

· 化学与分析 ·

离子色谱法测定大黄药材中二氧化硫残留量的不确定度评价

饶毅^{1*}, 刘玲², 刘琼³, 魏惠珍¹, 李欣晴², 胡景婷²

(1. 江西中医学院, 南昌 330004; 2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330006; 3. 江西省新建县疾病预防控制中心, 南昌 330100)

[摘要] 目的:建立离子色谱法测定大黄药材中二氧化硫残留量的测量不确定度评价方法。方法:通过建立离子色谱标准曲线法测定含量的数学模型,分析影响其不确定度的因素来源,对各个不确定度因素进行评定,并计算合成不确定度,最终给出测量结果在 95% 置信区间下的扩展不确定度。结果:试验的大黄药材中残留二氧化硫含量测定结果为 $(189.92 \pm 7.14) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结论:建立的不确定度评定法适用于离子色谱标准曲线法测定中药材中二氧化硫残留量的不确定度分析。

[关键词] 离子色谱法;二氧化硫;测量不确定度;大黄

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)22-0032-06

[DOI] CNKI:11-3495/R.20110920.1430.006 **[网络出版时间]** 2011-09-20 14:30

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110920.1430.006.html>

Evaluation of Uncertainty in Detection of Sulfur Dioxide in Rhei Radix Et Rhizoma by Ion Chromatography

RAO Yi^{1*}, LIU Ling², LIU Qiong³, WEI Hui-zhen¹, LI Xin-qing², HU Jing-ting²

(1. Jiangxi Traditional Medicine, Nanchang 330004, China; 2. The National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China; 3. Xinjian Center for Disease Control and Prevention of Jiangxi Province, Xinjian 330100, China)

[Abstract] **Objective:** To establish an ion chromatography method for uncertainty analysis of sulfur dioxide in Rhei Radix Et Rhizoma. **Method:** Through establishing IEC standard curve method determination mathematical mode, the factors affecting the uncertainty were deduced. Each component of uncertainty was evaluated and calculated, from which the combined uncertainty and finally the extended uncertainty were obtained in 95% confidence intervals. **Result:** The determined content of sulfur dioxide in Rhei Radix Et Rhizoma of this test is $(189.92 \pm 7.14) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. **Conclusion:** The established mathematic model is applicable to the uncertainty analysis of sulfur dioxide in Chinese herbal medicine by ion chromatography standard curve method.

[Key words] ion chromatography; sulfur dioxide; measurement uncertainty; Rhei Radix Et Rhizoma

中药材在加工过程中用硫磺熏蒸,其目的是有利于一些根茎类药材的干燥,有助于中药材贮藏中

的防虫、防霉;硫磺熏蒸还常用于中药材的漂白增色^[1]。药材中含二氧化硫主要来源于加工过程中人为引入的。二氧化硫是一种较强的还原剂,会造成中药材本身有效成分的改变,影响中药材的质量和疗效^[2]。过量的二氧化硫残余,易使服用者产生恶心、呕吐等胃肠道反应及眼、鼻黏膜刺激症状,严重时易产生喉头痉挛水肿等;另外还可影响机体钙的吸收,导致机体钙的流失。二氧化硫可在体内转化

[收稿日期] 20110514(008)

[基金项目] 国家十一五科技支撑“重大新药创制”专项课题(2009ZX09308-006);国家重点研究发展计划(973计划,2010CB530602)

[通讯作者] * 饶毅,博士,教授,从事中药质量控制研究工作, Tel:0791-7119609, E-mail:raoyi99@126.com

成一种致癌物质——亚硝酸^[3]。故测定中药材中二氧化硫残留量具有重要意义。

不确定度可以是标准偏差或其倍数,或是说明了置信水平区间的半宽度^[4]。许多分析化学领域中重要的决策都是建立在化学定量分析的基础上,而使用分析结果作为决策依据时,其结果的可靠程度非常重要。随着人们对检验结果的可靠性要求不断提高,对测量不确定度的评定日益关注和重视。测量不确定度在分析化学领域已得到了深入的研究和广泛的应用^[5]。故本文采用离子色谱法测定大黄药材中二氧化硫残留量,并根据测定原理和过程,分析影响不确定度的因素,对各个不确定度因素进行评定,计算出扩展不确定度,其评定结果可用于大黄药材的质量控制。

