

**TCVN 8424-3:2010**

**EN 12393-3:2008**

**THỰC PHẨM CÓ NGUỒN GỐC TỪ THỰC VẬT –  
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ XÁC ĐỊNH  
ĐA DƯ LƯỢNG THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT –  
PHẦN 3: PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH  
VÀ PHÉP THỬ KHẲNG ĐỊNH**

*Foods of plant origin – Multiresidue methods for the gas  
chromatographic determination of pesticide residues –  
Part 3: Determination and confirmatory tests*

## Lời nói đầu

TCVN 8424-3:2010 hoàn toàn tương đương với EN 12393-3:2008;

TCVN 8424-3:2010 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.

Bộ TCVN 8424 (EN 12393), *Thực phẩm có nguồn gốc từ thực vật – Phương pháp sắc ký khí xác định dư lượng thuốc bảo vệ thực vật* bao gồm các phần sau:

- TCVN 8424-1:2010 (EN 12393-1:2008), *Phần 1: Xem xét chung*;
- TCVN 8424-2:2010 (EN 12393-2:2008), *Phần 2: Phương pháp chiết và làm sạch*;
- TCVN 8424-3:2010 (EN 12393-3:2008), *Phần 3: Phương pháp xác định và phép thử khẳng định*.

## Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này đưa ra một loạt các phương pháp xác định đa dư lượng có giá trị ngang nhau: không có phương pháp nào được coi là phương pháp chính, bởi vì hiện nay các phương pháp này đang tiếp tục được xây dựng. Các phương pháp được chọn trong tiêu chuẩn này đã được xác nhận hiệu lực và/hoặc được sử dụng rộng rãi trên toàn châu Âu.

Vì những phương pháp này có thể áp dụng được cho phạm vi rất rộng các hàng hoá thực phẩm/các hỗn hợp thuốc bảo vệ thực vật, có sử dụng các hệ thống khác nhau để xác định, có các thay đổi về thiết bị, cách chiết, phương pháp làm sạch và các điều kiện sắc ký phù hợp để tăng hiệu năng của phương pháp, xem Điều 3.

**Thực phẩm có nguồn gốc từ thực vật –  
Phương pháp sắc ký khí xác định dư lượng  
thuốc bảo vệ thực vật –**

**Phần 3: Phương pháp xác định và phép thử khẳng định**

*Foods of plant origin – Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues –*

*Part 3: Determination and confirmatory tests*

**1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này đưa ra một số hướng dẫn về kỹ thuật được khuyến cáo để xác định dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong các loại thực phẩm có nguồn gốc từ thực vật và các phép thử khẳng định.

Việc nhận biết dư lượng thuốc bảo vệ thực vật nào cũng phải được khẳng định, đặc biệt là trường hợp dư lượng thu được vượt quá mức dư lượng tối đa.

**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 8424-1:2010 (EN 12393-1:2008) *Thực phẩm có nguồn gốc từ thực vật – Phương pháp sắc ký khí xác định đa dư lượng thuốc bảo vệ thực vật – Phần 1: Xem xét chung.*

TCVN 8424-2:2010 (EN 12393-2:2008), *Thực phẩm có nguồn gốc từ thực vật – Phương pháp sắc ký khí xác định đa dư lượng thuốc bảo vệ thực vật – Phần 2: Phương pháp chiết và làm sạch.*

### 3 Yêu cầu chung

Các phương pháp quy định trong tiêu chuẩn này cho phép nhận biết và định lượng các dư lượng thuốc bảo vệ thực vật bằng sắc ký khi sử dụng detector chọn lọc.

Tất cả các kết quả có liên quan yêu cầu được khẳng định về nhận biết và số lượng.

Các quy trình được liệt kê để thử khẳng định là các cột sắc ký khí (GC) thay thế, detector GC thay thế, máy sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), cột phân đoạn, tạo dẫn xuất, đo quang phổ, v.v... đều có giá trị.

Các kết quả thu được bằng cách sử dụng phổ khối lượng (MS) đưa ra bằng chứng cuối cùng cho mục đích nhận dạng/khẳng định.

