

# 气相色谱内标法测定牡荆油胶丸中 $\alpha$ -丁香烯含量的不确定度评定

魏惠珍<sup>1</sup>, 饶毅<sup>1\*</sup>, 李新南<sup>2</sup>, 张洁<sup>2</sup>, 陈燕军<sup>2</sup>, 谢菲<sup>2</sup>, 邱伟华<sup>2</sup>

(1. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330006; 2. 江西中医学院, 南昌 330004)

**摘要** 目的: 建立气相色谱法 (GC) 测定牡荆油胶丸中  $\alpha$ -丁香烯含量的测量不确定度评定方法。方法: 通过建立 GC 内标法测定含量的数学模型, 对各个不确定度因素进行评估、计算, 由此计算合成不确定度, 最终给出测量结果在 95% 置信区间下的扩展不确定度。结果: 本次实验的牡荆油胶丸  $\alpha$ -丁香烯含量测定结果为  $(84.25 \pm 3.59) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结论: 建立的不确定度评定法适用于气相内标法测定药物含量的不确定度分析。

**关键词:** 测量不确定度; 气相内标法; 牡荆油胶丸;  $\alpha$ -丁香烯

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)11-1881-05

## Evaluation of measurement uncertainty for the determination of $\alpha$ -caryophyllene in Mujing oil soft capsules by GC internal standard method

WEI Hui-zhen<sup>1</sup>, RAO Yi<sup>1</sup>, LI Xin-nan<sup>2</sup>, ZHANG Jie<sup>2</sup>,  
CHEN Yan-jun<sup>2</sup>, XIE Fei<sup>2</sup>, QIU Wei-hua<sup>2</sup>

(1. The National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China; 2. Jiangxi Traditional Medicine, Nanchang 330004, China)

**Abstract Objective:** To evaluate the uncertainty of measurement for determination of  $\alpha$ -caryophyllene in Mujingyou soft capsules by GC internal standard method **Methods:** Through establishing GC internal standard method determination mathematical model, 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 **Results:** The determined content of  $\alpha$ -caryophyllene in Mujingyou soft capsules of this test is  $(84.25 \pm 3.59) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . **Conclusion:** The established mathematic model is applicable to the uncertainty analysis of GC internal standard method in the determination of drugs

**Key words:** measurement uncertainty; GC internal standard method; Mujingyou soft capsules;  $\alpha$ -caryophyllene

不确定度是表征被测量物质真值所处的量值范围的评定结果, 是对实验测量结果的可信度评定。根据《测试和校准实验室能力的通用要求》(ISO 17025), 测量不确定度分析成为近年来计量认证和国家实验室认可评审的重点内容之一。随着人们对检验结果的可靠性要求不断提高, 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得到了深入的研究和广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。

牡荆油胶丸是牡荆油与适量稀释剂经加工制成的胶丸, 临床上用于治疗慢性支气管炎, 疗效确切。经文献查阅, 牡荆油主要含有  $\alpha$ -蒎烯、芳樟醇、

$\beta$ -蒎烯和丁香烯氧化物等成分<sup>[3]</sup>, 其中  $\alpha$ -丁香烯的含量较高, 临床观察有较好的疗效, 是牡荆油治疗慢性支气管炎的重要成分。本文根据欧洲化学委员会颁布的《Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement》<sup>[4]</sup>, 对气相内标法测定牡荆油胶丸中  $\alpha$ -丁香烯含量的测量不确定度进行了评定。根据牡荆油胶丸中  $\alpha$ -丁香烯含量的测定过程进行不确定度评估, 找出影响不确定度的因素, 并对这些因素的不确定度的贡献率进行评定, 为牡荆油胶丸质量控制研究提供参考, 同时为在实际工作中采用气相内标法测定药品含量结果的可靠性评价、选择合适的样

品处理及测定方法、得出符合要求的分析结果提供指导。

### 1 仪器与试剂

Agilent 6890型气相色谱仪,氢火焰离子化检测器(FID);岛津 AUW 220D型十万分之一电子天平,梅特勒-托利多 AB104-N型万分之一天平,所用玻璃器皿均为天玻牌 A级。