1 原理

测量不确定度是与测量结果相关联的参数,它合理地赋予被测值的分散性。该分散性主要涉及到A类不确定度、B类不确定度和合成标准不确定度^[6]。①A类不确定度由一系列测量结果统计分布计算,用试验标准偏差表征,一般由贝塞尔公式法

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

计算得。②B类不确定度是基于经验或其他信息的概率分布估计出来,用标准偏差表征。③合成标准不确定度:将A类不确定度、B类不确定度的平方和开方的方法叠加起来给出合成标准不确定度。由此公式 $u_c[y(x_1, x_2, \dots)] =$

$\sqrt{\sum_{i=1, n} \left[\frac{\partial y}{\partial x} u(x_i) \right]^2}$ 计算得合成标准不确定度。测量不确定度评估过程包括如下步骤:①详细说明被测量;②识别不确定度来源;③量化不确定度;④计算合成不确定度。

2 方法与结果

2.1 材料 DIONEX ICS-2500 离子色谱,电导检测器,ASRS_2 mm 抑制器,Chromeleon 工作站,超纯水机(美国 Millipore 公司);梅特勒-托利多 AB104-N 型 1/万天平;水蒸气发生装置,玻璃器皿均为天波牌 A 级。

2 方法与结果

2.1 材料 DIONEX ICS-2500 离子色谱,电导检测器,ASRS_2 mm 抑制器,Chromeleon 工作站,超纯水机(美国 Millipore 公司);梅特勒-托利多 AB104-N 型 1/万天平;水蒸气发生装置,玻璃器皿均为天波牌 A 级。

硫酸盐标准物质由国家标准物质研究中心提供(批号 GSB 07-1268-2000,供含量测定用);大黄(批号 20090804,陕西食品药品检验所提供);盐酸为分析纯,过氧化氢、氢氧化钠均为优级纯,实验用水均

为超纯水。

2.2 色谱条件 DIONEX ICS-2500 离子色谱(电导检测器,Chromeleon 软件);Ionpac AS18(2 mm × 250 mm)阴离子交换柱;Ionpac AG18(2 mm × 50 mm)阴离子保护柱;抑制电流为 17 mA,DS3 Temp 35 ℃, suppressor: ASRS_2 mm;淋洗液水和氢氧化钠(90:10);流速 0.25 mL·min⁻¹;进样量 10 μL。

2.3 样品测定 标准溶液的制备:取硫酸根标准溶液(国家环境保护总局标准样品研究所提供,质量浓度为 1 000 mg·L⁻¹),加水制成每 1 mL 分别含硫酸根 1, 5, 10, 20, 100 mg·L⁻¹ 的溶液,各进样 10 μL,绘制标准曲线。

供试品溶液的制备:采用水蒸气蒸馏法,取供试品粗粉约 10 g,精密称定,置于 500 mL 圆底烧瓶 A 中,加水 60 mL,摇匀。吸收瓶 B(100 mL 量瓶)中加入 20 mL 3% 过氧化氢溶液作为吸收液,吸收管下端插入吸收液液面以下。A 瓶中沿瓶壁加入 5 mL 盐酸,迅速密塞,接通水蒸气蒸馏瓶 C 开始蒸馏。待收集流出液 100 mL 附近时,将吸收管提出液面蒸馏 1 min,最后用水稀释到刻度,摇匀,放置 3 h 后用 0.45 μm 微孔滤膜滤过即得。

分别精密吸取对照品溶液与供试品溶液各 10 μL,注入 DIONEX ICS-2500 离子色谱,测定,按标准曲线法计算,结果大黄药材中二氧化硫残留量为 189.92 μg·g⁻¹ (n=4)。