Như đã nêu trong phần giới thiệu, tùy từng trường hợp cụ thể mà có thể thay đổi thiết bị sử dụng, điều kiện chiết, làm sạch và sắc ký để nâng cao hiệu quả của phương pháp. Những điều chỉnh đó phải được lập thành văn bản rõ ràng và được chứng minh cho kết quả hợp lệ.

### 4 Phương pháp xác định

#### 4.1 Sắc ký khí (GC)

##### 4.1.1 Yêu cầu chung

Cần sử dụng hệ thống GC phù hợp, tốt nhất là được trang bị các bộ phận gia nhiệt riêng rẽ cho bộ bơm, detector và lò cột. Thông thường, nên sử dụng dụng cụ để bơm trực tiếp vào cột GC. Mặc dù việc chọn các bộ phận khác nhau của hệ thống GC là theo kinh nghiệm của các nhà phân tích, nhưng thường theo các khuyến cáo dưới đây.

Detector cần được điều chỉnh đúng theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Sự thay đổi về độ nhạy của detector cần được kiểm tra định kỳ bằng cách kiểm tra xác nhận độ tuyến tính của đường chuẩn sử dụng các dung dịch chuẩn thuốc bảo vệ thực vật.

Bộ phận định lượng của máy sắc ký khí nên gồm hệ thống tích phân cho phép tính không chỉ chiều cao pic mà còn diện tích pic.

Thực tế cho thấy rằng, khi sử dụng các điều kiện sắc ký khí khác nhau và thiết bị của các hãng khác nhau có thể cho các kết quả tương đương. Mặt khác, việc quy định các thông số sắc ký khí chuẩn không phải bao giờ cũng thu được các kết quả giống hệt nhau.

Đối với điều kiện sắc ký khí điển hình, xem Phụ lục A.

##### 4.1.2 Cột sắc ký khí

Cột phải được ổn định trong ít nhất 24 h ở nhiệt độ gần với nhiệt độ vận hành khuyến cáo tối đa với

kiểu loại pha tĩnh được sử dụng và sau đó phải được thử nghiệm về hiệu quả và tính chọn lọc ở nhiệt độ vận hành yêu cầu sử dụng hỗn hợp chuẩn của thuốc bảo vệ thực vật. Trong suốt quá trình làm ổn định, cột phải được tháo ra khỏi detector.

Cần sử dụng khí nitơ, khí hydro hoặc khí heli tinh khiết (không chứa oxi) và khô (không chứa nước). Tốc độ dòng phụ thuộc vào kích thước và kiểu cột được sử dụng. Nhìn chung, bảo đảm tốc độ dòng khí được kiểm soát càng chính xác càng tốt. Các bộ lọc để tinh sạch khí cần được lắp đặt cho tất cả nhà cung cấp khí và thay thế định kỳ.

Cuối cùng, đảm bảo rằng các điều kiện GC (chiều dài cột, kiểu loại pha tĩnh, bộ bơm, nhiệt độ detector và nhiệt độ cột, tốc độ dòng khí v.v...) phải sao cho chiết được dư lượng thuốc bảo vệ thực vật càng triệt để càng tốt.

Cột silica nung chảy có đường kính trong 0,20 mm đến 0,35 mm và chiều dài từ 10 m đến 60 m cho hiệu quả tách tốt, thời hạn sử dụng và các đặc tính cơ học. Trong một số trường hợp, có thể dùng các cột miệng rộng có đường kính trong từ 0,5 mm đến 0,8 mm.

Các pha tĩnh sau đây thường được sử dụng làm lớp phủ:

- SE-30<sup>1)</sup> (tương đương với OV-1, DB-1, CP Sil 5, BP-1, SPB-1, v.v...)
- SE-54 (tương đương với DB-5, CP Sil 8, BP-5, SPB-5, v.v...)
- OV-17 (tương đương với OV-11, OV-22, SP-2250, DC-710, DB-608, v.v...)
- DB-1301 (tương đương với DB-624, v.v...)
- DB-1701 (tương đương OV-1701, CP-SIL-19-CB, BP-10, SPB-7, v.v...)
- OV-225 (tương đương với DB-225, SIL-43-CB, SPB-2330, v.v...)
- Wax (tương đương với DB-Wax, Wax-52-CB, Carbowax 20M<sup>1)</sup>, v.v...)