-丁香烯对照品(购于 SIGMA 公司,采用气相色谱面积归一法测得纯度大于 98.5%);牡荆油胶丸为市购药品;乙酸乙酯,正十八烷均为分析纯。

### 2 色谱条件

色谱柱:HP-5 石英毛细管柱(30.0 m × 320 μm × 0.25 μm),进样口温度:230℃,恒流:1 mL · min<sup>-1</sup>,分流比:10:1,检测口温度:260℃,程序升温:起始温度 80℃,以 8℃ · min<sup>-1</sup>速率升至 200℃,保持 5 min。

### 3 测定方法

精密称取 -丁香烯对照品 20.46 mg,置 100 mL 量瓶中,用乙酸乙酯溶解至刻度,摇匀,得对照品储备液。精密称取内标物正十八烷溶液 15.17 mg,置 100 mL 量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,即得内标溶液(浓度为 0.1517 mg · mL<sup>-1</sup>)。从对照品储备液中精密吸取 1 mL 置 10 mL 量瓶中,并精密加入内标溶液 1 mL,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,即得对照品溶液,其中对照品浓度为 0.02046 mg · mL<sup>-1</sup>,内标物浓度为 0.01517 mg · mL<sup>-1</sup>。

精密称取牡荆油胶丸内容物 0.1018 g,置 50 mL 量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,从中精密吸取 1 mL 置 10 mL 量瓶中,再精密加入内标溶液 1 mL,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,即得供试品溶液。

取上述溶液进样,记录色谱图,按内标法以峰面积计算含量。

### 4 结果

4.1 数学模型 根据测定原理和过程,牡荆油胶丸中 -丁香烯含量计算公式为:

$$W = \frac{C_x \times V \times n}{m} \quad (1)$$

$$C_x = f \times \frac{A_x}{A_s / C_s} \quad (2)$$

$$f = \frac{A_s / C_s}{A_r / C_r} = \frac{A_s}{m_s / V_s} \times \frac{A_r}{m_r / V_r} \quad (3)$$

V:供试品溶液体积;n:供试品稀释倍数;m:供试品取样量;W: -丁香烯在供试品中的含量;m<sub>s</sub>:

内标物取样量;V<sub>s</sub>:内标溶液体积;A<sub>r</sub>:对照品峰面积;C<sub>r</sub>:对照品浓度;m<sub>r</sub>:对照品取样量;V<sub>r</sub>:对照品溶液体积;A<sub>x</sub>:供试品峰面积;C<sub>x</sub>:供试品浓度;A<sub>s</sub>:供试品中内标物峰面积;C<sub>s</sub>:供试品中内标物浓度;f:校正因子;A<sub>s</sub>:对照溶液中内标物峰面积;C<sub>s</sub>:对照溶液中内标物浓度。

4.2 不确定度计算 根据数学模型分析,单份供试品含量测定的不确定度可分为对照品溶液 U(Ref)、供试品溶液 U(Sample)及气相色谱仪进样的重复性 U(GC)的不确定度。在计算标准不确定度时,根据《Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement》<sup>[4]</sup>要求,对证书或其他说明书给出区间,而未说明置信水平的,如对照品的纯度、温度对定容体积的影响等,按矩形分布(k=√3)计算不确定度;对给出区间、未说明置信水平,但有理由认为不大可能为极端值的,如量瓶、移液管等玻璃仪器的校正不确定度,采用三角分布(k=√6)计算不确定度;通过对随机变化过程的重复观测得到的估计值,如天平称量的重复性、量瓶定容的重复性等引入的不确定度,采用实验的标准偏差表示。

4.2.1 对照品溶液不确定度 U(Ref) 对照品溶液的不确定度来源于对照品和内标物质量的不确定度和稀释定容体积的不确定度。

4.2.1.1 对照品质量引起的相对标准不确定度 u(m<sub>r</sub>)/m<sub>r</sub>

对照品纯度的不确定度

本实验中所用对照品 -丁香烯购于 Sigma 公司,根据气相色谱面积归一法测定结果及说明知其纯度为 98.5%以上,按矩形分布计算,其对照品纯度的不确定度 = (1 - 0.985) / 2√3 = 4.33 × 10<sup>-3</sup>

