超高效液相色谱法测定婴幼儿配方乳粉中的VD_3含量的不确定度评定

樊 垚[1]，黄翠丽[2]，王力清[2,*]，任国谱[1]，周桂萍[2]，陈洪涛[3]
(1.中南林业科技大学食品科学与工程学院，湖南 长沙 410004；2.广东产品质量监督检验研究院，广东 佛山 528300；
3.大连理工大学生命科学与技术学院，辽宁 大连 116024)

摘 要：根据JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》的原理与方法，建立了超高效液相色谱法测定婴幼儿配方乳粉中VD_3含量的测量不确定度评定的数学模型。对数学模型中各不确定度分量的来源进行分析、量化和合成。当取样量为10.0g，其测定的VD_3含量为(7.45±0.2091)μg/100g。最终结果的不确定度主要由标准溶液、标准曲线的建立及测量随机性因素的不确定度引起。整体评定方法清晰合理，简便准确，适合超高效液相色谱法、高效液相色谱法的不确定度评定。

关键词：超高效液相色谱；婴幼儿配方乳粉；VD_3；不确定度评定

Uncertainty Evaluation for the Determination of Cholecalciferol in Infant Formula Milk Powder by Ultra Performance Liquid Chromatography

FAN Yao[1]，HUANG Cui-li[2]，WANG Li-qing[2,*]，REN Guo-pu[1]，ZHOU Gui-ping[2]，CHEN Hong-tao[3]
(1. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China；
2. Guangdong Testing Institute for Product Quality Supervision, Foshan 528300, China；
3. School of Life Science and Biotechnology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract：Based on JJF 1059—1999 *Evaluation of the Uncertainty of Determination and Expression*, a mathematical model was established to assess the uncertainty of analyzing cholecalciferol (VD_3) in infant milk powder by ultra performance liquid chromatography (UPLC). Factors contributing to the uncertainty were analyzed, quantified and synthesized. The expanded uncertainty of VD_3 determination for 10.0 g of samples was 0.2091 μg. Our results showed that the uncertainty of measurement was mainly caused by the preparation of standard solution, the establishment of the standard curve and the uncertainty of stochastic factors during the determination of samples. The evaluation method is reasonable, clear, simple, accurate, and suitable for the evaluation of uncertainty in UPLC determination.

Key words：ultra-performance liquid chromatography；infant formula milk powder；cholecalciferol；uncertainty evaluation

中图分类号：O657.72 文献标志码：A 文章编号：1002-6630(2013)12-0143-04
doi:10.7506/spkx1002-6630-201312030

VD是一种重要的脂溶性维生素，可以促进人体小肠对钙、磷的吸收，保持体液中钙、磷的含量充足。同时，VD参与内分泌系统对骨骼和无机盐的代谢调节过程[1]。可由人体皮肤经阳光照射自发合成，但受不同地区纬度、空气污染程度、户外活动时间、肤色、体质量、皮肤暴露面积等影响，合成量具有很大波动性[2]。由于婴幼儿是VD缺乏的高危群体，对婴幼儿配方乳粉进行VD强化补充是婴幼儿奶粉国家标准的要求。我国婴幼儿配方乳粉的国家标准中VD含量要求为0.25～0.75μg/100kJ[3-4]，允许的添加形式为VD_2或VD_3[5]。常见婴幼儿配方乳粉中VD的测定方法多为高效液相色谱法[6-8]，过程繁琐、耗时，VD损失较大。本实验使用脂肪酶低温酶解皂化婴幼儿配方乳粉样品，皂化液经石油醚萃取后氮吹定容，之后使用超高效液相色谱仪进行VD_3的测定，与国标方法相比更为简化准确。测量结果的不确定度，是一种表示被

收稿日期：2012-06-12
基金项目：国家“863”计划项目(2010AA23004)；“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD12B04)
作者简介：樊垚(1987—)，男，硕士，主要从事婴幼儿配方乳粉中维生素稳定性研究。E-mail：fanyao1357@126.com
*通信作者：王力清(1965—)，男，高级工程师，硕士，主要从事食品化工产品检验研究。E-mail：sdwlq@21cn.com

