

红外光谱及色谱技术共同评价芫花条 饮片及水提物的质量

崔亚慧^{1,2}, 姚俊娜^{1,2}, 张志杰², 李婷婷^{2*},
贾陆^{1*}, 张海燕², 华瑞³, 王晓蓉⁴

- (1. 郑州大学 药物研究所, 郑州 450001; 2. 中国中医科学院 中药研究所 北京 100700;
3. 珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司, 上海 201203;
4. 成都恩威投资(集团)有限公司, 成都 610093)

[摘要] 目的:运用红外光谱三级鉴别技术和高效液相色谱法(HPLC)对芫花条饮片及其水提物的成分进行研究。方法:采用三级红外技术,对各批饮片及水提物进行分析研究;同时采用HPLC法测定主要药效成分西瑞香素含量。分析整理数据,确定饮片及水提物各自的特征图谱,探讨二者成分的异同。结果:一维红外可以看出,芫花条饮片和提取物分别在 $1\ 055, 1\ 073\ \text{cm}^{-1}$ (C-O)出现了最大吸收;在二阶导数图谱中,水提物中 $1\ 707, 1\ 650, 1\ 624\ \text{cm}^{-1}$ (C=O),与西瑞香素($1\ 709, 1\ 651, 1\ 625\ \text{cm}^{-1}$)基本一致;在二维相关红外光谱中看出,芫花条饮片和水提物各自具有3个明显的自动峰。液相含量测定结果显示,提取物中西瑞香素的含量明显高于饮片中含量。与饮片相比,芫花条水提物中香豆素类成分含量升高,表明经过水提取后该类成分达到有效富集。结论:红外三级光谱技术为芫花条饮片及其水提物提供了整体的成分信息,二维红外特征光谱可用于二者的鉴别;液相色谱测定主要活性成分的含量,进一步说明成分的变化。

[关键词] 芫花条; 饮片; 水提物; 红外光谱; 鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)16-0085-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017160085

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170526.1055.068.html>

[网络出版时间] 2017-05-26 10:55

Quality Evaluation of Decoction Pieces and Water Extracts of Genkwa Ramulus by Infrared Spectroscopy and Chromatography Technology

CUI Ya-hui^{1,2}, YAO Jun-na^{1,2}, ZHANG Zhi-jie², LI Rao-rao^{2*}, JIA Lu^{1*},
ZHANG Hai-yan², HUA Rui³, WANG Xiao-rong⁴

- (1. School of Pharmaceutical Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China;
3. Perkin Elmer Management (Shanghai) Co. Ltd., Shanghai 201203, China;
4. Chengdu Enwei Investment (Group) Co. Ltd., Chengdu 610093, China)

[Abstract] **Objective:** To study the decoction pieces and water extracts of Genkwa Ramulus by using high performance liquid chromatography (HPLC) and Tri-Step infrared identification method. **Method:** The 10 batches of crude drugs of Genkwa Ramulus were collected; their decoction pieces and water extracts were prepared separately. Tri-Step infrared spectroscopy was used to analyze various batches of decoction pieces and water

[收稿日期] 20170301(004)

[基金项目] 国家“重大新药创制”科技重大专项(2014ZX09304307001-002-010, 2012ZX09202101-005);北京市自然科学基金项目(7112097);国家自然科学基金项目(815032338);四川省科技成果转化项目(2011CSZ0021);国家中医药行业科技专项(201507002-2, 201507002-3)

[第一作者] 崔亚慧,在读硕士,从事天然药物化学研究, Tel:18401296560, E-mail:184978992@qq.com

[通讯作者] *李婷婷,博士,副研究员,从事中药质量标准研究, Tel:15210298975, E-mail:leerao@163.com;