#### 4.1.3 Kỹ thuật bơm

Các kỹ thuật bơm khác nhau đều hữu ích như bơm chia dòng/ bơm không chia dòng hoặc bơm hóa hơi (PTV) đã cài đặt chương trình nhiệt độ.

Khả năng áp dụng của các kỹ thuật này phụ thuộc vào thiết bị được sử dụng và các yêu cầu đặc biệt.

#### 4.1.4 Detector

Xem 3.4 của TCVN 8424-1:2010 (EN 12393-1:2008).

<sup>1)</sup> SE-30 ... Carbowax 20M là những ví dụ về các sản phẩm thích hợp có bán sẵn. Thông tin này đưa ra tạo thuận tiện cho người sử dụng tiêu chuẩn này, không ấn định phải sử dụng chúng.

## **4.2 Phép thử sơ bộ**

Xác định dải tuyến tính của tín hiệu detector theo các điều kiện thực tế GC được sử dụng bằng cách bơm các dung dịch chuẩn đã pha loãng.

Bơm vào máy sắc ký khí một thể tích thích hợp (từ 1,0  $\mu$ l đến 10,0  $\mu$ l tùy thuộc vào hệ thống) các chất chiết đã tinh sạch thu được theo phương pháp nêu trong TCVN 8424-2:2010 (EN 12393-2:2008). Sắc phổ thu được cần thiết lập được việc nhận biết và nồng độ gần đúng của các hợp chất có mặt trong dịch chiết.

## **4.3 Phép xác định**

Cần đảm bảo rằng tất cả các phép đo được thực hiện trong dải tuyến tính của hệ thống. Chuẩn bị ít nhất hai dung dịch chuẩn thuốc bảo vệ thực vật đã được nhận biết trong cùng dung môi như đã sử dụng trong dịch chiết cuối cùng. Nồng độ của các dung dịch này cần bao gồm nồng độ dự kiến có trong dịch chiết cuối cùng. Sau đó bơm các thể tích bằng nhau của các dịch chiết cuối cùng thu được và của hai hoặc nhiều dung dịch chuẩn vào máy sắc ký khí. Điều cơ bản là cần bơm các phần dịch chiết mẫu đã tinh sạch trước và sau đó mới bơm các dung dịch chuẩn.

Đo chiều cao pic hoặc diện tích pic. Các kết quả thu được từ bất kỳ hai lần bơm liên tiếp của cùng một dung dịch chuẩn không sai lệch nhau quá 10 %. Việc sử dụng chất chuẩn nội cũng cho kết quả tốt.

Cần đảm bảo rằng các chất chuẩn và các mẫu được hòa tan trong cùng một loại dung môi, nếu không quá trình bay hơi khác nhau sẽ làm thay đổi thời gian lưu và chiều cao pic hoặc diện tích pic.

Có thể định lượng được nếu trung bình độ thu hồi từ các phép xác định lặp lại nằm trong khoảng 70 % đến 110 %, với độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn hoặc bằng 20 %. Cần kiểm tra định kỳ sự phù hợp với điều kiện này bằng cách lặp lại các phép đo độ thu hồi từ các mẫu chứa các lượng chất chuẩn có liên quan được bổ sung đã biết.

## **5 Phép thử khẳng định**

### **5.1 Yêu cầu chung**

Khi các phép phân tích được thực hiện vì các mục đích quy định, thì điều quan trọng là cần thực hiện các phép thử khẳng định về việc nhận biết và định lượng các dư lượng trước khi báo cáo về các mẫu có chứa dư lượng thuốc bảo vệ thực vật thường không liên quan đến hàng hóa đó hoặc khi vượt quá các mức dư lượng tối đa [1]. Sự nhiễm bẩn của mẫu với các hóa chất không phải là thuốc bảo vệ thực vật luôn xảy ra và trong một số phương pháp sắc ký thì các hợp chất này có thể có đặc tính tương tự như thuốc bảo vệ thực vật và do đó có thể bị nhầm là thuốc bảo vệ thực vật. Ví dụ trong sắc ký khí gồm các detector bắt giữ electron nhạy với este phthalat và các detector phospho đặc thù nhạy với các hợp chất chứa lưu huỳnh.

