

Thực phẩm không chứa chất béo – Xác định dư lượng

dithiocacbamát và thiuram disulfua –

Phần 3: Phương pháp đo phổ UV xanthogenat

Non-fatty foods – Determination of dithiocarbamate and thiuram disulfide residues –

Part 3: UV spectrometric xanthogenate method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp đo phổ UV để xác định các mức dư lượng thấp của các chất diệt nấm dithiocacbamát và thiuram disulfua theo xanthogenat. Các chất diệt nấm dithiocacbamát và thiuram disulfua giải phóng cacbon disulfua trong các điều kiện qui định (ví dụ: mancozeb, maneb, propineb, thiram, zineb). Tiêu chuẩn này có thể áp dụng để xác định các hợp chất nói trên có trong các loại thực phẩm có nguồn gốc từ thực vật ở các mức dư lượng thấp nhất đã được thiết lập.

Phương pháp này chỉ có thể dùng để định lượng toàn bộ nhóm dư lượng mà không nhận biết được từng hợp chất riêng lẻ. Nhìn chung các giới hạn dư lượng tối đa (MRL) được biểu thị theo cacbon disulfua.

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 8169-1 : 2009 (EN 12396-1 : 1998), *Thực phẩm không chứa chất béo – Xác định dư lượng dithiocacbamát và thiuram disulfua – Phần 1: Phương pháp đo phổ.*

TCVN 8169-2 : 2009 (EN 12396-2 : 1998), *Thực phẩm không chứa chất béo – Xác định dư lượng dithiocacbamát và thiuram disulfua – Phần 2: Phương pháp sắc ký khí.*

ISO 1750, *Pesticides and other agrochemicals – Common names (Thuốc Bảo vệ thực vật và hoá chất nông nghiệp khác – Tên thông dụng)*.

EN 12393-1 : 1998, *Non-fatty foods – Multiresidues methods for the gas chromatographic determination of pesticides residues – Part 1: General considerations (Thực phẩm không chứa chất béo – Phương pháp đa dư lượng xác định dư lượng thuốc bảo vệ thực vật bằng sắc ký khí – Phần 1: Yêu cầu chung)*.

3 Nguyên tắc

Mẫu được làm nóng với axit clohydric và thiếc (II) clorua trong bình kín khí để giải phóng cacbon disulfua ra khỏi dithiocacbammat và/hoặc thiuram disulfua có trong mẫu. Cacbon disulfua được tách và tinh sạch bằng chưng cất và được thu vào dung dịch kali hydroxit trong metanol. Trong các điều kiện này, cacbon disulfua tạo thành kali xanthogenat. Độ hấp thụ của sản phẩm phản ứng tạo thành được đo phổ ở bước sóng 302 nm có hiệu chỉnh nền ở các bước sóng 272 nm và 332 nm. Phần khối lượng của dithiocacbammat và/hoặc thiuram disulfua được tính và biểu thị theo miligam cacbon disulfua trên kilogam sản phẩm. Xem [1], [2] và [3] về các thông tin thêm đối với phương pháp này.

4 Thuốc thử

4.1 Yêu cầu chung

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích thích hợp cho phân tích dư lượng thuốc bảo vệ thực vật, nước cất hoặc nước đã loại khoáng, trừ khi có qui định khác.

Ghi nhãn tất cả các hộp đựng chất chuẩn của thuốc bảo vệ thực vật với tên gọi và độ tinh khiết. Đối với tên gọi đầy đủ và cấu trúc của các hóa chất, xem ISO 1750.

Chú ý không để các vật liệu bằng chất dẻo và cao su làm nhiễm bẩn nước, các dung môi, các muối vô cơ v.v... Chỉ sử dụng các dụng cụ thủy tinh để bảo quản và vận chuyển nước và các thuốc thử.

4.2 Cacbon disulfua, không màu, có nồng độ khối lượng ít nhất 99 %. Nếu được bảo quản ở âm 20 °C thì có thể bền từ 2 năm đến 3 năm.

