

汽车漆皮的气相色谱指纹图谱比对方法及应用研究

李 辰, 梁 冰, 师彦平, 蒋生祥, 欧庆瑜

(中国科学院兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要 :采用在线热解吸/毛细管气相色谱联用方法建立了对汽车漆皮指纹图谱进行比对的方法,并将该方法应用于实际样品的鉴定。该方法通过将一定大小和质量的漆皮样品置于热解吸炉中进行加热解吸,自漆皮中解吸出来的挥发性有机物在色谱仪上得到分离检测。通过直观比较两张漆皮图谱的峰形轮廓是否一致进行初步判断,对外形相似的图谱进一步计算二者谱峰的重叠率,并以相对保留时间比值 r_{t2}/r_{t1} 和相对峰面积比值 r_{A2}/r_{A1} 来考察待比较图谱的相似度。当谱峰重叠率大于 90%, r_{t2}/r_{t1} 和 r_{A2}/r_{A1} 的相似度分别大于 99% 和 70% 时,可认定待比较的两个漆皮样品来自同一辆车。该方法操作简便,谱峰识别能力强,实现了对指纹图谱的定量表征描述,使漆皮的仪器分析数据成为法律上可采信的有力物证之一。

关键词 :在线热解吸/气相色谱联用法,指纹图谱,比对,漆皮

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2005)06-0663-06

Investigation on Comparison Method of Chromatographic Fingerprints of Lacquer Coat of Cars and Its Application

LI Chen, LIANG Bing, SHI Yanping, JIANG Shengxiang, OU Qingyu

(Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract : The comparison method of fingerprints of the lacquer coat of cars (LCC) was established by using thermal desorption instrument with gas chromatography. The actual LCC samples were also analyzed. The samples were cut out to proper size and placed in the desorption furnace of the thermal desorption instrument. The volatile organic compounds in LCC were desorbed from the lacquer coat samples in the furnace under the chosen temperature, then separated in the capillary column and detected on a flame ionization detector of gas chromatography. The incipient judgment whether the two fingerprints of LCC were the same can be made from the contour and figure of the chromatograms. To make farther study of the two similar fingerprints, the overlap ratio of the peaks and relative retention values were given in the article. The two LCC samples can be regarded as the same if the overlap ratio of peaks was more than 90%, and the similarity of the ratio of relative retention times r_{t2} and r_{t1} and relative peak areas r_{A2} and r_{A1} in the two fingerprints were more than 99% and 70%, respectively. The method is good in repeatability and is easily carried out. The peaks in the fingerprint can be readily recognized. The fingerprint was characterized quantitatively. The method can be used in the department of traffic police and the comparison result can be used as material evidence in the court.

Key words : online using of thermal desorption with gas chromatography; fingerprints; comparison; lacquer coat

指纹是指人手指尖的复杂纹路,它具有特征性、唯一性。分析化学借用指纹这一概念来描述分析复杂样品得到的数据。目前,指纹图谱已应用于植物挥发油成分的测定^[1,2]、真假香烟的鉴别^[3]、白酒质

量的控制^[4]、海面溢油源的鉴别^[5]等,近几年来,研究人员将指纹图谱更多地应用于中药分析^[6-11]。指纹图谱的获取办法有红外光谱法(IR)、紫外光谱法(UV)、气相色谱法(GC)、高效液相色谱法

(HPLC)、薄层色谱法、X 光衍射法、毛细管电泳法(CE)及分子生物技术等,其中 GC 和 HPLC 应用较为普遍。在毛细管气相色谱(CGC)上,这些指纹特征可以是色谱峰的保留时间、峰高、峰面积和峰形等参数。

汽车漆皮是由原漆经过固化形成的,漆皮中除了含有原漆固化时形成的高分子外,还含有原漆中一部分小分子化学成分留在高分子网络中未挥发出去。这些成分及其含量的高低从一定角度上反映着原漆的配方组成及漆皮的化学特性,以适当的分析化学手段将它们表达出来,就可以得到指纹数据。漆皮中的这些化学小分子成分可以通过热解析的方法释放出来,然后再以无损失、无变化的形式将其随载气转移到 CGC 中进行分离和检测,从而获得漆皮的气相色谱指纹图谱。这些指纹数据将是交通肇事逃逸,以及刑侦方面对车辆进行准确认定的有力工具之一。