3 测量不确定度的评估

测量不确定度的评估程序主要有以下几个步骤^[7]:确定数学模型,分析直接测量分量的不确定度来源并计算各分量的合成标准不确定度,计算最终测量值的合成标准不确定度,计算扩展不确定度,正确表示最终测量值结果。以下按照这几个步骤对本次试验的测量不确定度进行评估。

3.1 数学模型 根据测定原理和过程,中药材大黄中二氧化硫残留量含量测定计算公式为:

$$X = \frac{C \times V \times 0.6669}{m} \quad (1)$$

$$C = \frac{A_i - b}{k} \quad (2)$$

X 为样品中二氧化硫含量(μg·g⁻¹),C 为标准曲线查得的含量(mg·L⁻¹),V 为最终定容体积(mL),m 为称样量(g),A_i 为样品第 i 次测量峰面积(μs * min),b 拟合曲线的截距,k 为拟合曲线的斜率。

3.2 不确定度来源的分析 根据数学模型分析, 单份供试品二氧化硫残留量测定的不确定度主要来源于 C, V, m 3 个分量^[8]。经过对试验整个过程的不确定因素分析, 其不确定度可以归纳为 5 个方面: ①样品中二氧化硫浓度引入的不确定度 $u(C_1)$; ②标准储备液配制不同浓度标准液时产生的不确定度 $u(V_i)$; ③平行实验结果产生的不确定度 $u(C_2)$; ④样品稀释的倍数引入的不确定度 $u(V_s)$; ⑤称样品量 m 引入的不确定度 $u(m_s)$; ⑥液相色谱仪引入的不确定度 $u(A)$ 。图 1 列出了本试验的所有不确定度分量的因果关系图, 有利于更直观地分析所有的不确定度来源^[9]。

(V_i); ③平行实验结果产生的不确定度 $u(C_2)$; ④样品稀释的倍数引入的不确定度 $u(V_s)$; ⑤称样品量 m 引入的不确定度 $u(m_s)$; ⑥液相色谱仪引入的不确定度 $u(A)$ 。图 1 列出了本试验的所有不确定度分量的因果关系图, 有利于更直观地分析所有的不确定度来源^[9]。