测变量检测值离散程度的重要参数[9]。为了在测量结果的表达和质量评定等方面更为准确，本实验根据JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》对婴幼儿配方乳粉中VD_3含量的不确定度进行了测量和评定[10]，以期为评定测量结果质量提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

随机选取市售婴幼儿Ⅰ段配方乳粉，标签VD_3含有量为9.6μg/100g。

脂肪酶(Candida rugosa Lipase，1468U/mg) 美国Sigma化学试剂公司；无水乙醇、石油醚、无水硫酸钠、氢氧化钾固体、抗坏血酸(均为分析纯) 天津永大化学试剂有限公司；VD_3 美国Supelco公司；甲醇(色谱纯) 德国CNW Technologies GmbH公司；10g/L抗坏血酸-乙醇溶液；0.01mol/mL KOH溶液。

1.2 仪器与设备

1290超高效液相色谱仪(二极管阵列检测器，自动进样器)、Eclipse plus C_{18}反相色谱柱(2.1mm×100mm，1.8μm) 美国安捷伦公司；电热恒温振荡水槽 上海一恒科技有限公司；Eyela SB-1100旋转蒸发仪 日本东京理化器械株式会社。

1.3 样品处理

称取10.0g乳粉样品(精确到0.1g)于250mL具塞三角瓶中。加入20mL纯水充分摇匀溶解，后加入1.5g脂肪酶，继续加入80mL抗坏血酸-乙醇(10g/L)溶液及20mL KOH(0.01mol/mL)溶液混匀，充氮排空气后加塞盖紧，置于恒温振荡器中(37±1)℃振荡5h(120r/min)。取出三角瓶后迅速降至室温，将酶解皂化液转移至250mL分液漏斗中，三角瓶用少量石油醚淋洗后转入分液漏斗中。加入100mL石油醚萃取，振荡静置后将水相转入另一250mL分液漏斗，按上述步骤第2次萃取。合并萃取液，水洗至中性。醚液用无水硫酸钠过滤脱水，滤液转入500mL圆底烧瓶中，在旋转蒸发器上35℃抽真空蒸至近干。残渣用甲醇溶解后定容于10mL容量瓶。移取5mL甲醇溶液于试管中，氮吹仪35℃吹干，加入1mL甲醇，振荡溶解残渣，通过0.22μm滤膜过滤，进超高效液相色谱仪分析。

1.4 色谱条件

色谱柱：Agilent Eclipse plus C_{18}反相色谱柱(2.1mm×100mm，1.8μm)；流动相：甲醇-水(97:3，*V/V*)；流速0.1mL/min；检测波长：264nm；进样体积：10μL。

2 模型建立

2.1 数学模型

不确定度的计算，首先要明确被测值计算的数学模型，从而分析其可能的不确定来源[11]。只有当影响被测值不确定度的基本因素都被考虑在内，所得到的各自的相对不确定度值才可以在整个计算中被采纳[12]。本实验中，VD_3的最终计算数学模型为：

$$X=\frac{C\times 2\times 100}{m\times f_{\mathrm{rec}}} \tag{1}$$

式中：X为样品中VD_3含量/(μg/100g)；C为由标准曲线校正得出的试样中VD_3的质量浓度/(μg/mL)；m为样品质量/g；f_{rec}为回收率校正因子。

从数学模型看出，各影响参数相互独立，即灵敏系数C_i为1[13]，各自的不确定度直接影响被测值X的不确定度。利用相对标准不确定度合成合成标准不确定度，参考JJF 1059—1999可知，合成标准不确定度：

$$U_c^2(y_i)=\sum_{i=1}^{N}u^2(x_i) \tag{2}$$

2.2 不确定度来源分析

结合样品处理过程及数学模型可知，婴幼儿配方乳粉中VD_3含量测定的不确定度主要来源于标准溶液配制、样品称量、样品溶液的响应值、回收率等方面[14]。

3 不确定度分量的评定

3.1 标准溶液制备产生的不确定度

3.1.1 标准品引起的不确定度

VD_3标准品购自美国Supelco公司，根据标准物质证书可知，其不确定度为1%，采用均匀分布，包含因子$k=\sqrt{3}$，因此其相对标准不确定度为：$U_{\mathrm{rel(std)}}=1\%/\sqrt{3}=0.006$。

