

高效液相色谱法测定腌渍蔬菜罐头中乙二胺四乙酸二钠的含量

马驰远, 郭平, 陈林, 王玲, 卢芳, 罗艳

(江西出入境检验检疫局综合技术中心, 国家水产品检测重点实验室, 江西 南昌 330038)

摘要: 建立高效液相色谱法测定腌渍蔬菜罐头中乙二胺四乙酸二钠含量的检测方法。试样中目标组分采用纯水提取, 三氯化铁络合, PXA混合阴离子固相萃取柱净化, 高效液相色谱检测, 外标法定量。乙二胺四乙酸二钠的络合物质量浓度在1.0~100.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内时, 线性关系良好, 其相关系数为0.999 95, 检出限为0.09 mg/kg, 定量限为0.31 mg/kg, 添加量在0.03~0.3 g/kg范围内, 平均加标回收率为99.09%~103.95%, 相对标准偏差为0.4%~3.3%。该方法准确度高、重复性好, 适合腌渍蔬菜罐头中乙二胺四乙酸二钠含量的检测。

关键词: 乙二胺四乙酸二钠; 腌渍蔬菜罐头; 高效液相色谱法; 固相萃取

Determination of Ethylenediamine Tetraacetic Acid Disodium Salt Content in Canned Pickled Vegetables by High Performance Liquid Chromatography

MA Chiyan, GUO Ping, CHEN Lin, WANG Ling, LU Fang, LUO Yan

(Key Laboratory of National Aquatic Product Testing, Comprehensive Technology Center,

Jiangxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang 330038, China)

Abstract: A method for the determination of ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt content in canned pickled vegetables was developed using high performance liquid chromatography (HPLC). The target analyte was extracted with pure water. The extract was then derivatized with FeCl_3 , cleaned up by PXA mixed anion solid phase extraction, detected with HPLC detector and quantified by the external standard method. Under the optimal conditions, the calibration curve of ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt derivatives was linear in the range of 1.0–100.0 $\mu\text{g/mL}$ with correlation coefficient of 0.999 95. The limit of detection (LOD) was 0.09 mg/kg and the limit of quantitation (LOQ) was 0.31 mg/kg. The average recoveries of spiked samples ranged from 99.09%–103.95%, with relative standard deviations (RSDs) between 0.4% and 3.3% at spiked levels of 0.03–0.3 g/kg. The method is accurate, repeatable and suitable for the determination of ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt in canned pickled vegetables.

Key words: ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt; canned pickled vegetables; high performance liquid chromatography (HPLC); solid phase extraction

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616042

中图分类号: O657.72

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 16-0258-05

引文格式:

马驰远, 郭平, 陈林, 等. 高效液相色谱法测定腌渍蔬菜罐头中乙二胺四乙酸二钠的含量[J]. 食品科学, 2016, 37(16): 258-262. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616042. <http://www.spkx.net.cn>

MA Chiyan, GUO Ping, CHEN Lin, et al. Determination of ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt content in canned pickled vegetables by high performance liquid chromatography[J]. Food Science, 2016, 37(16): 258-262. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616042. <http://www.spkx.net.cn>

乙二胺四乙酸二钠在GB 2760—2014《食品添加剂使用标准》中作为食品添加剂^[1], 允许在饮料、果酱、果脯、复合调味料等食品中作为稳定剂、防腐剂、抗氧化

剂、凝固剂使用, 可防止或延缓食品褪色、浑浊、酸败, 具有良好的抗菌活性, 被广泛地应用于加工食品中^[2]。但是食入过多的乙二胺四乙酸二钠, 会影响人体健康, 造

收稿日期: 2015-12-13

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ12417; GJJ11507); 国家卫生计生委办公厅食品安全国家标准项目(ZHENGHE-2014-287)

作者简介: 马驰远(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全检测和膜材料制备及应用。E-mail: qfzrdr@163.com

成微量元素的损失,从而诱发一系列的疾病^[3]。因此,国内外对乙二胺四乙酸二钠制定了严格的添加限量要求。

目前,国内外关于食品中乙二胺四乙酸二钠的检测方法主要有高效液相色谱法、离子色谱法和高效液相色谱-串联质谱法等^[4-21]。样品前处理多见采用 CuCl_2 衍生,三氯甲烷液液萃取净化等方法^[22-24]。但由于GB 2760—2014中覆盖种类广,样品中杂质干扰大,已无法满足现有标准限量要求。为此有必要研究新的乙二胺四乙酸二钠的检测方法,来满足适合大多数食品种类的限量要求,并为该方法的应用提供依据。