本文建立了以热解吸/毛细管气相色谱联用获得汽车漆皮指纹图谱并对其进行比较的方法,并应用于实际样品的分析。

1 实验部分

1.1 仪器与样品

天美 7890-II 型 GC 仪(上海天美科学仪器有限公司);N2000 色谱工作站(浙江大学);自制一级热解吸仪;交联 SE-54 石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm i. d. × 0.5 μm);玻璃样品管(自制),规格为 70 mm × 5 mm i. d.。一级热解吸仪与气相色谱仪联用示意图见图 1。分析样品为从各种汽车车身上取下的不同颜色及厚度的漆皮,其中 Q1[#]~Q7[#]为已知样品:Q1[#]为某红色轿车的漆皮;Q2[#]和 Q3[#]分别为同型号的两辆黑色轿车的漆皮(生产批次不同),Q4[#]为该型号白色轿车的漆皮;Q5[#]和 Q6[#]分别为两辆不同型号白色轿车的漆皮;Q7[#]为修补过的某轿车的漆皮;Q8[#]~Q13[#]为未知样。

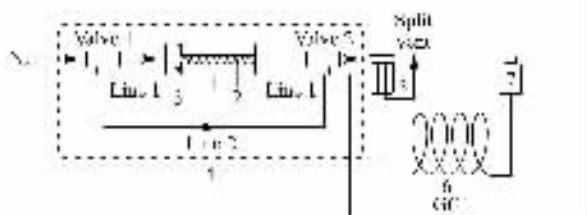


图 1 一级热解吸仪与气相色谱仪联用示意图

Fig.1 The sketch map of single thermal desorption apparatus with a gas chromatograph

1. thermal desorption furnace; 2. sampling tube; 3. graphite seal; 4. thermal desorption device; 5. injector; 6. capillary column; 7. FID detector.

1.2 气相色谱及热解吸条件

柱升温程序:初温 40 ℃,以 10 ℃/min 的速率升温至 280 ℃,保持 21 min;进样器温度 280 ℃;检测器温度:280 ℃;载气:高纯 N₂;分流比:1:20;柱流量:2 mL/min。热解吸温度:190 ℃;解吸时间 5 min;进样时间 5 min。

1.3 实验方法

称取一定量的已裁成约 0.5 cm² 小块(约 10 ~ 60 mg)的汽车漆皮样品,装入图 1 所示热解吸炉的样品管内。启动解吸程序,载气通过 Line 1 吹扫解吸炉 5 s 排出空气之后,Valve 1 和 Valve 2 同时切换,载气通过 Line 2 进入色谱仪,解吸炉在封闭状态下迅速升温加热炉体内的样品管,加热到 190 ℃并保持 5 min 后,Valve 1 和 Valve 2 再次切换,载气由 Line 1 将从样品管中汽化解吸出的样品携带入色谱仪进行分析,同时色谱仪程序升温启动,数据采集开始,5 min 后载气再次切换至 Line 2。分析结束,更换下一个待测样品重复上述步骤。

2 结果与讨论

2.1 解吸温度和解吸时间的选择

以某漆皮样品为对象,分别在 150,170,190 和 210 ℃等解吸温度下进行分析。结果表明,解吸温度为 190 ℃时可将漆皮的挥发性特征组分热解吸出来,解吸出来的组分真实反映了样品的原始组成,指纹数据的重复性较好,样品特征性明显,可容易地进行对比识别。当解吸温度升至 210 ℃时,特征峰只有少许增加,考虑到高温可能会使漆皮中高分子化合物发生热分解或裂解而导致指纹图谱复杂化,从而失去原始性,而低于 190 ℃时样品特征峰未完全解吸出来,不易做指纹识别,故本文选择 190 ℃为优化后的解吸温度。在该解吸温度下,比较了解吸 5,10,15 min 后的漆皮样品谱图,发现解吸 5 min 特征谱峰即可完全脱出。