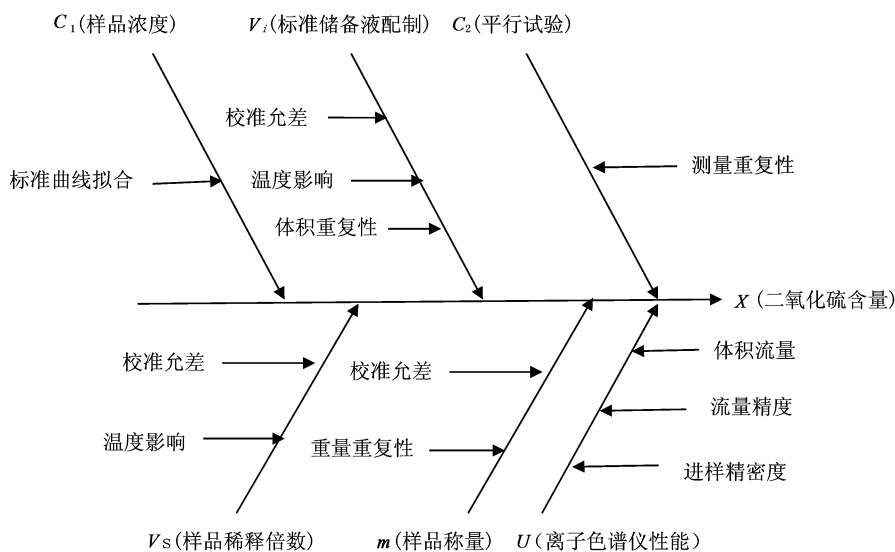


图 1 不确定度分量来源

3.3 不确定度分量的量化

3.3.1 样品中二氧化硫浓度引入的不确定度 $u(C_1)$ 即标准曲线拟合过程中引入的不确定度 u

(C_1), 配制不同浓度的二氧化硫标准溶液, 并对其峰面积进行测定, 测定数据见表 1。

表 1 二氧化硫标准溶液及样品测定

No.	标准溶液浓度 /mg·L ⁻¹	峰面积 (n = 2)			A _i 拟合曲线值
		峰面积 1	峰面积 2	平均值	
1	1.00	0.262 3	0.246 8	0.254 6	0.090 5
2	5.00	1.200 8	1.233 2	1.217 0	1.144 9
3	10.00	2.363 8	2.392 9	2.378 4	2.462 9
4	20.00	4.874 4	4.933 1	4.903 8	5.098 9
5	100.00	26.097	26.352 6	26.224 8	26.186 9
大黄-1	28.58	7.393	7.417 6	7.405 3	
大黄-2	28.49	7.355 3	7.406 8	7.381 1	

由表 1 拟合曲线得到方程为 $A = 0.263 6X - 0.173 1 (r = 0.999 9)$ 。取供试品溶液, 平行测定 2 次, 由直线方程求得 $C_{pred} = 28.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 C_{pred} 不确定度 $u(C_1)$ 为:

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - A_{fi})^2}{n - 2}} = 0.099 2$$
, 其中 $S(A)$ 为回归标准差, A_i 为标准溶液峰面积测定值, A_{fi} 为 C_i 对应于拟合曲线上的响应值, n 为标准曲线制备过程中测定了 5 个浓度, 每个浓度测定 2 次 ($n = 10$), p 为每份样品测定次数 ($p = 2$), C_i 为标准溶液浓度测定值, \bar{C}

$$u(C_1) = \frac{S(A)}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_{pred} - \bar{C})^2}{S_{xx}}} = 0.291 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$
, 此公式^[10]中: $S(A) =$

为标准溶液测定平均值, $\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} = 27.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

S_{xx} 为标准溶液的浓度残差, $S_{xx} = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 = 6\ 826.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 则供试品合成标准相对不确定

$$U_{rel}(C_1) = \frac{u(C_1)}{C_{pred}} = \frac{0.291\ 6}{28.53} = 0.010\ 2。$$

3.3.2 标准储备液配制不同浓度标准液时产生的不确定度 $u(V_i)$ 标准储备液配制不同浓度标准液时使用了 10 mL 量瓶、100 mL 量瓶、10 mL 移液管、2 mL 移液管、1 mL 移液管, 这些玻璃器皿引入了不确

定度。根据国家计量检定规程 JJG 196-2006 要求^[11], 实验中所用的 10, 100 mL 量瓶(A 级)与 10, 2, 1 mL 移液管(A 级)的容量允差分别为 ± 0.02 , ± 0.1 , ± 0.02 , ± 0.010 , ± 0.008 mL, 使用过程中由校准偏差引入的不确定度按三角形分布计算。玻璃量器操作重复性偏差引入的不确定度, 用实验中各规格量器重复吸取蒸馏水 10 次, 并称重计算标准偏差进行计算。实验室温度引起的不确定度则按矩形分布计算, 实验室温度控制在 $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$, 已知水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} 。标准储备液配制不同浓度标准液时产生的不确定度 $u(V_i)$ 各分量评定结果见表 2。