十万分之一天平的示值不确定度

根据天平附带资料,天平称量允许误差为 ±0.1 mg,按矩形分布计算,则示值不确定度 = 0.1 / √3 = 0.058 mg

称量由天平重复性带入的不确定度

根据天平附带资料,天平称量重复性(标准偏差) 0.05 mg,则重复性带入的不确定度 = 0.05 mg

由于对照品 -丁香烯取样量为 20.46 mg,则对照品质量引起的相对标准不确定度 u(m<sub>r</sub>)/m<sub>r</sub> =

$$\sqrt{\left(\frac{4.33 \times 10^{-3}}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.058}{20.46}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{20.46}\right)^2} = 5.72 \times 10^{-3}$$

4.2.1.2 对照品溶液中对对照品配制引起的相对标

准不确定度  $u(V_r)/V_r$ :

对照品液中对照品的稀释,使用了 100 mL、10 mL 量瓶和 1 mL 移液管,这些玻璃仪器使用引入的不确定度计算如下:

(1) 100 mL 量瓶使用不确定度

校准: 100 mL 量瓶 (A 级) 的允许偏差为  $\pm 0.1$  mL,按三角分布计算,则 100 mL 量瓶校正带入的不确定度  $= 0.1/\sqrt{6} = 0.041$  mL

重复性:用 100 mL 量瓶 (A 级) 重复吸量蒸馏水 10 次,并称重计算标准偏差为 0.07 mL,则其重复性不确定度  $= 0.07$  mL

温度:由于实验室温度变化范围为  $20 \pm 5$ ,按矩形分布计算,乙酸乙酯的膨胀系数为  $1.38 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ ,则温度影响的不确定度  $= (100 \times 5 \times 1.38 \times 10^{-3})/\sqrt{3} = 0.40$  mL

100 mL 量瓶使用引入的不确定度  $= \sqrt{0.041^2 + 0.07^2 + 0.40^2} = 0.407$  mL

(2) 10 mL 量瓶使用不确定度

校准: 10 mL 量瓶 (A 级) 的允许偏差为  $\pm 0.02$  mL,按三角分布计算,则 10 mL 量瓶校正带入的不确定度  $= 0.02/\sqrt{6} = 0.008$  mL

重复性:用 10 mL 量瓶 (A 级) 重复吸量蒸馏水 10 次,并称重计算标准偏差为 0.017 mL,则其重复性不确定度  $= 0.017$  mL

温度:由于实验室温度变化范围为  $20 \pm 5$ ,按矩形分布计算,乙酸乙酯的膨胀系数为  $1.38 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ ,则温度影响的不确定度  $= (10 \times 5 \times 1.38 \times 10^{-3})/\sqrt{3} = 0.040$  mL

10 mL 量瓶使用引入的不确定度  $= \sqrt{0.008^2 + 0.017^2 + 0.040^2} = 0.044$  mL

(3) 1 mL 移液管使用不确定度

校准: 1 mL 移液管 (A 级) 的允许偏差为  $\pm 0.007$  mL,按三角分布计算,则 1 mL 移液管校正带入的不确定度  $= 0.007/\sqrt{6} = 2.86 \times 10^{-3}$  mL

重复性:用 1 mL 移液管 (A 级) 重复吸量蒸馏水 10 次,并称重计算标准偏差为 0.007 mL,则其重复性不确定度  $= 0.007$  mL

温度:由于实验室温度变化范围为  $20 \pm 5$ ,按矩形分布计算,乙酸乙酯的膨胀系数为  $1.38 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ ,则温度影响的不确定度  $= (1 \times 5 \times 1.38 \times 10^{-3})/\sqrt{3} = 3.98 \times 10^{-3}$  mL

1 mL 移液管使用引入的不确定度  $=$

$$\sqrt{(2.86 \times 10^{-3})^2 + 0.007^2 + (3.98 \times 10^{-3})^2} = 8.54 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

对照品液中对照品的稀释引起的相对标准

$$\text{不确定度 } u(V_r)/V_r = \sqrt{\left(\frac{0.407}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.044}{10}\right)^2 + \left(\frac{8.54 \times 10^{-3}}{1}\right)^2} = 0.0104$$

4.2.1.3 对照品液中内标物配制引起的相对标准不确定度  $u(V_s)/V_s$ :

