/kg	0,004	0,009	0,008	0,008	0,004	0,000
Hệ số biến thiên lặp lại, $C_{V,r}$, %	4,1	7,7	7,6	2,1	14,7	0,0
Giới hạn lặp lại, $r (s_r \times 2,8)$, mg/kg	0,011	0,025	0,022	0,021	0,011	0,000
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , mg/kg	0,029	0,029	0,024	0,023	0,011	0,016
Hệ số biến thiên tái lập, $C_{V,R}$, %	30,9	24,9	22,5	6,5	40,9	36,5
Giới hạn tái lập, $R (s_R \times 2,8)$, mg/kg	0,080	0,080	0,066	0,065	0,029	0,045

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 2625 (ISO 5555), *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: Định nghĩa và nguyên tắc 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 7764-2 (ISO 6353-2), *Thuốc thử dùng trong phân tích hoá học – Phần 2: Yêu cầu kỹ thuật – Seri thứ nhất.*
 - [5] TCVN 7764-3 (ISO 6353-3), *Thuốc thử dùng trong phân tích hoá học – Phần 3: Yêu cầu kỹ thuật – Seri thứ hai.*
 - [6] EN 14538:2006, *Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl ester (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES).*
 - [7] AOCS Official Method Ca 2099, *Analysis for phospho in oil by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*
-