4.3 Metanol.

4.4 Axit clohydric, đậm đặc, $\rho_{20}(\text{HCl}) = 1,16 \text{ g/ml}$.

4.5 Axit sulfuric, đậm đặc, $\rho_{20}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$.

4.6 Dung dịch natri hydroxit, $\rho(\text{NaOH}) = 100 \text{ g/l}^{(1)}$.

4.7 Dung dịch kali hydroxit trong metanol I, $\rho(\text{KOH}) = 28 \text{ g/l}$ trong metanol (4.3).

4.8 Dung dịch kali hydroxit trong metanol II, $\rho(\text{KOH}) = 56 \text{ g/l}$ trong metanol (4.3).

4.9 Dung dịch thiếc (II) clorua, $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ g/100 ml}$ trong axit clohydric đậm đặc (4.4).

4.10 Dung dịch thiếc (II) clorua-axit clohydric, $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,3 \text{ g/100 ml}$.

Trộn 20 ml dung dịch thiếc (II) clorua (4.9) với 20 ml axit clohydric đậm đặc (4.4) và thêm cẩn thận 200 ml nước.

4.11 Dung dịch gốc cacbon disulfua

Cân bình định mức 50 ml có cổ bằng thủy tinh mài đã đầy nắp có chứa 40 ml metanol (4.3), chính xác đến 10 mg. Dùng pipet thêm khoảng 1 ml cacbon disulfua (4.2) (tương đương khoảng 1,25 g), đậy ngay bình và cân lại chính xác đến 10 mg để thu được khối lượng chính xác của cacbon disulfua. Pha loãng đến vạch bằng metanol và trộn kỹ. Chuẩn bị dung dịch mới cho mỗi đường chuẩn.

4.12 Dung dịch chuẩn cacbon disulfua

Pha loãng 1 ml dung dịch gốc cacbon disulfua (4.11) với metanol (4.3) đến 25 ml đựng trong bình định mức. Pha loãng 1 ml dung dịch này đến 100 ml metanol trong bình định mức. 1 ml dung dịch chuẩn này tương đương khoảng 10 μg cacbon disulfua. Chuẩn bị dung dịch mới cho mỗi đường chuẩn.

5 Thiết bị và dụng cụ

5.1 Yêu cầu chung

Sử dụng các dụng cụ thủy tinh đã rửa sạch kỹ.

Xem 5.1 của EN 12393-1 : 1998 về việc làm sạch dụng cụ thủy tinh.

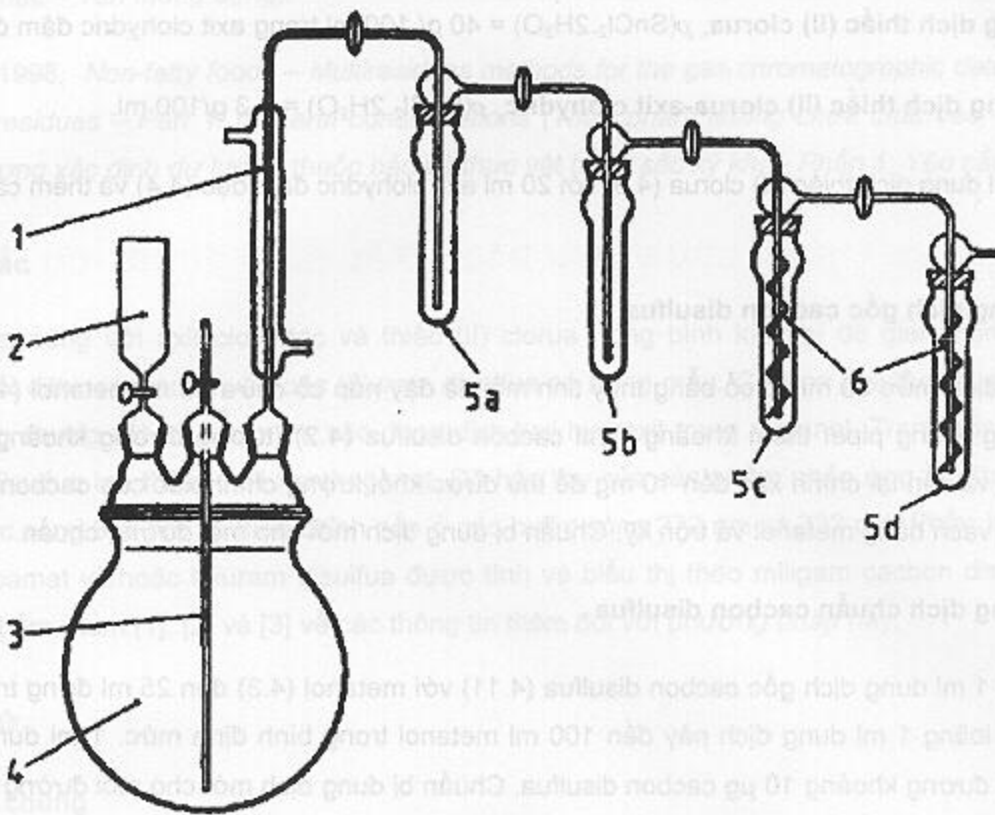
Sử dụng các thiết bị, dụng cụ của phòng thử nghiệm thông thường, cụ thể như sau:

5.2 Thiết bị phân hủy và chưng cất, gồm có bình hình trụ hoặc hình cầu có ba cổ, đáy tròn dung tích 1 l hoặc 2 l đáy tròn có ba cổ nổi, một phễu nhỏ giọt, một ống dẫn khí, bộ sinh hàn Liebig lắp ngược, bốn ống hấp thụ, trong đó hai ống cuối được gắn với ống xoắn Widmer, được nối bằng các khớp nối hình cầu, ống thứ nhất được gắn với bộ sinh hàn Liebig (Xem Hình 1).

7.2 Phân mẫu thử

Máy bơm chân không thấp được gắn với ống hấp thụ cuối cùng hoặc nguồn nước dưới áp suất. Cần các chất hấp thụ như sau: 5 ml nước trong 50 ml dung dịch 1% sau đó cân chính xác. Sau đó cân chính xác 0,200 g chất thử và thêm vào bình. Trong trường hợp các loại quả có hạt cần phải được loại bỏ trước khi phân tích. Các loại quả có hạt cần phải được loại bỏ trước khi phân tích. Các loại quả có hạt cần phải được loại bỏ trước khi phân tích.

¹⁾ ρ là nồng độ khối lượng.



CHÚ DẪN

- | | |
|----------------------|--|
| 1 Bộ sinh hàn Liebig | 4 Bình hình trụ hoặc hình cầu đáy tròn |
| 2 Phễu nhỏ giọt | 5 Ống hấp thụ |
| 3 Ống dẫn khí | 6 Ống xoắn Widmer |

Hình 1 – Thiết bị phân hủy và chưng cất

5.3 Máy đo tốc độ dòng

5.4 Vỏ gia nhiệt, dùng điện ít nhất 450 W hoặc đèn đốt khí được gắn với phễu Babo và giá đỡ phễu.

5.5 Máy đo phổ, thích hợp cho các phép đo ở bước sóng 270 nm đến 350 nm, có cuvet thạch anh 1 cm. Tốt nhất là sử dụng máy đo phổ hai chùm tia.

5.6 Máy bơm chân không thấp, được gắn với ống hấp thụ cuối cùng hoặc nguồn nitơ dưới áp suất, được gắn với ống dẫn khí.

6 Lấy mẫu

Chuẩn bị mẫu phòng thử nghiệm theo các phương pháp lấy mẫu được khuyến cáo để thu được mẫu đại diện của sản phẩm cần phân tích.

CHÚ THÍCH Các qui trình lấy mẫu để kiểm soát dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong rau, quả được nêu trong EEC Directive 79/700/EEC [4].

7 Chuẩn bị mẫu thử

7.1 Mẫu thử

Nếu mẫu gửi đến phòng thử nghiệm dạng đông lạnh thì phải được bảo quản ở âm 20 °C trước khi phân tích.

Nếu có thể, các mẫu tươi cần được phân tích ngay sau khi phòng thử nghiệm nhận được mẫu. Không phân tích mẫu khi thấy bị hỏng.

Chỉ lấy phần mẫu phòng thử nghiệm có giới hạn dư lượng tối đa để phân tích. Không lấy thêm các phần khác của thực vật. Ghi lại các phần của thực vật đã lấy. Phần mẫu được chuẩn bị này là mẫu phân tích.

Nếu mẫu không thể phân tích ngay, thì có thể được bảo quản từ 0 °C đến 5 °C không quá 2 ngày trước khi phân tích.

Việc giảm lượng mẫu phân tích được thực hiện theo cách sao cho thu được các phần đại diện (ví dụ: chia bốn và chọn các phần đối diện chéo). Khi các mẫu là các đơn vị nhỏ (ví dụ: quả nhỏ, rau, ngũ cốc) thì mẫu phân tích cần được trộn kỹ trước khi cân lấy phần mẫu thử. Khi mẫu thử là các đơn vị lớn, thì lấy các phần hình cái nêm (ví dụ: rau và quả to) hoặc các phần cắt ngang (ví dụ: quả dưa chuột) bao gồm cả phần vỏ quả.