表 2 标准储备液配制不同浓度标准液产生的不确定度 $u(V_i)$ 各分量不确定度

规格	不确定度来源	分布	误差或标准偏差/mL	不确定度/mL
10 mL 量瓶	校准	三角	0.02	$\sqrt{\left(\frac{0.02}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.015^2 + \left(\frac{0.010\ 5}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.018\ 2$
	定容重复性	正态	0.015	
	温差	矩形	$10 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.010\ 5$	
100 mL 量瓶	校准	三角	0.1	$\sqrt{\left(\frac{0.1}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.07^2 + \left(\frac{0.105}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.101$
	定容重复性	正态	0.07	
	温差	矩形	$100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.105$	
10 mL 移液管	校准	三角	0.02	$\sqrt{\left(\frac{0.02}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.008^2 + \left(\frac{0.010\ 5}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.012\ 9$
	定容重复性	正态	0.008	
	温差	矩形	$10 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.010\ 5$	
2 mL 移液管	校准	三角	0.010	$\sqrt{\left(\frac{0.01}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.007^2 + \left(\frac{0.002\ 1}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.008\ 19$
	定容重复性	正态	0.007	
	温差	矩形	$2 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.002\ 1$	
1 mL 刻度移液管	校准	三角	0.008	$\sqrt{\left(\frac{0.008}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.007^2 + \left(\frac{0.001\ 05}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.007\ 75$
	定容重复性	正态	0.007	
	温差	矩形	$1 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.001\ 05$	

由标准储备液配制不同浓度标准液, 使用 10, 2, 1 mL 移液管次数分别为 1, 1, 3 次则产生的相对

合成标准不确定度为:

$$\frac{u(V_i)}{V_i} = \sqrt{4 \times \left[\frac{u(V_{i1})}{V_{i1}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{i2})}{V_{i2}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{i3})}{V_{i3}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{i4})}{V_{i4}}\right]^2 + 3 \times \left[\frac{u(V_{i5})}{V_{i5}}\right]^2} = 0.014\ 6$$

3.3.3 平行试验结果产生的不确定度 $u(C_2)$ 平行测定大黄药材 6 次, RSD 0.89%, 计算得知大黄药材中残留二氧化硫含量的最佳估计值为 $190.605\ 4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由贝塞尔公式求得单次测量标准差 $s(C_2)$

为: $s(C_2) = \sqrt{\frac{\sum (C_j - \bar{C})^2}{n - 1}} = 0.008\ 9 \times 190.605\ 4 = 1.696\ 4$, 由测量重复性导致的标准不确定度为

$u(C_2) = \frac{s(C_2)}{\sqrt{n}} = 0.692\ 6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, 重复测定

的相对合成标准不确定度 $U_{rel}(C_2) = \frac{u(C_2)}{C_{pred}} =$

$$\frac{0.692\ 6}{190.605\ 4} = 0.003\ 633。$$

3.3.4 样品稀释倍数引入的不确定度 $u(V_s)$ 样品稀释倍数引入的不确定度主要来源于定容使用的 100 mL 量瓶, 该不确定度分量主要包括 2 个部分①校准, A 级 100 mL 单标量瓶示值允差 ± 0.1 mL, 按三角形分布计算, 取 $k = \sqrt{6}$, 则 $u(V_{s1}) = \frac{0.1}{\sqrt{6}} = 0.040\ 8$ mL; ②温度, 由于实验温度变化范围为 $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$, 水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / \text{ }^\circ\text{C}$, 按

矩形分布计算,则温度影响的不确定度 $u(V_{s2}) = 100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.0606 \text{ mL}$, 则 $u(V_s) =$

$$\sqrt{0.0408^2 + 0.0606^2} = 0.0731 \text{ mL},$$

则相对合成标准不确定度为 $\frac{u(V_s)}{V_s} = \frac{0.0731}{100} = 0.000731$ 。

3.3.5 称样量 m 引入的不确定度 $u(m_s)$ 主要来源有 2 种①电子天平称量示值的不确定度 $u(m_{s1})$, 天平称量允差为 $\pm 0.001 \text{ g}$, 按矩形分布换算成标准偏差为 $u(m_{s1}) = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.577 \text{ mg}$;②电子天平称量重复性的不确定度 $u(m_{s2})$: 根据天平的检定证书重现性标准偏差为 0.3 mg , 即 $u(m_{s2}) = 0.3 \text{ mg}$ 。因此,

$$U_{rel}(X) = \frac{u(X)}{X} = \sqrt{\left[\frac{u(C_1)}{C_{pred}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_i)}{V_i}\right]^2 + \left[\frac{u(C_2)}{C_{pred}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_s)}{V_s}\right]^2 + \left[\frac{u(m_s)}{m_s}\right]^2 + u(\text{仪器})^2} = \sqrt{1.02\%^2 + 1.46\%^2 + 0.363\%^2 + 0.0731\%^2 + 0.0065\%^2 + 0.491\%^2} = 0.0188$$

