Thức ăn chăn nuôi – Xác định hàm lượng clorua hòa tan trong nước

Animal feeding stuffs – Determination of water-soluble chlorides content

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng clorua hòa tan trong nước của thức ăn chăn nuôi được tính theo natri clorua.

Phương pháp này áp dụng cho thức ăn chăn nuôi.

2 Tài liệu viện dẫn

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

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

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

3 Nguyên tắc

Hòa tan clorua có mặt trong phần mẫu thử bằng nước. Nếu mẫu có chứa chất hữu cơ thì phải làm sạch. Sau đó được axit hóa nhẹ bằng axit nitric và clorua được kết tủa thành bạc clorua bằng dung dịch bạc nitrat thể tích chuẩn. Lượng bạc nitrat dư được chuẩn độ bằng dung dịch amoni thioxyanat hoặc kali thioxyanat thể tích chuẩn.

4 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử tinh khiết phân tích.

4.1 Nước, ít nhất đạt chất lượng loại 3 theo TCVN 4851 (ISO 3696).

4.2 Axeton.

4.3 *n*-Hexan.

4.4 Axit nitric, $\rho_{20}(HNO_3)$ = 1,38 g/ml.

4.5 Than hoạt tính, không chứa clorua và không có khả năng hấp thụ clorua.

4.6 Amoni sắt (III) sunfat, dung dịch bão hoà.

Chuẩn bị từ $NH_4Fe(SO_4)_2.12\ H_2O$.

4.7 Dung dịch Carrez I.

Hoà tan trong nước 10,6 g kali hexaxyanoferat (II) ngậm ba phân tử nước $[K_4Fe(CN)_6.3H_2O]$. Pha loãng bằng nước đến 100 ml.

4.8 Dung dịch Carrez II.

Hoà tan trong nước 21,9 g kẽm axetat ngậm hai phân tử nước $[Zn(CH_3COO)_2.2H_2O]$ và thêm 3 ml axit axetic băng. Pha loãng bằng nước đến 100 ml.

4.9 Amoni thioxyanat hoặc **kali thioxyanat**, dung dịch thể tích chuẩn, $c(NH_4SCN)$ = 0,1 mol/l hoặc c (KSCN) = 0,1 mol/l.

4.10 Bạc nitrat, dung dịch thể tích chuẩn, $c(AgNO_3)$ = 0,1 mol/l.

5 Thiết bị, dụng cụ

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

5.1 Máy lắc quay, vận hành ở tần số quay khoảng 35 lần đến 40 lần trên phút.

5.2 Bình định mức một vạch, có dung tích 200 ml và 500 ml.

5.3 Pipet, có dung tích thích hợp.

5.4 Buret.

5.5 Cân phân tích, có khả năng cân chính xác đến 0,001 g.

6 Lấy mẫu

Việc lấy mẫu không qui định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo TCVN 4325:2007 (ISO 6497:2002) [1].

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

7 Chuẩn bị mẫu thử

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

Nếu ở dạng rắn thì nghiền mẫu phòng thử nghiệm (thường 500 g) sao cho mẫu lọt hết qua sàng cỡ lỗ 1 mm. Trộn kỹ.

8 Cách tiến hành

CHÚ THÍCH Nếu cần kiểm tra sự thoả mãn yêu cầu về giới hạn lặp lại (xem 10.2), thì tiến hành hai lần xác định độc lập theo 8.1 đến 8.5.

8.1 Lựa chọn cách tiến hành

Nếu mẫu thử không chứa chất hữu cơ, thì tiến hành theo 8.2.

Nếu mẫu thử chứa chất hữu cơ, thì tiến hành theo 8.3, ngoại trừ mẫu thử liên quan đến thức ăn chăn nuôi đã được nấu, khô dầu lanh và bột mì, các sản phẩm khác chứa nhiều bột hạt lanh, và các sản phẩm khác giàu chất nhầy hoặc chất keo (ví dụ tinh bột được dextrin hoá). Trong trường hợp các sản phẩm này tiến hành theo 8.4.

8.2 Chuẩn bị dung dịch thử từ mẫu không không chứa chất hữu cơ

Cân một phần mẫu thử (khối lượng *m*) từ mẫu đã chuẩn bị không quá 10 g được dự đoán không chứa nhiều hơn 3 g clorua, chính xác đến 0,001 g. Chuyển vào bình định mức 500 ml (5.2) và thêm 400 ml nước ở nhiệt độ khoảng 20 °C.

Trộn 30 phút trong máy lắc quay (5.1), pha loãng bằng nước đến vạch (thu được thể tích V_1), sau đó trộn và lọc.

Tiến hành theo 8.5.