*贾陆,教授,硕士生导师,从事天然药物化学研究, Tel:13837180512, E-mail:jialujj@163.com

extracts; HPLC was used to determine the content of daphnetin. The data were analyzed to determine the characteristic spectrum of Genkwa Ramulus decoction pieces and water extracts, and then the component differences and similarities between these two forms were investigated. **Result:** From the one-dimensional spectroscopy, Genkwa Ramulus decoction pieces and water extracts showed maximum absorption at 1 055 and 1 073 cm^{-1} respectively. From the second derivative spectroscopy, the results of Genkwa Ramulus water extracts (1 707, 1 650 and 1 624 cm^{-1}) were asically consistent with those of daphnetin (1 709, 1651 and 1 625 cm^{-1}). Two-dimensional correlation infrared spectroscopy showed that both Genkwa Ramulus decoction pieces and water extracts had three obvious auto-peaks at different regions. From HPLC, the results showed that the content of daphnetin in the water extracts was significantly higher than that in decoction pieces, indicating that this kind of components can be effectively enriched after water extraction. **Conclusion:** Tri-Step infrared spectroscopy provided the overall composition information of Genkwa Ramulus decoction pieces and water extracts; two dimensional infrared spectroscopy can be used for the identification of these two forms; and HPLC was used to detect the content of main effective compositions and further explain the changes of compositions.

[**Key words**] Genkwa Ramulus ; decoction pieces; water extract; infrared spectroscopy; identification

芫花条为瑞香科植物芫花的干燥枝条。本品内服用于治疗水肿胀痛、痰饮积聚、风湿疾病;外用治疗疥癣^[1]。本品为近代在中医临床上使用的中药饮片。《山东省中药材标准》(1995 年版,2002 年版)均有收载,历代本草未见收载。目前已报道的成分有香豆素类(西瑞香素等)^[2-3]、黄酮类^[4]、木脂素类^[5]、脂肪酸和脂肪烷^[6]等。

《中国药典》2015 年版中收载的消络痛片和消络痛胶囊 2 个制剂均以芫花条提取物(君药)入药,用于治疗风湿阻络所致的痹病^[7];以西瑞香素对照品为指标性成分对其进行质量控制。本品有小毒,收集样品均为野生品;原植物为多年生灌木,采集方法为割取枝条,由于新生枝条中西瑞香素的难以在短期内积累,已经成为这 2 个制剂质量控制的瓶颈,因此对芫花条饮片及水提物进行成分分析是开展其他研究的前提和基础。

红外光谱技术是现代的一种检测技术,能够提供样品的综合信息,其优点是样品处理简单、检测速度快、灵敏度高等特点。傅里叶红外光谱三级鉴别法,即红外光谱、二阶导数谱(SD-IR)和二维相关谱(2D-IR),已经广泛应用于药材及其提取物的成分分析中^[8-10]。液相色谱法测定有效成分的含量已经是常用及必用的分析手段。本文采用红外三级鉴别技术对芫花条饮片及其水提物进行了研究,同时采用液相色谱法对芫花条饮片及其提取物中的成分进行含量测定,结果显示 2 种技术联合用来分析二者成分,可为提高饮片及水提物的质量控制提供基础性实验数据。

1 材料

LC-20AT 型高效液相色谱仪,SPDM20A 检测器

[岛津企业管理(中国)有限公司];CPA2250 型 1/1 万电子分析天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司);DZKW-4 型电热恒温水浴锅(北京中兴伟业仪器有限公司);FTIR Spectrometer 傅里叶变换红外光谱仪,中红外 DTGS 检测器,Compare 软件(美国 Perkin Elmer 公司);CKW2 II 型序升温仪(北京市朝阳区自动化仪表厂);502886 型 Portable Controller 可编程温度控制单元(Love Control 公司)。

对照品西瑞香素(批号 11758-201101,纯度 99.4%),购自中国食品药品检定研究院。甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司),水为娃哈哈纯净水,其他试剂均为分析纯。

10 批芫花条药材(S1~S10),分别产自安徽、河南、湖北、安徽、湖北、河南、湖北武汉、河南南阳、河南南阳、湖北,经中国中医科学院中药研究所冯学锋研究员鉴定为瑞香科植物芫花 *Daphne genkwa* 的干燥枝条。

芫花条饮片的制备:分别取芫花条药材,除去杂质,切段。即得到芫花条饮片样品。

芫花条水提物的制备:取 10 批芫花条饮片,粉碎,加水煎煮 2 次,第 1 次加 10 倍量水煎煮 2 h,滤过,残渣加 8 倍量水煎煮 2 h,滤过,合并滤液,取滤液干燥,粉碎成细粉,即得。共得到 10 批芫花条水提物。

2 方法与结果

2.1 芫花条饮片和芫花条水提物的红外光谱

2.1.1 红外光谱 一维光谱:分别取各饮片和水提物样品 1 mg,与 KBr 按比例(1:100)一起于玛瑙研钵中研磨后压片,光谱范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,光谱