由于乙二胺四乙酸二钠络合物稳定常数较小,易与稳定常数大的金属离子进行反应,形成稳定状态金属络合物。因此本实验采用试样经水提取后,提取液加入三氯化铁进行络合,形成乙二胺四乙酸合铁阴离子,再通过PXA混合型阴离子固相萃取柱净化,高效液相色谱检测,外标法定量。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

腌渍蔬菜罐头:辣椒酱罐头、腌制盐白菜罐头、腌黄瓜罐头均为市售。

甲醇(分析纯) 默克股份两合公司;盐酸、磷酸、三氯化铁(均为分析纯) 西陇化工股份有限公司;甲酸(分析纯) 上海安普科学仪器有限公司;四丁基溴化铵(分析纯) 西亚化工股份有限公司;乙酸钠(分析纯) 上海国药化学试剂有限公司;乙二胺四乙酸二钠标准品(CAS: 6381-92-6) 北京海岸鸿蒙标准物质技术公司;水相滤膜($0.45\text{ }\mu\text{m}$) 天津奥特赛恩仪器有限公司;纯水(一级水) 实验室制备。

1260高效液相色谱仪(配备二极管阵列检测器) 美国安捷伦科技有限公司;BSA2202S电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;Neofuge1600R离心机 上海力申科学仪器有限公司;VORTE 3涡旋振荡器 德国艾卡仪器设备有限公司;SB25-12DT超声波清洗机 宁波新芝生物科技股份有限公司;FE 20 FIVEASY PLUS pH计 梅特勒-托利仪器(上海)有限公司;ELGA Option Q15超纯水机 威立雅水处理技术(上海)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 溶液的配制

0.05 mol/L三氯化铁溶液:称取0.81 g三氯化铁,溶于90 mL水中,加入0.10 mL浓盐酸,转移到100 mL容量瓶中,用水定容至刻度,混匀。

5%甲酸-甲醇-水溶液:取5 mL甲酸、20 mL甲醇用水定容至100 mL。

四丁基溴化铵-乙酸钠混合溶液(pH 4.0):称取6.45 g四丁基溴化铵、2.46 g乙酸钠,加1 000 mL水超声溶解,加入磷酸调节pH值至 4.0 ± 0.1 。

乙二胺四乙酸二钠标准溶液:准确1.010 1 g乙二胺四乙酸二钠固体标准品(纯度 $\geq 99.0\%$),用水溶解并定容至100 mL棕色容量瓶中,得质量浓度为10 mg/mL的标准储备溶液,此溶液转移至储液瓶中4℃条件下储存。

乙二胺四乙酸二钠标准系列溶液:吸取100 μL 乙二胺四乙酸二钠标准溶液加900 μL 水稀释成质量浓度为1 mg/mL的标准中间溶液。再用水将标准中间溶液稀释为0.5、2.0、5.0、10.0、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准工作液。

1.2.2 样品制备与保存

固体样品用粉碎机粉碎,混合均匀后装入洁净容器内密封并做好标识。其中如含糖量高的样品,需要经过冷冻处理后,再进行粉碎。试样于-4℃以下冰箱内保存。

1.2.3 仪器条件

色谱柱:DIKMA Plus- C_{18} 柱($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5.0\text{ }\mu\text{m}$);流动相: $V(\text{甲醇}):V(\text{四丁基溴化铵-乙酸钠混合溶液(pH 4.0)})=15:85$;流速:0.8 mL/min;柱温:35℃;波长:254 nm;进样量:10 μL 。

1.2.4 样品前处理

1.2.4.1 提取

称取试样5.00 g,置于50 mL离心管中,加入25 mL水,涡旋混匀,超声20 min,7 500 r/min离心5 min,取上清液置于50 mL玻璃比色管中。剩余残渣重复提取一次,离心后合并上清液,加水定容至50 mL。吸取5 mL上清液于15 mL离心管中,待络合。

1.2.4.2 络合

向上述提取溶液中加入0.5 mL经酸化后0.05 mol/L三氯化铁溶液,调节pH值为 5.0 ± 0.1 ,涡旋混匀1 min,超声20 min,7 500 r/min离心5 min,待净化。

1.2.4.3 净化

依次用5 mL甲醇、5 mL水活化PXA混合型阴离子固相萃取柱,将待净化液全部上样过柱,依次用5 mL水、5 mL甲醇淋洗,抽干,用5 mL 5%甲酸-甲醇-水溶液洗脱,抽干,收集洗脱液定容至5 mL, $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,供高效液相色谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

