

微提取—离子色谱法快速测定干红葡萄酒中亚硫酸盐

Rapid determination of sulfites by microextraction-ion chromatography in red wine

王志宏¹ 吕斐¹ 倪永付² 曹鹏³ 张鸿伟⁴

WANG Zhi-hong¹ LU Fei¹ NI Yong-fu² CAO Peng³ ZHANG Hong-wei⁴

(1. 中华人民共和国龙口海关, 山东 龙口 265700; 2. 中华人民共和国济宁海关, 山东 济宁 272000;

3. 中华人民共和国烟台海关, 山东 烟台 264000; 4. 中华人民共和国青岛海关技术中心, 山东 青岛 266000)

(1. Longkou Customs of the People's Republic of China, Longkou, Shandong 265700, China;

2. Jining Customs of People's Republic of China, Jining, Shandong 272000, China;

3. Yantai Customs of the People's Republic of China, Yantai, Shandong 264000, China;

4. Qingdao Customs Technology Center of the People's Republic of China, Qingdao, Shandong 266000, China)

摘要:目的:结合离子色谱法的优势,对国标方法蒸馏前处理进行改进,建立一种快速测定干红葡萄酒中亚硫酸盐的微提取—离子色谱准确定量的检测方法。方法:样品通过微提取装置释放出二氧化硫,被氢氧化钠溶液吸收生成亚硫酸根,再将其氧化为硫酸根,经 0.45 μm 滤膜过滤除杂后,用离子色谱仪进行测定。结果:亚硫酸根离子质量浓度为 1.0~50 mg/L 亚硫酸根浓度与其峰面积呈良好的线性关系,相关系数为 0.999 9,检出限为 0.24 mg/L。添加不同水平硫酸盐加标回收率平均值为 95.2%~99.1%,相对标准偏差(RSD)为 6.84%~8.65%。结论:该方法的前处理操作简单、快速,杂质干扰明显减少,适合批量样品的检测。

关键词:微提取;离子色谱法;干红葡萄酒;亚硫酸盐

Abstract: Objective: In view of the improvement of the national standard method of distillation pretreatment, combined with the advantages of ion chromatography, a rapid determination of sulfite by microextract-ion chromatography in red wine was established. **Methods:** Sulfur dioxide was released by microextraction device, which was absorbed by sodium hydroxide solution to form sulfite, and then oxidized to sulfate. The samples were then filtered by 0.45 μm filter and determined by ion chromatograph. **Results:** The concentration of sulfite ion in range of 1.0~50 mg/L showed a linear relationship with the peak

area, with correlation coefficient of 0.999 9, and the detection limit was 0.24 mg/L. The average recoveries of different levels of sulfate were 95.2%~99.1%, and the relative standard deviations (RSD) were 6.84%~8.65%. **Conclusion:** The method has the advantages of simple and fast pretreatment operation, reduced impurity interference significantly, and is suitable for the detection of batch samples.

Keywords: micro extraction; ion chromatography; red wine; sulfites

二氧化硫作为辅料被广泛应用于干红葡萄酒的生产工艺中,具有抗菌防腐和抗氧化的优良作用,能够使干红葡萄酒保持风味。除了人工添加的二氧化硫,干红葡萄酒在酿造过程中也会产生少量的二氧化硫。国际食品添加剂联合专家委员会(JECFA)所规定的二氧化硫安全摄入量限度为人体每天每公斤体重 0.7 mg,摄入过多会对人体健康造成严重威胁^[1]。世界各地对葡萄酒的二氧化硫含量都有非常严格的限制,欧盟要求干红葡萄酒中的二氧化硫含量限制在 150 mg/L 以下,美国对葡萄酒中的二氧化硫限量要求是 350 mg/L,中国国家标准^[2]规定二氧化硫在葡萄酒中的最大使用量为 250 mg/L。

检测干红葡萄酒中二氧化硫的常用方法有:直接滴定法^[3]和蒸馏—碘量滴定法^[4]。直接滴定法试验操作简单,但干红葡萄酒本身自带的颜色会影响滴定终点的判断^[5]。根据蒸馏—碘量滴定法,当取 10 mL 液体样品时,方法的检出限为 1.5 mg/L,相对较高,且前处理蒸馏时间较长。近年来,离子色谱法因其灵敏度高、稳定性好等优