3.1.2 标准品称量引起的不确定度

根据称量使用的电子天平检定证书，其最大允许误差为±0.1mg，标准品称取量10mg，经历二次称量(空瓶质量和加标准品质量)，天平线性符合矩形分布。

$$\text{标准不确定度为}U_{(m)}=\frac{\sqrt{2}\times 0.0001\mathrm{g}}{\sqrt{3}}=0.000082\mathrm{g}$$

$$\text{相对标准不确定度}U_{\mathrm{rel}(m)}=\frac{U_{(m)}}{m}=\frac{0.000082\mathrm{g}}{0.01\mathrm{g}}=0.008165$$

3.1.3 标准溶液配制中玻璃量具校准引起的不确定度

配制标准品溶液时，首先用100mL容量瓶配制标准贮备液，然后分别移取1、2、5、10mL标准贮备液至100mL容量瓶中，定容后作为标准工作液。整个过程中用到了100mL容量瓶和1、2、5、10mL单标线吸量管。按照JJG 196—2006《常用玻璃量具检定规程》[15]的要求，A级1、2、5mL和10mL单标线吸量管的最大允差分别为±0.007、±0.010、±0.015mL和±0.020mL；A级100mL容量瓶的最大允差为±0.10mL，按照矩形分布考虑，$k=\sqrt{3}$，由此计算不确定度见表1。

表 1 标准溶液配制中玻璃量具引起的不确定度

Table 1 Uncertainty arising from errors in calibration of volumetric flask and pipets during the preparation of standard solutions

玻璃器具	最大允许误差/mL	标准不确定度	相对标准不确定度
1mL单标线吸量管A级别	±0.007	0.004041	$U_{\mathrm{rel}(V1)}$= 0.004041
2mL单标线吸量管A级别	±0.010	0.005774	$U_{\mathrm{rel}(V2)}$= 0.002887
5mL单标线吸量管A级别	±0.015	0.008660	$U_{\mathrm{rel}(V5)}$=0.001732
10mL单标线吸量管A级别	±0.020	0.011457	$U_{\mathrm{rel}(V10)}$= 0.001146
100mL单标线容量瓶A级别	±0.10	0.057735	$U_{\mathrm{rel}(V100)}$= 0.005774

根据表1，合成相对标准不确定度：

$$U_{\mathrm{rel}(V)}=\sqrt{U^2_{\mathrm{rel}(V_1)}+U^2_{\mathrm{rel}(V_2)}+U^2_{\mathrm{rel}(V_5)}+U^2_{\mathrm{rel}(V_{10})}+U^2_{\mathrm{rel}(V_{100})}}=0.007894$$

3.1.4 标准溶液配制中温度变化产生的不确定度

溶液配制过程中，温度缺乏控制也会产生不确定度。根据产品信息，玻璃量具在20℃已进行校准，实验室温度一般在±5℃范围变动[16]。相应不确定度可根据温度范围和体积膨胀系数来进行计算，此时只考虑液体的体积膨胀系数(玻璃的体积膨胀可忽略)。水的体积膨胀系数为2.08×10^{-4}，假设温度变化服从矩形分布，由此计算的不确定度见表2。

表 2 标准溶液配制中温度变化引起的不确定度

Table 2 Uncertainty arising from the effect of temperature change on volumetric glass wares during the preparation of standard solutions

玻璃器具	计算公式	标准不确定度	相对标准不确定度
1mL单标线吸量管A级别	$1\times5\times2.08\times10^{-4}/\sqrt{3}$	0.000600	$U_{\mathrm{rel}(T1)}$=0.000600
2mL单标线吸量管A级别	$2\times5\times2.08\times10^{-4}/\sqrt{3}$	0.001201	$U_{\mathrm{rel}(T2)}$=0.000600
5mL单标线吸量管A级别	$5\times5\times2.08\times10^{-4}/\sqrt{3}$	0.003002	$U_{\mathrm{rel}(T5)}$=0.000600
10mL单标线吸量管A级别	$10\times5\times2.08\times10^{-4}/\sqrt{3}$	0.006004	$U_{\mathrm{rel}(T10)}$=0.000600
100mL单标线容量瓶A级别	$100\times5\times2.08\times10^{-4}/\sqrt{3}$	0.060044	$U_{\mathrm{rel}(T100)}$=0.000600