表 3 离子色谱法测大黄药材二氧化硫残留量
不确定度分量评定表

不确定度分量	相对标准不确定度 $u(y_i)/y_i$	不确定度贡献率/%
标准曲线拟合不确定度 $U(C_1)$	1.02×10^{-2}	29.3051
标准溶液不确定度 $U(V_i)$	1.46×10^{-2}	60.0411
平行实验不确定度 $U(C_2)$	3.63×10^{-3}	3.7116
样品稀释不确定度 $U(V_s)$	7.31×10^{-4}	0.1505
样品称量不确定度 $U(m_s)$	6.50×10^{-5}	0.0012
离子色谱仪性能不确定度 $U(\text{仪器})$	4.91×10^{-3}	6.7906
合成不确定度 $U(X)$	1.82×10^{-2}	100

* 不确定度贡献率计算方法: $u = \frac{\left[\frac{u(y_i)}{y_i}\right]^2}{\sum_{i=1}^n \left[\frac{u(y_i)}{y_i}\right]^2}$ 。

3.5 计算扩展不确定度及报告不确定度 取 95% 的置信概率, 包含因子 $k = 2$, 则 $U_{95} = 0.0188 \times 189.92 \times 2 = 7.14 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 本次实验含量测定结果可表示为 $(189.92 \pm 7.14) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4 讨论

分析评估不确定度时, 应尽量注意产生不确定度的所有来源, 因为合成不确定度的数值几乎完全取决于重要的不确定度分量。从表 3 各标准不确定度分量对合成不确定度的贡献率可以看出, 影响离子色谱法测大黄药材二氧化硫残留量不确定度的主

合成不确定度为 $u(m_s) = \sqrt{u^2(m_{s1}) + u^2(m_{s2})} = \sqrt{0.577^2 + 0.3^2} = 0.650 \text{ mg}$, 样品质量平均值 10.0218 g , 相对标准不确定度 $\frac{u(m_s)}{m_s} = \frac{0.650}{10.0218} = 0.0065\%$ 。

3.3.6 离子色谱仪测量性能(即定量重复性)引入的不确定度 $u(\text{仪器})$ [12] 以 SO_4^{2-} 为例检定证书给出定量重复性误差 RSD 0.85%, 查 JJF1059-1999 概率分布情况的估计为矩形分布, 则相对标准不确定度为 $u(\text{仪器}) = \frac{0.85\%}{\sqrt{3}} = 0.491\%$ 。

3.4 计算合成标准不确定度 各相对不确定度分量值及贡献率见表 3, 公式为:

要因素为标准储备液配制不同浓度标准液带来的不确定度。第二为曲线拟合造成的不确定度。第三为离子色谱仪性能产生的不确定度, 由于样品中硫酸根离子的含量很低, 所以测量仪器自身不稳定所造成的细微波动都会对结果造成较大的影响。样品稀释、称量引入的不确定度较小, 可以忽略不计。因此, 为了降低离子色谱法测大黄药材二氧化硫残留量不确定度, 选择精密度高的单标移液管或与移液体积相同或稍大的刻度吸管; 样品测量应在基线平稳以后进样, 同时尽量保持标准溶液和待测样品测定条件相同, 使测量结果更加可靠。本文建立的不确定度评定法适用于离子色谱标准曲线法测定中药材中二氧化硫残留量的不确定度分析, 为同类试验提供了有益的参考。

[参考文献]