基金项目:海关总署科研项目(编号:2020HK208)

作者简介:王志宏(1980—),男,龙口海关综合技术服务中心高级工程师,硕士。E-mail: 59880013@qq.com

收稿日期:2022-06-06 改回日期:2023-02-20

点被广泛应用于亚硫酸根、硫酸根等离子的测定。

研究拟采用自行研发的微提取装置将干红葡萄酒中的二氧化硫快速释放、吸收,得到的亚硫酸盐经碘标准溶液氧化为硫酸盐,再通过离子色谱法测定硫酸盐以确定亚硫酸盐的含量,以期为干红葡萄酒中亚硫酸盐的检测提供新的思路。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

检测用干红葡萄酒:市售;

阴离子色谱柱(250 mm×4.6 mm);SH-AC-18 型,青岛盛翰色谱技术有限公司;

无水碳酸氢钠:优级纯,天津市光复精细化工研究所;

无水碳酸钠:基准试剂,天津市科密欧化学试剂开发中心;

氢氧化钠:优级纯,山海工学团实验二厂(进口分装);

浓盐酸、浓硫酸:优级纯,天津东方化工厂;

氯化钠:分析纯,天津市凯信化学工业有限公司;

草酸:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

碘标准溶液:0.100 4 mol/L,坛墨质检标准物质中心;

水中亚硫酸根标准溶液、水中硫酸根标准溶液:1 000 mg/L,坛墨质检标准物质中心;

PTFE 聚四氟乙烯:孔径 5 μm、疏水,海盐新东塑化科技有限公司;

超纯水:由 MILLIPORE 超纯水系统制得。

1.1.2 仪器与设备

离子色谱仪:881 Compact IC pro 型,配备 858 型自动进样器、色谱工作站、电导检测器、保护柱 Metrosep RP 2 Guard,瑞士万通有限公司;

电子分析天平:XP205DR 型,瑞士梅特勒公司;

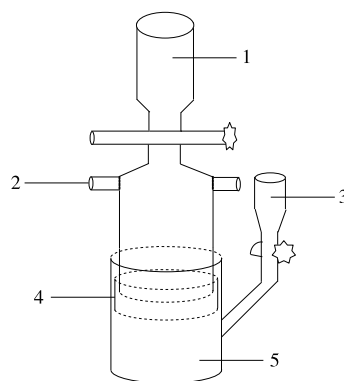
磁力加热搅拌器:78-1 型,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;

微提取玻璃装置(见图 1):自行设计并定制。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 先向反应瓶中加入 5 g 草酸、5 g 氯化钠及 2 mL 盐酸(1+1),将孔径 5.0 μm 的 PTFE 聚四氟乙烯(疏水)固定在磨砂水浴下端,确保封闭,与反应瓶连接好,旋开上方旋塞,向薄膜中加入 10 mL 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液,向反应瓶支路中加入 5 mL 干红葡萄酒,置于电磁搅拌器上搅拌加热至微沸,微沸 15 min 后将薄膜内的氢氧化钠吸收液全部转移至 50 mL 容量瓶中,加入 0.2 mL 的冰乙酸调节 pH 至 9,再加入 1 mL 0.1 mol/L 的碘标准溶液,定容至刻度,经 0.45 μm 滤膜过滤后待测。

1.2.2 标准溶液的制备及标准曲线制作 吸取硫酸盐标准溶液并依据说明书稀释配制 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 mg/L 的标准系列溶液。



1. 加吸收液氢氧化钠 2. 进水口 3. 加葡萄酒 4. 聚四氟乙烯滤膜包裹 5. 反应试剂

图 1 微提取装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of microextraction device

1.2.3 离子色谱条件 阴离子交换柱: SH-AC-18 (250 mm×4.6 mm); 保护柱: Metrosep RP 2 Guard (3.5 mm); 淋洗液: 碳酸钠 (2.4 mmol/L)—碳酸氢钠 (6.0 mmol/L); 流量: 1.0 mL/min; 抑制系统溶液: 2% 硫酸溶液、超纯水; 柱温: 35 ℃; 进样量: 20 μL。