根据表2，温度引起的合成标准不确定度为：

$$U_{\mathrm{rel}(T)}=\sqrt{U^2_{\mathrm{rel}(T_1)}+U^2_{\mathrm{rel}(T_2)}+U^2_{\mathrm{rel}(T_5)}+U^2_{\mathrm{rel}(T_{10})}+U^2_{\mathrm{rel}(T_{100})}}=0.001342$$

3.1.5 标准溶液制备中相对合成不确定度

$$U_{\mathrm{rel}(c)}=\sqrt{U^2_{\mathrm{rel(std)}}+U^2_{\mathrm{rel}(m)}+U^2_{\mathrm{rel}(V)}+U^2_{\mathrm{rel}(T)}}=0.012923$$

3.2 样品称量的不确定度

根据JJG 98—1990《非自动天平检定规程》[17]规定，0.01g精密度天平的最大允许误差为±0.01g。本实验中称取样品10.0g，样品经历二次称量(空瓶质量和样品质量)，天平线性符合矩形分布。

$$\text{标准不确定度为}U_{(m)}=\frac{\sqrt{2\times0.01\mathrm{g}}}{\sqrt{3}}=0.008165\mathrm{g}$$

$$\text{相对标准不确定度}U_{\mathrm{rel}(m)}=\frac{U_{(m)}}{m}=\frac{0.008165\mathrm{g}}{10.0\mathrm{g}}=0.000817$$

3.3 试样最终定容体积的不确定度

3.3.1 容量瓶校准的不确定度

试样处理后用10mL的A级容量瓶定容，按照JJG 196—2006《常用玻璃量具检定规程》的要求，A级10mL容量瓶的最大允差为±0.020mL，按照矩形分布考虑，$k=\sqrt{3}$。

标准不确定度$U_{(R)}=0.02/\sqrt{3}=0.011547$

相对标准不确定度$U_{\mathrm{rel}(R)}=U_{(R)}/10=0.001155$

3.3.2 温度变化引起的不确定度

试样处理环境温度为T_1=25℃，容量瓶的校准温度为T_0=20℃，水的膨胀系数为2.08×10^{-4}，温度变化服从矩形分布。

$$\text{标准不确定度为}U_{(T)}=\frac{V\times\Delta T\times2.08\times10^{-4}}{\sqrt{3}}=\frac{10\times5\times2.08\times10^{-4}}{\sqrt{3}}=0.006004$$

相对标准不确定度为：$U_{\mathrm{rel}(T)}=U_{(T)}=0.000600$

3.3.3 试样最终定容体积的相对标准不确定度合成

$$U_{\mathrm{rel}(V)}=\sqrt{U^2_{\mathrm{rel}(R)}+U^2_{\mathrm{rel}(T)}}=0.001302$$

3.4 标准校正曲线拟合的不确定度

标准曲线拟合的不确定度通过对标准系列溶液进行6次测定得到。用最小二乘法拟合标准溶液浓度-峰面积曲线，依次测定0.2、0.5、1、2、5、10μg/mL的标准VD_3溶液，每一质量浓度重复进样3次，得到对应的峰面积A，测定结果见表3。

表 3 最小二乘法拟合标准溶液质量浓度-峰面积

Table 3 peak area fitted by least square method versus standard solution concentration

X_i(μg/mL)		0.2	0.5	1	2	5	10
Y_i峰面积/(mAU•s)	Y_1	47.223	94.361	170.913	327.241	797.354	1575.372
	Y_2	46.618	93.879	171.527	326.569	795.273	1577.428
	Y_3	47.769	94.538	171.136	327.714	796.376	1577.516
	$\bar{Y}$	47.203	94.259	171.192	327.175	796.334	1576.772