Các phép thử khẳng định có thể được chia ra làm hai loại: cần đến các phép định lượng khi cho thấy vượt quá MRL trong khi đó cũng cần đến phép khẳng định chất lượng của việc nhận biết và khi gặp phải các dư lượng không bình thường. Các phép thử về chất lượng có thể gồm các phản ứng hóa học hoặc phân tách khi có thất thoát dư lượng. Sẽ gặp phải vấn đề trong phép thử khẳng định khi mức dư lượng tối đa được thiết lập ở mức ngang bằng hoặc gần bằng giới hạn của phép xác định.

Tính cần thiết của các phép thử khẳng định có thể phụ thuộc vào kiểu loại mẫu hoặc lịch sử đã biết của mẫu. Trong nhiều loại chất nền, gần như lúc nào cũng có thể tìm thấy một số dư lượng nhất định. Đối với một loạt các mẫu có nguồn gốc như nhau, thì có thể chỉ cần khẳng định việc nhận biết các dư lượng trong các mẫu ban đầu. Tương tự, khi đã biết một loại thuốc bảo vệ thực vật cụ thể được sử dụng cho vật liệu mẫu, thì không cần phải khẳng định việc nhận dạng, cho dù vẫn cần phải khẳng định tỷ lệ ngẫu nhiên của các mẫu. Khi sẵn có các mẫu kiểm soát, thì nên sử dụng để kiểm tra sự có mặt của các chất gây nhiễu. Trong phép định lượng, cần sử dụng ít nhất một quy trình thay thế và ghi lại kết quả thấp hơn. Trong phép khẳng định chất lượng, nên dùng kỹ thuật thay thế sử dụng các đặc tính lý hóa khác nhau.

Các bước cần thiết để nhận biết dương tính là vấn đề của các nhà phân tích và đặc biệt chú ý đến việc chọn phương pháp mà có thể loại trừ được ảnh hưởng của các hợp chất gây nhiễu. Phương pháp được chọn sẽ phụ thuộc vào tính sẵn có của thiết bị thích hợp và chuyên môn của phòng thử nghiệm.

Một số quy trình thay thế để thử khẳng định nêu trong 5.2 đến 5.8 được dùng làm hướng dẫn cho các nhà phân tích.

## 5.2 Đo phổ khối lượng

Các kết quả thu được bằng cách sử dụng phổ khối lượng (MS) đưa ra bằng chứng cuối cùng cho mục đích nhận dạng/khẳng định (xem thêm Phụ lục B) và do đó, kỹ thuật khẳng định thường được chọn.

Để tăng độ nhạy, đặc biệt với dụng cụ bốn cực quét nhanh, thì kỹ thuật được biết đã được sử dụng là để phát hiện ion đơn và ion đa. Một số lượng đủ của các mảnh ion phải được chọn để đảm bảo nhận biết rõ ràng. Độ nhạy được tăng theo ion phân tử có thể thu được bằng cách sử dụng ion hóa học thay thế cho va chạm electron. Vì các máy đo phổ khối lượng thường nhạy ở mức nanogram nên một số dịch chiết từ phép phân tích sắc ký khí sơ bộ có thể cần phải cô đặc trước khi phân tích bằng đo phổ khối lượng, đặc biệt là khi dùng detector bắt giữ electron để định lượng. Trong một số trường hợp, cần phải làm sạch thêm, đặc biệt nếu cần thu được phổ đầy đủ.

Các chế độ ion hóa khác nhau (va chạm điện tử, ion hóa hóa học) hoặc phổ khối lượng/phổ khối lượng có thể cải thiện việc khẳng định.

## 5.3 Cột GC thay thế

Các kết quả thu được trong phép phân tích sơ bộ cần được khẳng định về số lượng và chất lượng



ùng ít nhất một cột thay thế chứa một pha tĩnh có độ phân cực khác nhau. Các kết quả định lượng thu được phải nằm trong vòng 20 % so với kết quả của phép phân tích sơ bộ, và phải ghi lại giá trị thấp hơn, vì giá trị cao hơn có thể do nhiều từ chất bị chiết cùng.