乙二胺四乙酸二钠的衍生物常用的色谱柱为 C_{18} 液相色谱柱。因此选择XDB- C_{18} ($150\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$)、SB- C_{18} ($150\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$)、Plus- C_{18} ($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$)3种柱子进行实验,如图1所示。

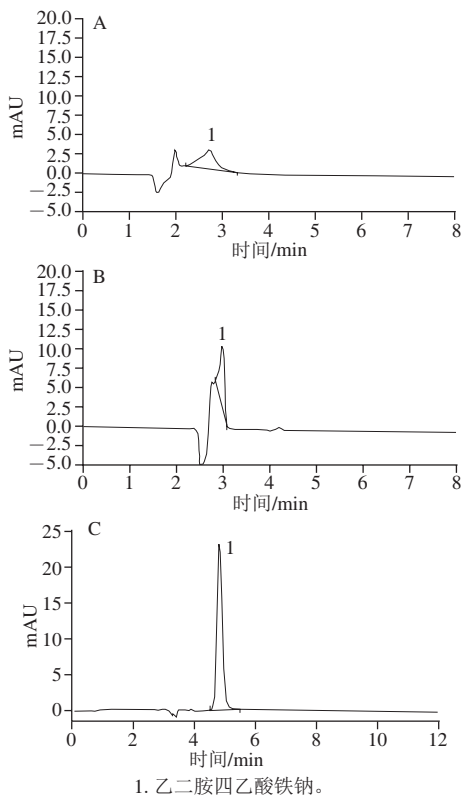
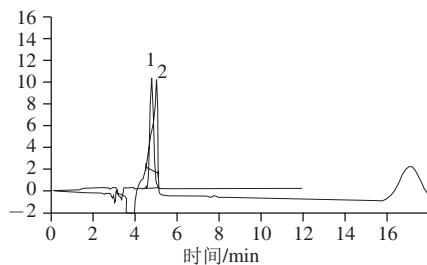


图1 SB-C₁₈ (A)、XDB-C₁₈ (B) 和Plus-C₁₈ (C) 柱的乙二胺四乙酸铁钠色谱图

Fig. 1 SB-C₁₈ (A), XDB-C₁₈ (B) and Plus-C₁₈ (C) chromatograms of EDTA-NaFe

结果表明：XDB-C₁₈、SB-C₁₈不能将干扰物与待测目标物组分有效的分离，Plus-C₁₈能有效分离目标物。因此选用Plus-C₁₈色谱柱。

2.2 流动相的选择



1. 0.075 mol/L 的磷酸二氢钾 (pH 2.3) - 甲醇 (90:10, V/V) ;
2. 四丁基溴化铵-乙酸钠混合溶液 (pH 4.0) - 甲醇 (80:20, V/V) 。

图2 不同流动相标准品的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of EDTA-NaFe standard eluted with different mobile phases

在乙二胺四乙酸二钠的检测中流动相的选择，参考SN/T 3855—2014《出口食品中乙二胺四乙酸二钠的测定》和SN/T 1018—2001《出口食品罐头中乙二胺四乙酸含量检验方法》中的流动相组成。其中SN/T 3855—2014中高效液相色谱法的流动相为0.075 mol/L的磷酸二氢钾 (pH 2.3) - 甲醇 (90:10, V/V)，SN/T 1018—2001方

法中以四丁基溴化铵-乙酸钠混合溶液 (pH 4.0) - 甲醇 (80:20, V/V) 作为流动相。为此分别采用以上2种方法中的流动相进行实验，结果如图2所示。

由图2可以发现，四丁基溴化铵-乙酸钠混合溶液 (pH 4.0) - 甲醇 (80:20, V/V) 更适合作为本实验中乙二胺四乙酸二钠的流动相，为此展开优化流动相与有机相比比例，最终得出流动相为四丁基溴化铵-乙酸钠混合溶液 (pH 4.0) - 甲醇 (85:15, V/V)。