2.2 气相色谱指纹图谱的比对

2.2.1 指纹图谱的直观比对

汽车喷漆配方的异同是指纹比对和识别的基础。由于汽车生产厂家不同,在原材料选购、使用及加工工艺等环节上也存在差异,因此漆皮成分及含量有所不同。漆皮指纹图谱中有些色谱峰是大多数漆皮样品共有的,但含量及比例有所不同,而有些色谱峰则是某种漆皮所独有的特征峰。取不同厂家、不同型号、不同颜色及厚度的汽车漆皮作为已知样品,按照本文“1.2”节操作条件和“1.3”节实验方法进行分析的色谱图见图 2。从图 2 可看出这些漆皮样品的指纹色谱图的特征明显,通过直观比较色谱

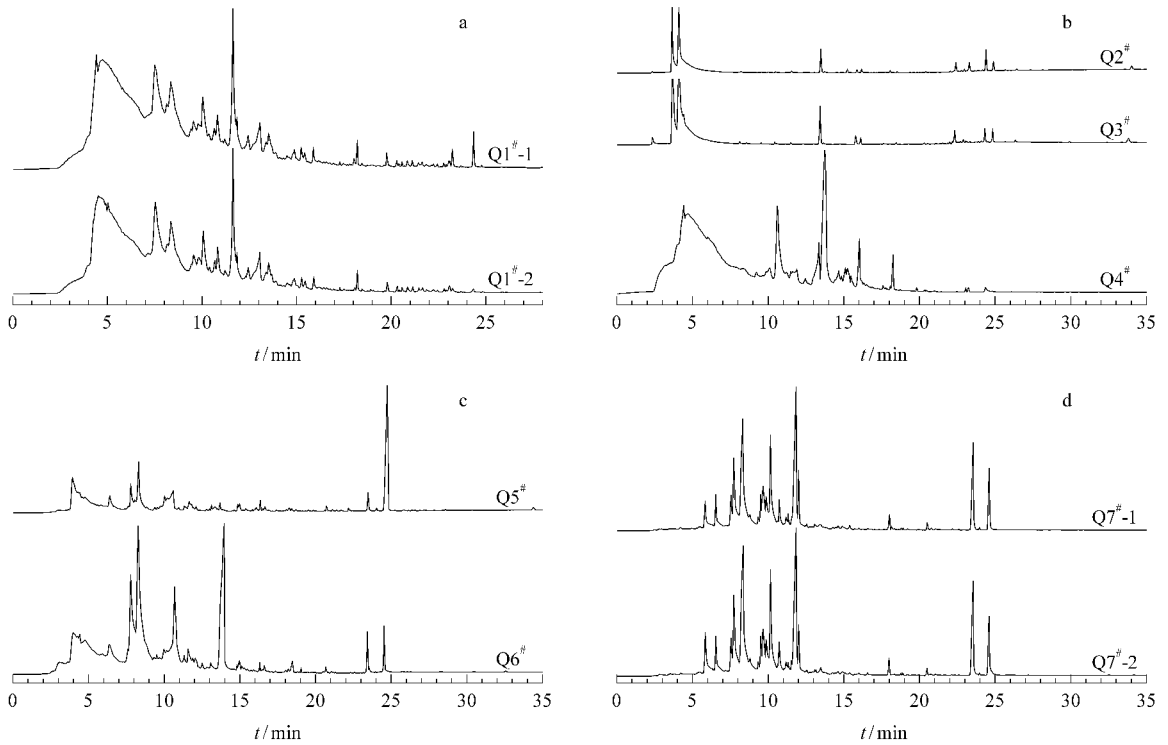


图2 漆皮指纹谱图比对

Fig.2 Comparisons of fingerprints of lacquer coats

a. two analysis of Q1[#]; b. Q2[#] and Q3[#] from the black cars and Q4[#] from the white car of the same type; c. Q5[#] and Q6[#] from the white cars of different types; d. two analysis of Q7[#].