Trong việc lựa chọn vật liệu cột thay thế, cần xem xét việc dư lượng thuốc bảo vệ thực vật bất kỳ khác hoặc các hợp chất gây nhiễu được biết có thời gian lưu trên cột sơ bộ trùng với các dư lượng được phát hiện. Trong khi việc sử dụng cột sắc ký khí thay thế có thể không phải luôn cho khẳng định dương tính nhưng lại thường bác bỏ nhanh việc nhận biết giả định. Trong cả hai trường hợp, cần khẳng định thêm để nhận biết dư lượng.

#### 4.4 Detector GC thay thế

Khi thuốc bảo vệ thực vật có chứa một số nguyên tố hóa học, thì có thể sử dụng các detector nhạy với các nguyên tố này. Các detector như quang phổ ngọn lửa (lưu huỳnh, phospho và thiếc), ion hóa ngọn lửa kiểm (phospho và nitơ) và điện lượng/độ dẫn điện (nitơ, lưu huỳnh và halogen) có thể cho các thông tin bổ sung có giá trị về dư lượng. Tỷ lệ tín hiệu của lưu huỳnh/phospho thu được bằng cách sử dụng detector quang phổ ngọn lửa có thể cung cấp thông tin hữu ích trong trường hợp của phosphorothioat.

#### 4.5 Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

HPLC thường được sử dụng thuận lợi để khẳng định các dư lượng tìm được ban đầu bằng sắc ký khí. Có thể sử dụng các detector điển hình như MS, UV hoặc huỳnh quang. Tạo dẫn xuất trước cột và sau cột là việc lựa chọn của người phân tích, đặc biệt là khi độ nhạy nhiệt hoặc độ bay hơi thấp làm cho các hợp chất cần phân tích ít phù hợp với sắc ký khí.

#### 4.6 Cột cắt phân đoạn

Trình tự rửa giải từ các cột sắc ký được dùng để làm sạch chất chiết mẫu có thể giúp để kiểm tra nhận diện kết hợp chất. Do đó, cơ sở của việc khẳng định có thể gắn liền với quy trình chiết và làm sạch.

#### 4.7 Tạo dẫn xuất

##### 4.7.1 Phản ứng hóa học

Các phản ứng hóa học ở quy mô nhỏ dẫn đến sự phân hủy, làm tăng hoặc ngưng tụ sản phẩm thuốc bảo vệ thực vật, tiếp theo kiểm tra lại các sản phẩm bằng các kỹ thuật sắc ký thường xuyên sử dụng. Các phản ứng tạo thành trong các sản phẩm có các thời gian lưu và/hoặc tín hiệu detector khác với hợp chất gốc. Mẫu của thuốc bảo vệ thực vật chuẩn được xử lý cùng với dư lượng nghi ngờ sao cho các kết quả của mỗi mẫu có thể so sánh trực tiếp. Cũng nên gồm cả chất chiết được làm giàu để chứng minh rằng phản ứng đã xảy ra có mặt của mẫu bị chiết cùng. Việc xem xét về các phản ứng hóa học được sử dụng cho mục đích khẳng định đã được xuất bản [2], [3]. Các phản ứng hóa học có lợi

thể là nhanh và dễ thực hiện, nhưng các thuốc thử chuyên dụng có thể cần phải tinh sạch.

### 5.7.2 Phản ứng vật lý

Một kỹ thuật hữu ích là biến đổi quang hóa của dư lượng thuốc bảo vệ thực vật để cho một hoặc nhiều sản phẩm với mẫu sắc ký lặp lại. Mẫu của thuốc bảo vệ thực vật chuẩn và chất chiết đã làm giàu luôn được xử lý theo một cách tương tự cùng độ chính xác. Đối với các mẫu chứa nhiều dư lượng thuốc bảo vệ thực vật thì có thể gặp các vấn đề trong việc diễn giải kết quả. Trong những trường hợp này, có thể tiến hành chiết sơ bộ các dư lượng đặc thù bằng HPLC hoặc cột chiết phân đoạn trước khi cho phản ứng.

### 5.7.3 Các phương pháp khác

Nhiều loại thuốc bảo vệ thực vật rất dễ bị phân hủy/biến đổi do enzym. Ngược lại với phản ứng hóa học thông thường, các quá trình này rất đặc thù và thường gồm quá trình oxy hóa, thủy phân hoặc khử nhóm alkyl. Các sản phẩm có các đặc tính sắc ký khác với thuốc bảo vệ thực vật gốc và có thể được sử dụng cho mục đích khẳng định nếu được so sánh với các sản phẩm phản ứng dùng thuốc bảo vệ thực vật chuẩn.