2.3 最大吸收波长

本实验将乙二胺四乙酸二钠的络合物经190~600 nm全波长扫描，最大吸收波长结果如图3所示。

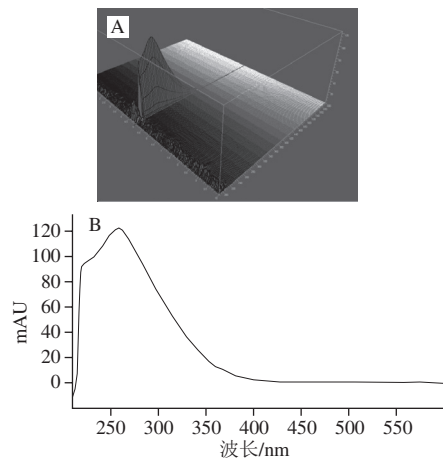
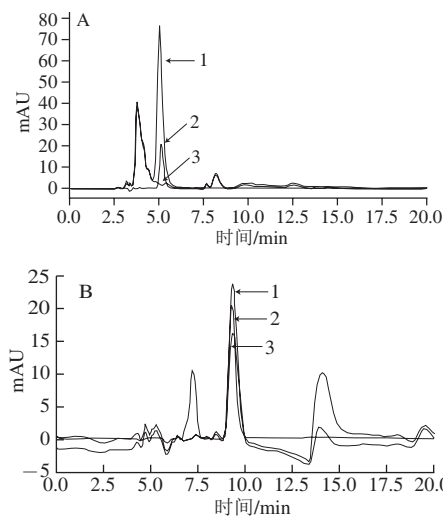


图3 乙二胺四乙酸二钠的络合物全波长扫描3D (A) 与等吸收 (B) 图
Fig. 3 Full wavelength scanning 3D map and isoabsorbance plots of ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt derivatives

从图3可以看出，乙二胺四乙酸二钠络合物的最大吸收波长在250~260 nm之间，因此本实验将检测波长设为254 nm。

2.4 净化方式的选择



1. 添加质量浓度3 μg/mL; 2. 标准品质量浓度10 μg/mL; 3. 辣椒酱阴性样品。

图4 辣椒酱固相萃取 (A) 和三氯甲烷液液萃取 (B) 色谱图

Fig. 4 Chromatograms for chili sauce extracted by solid phase extraction and chloroform liquid-liquid extraction

SN/T 1018—2001采用提取液与三氯甲烷等液液分配净化,经研究后发现,受样品本底干扰大,对结果造成较大影响。因此根据待测物性质,研究出适合大多数食品种类的净化方式非常有必要。

选用腌渍的辣椒酱进行检测,首先采用三氯甲烷进行液液萃取净化方式,发现样品中被测目标物均有不同程度的检出,为此自制一些样品模拟阴性样品进行检测。实验发现采用三氯甲烷液液萃取进行净化,阴性辣椒酱乙二胺四乙酸二钠检出,疑有杂峰干扰,通过优化仪器条件发现效果并不理想,依旧存在杂峰干扰,为此考虑改进或增加净化步骤。结果如图4所示。

由图4A可以看出,样品为阴性,并且色谱图中添加回收峰形较好,与杂质峰完全分离。图4B中自制辣椒酱在实验过程中其他步骤相同的情况下采用三氯甲烷净化阴性样品被检出,而经过固相萃取柱净化检测样品为阴性。说明在本实验中固相萃取比三氯甲烷液液萃取净化效果更好,更具选择性,减少杂峰干扰,从而提高了样品检测方法的准确度。因此本实验净化方式为固相萃取。

2.5 固相萃取柱的选择

通过对乙二胺四乙酸盐衍生物的结构进行了分析研究,认为该化合物仍然以EDTA-Fe⁻形式存在,可以尝试用阴离子交换色谱柱进行分离测定。为此,分别选择WAX混合型弱阴离子交换柱、SAX强阴离子柱、PXA混合型阴离子柱进行了固相萃取柱的净化实验。图5为3种固相萃取柱上样洗脱效果图。

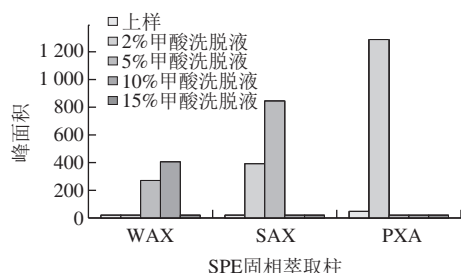


图5 3种SPE柱上样洗脱效果图

Fig. 5 Elution efficiency from three SPE columns

标准品理论峰面积为1 200,从图5发现,WAX混合型弱阴离子交换柱的保留效果不好,待测目标物的峰与杂质峰混合,起不到净化的目的;通过图5可以看出,SAX强阴离子柱和PXA混合型阴离子柱保留效果和净化效果都比较理想,但SAX强阴离子柱在同等酸性洗脱条件下很难洗脱,且耗时长;PXA混合型阴离子柱过柱快且保留效果和净化效果都比较理想,为此采用PXA混合型阴离子柱作为净化固相萃取柱。