将内标物从内标物储备液移入对照品溶液中,使用了 1 mL 移液管,由“4.2.1.2 项中可知 1 mL 移液管使用过程中引入的不确定度  $= 3.98 \times 10^{-3}$  mL。

对照品液中内标物配制引起的相对标准不确定

$$\text{度 } u(V_s)/V_s = \sqrt{\left(\frac{3.98 \times 10^{-3}}{1}\right)^2} = 3.98 \times 10^{-3}$$

对照品溶液不确定度  $U(\text{Ref}) =$

$$\sqrt{[u(m_r)/m_r]^2 + [u(V_r)/V_r]^2 + [u(V_s)/V_s]^2} = 0.0147$$

4.2.2 供试品溶液不确定度  $U(\text{Sample})$

供试品溶液的不确定度来源于供试品和内标物质量的不确定性和稀释定容体积的不确定度。

4.2.2.1 供试品牡荆油质量称定引起的相对标准不确定度  $u(m)/m$ :

万分之一天平的示值不确定度:

根据天平附带资料,天平称量允许误差为  $\pm 0.001$  g,按矩形分布计算,则示值不确定度  $= 0.001/\sqrt{3} = 5.78 \times 10^{-4}$  g

称量由天平重复性带入的不确定度:

天平通过 10 次重复测量,计算得出标准偏差为  $\pm 0.0003$  g,则重复性带入的不确定度  $= 3 \times 10^{-4}$  g

由于供试品牡荆油取样量为 0.1018 g,则  $u$

$$(m)/m = \sqrt{\left(\frac{5.78 \times 10^{-4}}{0.1018}\right)^2 + \left(\frac{3 \times 10^{-4}}{0.1018}\right)^2} = 6.39 \times 10^{-3}$$

4.2.2.3 供试品溶液中牡荆油稀释引起的相对标准不确定度  $u(V)/V$ :

供试品溶液中牡荆油的稀释,使用了 50 mL 量瓶、10 mL 量瓶和 1 mL 移液管。10 mL 量瓶和 1 mL 移液管使用过程中引入的不确定度同“4.2.1.1 项”的计算结果。

50 mL 量瓶的使用不确定度为:

校准: 50 mL 量瓶 (A 级) 的允许偏差为  $\pm 0.05$  mL,按三角分布计算,则 50 mL 量瓶校正带

入的不确定度  $= 0.05 / \sqrt{6} = 0.020 \text{ mL}$

重复性:用 50 mL 量瓶 (A 级) 重复吸量蒸馏水 10 次, 并称重计算标准偏差为 0.052 mL, 则其重复性不确定度  $= 0.052 \text{ mL}$

温度:由于实验室温度变化范围为  $20 \pm 5$ , 按矩形分布计算, 乙酸乙酯的膨胀系数为  $1.38 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ , 则温度影响的不确定度  $= (50 \times 5 \times 1.38 \times 10^{-3}) / \sqrt{3} = 0.199 \text{ mL}$

50 mL 量瓶使用引入的不确定度  $u(V_{50}) =$

$$\sqrt{0.020^2 + 0.052^2 + 0.199^2} = 0.207 \text{ mL}$$

供试品溶液中牡荆油稀释引起的相对标准

$$\text{不确定度 } u(V)/V = \sqrt{\left(\frac{0.407}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.207}{50}\right)^2 + \left(\frac{8.54 \times 10^{-3}}{1}\right)^2} = 0.0105$$

4.2.2.4 供试品溶液中内标物稀释引起的相对标准不确定度  $u(V_s)/V_s$ :

将内标物从内标物储备液移入对照品溶液中, 使用了 1 mL 移液管, 由“4.2.1.2 项中可知 1 mL 移液管使用过程引入的不确定度  $= 3.98 \times 10^{-3} \text{ mL}$ 。

对照品液中内标物配制引起的相对标准不确定度

$$u(V_s)/V_s = \sqrt{\left(\frac{3.98 \times 10^{-3}}{1}\right)^2} = 3.98 \times 10^{-3}$$