分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描时扣除 H_2O 的干扰, 测定一维红外数据; 二阶导数光谱: 取各样品的红外一维光谱, 以 13 点平滑处理, 即得二阶导数。二维相关红外: 取各样品的 KBr 片, 在 $50\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$, 间隔 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 测定 1 次, 升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 每次测定信号累加 16 次, 共测得 8 组数据。采用清华大学分析中心红外拉曼光谱组设计的二维相关分析软件, 对系列动态红外光谱进行分析, 获取二维相关红外光谱。

2.1.2 方法学考察

2.1.2.1 精密性试验 取同一供试品, 按 2.1.1 项下方法, 压片后连续重复扫描 6 次, 所得红外光谱图一致, 用 Compare 软件进行相似度比较, 所得红外谱图间的相关系数分别为 0.997 2, 0.996 4, 0.998 1, 0.998 3, 0.997 9, 0.995 9, RSD 0.1%。结果表明仪器精密性良好。

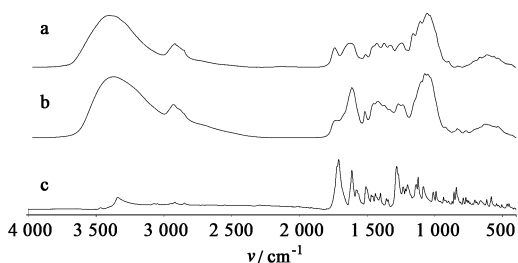
2.1.2.2 稳定性试验 取同一供试品, 按 2.1.1 项下的方法, 压片后每 10 min 测定 1 次, 所得红外光谱图基本一致, 用 Compare 软件进行相似度比较, 所得红外谱图间的相关系数分别为 0.998 7, 0.995 7, 0.997 8, 0.996 9, 0.996 2, 0.997 3, RSD 0.1%。结果表明样品在 1 h 内基本稳定。

2.1.2.3 重复性试验 取同一批次的样品, 按 2.1.1 项下的方法, 重复压片 6 次, 分别进行测定, 所得图谱基本一致, 谱图之间的相关系数为 0.994 3, 0.997 5, 0.996 3, 0.995 7, 0.986 1, 0.993 7, RSD 0.4%。结果表明重复性良好。

2.1.3 芫花条饮片及其水提物红外光谱分析

2.1.3.1 一维光谱分析 由图 1 可知, 饮片在 3400 cm^{-1} 附近, 宽峰, 是 -OH 的伸缩振动, 2919 cm^{-1} 可指示亚甲基 - CH_2 的存在, 1739 cm^{-1} C=O 的伸缩振动可提示酯类化合物的存在, 1623 cm^{-1} 宽而强的峰是 O-H 的弯曲振动, 1508 cm^{-1} 可推测为苯环骨架振动, 提示可能有含苯环成分的存在, 可通过二阶导数谱进一步分析, $1428, 1373, 1333\text{ cm}^{-1}$ 是 C(O)-H 的弯曲振动; $1200\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ 区域是 C-O 单键的振动吸收峰, 在 $1055\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ 处是全谱中强度最大的峰, 而且峰很宽, 说明饮片中存在大量含有 C-O 键的化合物, 由于芫花条属于茎类植物入药, 淀粉及纤维素类等植物多糖为其主要成分。这些一维红外特征与芫花条对照药材红外图谱基本一致^[11]。

水提物在 1732 cm^{-1} (1739 cm^{-1}) 也出现了 C=O 的特征峰, 在 $1420, 1374, 1333\text{ cm}^{-1}$ 处和饮片一样也有 C(O)-H 的弯曲振动, 在 $1270\sim$



a. 芫花条饮片; b. 芫花条水提物; c. 西瑞香素 (图 2 同)

图 1 芫花条饮片及水提物的红外光谱

Fig.1 Infrared spectroscopy of processed pieces and water extracts of Genkwa Ramulus

1000 cm^{-1} , 也出现了 $1270, 1236, 1073\text{ cm}^{-1}$ 等 C-O 键的振动, 而且是 1073 cm^{-1} 强度最大, 由于是水提取, 提取物中会存在大量的水溶性物质, 糖类成分依然是含量最高; 在 $1516, 1452\text{ cm}^{-1}$ 可见苯环骨架振动峰, 且吸光度较饮片高, 提示了含苯环类成分, 例如香豆素类成分的积累。