峰参数(如谱峰个数、保留时间、峰形状等谱图轮廓)就可做出两个漆皮样品相同与否的判定。如图2-c中分别取自两辆不同型号白色轿车Q5[#]和Q6[#]的漆皮谱图,图2-b中Q2[#]和Q3[#]为两辆同型号同颜色(黑色)轿车的漆皮谱图,其色谱峰非常相似,但谱峰个数及比例关系不大相同,这与两辆轿车为不同生产批次的事实一致,表明喷漆成分略有不同;Q4[#]是与Q2[#]和Q3[#]相同型号不同颜色(白色)的轿车,其色谱图与Q2[#]和Q3[#]的谱图存在较大差异,由此可见其所喷漆的配方不相同;图2-a和图2-d分别为同一辆车漆皮平行两次的分析谱图,可看出两次分析的谱图轮廓均非常相似。

2.2.2 指纹图谱的定量表征

对轮廓相似的两张指纹图谱,仅通过直观比较是难以判定相似程度的,也是不科学的。利用相对保留时间 r_t 进行定性就避免了由于色谱系统的不同、色谱条件的波动等引起的谱峰漂移,使定性更加准确,而利用相对峰面积 r_A 定量则消除了进样量、色谱仪灵敏度、峰展宽及拖尾等造成的误差。本文采用的定量描述方法,既可以将漆皮的细微差别通过色谱指纹表征出来,又可以根据保留时间和峰面积的相似度对谱图进行归属。从以下两个角度(一是谱峰重叠率,二是共有峰保留时间和峰面积的相似度)定量描述表征指纹色谱图。

峰重叠率计算参照中药指纹图谱中重叠率的计算方法^[12]。Q1[#]和Q7[#]漆皮两次分析的峰重叠率分别为97%和96%;Q2[#]和Q3[#]的重叠率为86%;而Q5[#]和Q6[#]的重叠率最差,为67%。针对漆皮样品的比对分析,我们认为重叠率大于90%时可初步判定漆皮样品来源相同。

文献[13~15]报道的根据向量夹角余弦函数和计算机仿真等来计算图谱的相似度(或称相关性)的方法较为复杂。本文以相对保留时间比值 r_{t2}/r_{t1} 和相对峰面积比值 r_{A2}/r_{A1} 来进一步定量表征两张谱图的离散度和相似度。

离散度 s 按式(1)进行计算:

$$s = \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}{n-1}} \times 100\% \quad (1)$$

其中 $x = r_{t2}/r_{t1}$ 或 r_{A2}/r_{A1} , n 为谱峰数目。

相似度 f 按式(2)进行计算:

$$f = 100\% - s \quad (2)$$

相对保留时间比值 r_{t2}/r_{t1} 是定性指标,如果以 r_{t2}/r_{t1} 计算的相似度 f 小于99%,则以 r_{A2}/r_{A1} 计算的相似度 f 将失去意义,因此,只有当以 r_{t2}/r_{t1} 计算的相似度 f 大于99%时,才能进一步以 r_{A2}/r_{A1} 来计算两张指纹图谱的相似度 f 。图2-d中Q7[#]漆皮两次指纹分析的比较结果 r_{t2}/r_{t1} 和 r_{A2}/r_{A1} 以及单位质量

峰面积比值 A_{m2}/A_{m1} 列于表 1, $Q7^{\#-1}$ 和 $Q7^{\#-2}$ 两张指纹图谱以保留时间和峰面积计算的离散度 s 和相似度 f 也列于表 1。结果表明, r_{A2}/r_{A1} 与 A_{m2}/A_{m1} 计算结果相近, 分别为 94.4% 和 94.3%; 而前者无需对样品进行称量, 消除了称样不准等人为因素造成

的误差, 故以 r_{A2}/r_{A1} 来评价图谱相似性较好。同法计算出 $Q1^{\#}$ 漆皮两次分析(图 2-a)的保留时间和峰面积的相似度分别为 99.9% 和 71.1%, 而漆皮 $Q3^{\#}$ 与 $Q2^{\#}$ (图 2-b 中)保留时间和峰面积的相似度分别为 99.6% 和 70.8%。

表 1 图 2-d 所示漆皮样品相对保留值及其比值

Table 1 The relative retention values and their ratios of lacquer coats shown in Fig. 2-d