供试品溶液不确定度  $U(\text{Sample}) =$

$$\sqrt{[u(m)/m]^2 + [u(V)/V]^2 + [u(V_s)/V_s]^2} = 0.0149$$

4.2.3 气相色谱仪进样的重复性的不确定度  $U(GC)$

气相色谱检测的结果以检测峰与内标峰的峰面积的比值来表示, 将供试品溶液重复进样 6 次, 计算相对标准偏差为 0.0028, 因而气相检测的 - 丁香烯峰面积和内标物峰面积的比值的相对不确定度  $= 0.28\%$ , 由于测定过程中, 需要对对照品溶液和供试品溶液进行两次气相测定, 因而气相色谱检测过程峰面积的比值的相对不确定度  $U(GC) = 0.0028 \times \sqrt{2} = 0.40\%$

4.3 计算合成不确定度

$$W = \frac{C_x \times V \times n}{m} = 84.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$U(W) = \sqrt{U^2(\text{Ref}) + U^2(\text{Sample}) + U^2(GC)} = 0.0213$$

$$U_c(W) = W \times U(W) = 1.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

4.4 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  $U_{95} = k$

$\times U_c(W) = 3.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 本次实验的所测牡荆油胶丸中 - 丁香烯的含量为:  $W = (84.25 \pm 3.59) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

## 5 讨论

5.1 待测成分在样品中的分布均匀性是影响检测结果的一个重要因素, 本实验在对气相色谱法测定牡荆油胶丸中 - 丁香烯含量的不确定度进行评定时, 并未将指标成分 - 丁香烯在供试品中分布均匀度的不确定度予以评定, 是因为本实验的供试品牡荆油为液体状态, 且取样是从 10 粒牡荆油胶丸的总内容物中直接称取, 液体良好的均匀分布性和取样的数量较多, 因而我们认为 - 丁香烯在牡荆油胶丸内容物中的分布是基本均匀的。

5.2 在采用内标法对牡荆油胶丸中 - 丁香烯含量测定过程中, 由于配制校正因子测定用的对照溶液和含有内标物质的供试品溶液使用同一份内标物质溶液, 则配制内标物质溶液不必精密称取, 因而在不确定度评定过程中, 对内标物正十八烷使用所引起的不确定度仅考虑了其配制过程中由内标物储备液移至对照品溶液及供试品溶液过程中的不确定度。

5.3 气相色谱内标法的含量计算过程, 是以检测峰与内标峰的峰面积的比值来计算, 因而对气相色谱仪在检测过程中所引入的不确定度进行评定时, 采用供试品重复 6 次进样, 以 - 丁香烯峰面积与正十八烷峰面积比值的标准偏差进行表述。

5.4 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 1 的各标准不确定度分量所占比例可以看出, 应用气相内标法对牡荆油胶丸中 - 丁香烯含量测定过程中, 其不确定度贡献率最大的为对照品溶液的不确定度  $u(\text{Ref})$ , 其中对照品溶液的配制及内标溶液的配制为对照品溶液不确定度的主要来源。

5.5 在牡荆油胶丸中 - 丁香烯含量测定的方法中, 对照品及供试品溶液的配制均采用乙酸乙酯为溶剂, 其膨胀系数为  $1.38 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ , 约为水 ( $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ ) 的 6.5 倍, 因而实验方法采用乙酸乙酯为溶剂时, 应尽量降低实验操作温度的偏差, 以减少由于溶液定容所引入的不确定度。

5.6 我们分析了本实验中对对照品溶液、供试品溶液配制过程中使用的 100, 50, 10 mL 量瓶及 1 mL 移液管在使用过程中的相对不确定度, 结果如图 1。从图中可以看出 1 mL 移液管的使用对不确定度的影响最大, 约为量瓶使用过程中所引入不确定

表 1 不确定度评定结果

Tab 1 The result of uncertainty measurement

不确定度分量 (uncertainty item)		相对标准 不确定度 (relative standard uncertainty) $u(y_i)/y_i$	不确定度 贡献率* (uncertainty contribution ratio) / %
对照品溶液	对照品称量 $u(m_r)$	0.00572	7.20
	不确定度		
	对照品配制 $u(V_r)$	0.01044	24.01
$U(Ref)$	内标物配制 $u(V_s)$	0.00855	16.09
	不确定度		
	供试品称量 $u(m)$	0.00639	9.00
供试品溶液	供试品配制 $u(V)$	0.01047	24.14
	不确定度		
	内标物配制 $u(V_s')$	0.00855	16.09
$U(Sample)$	气相色谱仪 对照品测定 $u(A)$	0.00280	1.73
	不确定度		
	$U(GC)$ 供试品测定 $u(A')$	0.00280	1.73
合成不确定度			
$U(W)$		0.0213	100