2.1.3.2 二阶导红外光谱分析 运用二阶导技术对一维图谱进行处理。图 2 中显示了芫花条饮片及其水提物样品在 $1750\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 的二阶导图谱, 在二阶导图谱中, 芫花条饮片和提取物的分辨率增加。以西瑞香素为对照, 在 $1709, 1613, 1581, 1511\text{ cm}^{-1}$ 存在较大吸收, 水提物中存在 $1707, 1614, 1579, 1518\text{ cm}^{-1}$ 与其对应, 但饮片二阶导图谱中未见 1709 cm^{-1} ; 且在 $1612, 1581, 1512\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰强度明显低于水提物。同时, 水提物中存在吸收峰 $1650, 1624, 1499\text{ cm}^{-1}$ 与西瑞香素中特征峰 $1651, 1625, 1497\text{ cm}^{-1}$ 一致, 而饮片中未见此类信息, 以上结果表明水提物中香豆素类成分含量信息明显增强。

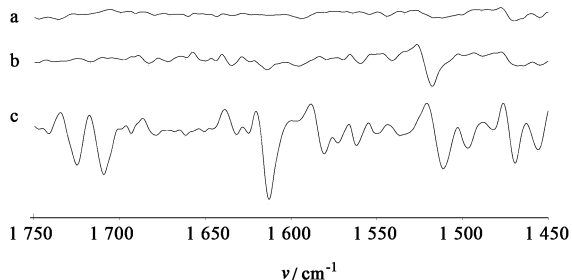
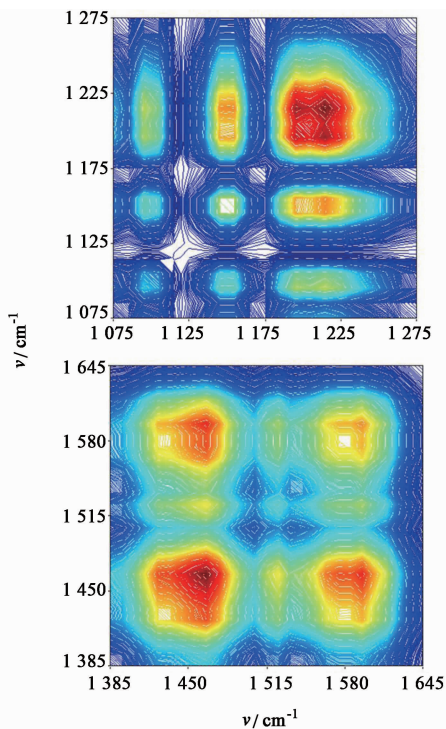


图 2 芫花条饮片及水提物的二阶导数光谱

Fig.2 Second derivative infrared spectroscopy of processed pieces and water extracts of Genkwa Ramulus

2.1.3.3 二维相关红外光谱分析 二维相关红外光谱可以增加光谱的辨识度, 因此笔者对饮片及水提物分别进行了二维光谱的研究见图 3。在 10 批饮片的二维相关谱中, 出现了规律性特征, 即

1 075 ~ 1 275 cm^{-1} 区域中,均可以看到明显的自动峰有 3 个,分别位于 1 094, 1 145, 1 194 cm^{-1} , 可以明显看到 3×3 矩阵, 其中 1 194 cm^{-1} 处强度最大, 其中交叉峰均为正。在这个区域中, 是 C-O 单键的振动。而 10 批水提物的规律性特征则是在 1 385 ~ 1 645 cm^{-1} 出现共同的自动峰, 分别位于 1 465, 1 525, 1 595 cm^{-1} 出现 3 个强的自动峰, 形成 3×3 矩阵, 1 465 cm^{-1} 自动峰强度最大, 其中交叉峰均为正, 这个区域是苯环的骨架振动区, 表明芫花条水提物中含苯环成分对热微扰很敏感。饮片和水提物二维相关谱的特征共有自动峰波段不同, 表明两者特征图谱不同, 同时进一步说明水提物的化学成分发生了变化, 其中含苯环成分, 如香豆素类药效成分含量升高, 水煎煮后有效成分富集。



a. 芫花条饮片; b. 芫花条水提物

图 3 芫花条饮片及水提物的二维相关光谱

Fig. 3 Two-dimensional correlation infrared spectroscopy of processed pieces and water extracts of Genkwa Ramulus