Peak No.	Q7 ^{#-1}				Q7 ^{#-2}				Ratios of relative retention values		
	t_{R1}/min	$r_{t1}^a)$	$r_{A1}^b)$	$A_{m1}^c)/(\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{g})$	t_{R2}/min	r_{t2}	r_{A2}	$A_{m2}/(\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{g})$	r_{t2}/r_{t1}	r_{A2}/r_{A1}	A_{m2}/A_{m1}
1	6.555	0.278	0.360	1.680×10^7	6.565	0.279	0.370	1.786×10^7	1.004	1.029	1.063
2	7.570	0.322	0.349	1.627×10^7	7.578	0.322	0.334	1.612×10^7	1.001	0.959	0.990
3	7.747	0.329	1.136	5.303×10^7	7.758	0.330	1.130	5.450×10^7	1.002	0.995	1.028
4	8.325	0.354	2.502	1.168×10^8	8.338	0.354	2.529	1.219×10^8	1.002	1.011	1.044
5	9.368	0.398	0.052	2.444×10^6	9.375	0.399	0.044	2.109×10^6	1.001	0.835	0.863
6	9.523	0.405	0.297	1.386×10^7	9.525	0.405	0.272	1.312×10^7	1.000	0.916	0.946
7	9.648	0.410	0.233	1.086×10^7	9.655	0.410	0.213	1.026×10^7	1.001	0.914	0.945
8	9.713	0.413	0.443	2.068×10^7	9.715	0.413	0.413	1.990×10^7	1.000	0.932	0.963
9	9.903	0.421	0.402	1.875×10^7	9.907	0.421	0.361	1.742×10^7	1.001	0.899	0.929
10	10.193	0.433	1.040	4.856×10^7	10.200	0.434	1.023	4.932×10^7	1.001	0.983	1.016
11	10.760	0.457	0.225	1.052×10^7	10.763	0.458	0.213	1.028×10^7	1.000	0.946	0.977
12	11.208	0.476	0.048	2.262×10^6	11.207	0.476	0.045	2.162×10^6	1.000	0.925	0.956
13	11.323	0.481	0.092	4.315×10^6	11.323	0.481	0.083	3.999×10^6	1.000	0.897	0.927
14	11.557	0.491	0.055	2.584×10^6	11.553	0.491	0.058	2.816×10^6	1.000	1.055	1.090
15	11.837	0.503	2.043	9.533×10^7	11.843	0.503	1.909	9.204×10^7	1.001	0.935	0.965
16	12.038	0.512	0.317	1.480×10^7	12.045	0.512	0.309	1.489×10^7	1.001	0.974	1.006
17	12.505	0.531	0.010	4.832×10^5	12.505	0.532	0.010	4.797×10^5	1.000	0.961	0.993
18	12.583	0.535	0.016	7.430×10^5	12.583	0.535	0.015	7.419×10^5	1.000	0.966	0.998
19	18.002	0.765	0.101	4.713×10^6	17.990	0.765	0.102	4.925×10^6	0.999	1.012	1.045
20	18.797	0.799	0.009	4.308×10^5	18.780	0.798	0.009	4.276×10^5	0.999	0.961	0.992
21	18.898	0.803	0.012	5.733×10^5	18.882	0.803	0.012	5.610×10^5	0.999	0.947	0.979
22	20.523	0.872	0.044	2.077×10^6	20.500	0.871	0.036	1.756×10^6	0.999	0.818	0.846
23 ¹⁾	23.528	1.000	1.000	4.667×10^7	23.525	1.000	1.000	4.822×10^7	1.000	1.000	1.033 ²⁾
24	24.612	1.046	0.658	3.073×10^7	24.595	1.045	0.632	3.048×10^7	0.999	0.960	0.992
Aver.	-	-	-	-	-	-	-	-	1.001	0.951	0.983
s	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1%	5.6%	5.7%
f	-	-	-	-	-	-	-	-	99.9%	94.4%	94.3%

a) r_{t1} and r_{t2} : relative retention times; b) r_{A1} and r_{A2} : relative peak areas; c) A_{m1} and A_{m2} : peak area per gram.

1) reference peak of relative retention values; 2) no reference peak.