2 结果与分析

2.1 试验条件优化

2.1.1 前处理优化

(1) 释放剂选择: 由于盐酸和硝酸属于挥发性强酸, 加热搅拌状态下易挥发从而消耗部分氢氧化钠, 导致氢氧化钠吸收二氧化硫不完全。硫酸虽然不具挥发性, 但由于蒸馏近干时硫酸会发烟, 分解为三氧化硫^[6], 并与氢氧化钠生成硫酸钠, 导致亚硫酸根的测定结果偏高。采用磷酸进行试验时, 需要将样品加热至近干但不能糊底, 糊底会产生其他化合物影响检测结果^[7], 同时由于干红葡萄酒基质复杂, 容易起泡, 导致终点不易控制。草酸的酸性比亚硫酸强, 而且电磁搅拌保持微沸状态时的温度未达到草酸的分解点, 所以选择草酸制取亚硫酸。由于草酸为弱酸, 解离出的氢离子浓度低, 为确保氢离子过量, 需用少量的盐酸辅助。不同酸剂对亚硫酸根回收率的影响如表 1 所示, 其中盐酸+草酸体系的回收效果良好。因此, 确定盐酸+草酸体系作为样品中二氧化硫的释放剂。

(2) 降低溶解度: 利用热力学相平衡原理加入氯化钠

表 1 酸剂对亚硫酸根回收率的影响[†]

Table 1 Effects of different acid on the recovery of sulfite

酸剂	亚硫酸根回收率/%	酸剂	亚硫酸根回收率/%
盐酸	32	草酸	85
硫酸	50	盐酸+草酸	92
磷酸	64		

[†] 加标质量浓度 10 mg/L。

降低亚硫酸根在水溶液中的溶解度^[8],促进二氧化硫的释放。

(3) 吸收剂浓度的确定:以氢氧化钠为吸收剂,加标质量浓度为 10 mg/L。经试验发现,随着氢氧化钠浓度由 0.1 mol/L 增大到 1.0 mol/L,亚硫酸根回收率也随之增高,这是因为低浓度氢氧化钠吸收二氧化硫较慢^[9],但在氢氧化钠浓度为 0.5, 1.0 mol/L 时亚硫酸根回收率分别为 94%, 96%, 相差不大,且高浓度氢氧化钠溶液会影响后续离子色谱的检测,因此最终选择氢氧化钠溶液浓度为 0.5 mol/L,提取后用冰乙酸调节 pH 至 9。

(4) 氧化剂选择:该方法是将亚硫酸根氧化为硫酸根,通过测定硫酸根间接测定亚硫酸根。氧化剂先使用双氧水,市售的双氧水背景高^[10],因吸收液呈碱性,在碱性环境下,双氧水氧化性较弱,且氧化时间长,相反碘溶液的氧化性不受任何影响。由于碘在碱性环境易发生歧化反应生成碘酸根和碘离子,故选择碘标准溶液。实验室常用浓度为 0.1 mol/L 的碘标准溶液,由于葡萄酒中亚硫酸盐质量浓度通常在 10~350 mg/L,为确保亚硫酸根被全部氧化,选择 1 mL 浓度为 0.1 mol/L 的碘标准溶液,反应迅速且无干扰。

2.1.2 色谱柱选择 分别在流速、淋洗液的组成和浓度两个方面进行了调整,比较了 MRTROSEP A Supp 7、AS11-HC、SH-AC-18 阴离子色谱柱的分离效果,结果如图 2~图 4 所示。