2.6 线性的确定

乙二胺四乙酸二钠经络合后在方法所确定的实验条

件下,取一系列不同质量浓度的乙二胺四乙酸二钠的络合物标准溶液,以仪器响应峰面积对乙二胺四乙酸二钠的络合物的质量浓度进行线性回归,结果表明,高效液相色谱法时,当乙二胺四乙酸二钠的络合物的质量浓度在1.0~100.0 μg/mL范围内时,线性关系良好,其相关系数 r 为0.999 95;当样品中的乙二胺四乙酸二钠的络合物质量浓度超过上述线性范围时,可适当加大样品的稀释倍数。

2.7 方法的检出限、回收率和精密度

方法的检出限和定量限根据GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范:食品理化检测》^[25]和复合调味料中对乙二胺四乙酸二钠的限量要求相结合,采用20组空白重复测定来确定本实验的检出限和定量限。空白重复响应值如表1所示。

表1 空白重复测定响应值 ($n=20$)
Table 1 Response values for replicate blank samples ($n=20$)

序号	响应值/mV	序号	响应值/mV
1	2.5	11	3.7
2	2.8	12	3.7
3	2.3	13	3.7
4	2.3	14	3.7
5	3.7	15	3.8
6	3.6	16	3.7
7	3.7	17	3.6
8	3.7	18	3.7
9	3.8	19	3.7
10	3.8	20	3.7

通过对表1中20组空白重复测定响应分析可得,标准偏差为0.52 mV,3倍标准偏差为1.55 mV,10倍标准偏差为5.16 mV,方法检出限为0.09 mg/kg,定量限为0.31 mg/kg,完全满足GB 2760—2014中乙二胺四乙酸二钠为0.01 g/kg的检出限和0.03 g/kg的定量限。

本实验以腌制蔬菜为样品,采用标准添加法对添加样品分别进行回收率和精密度实验。添加量在0.03~0.3 g/kg范围内,平均加标回收率为99.09%~103.95%,相对标准偏差为0.4%~3.3%。

表2 回收率和精密度实验结果 ($n=6$)
Table 2 Results of recovery and precision tests ($n=6$)

样品	实际含量/(g/kg)	添加量/(g/kg)	实际检含量/(g/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%
腌制盐白菜	—	0.03	0.029 7	99.09	3.1
		0.06	0.060 0	99.95	3.3
		0.30	0.312 0	103.95	2.9
辣椒酱罐头	—	0.03	0.030 0	100.12	1.0
		0.06	0.060 9	101.57	2.1
		0.30	0.299 0	99.63	0.4

注:—未检出。

由表2可得, 实际样品中乙二胺四乙酸二钠未检出, 为阴性样, 本方法的回收率和精密度能够满足现有标准的要求。

3 结 论

本实验建立了适用于检测腌渍蔬菜罐头中乙二胺四乙酸二钠含量的前处理方法和高效液相色谱检测方法, 乙二胺四乙酸二钠的络合物质量浓度在1.0~100.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内时, 线性关系良好, 其相关系数0.999 95, 检出限为0.09 mg/kg, 定量限为0.31 mg/kg, 添加量在0.03~0.3 g/kg 范围内, 平均加标回收率为99.09%~103.95%, 相对标准偏差为0.4%~3.3%。解决了不同食品基质中乙二胺四乙酸二钠的检测问题, 为食品安全检测提供了实际方法和技术支持。

参考文献:

- [1] 国家标准化委员会. GB 2760—2014 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [2] 郑睿行, 张旭, 方芳, 等. 高效液相色谱法测定酱腌菜制品中EDTA残留量[J]. 中国食品添加剂, 2011(2): 212-219. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2011.02.032.
- [3] 魏冬旭, 胡坤, 孙莹, 等. 高效液相色谱法测定食品中乙二胺四乙酸二钠[J]. 检验检疫学刊, 2013(6): 50-53. DOI:10.3969/j.issn.1674-5354.2013.06.012.
- [4] 陈肇臻, 刘小刚. 油炸小食品中乙二胺四乙酸二钠的高效液相色谱法测定[J]. 质量技术监督研究, 2014(5): 5-7. DOI:10.3969/j.issn.1674-5981.2014.05.002.
- [5] 杨长志, 韩广源, 姜冰, 等. UPLC-MS-MS法测定八宝粥罐头中乙二胺四乙酸二钠残留量[J]. 食品科学, 2015, 36(4): 208-212. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201504041.
- [6] 王清燕. 高效液相色谱法测定食品中乙二胺四乙酸二钠[J]. 黎明职业大学学报, 2011(1): 41-43. DOI:10.3969/j.issn.1008-8075.2011.01.009.
- [7] 罗玮, 赵永彪, 李淑娟, 等. 反相高效液相色谱法测定食品中EDTA的含量[J]. 中国食品添加剂, 2006(4): 156-159. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2006.04.028.
- [8] 纪红英, 刘燕, 王帆. HPLC法测定注射用福沙匹坦二甲葡胺中乙二胺四乙酸钙钠的含量[J]. 中国药师, 2015(5): 711-713. DOI:10.3969/j.issn.1008-049X.2015.05.004.
- [9] 沙鸥, 马卫兴. 铁(III)-硫氰酸钾体系光度法测定食品样品中EDTA-2Na含量[J]. 中国调味品, 2010, 35(8): 96-98. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2010.08.025.
- [10] 施炎炎, 丁红梅, 汪晶晶, 等. 浅析食品中乙二胺四乙酸二钠检测[J]. 福建分析测试, 2013, 22(3): 1-3. DOI:10.3969/j.issn.1009-8143.2013.03.01.
- [11] 施旭霞, 陈笑梅. 反相高效液相色谱法测定罐头食品中乙二胺四乙酸的残留量[J]. 色谱, 2000, 18(5): 445-447. DOI:10.3321/j.issn:1000-8713.2000.05.017.
- [12] 许中敏, 鲍小丹, 刘鲁林. 乙二胺四乙酸铁钠(NaFeEDTA)的国内外法规情况研究[J]. 中国食品添加剂, 2012(1): 206-211. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2012.01.029.
- [13] 李琛, 李迎丽, 唐开红. 离子色谱法测定罐头酱菜等食品中的EDTA-2Na含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(10): 1233-1234. DOI:10.3969/j.issn.1004-8685.2005.10.035.
- [14] 刘鹏春, 李鸿鸣, 王冰, 等. 高效液相色谱法测定酱菜中EDTA-Na₂的含量[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(11): 1027. DOI:10.3321/j.issn:1001-0580.2001.11.043.
- [15] 刘鹏春, 马晓颖, 祁广建. 高效液相色谱法测定罐头中EDTA-Na₂的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(2): 174. DOI:10.3969/j.issn.1004-8685.2001.02.028.
- [16] 石云峰, 许梦佳, 杨伟峰. HPLC法测定注射用泮托拉唑钠中乙二胺四乙酸二钠的含量[J]. 海峡药学, 2015(9): 68-71. DOI:10.3969/j.issn.1006-3765.2015.09.028.
- [17] 王琼, 方艳红, 徐金瑞. 罐头食品中EDTA残留量的薄层色谱测定[J]. 华侨大学学报, 2002, 23(1): 37-39. DOI:10.3969/j.issn.1000-5013.2002.01.009.
- [18] 钱桂英, 钮晓淑, 袁华峰. HPLC法测定维生素C注射液EDTA-2Na的含量[J]. 中国药师, 2013, 16(10): 1461-1463. DOI:10.3969/j.issn.1008-049X.2013.10.007.
- [19] 狄蕊, 霍军生, 魏峰, 等. 高效液相色谱法检测酱油中NaFeEDTA[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 150-153. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201318030.
- [20] 黄建, 李文仙, 霍军生, 等. 反相离子对高效液相色谱法测定果味饮料中的乙二胺四乙酸二钠[J]. 中国食品工业, 2009(6): 55-56. DOI:10.3969/j.issn.1006-6195.2009.06.026.
- [21] 苏文斌, 兰瑞家. 铁强化酱油中NaFeEDTA含量的测定[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 308-311. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2008.06.065.
- [22] 国家质量监督检验检疫总局. SN/T 3855—2014 出口食品中乙二胺四乙酸二钠的测定[S]. 2014.
- [23] 国家质量监督检验检疫总局. SN/T 1018—2001 出口食品罐头中乙二胺四乙酸含量检验方法[S]. 2001.
- [24] FINGERHUT R, DAME T, OLGEMOLLER B. Determination of EDTA in dried blood samples by tandem mass spectrometry avoids serious errors in newborn screening[J]. European Journal of Pediatric Surgery, 2009, 168(5): 553-558. DOI:10.1007/s00431-008-0788-9.
- [25] 国家标准化委员会. GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范: 食品理化检测[S]. 2008.