[1] 刘静静, 刘晓, 李松林, 等. 硫磺熏蒸中药材及饮片的研究现状[J]. 中草药, 2010, 41(8): 1403.
[2] Branen A F. Antimicrobials in foods [M]. Marcel Dekker Inc, 1985: 191.
[3] 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.
[4] 国家质量技术监督局. JJF1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
[5] 胡坪, 罗国安, 赵中振. 中药材定量分析中测量不确定

五味子鲜果不同部位的化学成分比较

张村,肖永庆*,李丽,于定荣,麻印莲,顾雪竹,李桂柳,逢镇
(中国中医科学院中药研究所,北京 100700)

[摘要] 目的:比较五味子果实不同部位的化学成分。方法:采用 HPLC 梯度洗脱法进行比较, Kromasil C₁₈ 柱,检测波长 220, 254 nm,流速 1.0 mL·min⁻¹,柱温 35 ℃,以 6 个对照品指认主要色谱峰。结果:五味子水提物、醇提物的 HPLC 图谱以及五味子果肉、种仁的 HPLC 图谱有明显差异。结论:醇提物以及果仁中均以木脂素类成分为主,果肉中以极性成分居多。为五味子临床合理应用和五味子鲜果不同部位综合开发利用提供了科学依据。

[关键词] 五味子鲜果;化学成分;高效液相色谱;综合利用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)22-0037-03

Chemical Components Comparison on Fresh Fruits from *Schisandra chinensis*

ZHANG Cun, XIAO Yong-qing*, LI Li, YU Ding-rong, MA Yin-lian, GU Xue-zhu, LI Gui-liu, PANG Zhen
(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the chemical components between the nuts and sarcocarps of *Schisandra chinensis*. **Method:** A kromasil C₁₈ column was employed for HPLC separation at 35 ℃ in gradient elution. The detection wavelength was set at 220, 254 nm and the flow rate was 1.0 mL·min⁻¹. Six standards were employed to identify the main peaks. **Result:** The HPLC chromatograms showed the remarkable variation between the water-and ethanol-extraction, nuts and sarcocarps. The ethanol-extraction and the nuts are mainly composed of lignans, and the polar components mainly in sarcocarps. **Conclusion:** The comparative results provide the scientific basis for clinical applications and comprehensive utilization about different parts of *S. chinensis*.

[Key words] fresh fruit of *Schisandra chinensis*; chemical constituent; HPLC; utilization development

[收稿日期] 20110527(010)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30973874)

[第一作者] 张村,博士,研究员,研究方向:中药化学成分、质量评价以及中药炮制, Tel:010-84018690, E-mail:zhc95@163.com

[通讯作者] *肖永庆,研究员,博士生导师,研究方向:中药化学,中药炮制, Tel:010-84040221, E-mail:x.heqi@163.com

度的评定方法及其影响因素的研究[J]. 药物分析杂志, 2005, 25(4):455.

[6] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度的评定与表示指南[M]. 北京:中国计量出版社, 2000, 30.

[7] 陈华, 马仕洪, 张河战. 高效液相色谱法测定伪麻黄碱含量的不确定度分析[J]. 药物分析杂志, 2005, 25(2):201.

[8] 贾丽, 顾平圻, 张经华. 离子色谱法测定蔬菜中硝酸盐的不确定度评价[J]. 现代科学仪器, 2006, 4:110.

[9] 金鹏飞, 邹定, 姜文清, 等. 格列吡嗪片高效液相法含

量测定结果的不确定度评定[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(7):1136.

[10] 刘立. 量化分析测量不确定度指南[M]. 北京:中国计量出版社, 2003:139.

[11] 国家质量技术监督检验检疫总局. 常用玻璃仪器检定规程[S]. JJG 196-2006, 6.

[12] 郭春. 复方柴术片中芍药苷和甘草酸 HPLC 法含量测定的不确定度分析[J]. 中国药师, 2009, 12(9):1225.

[责任编辑 蔡仲德]