CHÚ THÍCH Dư lượng dithiocarbamat và thiuram disulfua, có mặt trên bề mặt của các phần thực vật và không ngấm vào trong, thì phân hủy rất nhanh trong các mẫu cắt miếng nhỏ. Do đó, cần chú ý để tránh làm phân hủy chúng.

Nếu các mẫu phải bảo quản nhiều hơn 2 ngày, thì chúng phải được làm đông lạnh sâu ở âm 20 °C. Để đảm bảo rằng ngay cả sau khi rã đông có thể lấy được các mẫu đại diện, thì cần chuẩn bị các phần của sản phẩm sao cho mỗi phần đó đủ cho một lần phân tích.

7.2 Phần mẫu thử

Cân các phần mẫu thử 200 g, chính xác đến ± 1 %. Sau khi cân phần mẫu thử, loại bỏ các phần có thể gây nhiễu cho qui trình phân tích. Trong trường hợp các loại quả có hạt cứng, thì hạt phải được loại bỏ sau khi cân. Khối lượng của phần mẫu thử ban đầu (cả hạt) được dùng để tính phần khối lượng của dư lượng.

Không cất phần mẫu thử hoặc giảm cỡ nhỏ hơn khi mẫu có thể lọt qua cổ bình phản ứng, vì dư lượng dithiocacamat và thiuram disulfua sẽ bị giảm đi khi phần mẫu thử bị cất nhỏ.

Phân tích phần mẫu thử ngay sau khi cất nhỏ.

8 Cách tiến hành

8.1 Khía cạnh an toàn

CẢNH BÁO Các Dithiocacamat, thiuram disulfua và cacbon disulfua gây độc bằng các đường phơi nhiễm khác nhau, đặc biệt khi ở dạng đậm đặc. Khi làm việc với dithiocacamat, thiuram disulfua và cacbon disulfua cần lưu ý các thông tin về an toàn của nhà sản xuất.

Hơi của một số dung môi rất độc. Một vài loại dung môi này rất dễ dàng hấp thụ qua da. Sử dụng tủ hút khói để loại bỏ hơi của các dung môi này vì chúng ở dạng tự do.

8.2 Chuẩn bị mẫu trắng

Chuẩn bị thuốc thử trắng và mẫu chất nền trắng. Cần thực hiện các phép thử thu hồi đã bổ sung ở các mức thích hợp với các giới hạn dư lượng tối đa và phải cho các kết quả thỏa mãn.

Độ hấp thụ của các mẫu thuốc thử trắng được đo ở bước sóng 302 nm so với dung dịch kali hydroxit trong metanol I (4.7) phải gần hoặc bằng zero.

CHÚ THÍCH 1 Những người phân tích cần hiểu biết đầy đủ về phương pháp trước khi bắt đầu phân tích.

CHÚ THÍCH 2 Một số loại rau (ví dụ: thuộc họ Cải) có chứa các hợp chất tự nhiên có giải phóng cacbon disulfua dưới các điều kiện của tiêu chuẩn này. Do đó, phép phân tích các loại rau này có thể cho các kết quả dương tính giả.

8.3 Chuẩn bị đường chuẩn

Cho vào mười sáu bình định mức 10 ml mỗi bình 5 ml dung dịch kali hydroxit II trong metanol (4.8). Sau đó, dùng pipet chia độ hoặc buret thêm vào hai cặp bình tương ứng 0,1 ml; 0,2 ml; 0,4 ml; 0,8 ml; 1,2 ml; 1,6 ml; 2 ml và 4 ml dung dịch chuẩn cacbon disulfua (4.12) (tương đương với 1 µg, 2 µg, 4 µg, 8 µg, 12 µg, 16 µg, 20 µg và 40 µg CS₂). Pha loãng bằng metanol đến vạch, trộn kỹ và để yên 16 hỗn hợp trong 45 min. Tiến hành đo phổ như trong 8.4.3.

Dựng đường chuẩn của các giá trị độ hấp thụ trên trục tung (trục y) và lượng cacbon disulfua của mỗi hỗn hợp trên trục hoành (trục x).