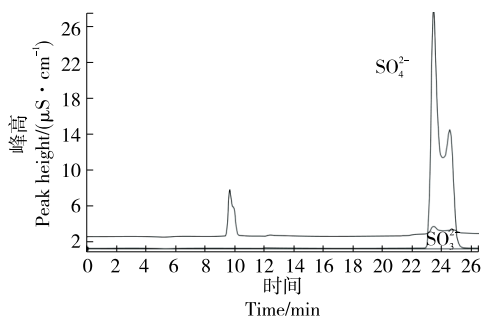


图 2 MRTROSEP A Supp 7 色谱柱的分离谱图
Figure 2 Chromatogram of MRTROSEP A Supp 7

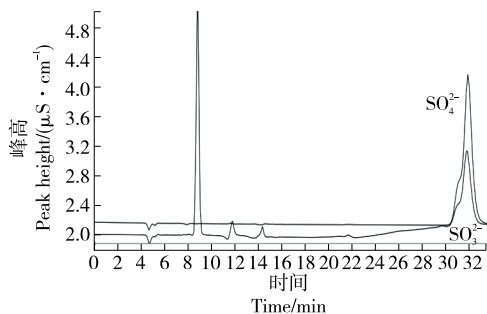


图 3 AS11-HC 型(250 mm×4.0 mm)色谱柱的分离谱图

Figure 3 Chromatogram of AS11-HC

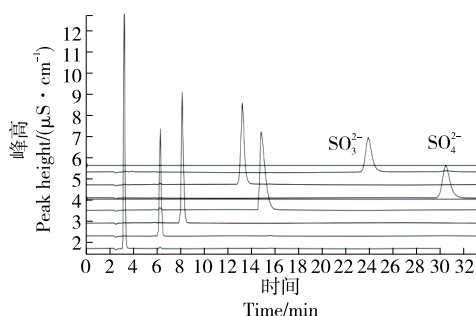


图 4 SH-AC-18 型色谱柱的分离谱图

Figure 4 Chromatogram of SH-AC-18

对图 2~图 4 进行比较,可以看出 SH-AC-18 型色谱柱的分离效果最好,在以 2.4 mmol/L 碳酸钠—6 mmol/L 碳酸氢钠体系为淋洗液,流速为 1.0 mL/min,柱温为 35 ℃ 的条件下,对混合 7 种阴离子标准溶液进行检测,氟离子、氯离子、亚硝酸根、磷酸二氢根、硝酸根、亚硫酸根、硫酸根 7 种离子依次出峰,峰形完整,分离效果良好,其中亚硫酸根出峰时间为 23.88 min,硫酸根在 30.42 min 出峰。

2.1.3 仪器条件优化

(1) 流量:分别在 0.50, 1.00, 1.50 mL/min 的流量条件下进行试验。结果表明,流量为 0.50 mL/min 时,流速较低,压力较小,峰宽较大,会拉长出峰时间,导致灵敏度不高;流量为 1.00 mL/min 时,压力大小适中,灵敏度高;流量为 1.50 mL/min 时,系统压力会不断升高,压力过大易损害色谱柱的固定相^[11],从而极大影响色谱柱使用寿命。在 1.00 mL/min 时,压力大小适中,灵敏度高。因此,流量选择 1.00 mL/min。

(2) 柱温:分别在 30, 35, 45 ℃ 的柱温条件下进行试验。结果表明,柱温为 30 ℃ 时,传质速率显著降低,柱效能下降,出峰时间明显延长;柱温为 35 ℃ 时,达到了预期的分离效果,峰形正常;柱温为 45 ℃ 时,由于温度过高造成保留时间的重现性差,从而影响样品组分的定性结果,且峰形较差。因此,柱温选择 35 ℃。

由于处理后的上机液呈碱性,因此以 2% 硫酸溶液作为抑制系统溶液,防止电导率过高,影响出峰。根据色谱柱推荐使用条件,淋洗液选择 2.4 mmol/L 碳酸钠—6 mmol/L 碳酸氢钠体系。

2.2 试剂空白

该方法前处理添加试剂较多,为避免试剂引入硫酸根,同时检测试剂空白,经测定,试剂空白含量较低,见图 5,定量后试剂空白中的硫酸根质量浓度约为 0.08 mg/L,可以忽略不计。

2.3 方法评价

2.2.1 方法的线性及检出限

(1) 线性:亚硫酸根和硫酸根标准溶液系列质量浓度

为 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 mg/L, 分别以亚硫酸根和硫酸根浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 制作标准曲线。校准曲线方程分别为: $y = 0.0753x - 0.0834$, $y = 0.157x - 0.0647$; 相关系数分别为 0.9994, 0.9999。

(2) 检出限: 方法检出限根据信噪比 $S/N = 3$ 相应的

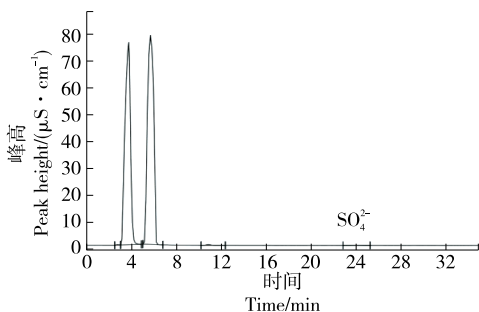


图 5 试剂空白色谱图

Figure 5 Chromatogram of reagent blank

表 2 直接测定与间接测定亚硫酸根的检出限

Table 2 Comparison data between direct determination and indirect determination of sulfite detection limits