图 3 直观地表现了相对保留时间比值 r_{t2}/r_{t1} 和相对峰面积比值 r_{A2}/r_{A1} 的折线图, 该曲线越平坦离散度越小, 相似度越好。可以看出样品 $Q1^{\#-1}$ 和

$Q1^{\#-2}$ 、 $Q7^{\#-1}$ 和 $Q7^{\#-2}$ 的保留时间的相似度较好, 而 $Q7^{\#-1}$ 和 $Q7^{\#-2}$ 的峰面积相似度较好, $Q1^{\#-1}$ 和 $Q1^{\#-2}$ 的峰面积相似度除最后两个峰的相差较大外, 总

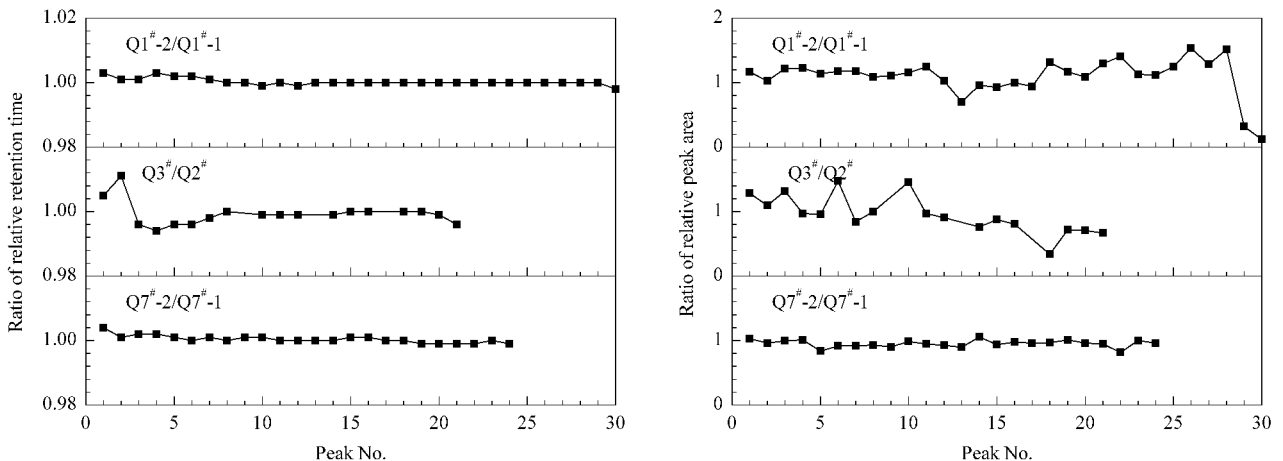


图 3 不同漆皮样品对应峰相对保留时间(左)和相对峰面积(右)比值的折线图

Fig. 3 The curves of ratios of relative retention times (left) and relative peak areas (right) of several lacquer samples

体相似度也较好。

定量表征和对比两个漆皮样品时,先计算它们的指纹色谱图的峰重叠率。若重叠率大于90%,说明两张谱图相似,初步认定样品来自同一母体,然后再计算两张图谱的保留时间相似度;当该值大于99%时再计算两张谱图的峰面积相似度,以进一步证实判定结果。本方法在计算峰面积相似度时,对峰面积小于3%总峰面积的小峰不计入计算,因为面积较大的峰和较小的峰对相似度计算的贡献是相同的,而峰面积较小的峰往往受基体干扰较大。Q1[#]和Q7[#]漆皮两次分析的保留时间相似度均为99.9%,重复性很好,峰面积相似度分别为71.1%和94.4%,前者较低是由于高沸点的个别谱峰的影响。因此,就漆皮指纹比较而言,我们认为当待比较的两张图谱的保留时间相似度大于99%,峰面积相似度大于70%时,便可判定两个漆皮样品来源相同。