Đường chuẩn này phải tuyến tính trên dải 1 µg đến 40 µg cacbon disulfua.

Nếu không thỏa mãn các yêu cầu trên, thì chuẩn bị đường chuẩn mới sử dụng các dãy hỗn hợp phản ứng mới.

Cách khác, có thể tiến hành phân tích hồi qui trên các giá trị và dựng đường hồi qui như đường chuẩn.

8.4 Đo mẫu

8.4.1 Chuẩn bị thiết bị

Cho 20 ml dung dịch natri hydroxit (4.6) vào ống hấp thụ thứ nhất trong thiết bị phân hủy và chưng cất (xem Hình 1) và 20 ml axit sulfuric (4.5) vào bình thứ hai. Cho 8 ml dung dịch kali hydroxit trong metanol I (4.7) vào các ống hấp thụ thứ ba và thứ tư được gắn với ống xoắn Widmer. Các bình này phải được làm nguội trong nước đá và tránh làm thất thoát metanol.

CHÚ THÍCH Ống hấp thụ thứ tư có chứa dung dịch kali hydroxit trong metanol được gắn vào để kiểm tra việc hấp thụ hoàn toàn của cacbon disulfua giải phóng.

Mở dòng nước cho đi qua bộ sinh hàn hồi lưu và chỉnh dòng nitơ hoặc bơm chân không thấp (5.6) để cho khoảng 150 ml không khí hoặc nitơ đi qua các ống hấp thụ trong một phút.

8.4.2 Phân hủy và chưng cất

Cho 200 g phần mẫu thử (400 g đối với thức ăn cho trẻ nhỏ) vào bình ba cổ. Đóng thiết bị. Cần thận không làm thất thoát cacbon disulfua ra khỏi thiết bị. Sau đó thêm 240 ml dung dịch thiếc (II) clorua-axit clohydric (4.10) qua phễu nhỏ giọt. Nếu lượng chất lỏng không đủ để làm ngập mẫu cây trồng (ví dụ: rau diếp), thì thêm dung dịch thiếc (II) clorua-axit clohydric. Sau đó đun sôi ngay dung dịch. Để thực hiện được nhanh, đặc biệt nếu mẫu cần phân tích ở trạng thái đông lạnh thì cần đun sôi dung dịch thiếc (II) clorua-axit clohydric trước khi cho vào bình cầu. Cần thận khi chuyển dung dịch đang sôi. Tiếp tục đun sôi với tổng thời gian khoảng 30 min. Sau đó tháo các ống hấp thụ có chứa dung dịch kali hydroxit và ngắt dòng khí.

8.4.3 Đo phổ

Chuyển hết các lượng chứa từ ống hấp thụ thứ ba và thứ tư sang các bình định mức 10 ml, tráng các ống hấp thụ bằng dung dịch kali hydroxit trong metanol I (4.7) và cho vào các bình định mức. Pha loãng bằng dung dịch kali hydroxit trong metanol I (4.7) đến vạch, trộn và để yên 15 min. Đo độ hấp thụ của dung dịch mẫu thử thu được từ ống hấp thụ thứ ba ở các bước sóng 272 nm, 302 nm và 332 nm trong cuvet 1 cm trong máy đo phổ so với dung dịch kali hydroxit trong metanol. Từ các độ hấp thụ đo được tại ba bước sóng trên, tính độ hấp thụ đã hiệu chỉnh A_{corr} bằng công thức (1):

$$A_{corr} = A_{302} - \frac{(A_{272} + A_{332})}{2} \quad (1)$$

trong đó:

A_{302} là độ hấp thụ đo được ở bước sóng 302 nm;

A_{272} là độ hấp thụ đo được ở bước sóng 272 nm;

A_{332} là độ hấp thụ đo được ở bước sóng 332 nm.

Nếu độ hấp thụ đã hiệu chỉnh cao hơn 0,8 đơn vị thì pha loãng dung dịch bằng dung dịch thu được từ ống hấp thụ thứ tư với tỷ lệ 1 : 1, để yên 5 min và đo lại độ hấp thụ. Nếu độ hấp thụ đã hiệu chỉnh thu được cao hơn 1,5 đến 2 đơn vị thì lặp lại qui trình phân hủy và chưng cất sử dụng phần mẫu thử nhỏ hơn.