测定方法	仪器噪声/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}$)	最低浓度对应检测信号/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}$)	对应浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	仪器检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	方法检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
直接测定亚硫酸盐	0.001	0.003	0.100	0.100	1.00
间接测定亚硫酸根	0.001	0.004	0.024	0.024	0.24

表 3 方法的加标回收率及精密度

Table 3 The recovery and precision of the method %

试验	标准溶液添加量		
	5 μg	10 μg	50 μg
1	105.2	97.1	90.8
2	110.5	90.8	93.1
3	91.3	108.3	102.5
4	102.7	88.2	89.7
5	96.9	92.6	105.0
6	88.1	94.5	101.4
平均回收率	99.1	95.2	97.1
相对标准偏差 RSD	8.65	7.44	6.84

表 4 直接测定亚硫酸根的加标回收率及精密度

Table 4 The standard recovery and precision of sulfite measured directly

试验	样品本底质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标质量浓度 40 mg/L		加标质量浓度 80 mg/L		加标质量浓度 160 mg/L	
		亚硫酸根测得值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %	亚硫酸根测得值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %	亚硫酸根测得值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
平行 1	82.68	37.52	93.80	70.72	88.40	145.32	90.83
平行 2	90.00	36.88	92.20	78.25	97.81	150.89	94.31
平行 3	76.18	34.23	85.58	72.03	90.04	143.21	89.51
平均值	82.95	36.21	90.53	73.67	92.08	146.47	91.55
相对标准偏差 RSD/%	/	/	4.81	/	5.46	/	2.71

浓度来确定^[12]。直接测定是指离子色谱测定氢氧化钠吸收二氧化硫后经 pH 调节至 9 的吸收液, 测定的是亚硫酸根; 间接测定是指离子色谱法测定被碘标准溶液氧化后的吸收液, 测定的是硫酸根, 后换算为亚硫酸根。直接测定与间接测定亚硫酸根检出限见表 2。由表 2 可知, 间接测定亚硫酸根方法能将灵敏度提高 4 倍。

2.2.2 方法回收率

(1) 以自酿葡萄酒验证亚硫酸根的回收率; 进一步验证方法的回收率, 在 1 倍检出限、2 倍检出限、10 倍检出限附近对自行酿造不添加亚硫酸盐的葡萄酒进行加标试验, 检测结果见表 3。由表 3 可知, 测得回收率范围在 88.1%~110.5%, 微蒸时会有部分二氧化硫流失, 且自酿葡萄酒存在一定含量的二氧化硫, 相比市售玻璃瓶装的葡萄酒, 自酿葡萄酒的密封保存及贮藏方式较差, 因此其稳定性也相对较差, 加上试验过程中不可避免的人为原因和仪器原因, 导致回收率精密度低, 但相对标准偏差在

10% 以内, 方法的准确度与精密度符合检测要求。

(2) 干红葡萄酒中直接测定与间接测定亚硫酸根回收率对比: 考虑到吸收液中亚硫酸根的不稳定性, 选择用氧化剂将其氧化成硫酸根进行测定。即将吸收液分为两份, 一份加氧化剂测硫酸根, 另一份检测亚硫酸根, 二者做比较, 样品质量浓度约为 80 mg/L , 加标量一般为待测物含量的 0.5~2.0 倍。检测数据及加标回收结果见表 4 及表 5。经过比对, 直接测定亚硫酸根的回收率为 85.58%~97.81%, 而间接测定亚硫酸根的回收率为 93.36%~106.60%, 显然间接测定亚硫酸根的回收率比直接测定亚硫酸根的回收率要高。

表 5 间接测定亚硫酸根的加标回收率及精密度
Table 5 The standard recovery and precision of sulfite measured indirectly

试验	样品本底质量浓度/(mg·L ⁻¹)	加标质量浓度 40 mg/L		加标质量浓度 80 mg/L		加标质量浓度 160 mg/L	
		换算的亚硫酸根值/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	换算的亚硫酸根值/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	换算的亚硫酸根值/(mg·L ⁻¹)	回收率/%
平行 1	94.39	42.52	106.30	78.55	98.19	152.33	95.21
平行 2	86.73	39.01	97.53	74.69	93.36	160.13	100.08
平行 3	92.77	37.52	93.80	82.32	102.90	150.32	93.95
平均值	91.30	39.68	99.21	78.52	98.15	154.26	96.41
相对标准偏差 RSD/%	/	/	6.47	/	4.86	/	3.36