使用Origin软件拟合数据后得到线性回归方程为：Y=156.11X+15.614，可得到拟合直线的斜率b和截距a分别为156.11和15.614。

$$\text{峰面积的标准偏差}S=\sqrt{\text{残差标准差}S_{\mathrm{c}}}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}[y_i-(a+bx_i)]^2}{n-2}}=0.8125$$

使用该曲线进行测量时，对被测样品处理溶液测量2次，即p=2，测得样品处理液中的VD_3最佳估计值为7.45μg/100g。校准曲线拟合的标准不确定度为：

$$U_{(\mathrm{std})}=\frac{S}{b}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{(c_0-\bar{c})^2}{S_{\mathrm{xx}}}}=\frac{0.8125}{156.11}\sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{18}+\frac{(7.45-3.12)^2}{17.54}}=0.006634$$

式中：c_0表示样品中VD_3的实际测定质量浓度；$\bar{c}$表示各标准溶液质量浓度平均值；S_{xx}表示所有校准溶液质量浓度的离均差平方和n表示总进样次数最终标准曲线拟合的相对不确定度为：$U_{\mathrm{rel(std)}}=U_{(\mathrm{std})}/7.45=0.000890$。

3.5 样品溶液响应值的不确定度

样品溶液色谱测定响应值的不确定度是由色谱测量重复性引起的，通过重复进样来计算，属于不确定度的A类评定。将最终样品溶液连续进样9次，所得数据统计见表4。

表 4 重复进样结果统计

Table 4 Results of replicate determinations for peak areas

进样次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值($\bar{A}$)	极差(R)
峰面积	583.6	582.3	583.0	584.6	583.8	582.0	585.1	583.2	582.9	583.4	3.1

由于测量次数较少，因此采用极差法进行不确定度评定，通过JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》可知，当n=9，C=2.97。

$$U_{\mathrm{A}}=\frac{R}{C}=\frac{3.1}{2.97}=1.043771$$

相对标准不确定度$U_{\mathrm{rel}(A)}=U_A/\bar{A}$=1043771/583.4=0.001789

3.6 回收率因子的不确定度

样品在处理过程中，会因为光照、温度等外部环境因素及进样检测仪器误差等原因产生损失。本实验对样品进行了高、中、低3个水平的标准品添加，每个水平进行3次平行测定，根据9次结果进行计算，回收率结果见表5。

表 5 回收率结果统计

Table 5 Results obtained for determination of recovery rates

添加水平/(IU/100g)	回收率/%			平均回收率/%	标准偏差/%
400	93.3	93.8	93.2		
800	95.3	95.6	95.0	95.1	1.38
1200	96.7	96.8	96.1		

不确定度按A类进行评定，$n=9$，标准不确定度$U_{(f_{\mathrm{rec}})}=1.8/\sqrt{9}=0.46$，相对标准不确定度$U_{\mathrm{rel}(f_{\mathrm{rec}})}$=0.46/95.1=0.004837。

4 相对标准不确定度的合成及扩展

4.1 各相对标准不确定度分量汇总

表 6 相对标准不确定度分量表

Table 6 List of relative standard uncertainties over the whole determination procedure of cholecalciferol in infant formula milk powde

不确定度分量	不确定度来源	类型	相对标准不确定度
$U_{\mathrm{rel}(c)}$	标准品引起的不确定度	B	
	标准品称量引起的不确定度	B	0.012923
	标准溶液配制中玻璃量具校准引起的不确定度	B	
	标准溶液配制中温度变化产生的不确定度	B	0.000817
$U_{\mathrm{rel}(m)}$	样品称量的不确定度	B	0.001302
$U_{\mathrm{rel}(V)}$	容量瓶校准的不确定度	B	
	温度变化引起的不确定度	A	0.000890
$U_{\mathrm{rel(std)}}$	标准曲线拟合的不确定度	A	0.001789
$U_{\mathrm{rel}(A)}$	样品溶液重复进样的不确定度	A	0.004837
$U_{\mathrm{rel}(f_{\mathrm{rec}})}$	回收率因子的不确定度		