修补后重新喷漆的车辆漆皮较厚,对其进行仔细分割得到各漆层样品,图4-a~f分别为某修补过又重新喷漆的漆皮Q7[#]最外层、次外层、中间层、次内层和最内层漆皮及原完整漆皮样品的指纹图谱。通过直观比较可看出,漆皮最外层和中间层对完整漆皮样品指纹峰贡献最大,最内层漆皮贡献次之,次外层和次内层谱峰贡献最少,这说明汽车漆皮外层油漆含量较内层为高,这也符合常理。由于从多层漆皮中获得的信息量比单层漆皮大,因此通过对可疑车辆和现场样品各对应漆层进行详细分析表征和比对,有利于做出较准确的判定结论。

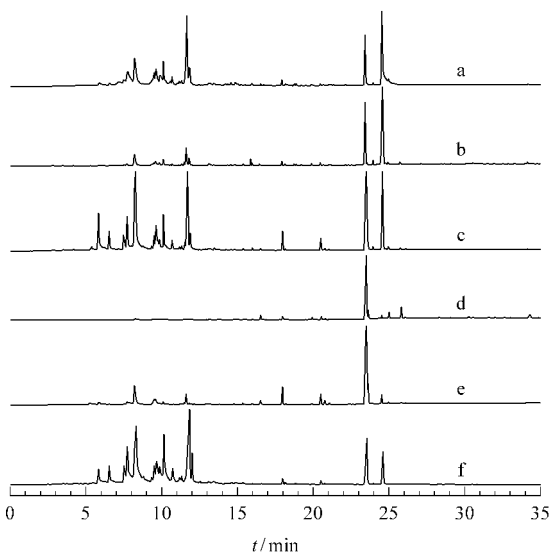


图4 Q7[#]漆皮样品不同层次部位指纹峰的比对图
Fig.4 Comparison of the fingerprints of the various layers of the sample Q7[#]

a. outermost layer; b. hypo-outer layer; c. middle layer; d. hypo-inner layer; e. innermost layer; f. intact lacquer coat sample.

2.3 应用

对未知样品Q8[#]~Q13[#]进行分析,由所得的指纹图谱直观比较发现,红色漆皮样品Q8[#]和Q9[#]峰形轮廓极为相似(见图5);进一步计算得知二者的峰重叠率为95%,保留时间和峰面积相似度分别为99.6%和75.4%,故判定漆皮Q8[#]和Q9[#]取自同一辆汽车,这一结论与事实一致。其他一些漆皮未知样品Q10[#]~Q13[#]的指纹图谱见图6,从图谱外观上就可断定这些样品来源不同,该结论与事实一致。

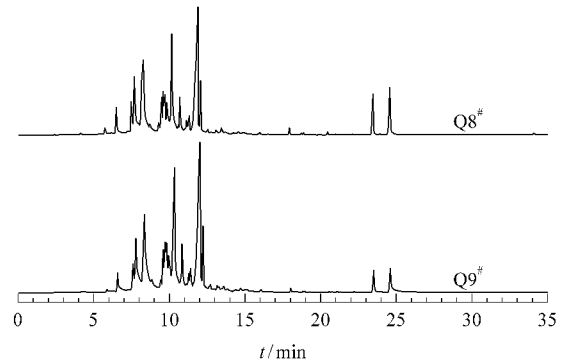


图5 Q8[#] and Q9[#]漆皮样品指纹峰的比对图
Fig.5 Comparison of fingerprints of Q8[#] and Q9[#] lacquer coat samples

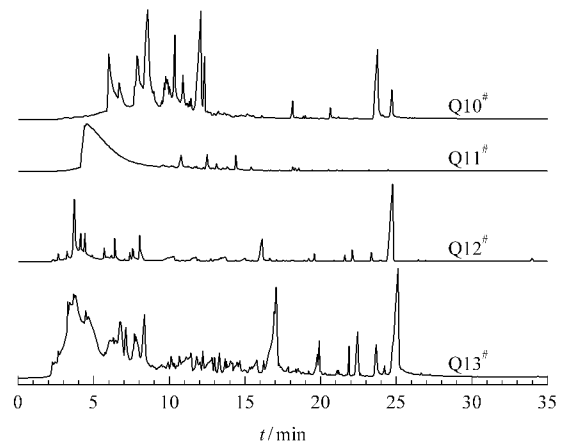


图6 Q10[#]~Q13[#]漆皮样品指纹峰的比对图
Fig.6 Comparison of fingerprints of Q10[#]~Q13[#] lacquer coat samples