Để kiểm tra các giá trị độ hấp thụ đo được, cần dựng đường hấp thụ của dung dịch mẫu thử của ống hấp thụ thứ ba, hoặc ống thứ ba và ống thứ tư ở các bước sóng 270 nm đến 350 nm. Nếu không thực hiện điều này thì có thể tinh độ hấp thụ đã hiệu chỉnh về zero gây ra các độ hấp thụ cao ở 272 nm và ở 332 nm, cho dù đường hấp thụ của dung dịch mẫu thử cho pic ở 302 nm. Trong trường hợp này, cần kiểm tra quá trình thao tác.

9 Biểu thị kết quả

Độc lượng cacbon disulfua có mặt trong mẫu thử từ đường chuẩn.

Tính phần dư lượng có trong phần thực phẩm áp dụng mức dư lượng tối đa, w , biểu thị bằng cacbon disulfua đã giải phóng, tính bằng miligam trên kilogam theo công thức (2):

$$w = \frac{m_c}{m_t} \quad (2)$$

trong đó:

m_c là khối lượng của cacbon disulfua giải phóng (đọc được từ đường chuẩn), tính bằng microgam (μg);

m_t là khối lượng của phần mẫu thử (trước khi loại bỏ bất kỳ phần nào, ví dụ như hạt cứng), tính bằng gam (g).

Nếu kết quả cho thấy rằng dư lượng đạt đến hoặc vượt quá giới hạn tối đa thì cần kiểm tra thêm ít nhất hai phần mẫu thử.

CHÚ THÍCH Giới hạn thông thường của phép xác định phụ thuộc vào khối lượng phần mẫu thử được sử dụng. Ví có thể xác định chính xác 2 μg cacbon disulfua và vì khối lượng phần mẫu thử là 200 g thì giới hạn của phép xác định nằm vào khoảng 0,01 mg/kg.

10 Phép thử khẳng định

Cần tiến hành phân tích khẳng định bằng phương pháp khác, đặc biệt là trong các trường hợp kết quả cho thấy vượt quá mức giới hạn tối đa.

Phương pháp qui định trong TCVN 8169-1 : 2009 (EN 12396-1 : 1998) cho phép xác định cacbon disulfua bằng đo phổ sử dụng dung dịch đồng (II) axetat và diethanolamin là thuốc nhuộm màu.

Phương pháp qui định trong TCVN 8169-2 : 2009 (EN 12396-2 : 1998) cho phép xác định và nhận biết cacbon disulfua từ thời gian lưu trên hệ thống sắc ký khí. Các kết quả này có thể được kiểm tra bằng sắc ký khí-sắc ký khối phổ (GC-MS).

Các kết quả này có thể được khẳng định bằng cách ghi lại và so sánh phổ hấp thụ giữa các bước sóng 270 nm đến 350 nm thu được từ phần mẫu thử và phổ của cacbon disulfua.

Phương pháp xác định etylen và propylen bis-dithiocacbammat không phân hủy do các muối natri tương ứng của chúng bằng cách tách sắc ký gel và đo màu ở bước sóng 285 nm như mô tả trong [5].

11 Độ chụm

11.1 Yêu cầu chung

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 theo ISO 5725 [6] có thể không áp dụng cho các dải nồng độ và các chất nền khác với các giá trị đã nêu trong Phụ lục A.

11.2 Độ lặp lại

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 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 :

rau diếp:	$\bar{x} = 0,260 \text{ mg/kg}$	$r = 0,068 \text{ mg/kg}$
nước cà rốt dành cho trẻ nhỏ:	$\bar{x} = 0,010 \text{ mg/kg}$	$r = 0,002 \text{ mg/kg}$
táo và chuối dành cho trẻ nhỏ:	$\bar{x} = 0,020 \text{ mg/kg}$	$r = 0,006 \text{ mg/kg}$
rau bina dành cho trẻ nhỏ:	$\bar{x} = 0,033 \text{ mg/kg}$	$r = 0,007 \text{ mg/kg}$

11.3 Độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa các kết quả của hai phép thử đơn lẻ thu được trên vật liệu thử giống hệt nhau do hai phòng thử nghiệm khác nhau thực hiện, không quá 5 % các trường hợp vượt quá giới hạn tái lập R :

rau diếp:	$\bar{x} = 0,260 \text{ mg/kg}$	$R = 0,102 \text{ mg/kg}$
nước cà rốt dành cho trẻ nhỏ:	$\bar{x} = 0,010 \text{ mg/kg}$	$R = 0,006 \text{ mg/kg}$
táo và chuối dành cho trẻ nhỏ:	$\bar{x} = 0,020 \text{ mg/kg}$	$R = 0,020 \text{ mg/kg}$
Rau bina dành cho trẻ nhỏ:	$\bar{x} = 0,033 \text{ mg/kg}$	$R = 0,016 \text{ mg/kg}$