2.2 HPLC 测定饮片及水提物中西瑞香素含量

2.2.1 色谱条件 Kromasil C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 甲醇-水-冰乙酸 (42:58:0.8) 为流动相, 流速 0.8 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长 344 nm, 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$, 理论塔板数按西瑞香素计算不低于 3 000。

2.2.2 对照品溶液 取西瑞香素对照品适量, 精密称定, 加甲醇超声溶解, 放置室温, 制成西瑞香素储备液, 质量浓度 0.053 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的, 备用。

2.2.3 供试品溶液的制备 分别精密称取芫花条饮片 0.5 g (或水提物 0.1 g), 置于 100 mL 具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 25 mL, 称定质量, 回流 1 h, 冷却至室温, 称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液过 0.22 μm 滤膜, 即得。

2.2.4 标准曲线的绘制 分别精密吸取西瑞香素对照品储备液 10, 5, 2.5, 1.25, 0.32, 0.08, 0.04 mL 置 10 mL 量瓶中, 甲醇定容。以西瑞香素的质量浓度 (X) 对其峰面积 (Y) 绘制标准曲线, 得回归方程 $Y = 4.50 \times 10^7 X - 1.14 \times 10^4$ ($r = 0.9995$), 表明西瑞香素在 0.000 2 ~ 0.053 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 线性关系良好。

2.2.5 精密度试验 精密称取 S9 芫花条样品, 同法制备供试品溶液, 精密吸取 10 μL , 连续进样 6 次, 按照 2.2.1 项下条件测定, 计算西瑞香素峰面积 RSD 0.5%, 表明仪器精密度良好。

2.2.6 稳定性试验 取上述供试品溶液, 精密吸取 10 μL , 分别在 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24 h 进样, 按照 2.2.1 项下的色谱条件进行测定, 结果西瑞香素峰面积 RSD 0.6%, 表明西瑞香素在 24 h 内稳定性良好。

2.2.7 重复性试验 分别取 S9 芫花条样品 6 份, 精密称定, 同法平行制备供试品溶液, 精密吸取 10 μL , 按照 2.2.1 项下的条件进行测定, 计算西瑞香素平均质量分数为 0.324 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD 0.5%, 结果显示样品制备方法重复性良好。

2.2.8 加样回收率试验 分别取 S9 芫花条样品 6 份, 每份约 0.25 g, 均加入西瑞香素 0.079 65 mg (质量浓度为 0.003 186 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的西瑞香素对照品溶液 25 mL), 按照 2.2.3 项下的方法制备, 按照 2.2.1 项下的色谱条件分别精密吸取 10 μL 进行测定, 计算平均回收率 98.85%, RSD 1.01%, 结果见表 1。

表 1 芫花条中西瑞香素加样回收率试验

Table 1 Recovery test of daphnetin in processed pieces of Genkwa Ramulus

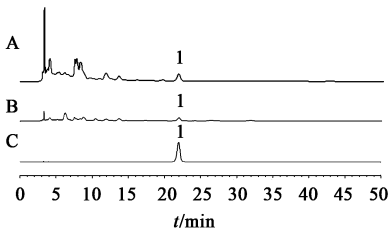
称样量 /g	样品中量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
0.239 9	0.077 7	0.156 4	98.81		
0.240 3	0.077 9	0.156 2	98.31		
0.240 2	0.077 8	0.155 3	97.30	98.85	1.01
0.240 4	0.077 9	0.157 2	99.56		
0.239 7	0.077 7	0.157 5	100.18		
0.240 7	0.078 0	0.156 8	98.93		

2.2.9 样品含量测定 取芫花条样品, 按照 2.2.3 项下的方法制备供试品溶液, 分别吸取 10 μL , 注入液相色谱仪, 测定, 计算西瑞香素含量, 结果见表 2, 图 4。

表2 芫花条饮片和水提取物中西瑞香素含量测定

Table 2 Determination of daphnetin in processed pieces and water extracts of Genkwa Ramulus %

No.	饮片	水提取物
S1	0.074	0.180
S2	0.085	0.160
S3	0.001	0.102
S4	0.083	0.170
S5	0.002	0.127
S6	0.051	0.130
S7	0.011	0.181
S8	0.046	0.226
S9	0.032	0.080
S10	0.083	0.221