8.3 Chuẩn bị dung dịch thử từ mẫu chứa chất hữu cơ, ngoại trừ những sản phẩm đã liệt kê trong 8.4

Cân khoảng 5 g (khối lượng *m*) của mẫu thử đã được chuẩn bị chính xác đến 0,001 g và chuyển vào bình định mức 500 ml (5.2). Thêm 1 g than hoạt tính (4.5), 400 ml nước ở nhiệt độ khoảng 20 °C và 5 ml Carrel I (4.7). Sau đó, khuấy thêm 5 ml dung dịch Carrel II (4.8).

Lắc 30 phút trên máy lắc quay (5.1). Pha loãng bằng nước đến vạch (được thể tích V_i), lắc đều và lọc.

Tiến hành theo 8.5.

8.4 Thức ăn chăn nuôi đã nấu, khô dầu lanh và bột mì, các sản phẩm chứa nhiều bột hạt lanh, và các sản phẩm khác giàu chất nhầy hoặc chất keo

Cân khoảng 5 g (khối lượng *m*) mẫu thử đã được chuẩn bị chính xác đến 0,001 g và chuyển vào bình định mức 500 ml (5.2). Thêm 1 g than hoạt tính (4.5), 400 ml nước ở nhiệt độ khoảng 20 °C và 5 ml dung dịch Carrez I (4.7). Khuấy, sau đó thêm 5 ml dịch Carrez II (4.8).

Trộn 30 phút trên máy lắc quay (5.1). Pha loãng bằng nước đến vạch (được thể tích V_i) và trộn.

Gạn (ly tâm, nếu cần). Dùng pipet (5.3) lấy 100 ml chất lỏng nổi phía trên cho vào bình định mức 200 ml (5.2).

Trộn với axeton (4.2), pha loãng bằng dung môi này đến vạch, trộn và lọc.

8.5 Chuẩn độ

Dùng pipet (5.3) lấy một phần chất lỏng từ 25 ml đến 100 ml phần dịch lọc (thể tích V_a) cho vào bình nón. Phần dịch lọc không được chứa nhiều hơn 150 mg clorua.

Pha loãng bằng nước đến thể tích không nhỏ hơn 50 ml, nếu cần. Thêm 5 ml axit nitric (4.4), 2 ml dung dịch amoni sắt (III) sunfat (4.6) và 2 giọt dung dịch amoni thioxyanat hoặc kali thioxyanat (4.9) từ buret (5.4) đã được làm đầy đến vạch zero (0).

CHÚ THÍCH Phần còn lại của dung dịch được dùng để chuẩn độ bạc nitrat dư.

Từ buret (5.4) cho dung dịch bạc nitrat (4.10) cho đến khi mất màu nâu đỏ, sau đó cho thêm tiếp 5 mm (được thể tích V_{s1}). Lắc mạnh để tạo kết tủa. Có thể cho thêm 5 ml *n*-hexan (4.3) để giúp đông lại, nếu cần.

Chuẩn độ lượng bạc nitrat dư bằng dung dịch amoni thioxyanat hoặc dung dịch kali thioxyanat (4.9) cho đến khi có màu nâu đỏ, bền trong ít nhất 30 giây (được thể tích V_{t1}).

8.6 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với phép xác định, sử dụng cùng qui trình và cùng thuốc thử nhưng không sử dụng phần mẫu thử.

9 Biểu thị kết quả

Tính hàm lượng clorua hoà tan trong nước, được biểu thị theo natri clorua, bằng công thức sau đây:

$$w_{WC} = \frac{M\left[(V_{s1} - V_{S0})c_s - (V_{t1} - V_{t0})c_t\right]}{m} \times \frac{V_i}{V_a} \times f \times 100\%$$

trong đó

w_{wc} là hàm lượng clorua hoà tan trong nước của mẫu thử, được biểu thị theo natri clorua, tính theo phần trăm khối lượng;

M là khối lượng phân tử gam của dung dịch natri clorua (M = 58,44 g/mol), tính bằng gam trên mol;

V_{s1} là thể tích của dung dịch bạc nitrat thêm vào để chuẩn độ dung dịch thử (8.5), tính bằng mililít;

V_{s0} là thể tích của dung dịch bạc nitrat thêm vào để chuẩn độ dung dịch mẫu trắng (8.6), tính bằng mililít;

c_S là nồng độ của dung dịch bạc nitrat (4.10), tính bằng mol trên lít;

V_{t1} là thể tích của dung dịch amoni thioxyanat hoặc dung dịch kali thioxyanat dùng để chuẩn độ dung dịch thử (8.5), tính bằng mililít;

V_{t0} là thể tích của dung dịch amoni thioxyanat hoặc dung dịch kali thioxyanat được dùng để chuẩn độ dung dịch mẫu trắng (8.6), tính bằng mililít;

c_t là nồng độ của dung dịch amoni thioxyanat hoặc dung dịch kali thioxyanat (4.9), tính bằng mol trên lít;

m là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng miligam;

V_i là thể tích của dung dịch thử đã được chuẩn bị trong 8.2, 8.3 và 8.4 (Vi = 500 ml), tính bằng mililít;

V_a là thể tích phần mẫu thử của dịch lọc đã lấy (xem 8.5), tính bằng mililít;

f là hệ số pha loãng:

f = 2 đối với thức ăn chăn nuôi đã nấu, khô dầu lanh và bột mì, các sản phẩm khác chứa nhiều bột hạt lanh và các sản phẩm khác có chất nhầy hoặc chất keo (xem 8.4);

f = 1 đối với thức ăn chăn nuôi khác (xem 8.2 và 8.3).