3 结论

研究针对干红葡萄酒样品中的亚硫酸盐含量的测定,设计并制作了微提取装置,通过不断改进,选择利用气体能够穿过,而液体不能穿过的薄膜,很好地吸收了葡萄酒释放出的二氧化硫,前处理时间只需微沸 15 min,提高了效率,节省试剂且装置简单;建立了盐酸-草酸-氯化钠快速释放体系;在蒸馏后的吸收液中,选择了碘作为氧化剂,将亚硫酸盐氧化为硫酸盐,通过测定硫酸盐,间接测定亚硫酸盐,增加了溶液稳定性,提高了约 4 倍的灵敏度。该方法的前处理操作简单、快速,杂质干扰少,是一种快速测定干红葡萄酒中亚硫酸盐的检测方法。

参考文献

- [1] 李芳. 食品中二氧化硫的危害及检测方法[J]. 职业与健康, 2009, 25(3): 315-316.
LI F. Hazard and detection method of sulfur dioxide in food[J]. Occup and Health, 2009, 25(3): 315-316.
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
National Health and Family Planning Commission. National standard on food safety Standard for the use of food additives: GB 2760—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 葡萄酒、果酒通用分析方法: GB/T 15038—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Analytical methods of wine and fruit wine: GB/T 15038—2006 [S]. Beijing: China Standards Press, 2006.
- [4] 中华人民共和国卫生部. 食品中亚硫酸盐的测定: GB/T 5009.34—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
Ministry of Health of the People's Republic of China. Determination of sulfites in food: GB/T 5009.34—2016 [S]. Beijing: China Standards Press, 2016.
- [5] 杨振宇, 倪昕路, 蔡宜之. 红葡萄酒中亚硫酸盐的快速检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(9): 2 339-2 340.
YANG Z Y, NI X L, CAI Y Z. Rapid detection of sulfites in red wine[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20

(9): 2 339-2 340.

- [6] 张恒昌. 液体三氧化硫和 65% 发烟硫酸的生产实践[J]. 硫酸工业, 2010(4): 46-47.
ZHANG H C. Productive practice of liquid sulfur trioxide and 65% fuming sulfuric acid[J]. Sulphuric Acid Industry, 2010(4): 46-47.
- [7] 骆斌, 邓有杞, 朱铎丞, 等. 用于磷酸浓缩的微波均匀加热装置设计[J]. 真空电子技术, 2018(5): 51-53.
LUO B, DENG Y Q, ZHU H C, et al. Design of microwave uniform heating devices for phosphoric acid concentrators [J]. Vacuum Electronics, 2018(5): 51-53.
- [8] 韦美菊, 陈飞武, 李旭琴, 等. 多组分体系相图中的杠杆原理形式[J]. 大学化学, 2016, 31(5): 73-77.
WEI M J, CHEN F W, LI X Q, et al. The forms of lever rule in the phase diagram of multi-component systems [J]. University Chemistry, 2016, 31(5): 73-77.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨, 等. 物理化学: 下册[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 160-162.
FU X C, SHEN W X, YAO T Y, et al. The second volume of physical chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 160-162.
- [10] 刘佩, 林秋凤, 刘丹丹, 等. 离子色谱法及氧化还原滴定法测定食品中二氧化硫残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2 424-2 428.
LIU P, LIN Q F, LIU D D, et al. Determination of residue of sulfur dioxide in food matrices by ion chromatography and redox titration [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(6): 2 424-2 428.
- [11] 宋卫得, 李兆杰, 刘冰, 等. 离子色谱法同时测定葡萄酒中 26 种有机酸和阴离子[J]. 酿酒科技, 2018(4): 106-111.
SONG W D, LI Z J, LIU B, et al. Simultaneous determination of 26 organic acids and anions in grape wine by ion chromatography [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2018(4): 106-111.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Conformity assessment guide for validation and verification of chemical analysis methods: GB/T 27417—2017[S]. Beijing: China Standards Press, 2017.