## 5.8 Đo phổ

Hiện nay trong phân tích dư lượng thuốc bảo vệ thực vật kỹ thuật ít sử dụng là đo phổ hồng ngoại, quang phổ Raman hoặc cộng hưởng từ hạt nhân. Các kỹ thuật sử dụng cuvet phản xạ, micro cuvet, đầu dò micro, ánh sáng laze, Fourier Transform NMR, v.v... đang được phát triển. Điều này làm cải thiện chất lượng của quang phổ, làm tăng độ nhạy và việc áp dụng các kỹ thuật này có thể được mở rộng thành các phương pháp phát hiện sau cột để nhận biết các hợp chất được phân lập bằng các kỹ thuật sắc ký.

**Phụ lục A**

(Tham khảo)

**Các điều kiện vận hành GC điển hình**

**A.1 Thuốc bảo vệ thực vật nhóm clo hữu cơ**

**A.1.1 Điều kiện vận hành 1**

Cột:	mao quản silica nung chảy; DB-5 (dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm; độ dày màng 0,25 $\mu\text{m}$ )
Nhiệt độ cột:	đẳng nhiệt ở 110 °C trong 2 min, được cài đặt chương trình tăng nhiệt độ 6 °C/min từ 110 °C đến 245 °C, đẳng nhiệt ở 245 °C trong 2 min
Detector:	detector bắt giữ electron, nhiệt độ 350 °C
Bộ bơm:	binh bay hơi cài đặt nhiệt độ (PTV)
Chương trình PTV:	Thời gian (min) trừ 0,15 chia dòng mở trừ 0,10 PTV nhiệt độ 40 °C 0,20 chia dòng đóng 0,25 PTV nhiệt độ 250 °C 2,00 chia dòng mở 4,00 PTV nhiệt độ 40 °C
Tốc độ chia dòng:	50 ml/min

**A.1.2 Điều kiện vận hành 2**

Cột:	mao quản silica nung chảy; DB-1701 (dài 30 m, đường kính trong 0,53 mm; độ dày màng 1,0 $\mu\text{m}$ )
Nhiệt độ cột:	đẳng nhiệt ở 80 °C trong 1 min, được cài đặt chương trình tăng nhiệt độ 30 °C/min từ 80 °C đến 150 °C và tăng 5 °C/min từ 150 °C đến 280 °C
Detector:	detector bắt giữ electron, nhiệt độ 280 °C
Bộ bơm:	binh bay hơi cài đặt nhiệt độ (PTV)

PTV chương trình: Thời gian (min)  
 trừ 0,15 PTV nhiệt độ 40 °C  
 trừ 0,10 chia dòng mở  
 0,20 chia dòng đóng  
 0,25 PTV nhiệt độ 250 °C  
 2,00 chia dòng mở  
 4,00 PTV nhiệt độ 40 °C

## A.2 Thuốc bảo vệ thực vật nhóm phospho hữu cơ

### A.2.1 Điều kiện vận hành 1

Cột: mao quản silica nung chảy;  
 DB-1 (dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm; độ dày màng 0,25 µm)  
 Nhiệt độ cột: được cài đặt chương trình tăng nhiệt độ 50 °C/min từ 50 °C đến 150 °C và tăng 10 °C/min từ 150 °C đến 250 °C  
 Detector: detector nhiệt kiểu P hoặc N/P, nhiệt độ 275 °C  
 Bộ bơm: Nhiệt độ 250 °C

### A.2.2 Điều kiện vận hành 2

Cột: mao quản silica nung chảy;  
 DB-1301 (dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm; độ dày màng 0,25 µm)  
 Nhiệt độ cột: được cài đặt chương trình tăng nhiệt độ 50 °C/min từ 60 °C đến 150 °C, tăng 4 °C/min từ 150 °C đến 200 °C và tăng 12 °C/min từ 200 °C đến 275 °C, đẳng nhiệt ở 275 °C trong 2 min  
 Detector: detector nhiệt kiểu P hoặc N/P, nhiệt độ 280 °C  
 Bộ bơm: trên cột, nhiệt độ môi trường

## Phụ lục B

(Tham khảo)

### Phân tích dư lượng thuốc bảo vệ thực vật bằng cách sử dụng khối phổ

Định lượng là một phần quan trọng nhất của phép xác định dư lượng bằng đo phổ khối lượng. Thông thường, việc nhận biết dư lượng phát hiện được bằng detector ít đặc thù sẽ được khẳng định bằng MS còn nồng độ được đánh giá quá mức (do sự bị nhiễu) bằng hệ thống đơn giản hơn.