根据表6数据，可合成各相对标准不确定度为：

$$U_{\mathrm{rel}(X)}=\sqrt{U_{\mathrm{rel}(c)}^2+U_{\mathrm{rel}(m)}^2+U_{\mathrm{rel}(V)}^2+U_{\mathrm{rel(std)}}^2+U_{\mathrm{rel}(A)}^2+U_{\mathrm{rel}(f_{\mathrm{rec}})}^2}=0.014035$$

4.2 扩展不确定度的评定

取置信水平95%，k=2，可知婴幼儿乳粉中VD_3测定的相对扩展不确定度$u=U_{\mathrm{rel}(X)}\times k$=0.028070。由3.4节可知，实验测得样品中VD_3的最佳估计值为7.45μg/100g，因此其扩展不确定度为U=7.45μg/100g×0.028070=0.2091μg/100g。

5 结 论

本实验采用超高效液相色谱仪对婴幼儿乳粉中VD_3进行测定，当取样量为10.0g，k=2(95%置信度)测得的VD_3含量为(7.45±0.2091)μg/100g。整体方法准确性较好，可用来进行婴幼儿乳粉中VD_3的快速测定。

结合实验过程及计算结果可知，婴幼儿乳粉中VD_3的最终结果的不确定度主要是由样品处理过程产生的不确定度引起，其他不确定度影响不大。整个实验过程中的操作及仪器使用的规范性需要进一步提高，从而可增加实验结果的准确性，减少测定结果的不确定度。

参考文献：

[1] DELUCA H. New concepts of vitamin D functions[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1992, 669(9): 59-68.

[2] ROTH D E, MARTZ P, YEO R, et al. Are national vitamin D guidelines sufficient to maintain adequate blood levels in children[J]. Can J Public Health, 2005, 96(6): 443-449.

[3] 黑龙江省乳品研究所. GB 10765—2010 婴儿配方食品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

[4] 国家标准化管理委员会. GB 10767—2010 较大婴儿和幼儿配方食品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[5] 江苏省卫生防疫站等. GB 14880—94 食品营养强化剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.

[6] MATTILA P, PIIRONEN V, KOIVISTOINEN E, et al. Contents of cholecalciferol, ergocalciferol, and their 25-hydroxylated metabolites in milk products and raw meat and liver as determined by HPLC[J]. Agfic Food Chem, 1995, 43(9): 2394-2399.

[7] BILODEAU L, DUFRESNE G, DEEKS J. Determination of vitamin D_3 and 25-hydroxyvitamin D_3 in foodstuffs by HPLC UV-DAD and LC-MS/MS[J]. J Food Composition & Analysis, 2011, 24(3): 441-448.

[8] BALL G. Determination of the fat-soluble vitamins in foods by high-performance liquid chromatography[M]//Handbook of Food Analysis. New York: Leo Pub, 1996: 601-647.

[9] CORDERO R, SECKMEYER G, PISSULLA D, et al. Uncertainty evaluation of the spectral UV irradiance evaluated by using the UVSPEC radiative transfer model[J]. Optics Communications, 2007, 276(12): 44-53.

[10] 中国计量科学研究院. JJF 1059—1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.

[11] BIMP, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. Guide to the expression of uncertainty in measurement[S]. Geneva, ISO, 1995.

[12] SEMERARO A, ALTIERI I, PATRIARCA M, et al. Evaluation of uncertainty of measurement from method validation data: an application to the simultaneous determination of retinol and a-tocopherol in human serum by HPLC[J]. J Chromatography B, 2009, 877(11): 1209-1215.

[13] 蔡秋, 朱明. 高效液相色谱法测定茶饮料中苯甲酸结果不确定度评定[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 277-280.

[14] 国家标准物质研究中心. JJF 1135—2005 化学分析测量不确定度评定[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.

[15] 河南省计量科学研究院. JJG 196—2006 常用玻璃量具检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.

[16] 杨洋, 徐春祥, 车文军. 高效液相色谱法测定奶粉中的三聚氰胺及其不确定度分析[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 250-253.

[17] 中国计量科学研究院. JJG 98—1990 非自动天平检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 1990.