3 结论与展望

利用自制的一级热解吸仪与毛细管气相色谱仪在线连用,对多种类型的漆皮样品进行比对分析,所得谱图的信息量丰富,特征性明显,通过对待比较谱图峰形状等的直观比对和谱图相似度的定量比对,实现了对不同来源的漆皮样品的指纹识别。该方法谱图重复性较好,计算方法简便易懂,可操作性强,适合于汽车漆皮的指纹分析。

该方法有望通过对各种型号、规格、生产批次的

汽车进行指纹登记,建立一个汽车漆皮标准指纹图谱库,通过对现场漆皮和数据库指纹图谱的比较,对待测样品进行归属,获知车型等相关信息,使公安交警部门在实际应用中缩小侦查范围,为最终找到肇事车辆提供参考数据。

参考文献:

- [1] Huang Tianlai , Hong Xin , Wang Ningsheng. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology (黄天来, 洪馨, 王宁生. 中药新药与临床药理), 2003 , 14(2) : 123
- [2] Zhang Weiming , Jiang Hongfang , Zhang Jiu. Chinese Wild Plant Resources (张卫明, 姜洪芳, 张玖. 中国野生植物资源), 2003 , 22(5) : 53
- [3] Li Jun , Zhu Sumin , Lin Ping. Tobacco Science & Technology (李军, 朱苏闽, 林平. 烟草科技), 2002 , (12) : 26
- [4] Liu Jiongguang , Yuan Hui. Liquor Making (刘炯光, 袁辉. 酿酒), 2003 , 30(3) : 19
- [5] Chen Weiqi , Zhang Luoping. Journal of Xiamen University (Natural Science) (陈伟琪, 张珞平. 厦门大学学报(自然科学版)), 2002 , 41(3) : 346
- [6] Jiang Ye , Hao Xiaohua , Liu Hongju. Chinese Traditional Patent Medicine (蒋晔, 郝晓花, 刘红菊. 中成药), 2004 , 26(4) : 262
- [7] Yuan Min , Zeng Zhi , Song Lifei , Yang Ting , Liu Xiangxiang , Cao Cheng , Zeng Heping. Chinese Journal of Analytical Chemistry (袁敏, 曾志, 宋力飞, 杨挺, 刘乡乡, 曹骋, 曾和平. 分析化学), 2003 , 31(4) : 455
- [8] Shi Zhihong , He Jiantao , Chang Wenbao. University Chemistry (石志红, 何建涛, 常文保. 大学化学), 2004 , 19(1) : 33
- [9] Zhou Qun , Sun Suqin , Liang Xiyun. Spectroscopy and Spectral Analysis (周群, 孙素琴, 梁曦云. 光谱学与光谱分析), 2003 , 23(3) : 509
- [10] Sun Guoxiang , Wan Guosheng , Sun Yuqing. Chinese Journal of Chromatography (孙国祥, 万国生, 孙毓庆. 色谱), 2004 , 22(3) : 206
- [11] Ma Xin , Sun Yuqing. Chinese Journal of Chromatography (马欣, 孙毓庆. 色谱), 2003 , 21(6) : 562
- [12] Hong Xiaokun , Wang Zihua. Digital Fingerprint of Chinese Traditional Medicine. Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers (洪筱坤, 王智华. 中药数字化色谱指纹谱. 上海: 上海科学技术出版社), 2003. 83
- [13] Chen Minjun , Cheng Yiyu , Lin Ruichao. Chinese Traditional Patent Medicine (陈闽军, 程翼宇, 林瑞超. 中成药), 2002 , 24(12) : 905
- [14] Cheng Yiyu , Chen Minjun , Wu Yongjiang. Acta Chimica Sinica (程翼宇, 陈闽军, 吴永江. 化学学报), 2002 , 60(11) : 2 017
- [15] Meng Qinghua , Liu Yongsuo , Wang Jiansong , Hu Yuzhu. Chinese Traditional Patent Medicine (孟庆华, 刘永锁, 王建松, 胡育筑. 中成药), 2003 , 25(1) : 4