Báo cáo kết quả [1] chính xác đến:

0,05 % đối với hàm lượng clorua hoà tan trong nước nhỏ hơn 1,5 %;

0,1 % đối với hàm lượng clorua hoà tan trong nước lớn hơn hoặc bằng 1,5 %.

10 Độ chụm

10.1 Phép thử liên phòng thử nghiệm

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

10.2 Độ lặp lại

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

$$r = 0{,}314\ (\overline{w}_{wc})^{0{,}521}$$

trong đó

r là giới hạn lặp lại, được biểu thị theo phần trăm khối lượng;

$\overline{w}_{wc}$ là giá trị trung bình của hai kết quả thử độc lập, được biểu thị theo phần trăm khối lượng.

10.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả của hai phép thử đơn lẻ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp trên vật liệu thử giống hệt nhau trong các phòng thử nghiệm khác nhau, do những người khác nhau thực hiện, sử dụng các thiết bị khác nhau, không quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn tái lập R được tính từ công thức sau đây:

$$R = 0{,}552\ \% + 0{,}135\ \overline{w}_{wc}$$

trong đó

---

[1] ... ược biểu thị theo phần trăm khối lượng [% (m/m)].

R là giới hạn tái lập, được biểu thị theo phần trăm khối lượng;

$\overline{w}_{wc}$ là giá trị trung bình của hai kết quả thử độc lập, được biểu thị theo phần trăm khối lượng.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

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

Phụ lục A

(tham khảo)

Các kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Một phép thử liên phòng thử nghiệm do ISO/TC 34/SC 10 *Thức ăn chăn nuôi* đã được tổ chức năm 1987 và được tiến hành theo ISO 5725:1986) [2]. Phép phân tích thống kê cuối cùng tiến hành theo TCVN 5725-2:2001 (ISO 5725-2:1994) [4]. Trong phép thử này, có 24 phòng thử nghiệm tham gia. Các mẫu thức ăn gluten ngô, thức ăn chăn nuôi vỗ béo đã được trộn trước, bột cá, thức ăn chăn nuôi đã được trộn trước đậm đặc (2 loại), sản phẩm premix và nấm men đã được kiểm tra.

Bảng A.1 – Các kết quả của phép thử liên phòng thử nghiệm

Thông số	Mẫu [a]						
	1	2	3	4	5	6	7
Số lượng các phòng thử nghiệm sau khi trừ ngoại lệ	23	23	23	23	23	23	23
Hàm lượng trung bình clorua hoà tan trong nước, chất khô, % [b]	3,22	0,105	1,56	14,1	3,56	2,54	1,07
Độ lệch chuẩn lặp lại (s_r), % [b]	0,11	0,018	0,05	0,20	0,10	0,08	0,03
Hệ số biến thiên lặp lại, %	3,5	17,2	3,5	1,4	2,9	3,0	2,9
Giới hạn lặp lại (r) (r=2,8 x s_r) % [b]	0,308	0,050	0,140	0,560	0,280	0,224	0,084
Độ lệch chuẩn tái lập (s_R), % [b]	0,22	0,22	0,37	0,88	0,50	0,30	0,16
Hệ số biến thiên tái lập, %	7	210	24	6	14	12	15
Giới hạn tái lập (R) (R=2,8 x s_R) % [b]	0,616	0,616	1,036	2,464	1,400	0,840	0,448

a Mẫu 1: bột cá;
Mẫu 2: thức ăn từ gluten ngô;
Mẫu 3: nấm men;
Mẫu 4: sản phẩm premix;
Mẫu 5: thức ăn chăn nuôi đã được trộn trước đậm đặc;
Mẫu 6: thức ăn chăn nuôi đã được trộn trước đậm đặc;
Mẫu 7: thức ăn chăn nuôi đã được trộn trước vỗ béo;

b Được biểu thị theo phần trăm khối lượng [% (m/m)].

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] TCVN 4325:2007 (ISO 6497:2002), Thức ăn chăn nuôi – Lấy mẫu.

[2] ISO 5725:1986, Precision of test methods – Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory test (đã huỷ).

[3] TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung.

[4] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), 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.