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải chỉ rõ:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- kết quả thử nghiệm thu được và đơn vị tính;
- ngày lấy mẫu và phương pháp lấy mẫu đã sử dụng (nếu biết);
- ngày phòng thử nghiệm nhận được mẫu;
- ngày thử nghiệm;
- mọi chi tiết đặc biệt quan sát được trong khi thử nghiệm;
- mọi chi tiết thao tác khác với quy định trong tiêu chuẩn này hoặc những điều được coi là tùy ý cũng như các sự cố bất kỳ mà có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Số liệu về độ chụm

Các kết quả thu được từ phép thử liên phòng thử nghiệm này đã được phân tích tổng kê theo ISO 5725 : 1986 [5]. Phép thử này do Arbeitsgruppe "Pesticides", Lebensmittelchemische Gesellschaft, cục "Gesellschaft Deutscher Chemiker", Frankfurt, Đức thực hiện [3], [7].

Bảng A.1

Mẫu	Rau diếp	Nước cà rốt dành cho trẻ nhỏ	Táo và chuối dành cho trẻ nhỏ	Rau bina dành cho trẻ nhỏ
Năm thực hiện phép thử liên phòng thử nghiệm	1994	1995	1995	1995
Số lượng mẫu	1	1	1	1
Số lượng phòng thử nghiệm tham gia	12	11	13	11
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	12	10	13	11
Số lượng phòng thử nghiệm ngoại lệ	0	1	0	0
Số lượng kết quả được chấp nhận	57	50	63	53
Giá trị trung bình \bar{x} (mg/kg)	0,26	0,010	0,020	0,033
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r (mg/kg)	0,024	<0,001	0,002	0,002
Độ lệch chuẩn tương đối lặp lại RSD_r (%)	9,4	8,5	10,8	7,0
Giới hạn lặp lại, r (mg/kg)	0,068	0,002	0,006	0,007
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R (mg/kg)	0,037	0,002	0,007	0,006
Độ lệch chuẩn tương đối tái lập RSD_R (%)	14,1	23,2	35,7	17,1
Giới hạn tái lập, R (mg/kg)	0,102	0,006	0,020	0,016
Giá trị Horrat (RSD_R quan sát được/ RSD_R dự đoán)	0,72	0,73	1,23	0,63

- [1] Working Group on Pesticides, Food and Forensic Chemistry Division of the Gesellschaft Deutscher Chemiker (German Chemical Society): Dithiocarbamate and thiuram disulfide fungicides. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Manual of Pesticide Residue Analysis, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1987, Vol. 1, pp. 353 - 360, method S 15.
- [2] EEC document: 1729/VI/80 - final 1.
- [3] Gilsbach, W.: Ringversuche der Arbeitsgruppe "Pestizide" zur Ermittlung von Präzisionsdaten bei der Bestimmung von Dithiocarbamaten und Thiuramdisulfiden, 2. Mitteilung: Validierung einer Xanthogenat-Methode. Dtsch. Lebensm. Rundsch. 93, pp. 39 - 44, (1997).
- [4] EEC Commission directive of 24.7.79 (79/700/EEC) establishing community methods of sampling for the official control of pesticide residues in and on fruits and vegetables. Official Journal of the European Communities L 207, p. 27, 15.8.79.
- [5] Pflugmacher, J., and Ebing, W.: Ethylene and propylene bisdithiocarbamate fungicides. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Manual of Pesticide Residue Analysis, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1987, Vol.1, pp.407-412, method S 21.
- [6] ISO 5725 : 1986¹⁾ Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory test.
- [7] Gilsbach, W.: Ringversuche der Arbeitsgruppe "Pestizide" zur Ermittlung von Präzisionsdaten bei der Bestimmung von Dithiocarbamaten und Thiuramdisulfiden, 1. Mitteilung: Validierung der DFG-Methode S 15. Dtsch. Lebensm. Rundsch. 92, pp. 351 - 353 (1996).

¹⁾ ISO 5725 : 1986 nay đã hủy.