Nếu chất phân tích có mặt ở nồng độ cao và các chất gây nhiễu là tối thiểu (bằng chứng thể hiện qua độ tinh khiết của quang phổ), thì có thể dùng dòng ion tổng số (TIC) thu được trong chế độ quét toàn phần để định lượng. Trong thực tế phân tích dư lượng, thì các tiêu chí này không đáp ứng được và sử dụng sắc phổ ion thiết lập lại (RIC) của các ion đặc trưng (từ toàn bộ dữ liệu quét) để phân biệt tín hiệu của chất phân tích với nền.

Với thiết bị mạch bốn cực và từ tính, thì độ chính xác của dữ liệu định lượng thu được bằng phép đo tín hiệu TIC hoặc RIC thường kém hơn so với kết quả thu được sử dụng kiểm soát ion lựa chọn (SIM). Khi không quan sát thấy nhiễu, thì các tín hiệu SIM tương đối (chiều cao pic hoặc diện tích pic) của mỗi ion được kiểm soát đối với chất phân tích cần tương ứng với các giá trị thu được từ chất chuẩn. Trong thực tế, dữ liệu SIM về một số ion phần lớn đều phải chịu một mức độ nhiễu nào đó. Khi đánh giá các dữ liệu đó, hầu hết các thông tin bị trùng, các sắc phổ SIM thu được đối với dịch chiết mẫu trùng với sắc phổ của dung dịch chuẩn (tốt nhất là được bổ sung chuẩn ở mức độ tương tự trong phần chiết của cùng chất nền): điều này giúp cho việc nhận biết tín hiệu do chất phân tích trong dịch chiết mẫu và cho phép đánh giá mức độ giống nhau về đặc tính của pic (nghĩa là hình dạng pic và thời gian lưu). Sử dụng kỹ thuật này, sẽ dễ dàng nhận biết được sự có mặt của nhiễu trong mọi sắc phổ cụ thể và nếu cần, có thể bỏ qua dữ liệu về các ion này. Nếu thu được dữ liệu của nhiều hơn một ion bằng SIM, thì sẽ so sánh kỹ hơn về tỷ số liên ion của các tín hiệu. Các tỷ lệ này cần tương tự như các tỷ lệ thu được từ các chuẩn tương ứng (trong vòng 20 %). Nếu tín hiệu từ chế độ SIM lớn hơn đáng kể so với dự kiến, thì chứng tỏ là có nhiễu từ hợp chất được rửa giải cùng. Dữ liệu từ kênh SIM này không được bao gồm trong phép định lượng (nhưng không nên bỏ qua vì chúng có thể hàm ý rằng các ion được kiểm tra khác không phải hoàn toàn không gây nhiễu và cần khẳng định thêm).

Khi giải thích dữ liệu SIM có nhiều hơn một ion đã được kiểm soát mà không gây nhiễu, thì phép định lượng đạt yêu cầu có thể dựa trên dữ liệu thu được đối với hầu hết các ion phổ biến nhất. Các dữ liệu SIM khác sẽ cung cấp thêm về bằng chứng. Trường hợp nhiều ion được kiểm soát tương tự, thì nên tính trung bình các dữ liệu định lượng thu được cho mỗi ion.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] *Recommendations for methods of analysis of pesticide residues* (CAC/PR 8 1985)/Codex Alimentarius Commission. - 2. Ed. - Rome; Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO); World Health Organization (WHO), 1985. - 33 S. - (Guide to Codex recommendations concerning pesticide residues; 8)
  - [2] Knapp, D. R., *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1979
  - [3] Cochrane, W. P., *Chemical Derivatization in Pesticide Analysis, Advances and Applications*, ACS Symposium Series 136, American Chemical Society, Washington, D.C, pp 231-249, 1980
-