A. 芫花条水提取物; B. 芫花条饮片; C. 对照品; 1. 西瑞香素

图4 芫花条饮片和水提取物 HPLC

Fig. 4 HPLC of processed pieces and water extracts of Genkwa Ramulus

3 讨论

红外三级鉴别越来越广泛地应用于中药饮片及中药提取物的鉴别。本实验数据显示,一维光谱中,芫花条饮片在 $1\ 055\ \text{cm}^{-1}$ 和水提取物在 $1\ 073\ \text{cm}^{-1}$ (C-O 键振动) 处分别出现了最大吸收,表明两者中植物多糖类成分含量最高。在二阶导图谱中,芫花条饮片和提取物的分辨率增加且提示水提取物中香豆素类成分含量信息明显增强。在二维相关红外光谱中可以看到,芫花条饮片在 $1\ 075 \sim 1\ 275\ \text{cm}^{-1}$ 区域, $1\ 094, 1\ 145, 1\ 195\ \text{cm}^{-1}$ 处有 3 个明显的自动峰,而水提取物在 $1\ 385 \sim 1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 区域, $1\ 465, 1\ 525, 1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 处有 3 个明显的自动峰。红外三级光谱技术为芫花条饮片及其水提取物提供了整体的成分信息,表明水提取物与饮片相比,香豆素类成分信息显著增强,二维红外特征光谱可用于二者的鉴别。

RP-HPLC 测定饮片及水提取物中西瑞香素的含量,参考 2015 年版《中国药典》(一部)制剂中消络痛片及消络痛胶囊的西瑞香素含量测定的样品处理方法^[7],并考察了甲醇-水-磷酸、甲醇-水-冰乙酸、甲醇-水等不同的流动相,发现采用甲醇-水-冰乙酸(42:58:0.8)时,西瑞香素的峰型及分离度较好,且出峰时间适中,能够用于西瑞香素的含量测定。

数据显示,芫花条水提取物较饮片中西瑞香素成分含量升高,表明经过水提取后达到有效富集。液相色谱测定主要活性成分的含量,进一步说明成分的变化。

采用红外光谱三级鉴别技术对芫花条饮片及芫花条提取物进行了研究,从整体来看,饮片和提取物各自具有特征;但分析成分信息,饮片和提取物中同时含有植物多糖类成分,而提取物中含苯环的香豆素类药效成分的含量更高。运用液相色谱法测定饮片和水提取物中西瑞香素的含量,可以看出西瑞香素含量明显提高。液相色谱法和红外光谱三级技术数据分析结果均显示,水提取物中药效成分香豆素类成分有明显的富集。这些结果可以为进一步开展芫花条和水提取物的真伪鉴别、质量控制及水提取物的其他研究提供一些实验数据,在临床应用中有一定的参考价值。

[参考文献]

- [1] 赵成春,邱士岭,张文敏. 辣蓼芫花枝条制剂治疗手足癣 83 例[J]. 中国民族民间医药, 2000(2): 81-82.
- [2] 和蕾,史琪荣,柳润辉,等. 芫花条中香豆素类成分研究[J]. 药学实践杂志, 2008, 26(6): 441-443.
- [3] 马天波,刘思贞,徐国永,等. 芫花条化学成分的研究[J]. 中草药, 1994, 25(1): 7-9.
- [4] 和蕾,史琪荣,柳润辉,等. 芫花条中抗炎活性成分[J]. 第二军医大学学报, 2008, 29(10): 1221-1226.
- [5] 徐光,李天景,阮征,等. 芫花枝条木脂素化学成分研究[J]. 中国现代中药, 2014, 16(6): 447-450.
- [6] 刘滋武,陈才法,杜百祥,等. 芫花枝条挥发性成分的研究[J]. 江苏师范大学学报:自然科学版, 2005, 23(1): 60-63.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2015: 1419-1420.
- [8] 李静怡,李文兰,马芳,等. 诃子不同提取物的近红外光谱研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(11): 72-76.
- [9] LIU X H, XU C H, SUN S Q, et al. Discrimination of different genuine Danshen and their extracts by Fourier transform infrared spectroscopy combined with two-dimensional correlation infrared spectroscopy [J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2012, 97(6): 290-296.
- [10] YANG H X. Study on the Tibetan medicine *Swertia mussotii* Franch and its extracts by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Spectrosc Spect Anal, 2014, 34(11): 2973-2977.
- [11] 孙素琴,周群,秦竹. 中药二维相关红外光谱鉴定图集[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 231.

[责任编辑 顾雪竹]