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

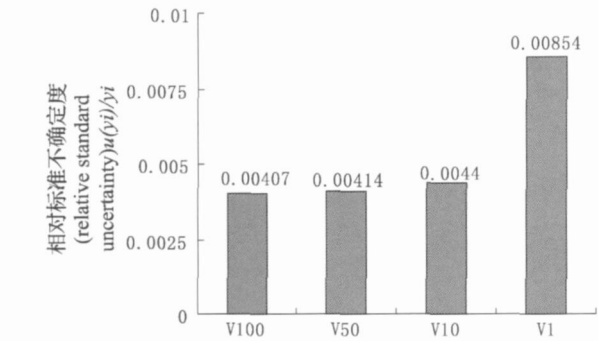


图 1 各玻璃量器相对标准不确定度

Fig 1 Relative standard uncertainty of glass containers

V100: 100 mL 量瓶 (100 mL volumetric flask) V50: 50 mL 量瓶 (50 mL volumetric flask) V10: 10 mL 量瓶 (10 mL volumetric flask) V1: 1 mL 移液管 (1 mL pipette)

度的两倍;另外,随着配制溶液体积的降低,量瓶在使用过程中的相对不确定度也随之增加。因而在含量测定的溶液配制过程中,减少移液管的使用次数或降低溶液的移取定容配制次数,是降低溶液配制不确定度的主要途径,其次,尽量使用容量大的玻璃量具也是降低配制过程不确定度的有效方法。

5.7 称量也是不确定度来源的一个重要方面。我们分析了本次实验中使用的精密天平

与十万分之一天平在称量重量与测得相对不确定度的关系图(不确定度 0.6% 的范围内),结果如图 2。从图可知,在实验过程中控制称量相对不确定度小于 0.5% 时,万分之一天平的称量重量必须大于 10 mg,十万分之一天平的称量重量必须大于 0.1 g;称量相对不确定度小于 0.1%,万分之一天平的称量重量则必须大于 60 mg,十万分之一天平的称量重量必须大于 0.6 g。

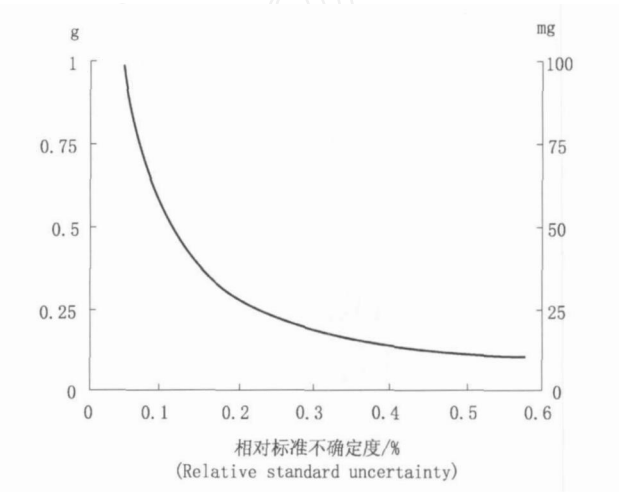


图 2 两种不同规格天平的相对标准不确定度比较

Fig 2 Comparison relative standard uncertainty of two different specifications balances

左: 万分之一天平 (left: balance with 0.1 mg readability) 右: 十万分之一天平 (right: balance with 0.01 mg readability)

参考文献

1 HU Zhen (胡震), WANG Yi - ming (王义明), LUO Guo - an (罗国安), *et al* Estimation of measurement uncertainty of analytical results for the determination of three active components from gardenia jasm inoides ellis by HPLC (栀子药材中三种有效成分 HPLC 定量分析结果不确定度的评定). *J Chin Med Mate* (中药材), 2005, 28 (11): 991

2 HU Ping (胡坪), LUO Guo - an (罗国安), ZHAO Zhong - zhen (赵中振), *et al* Study on the evaluating method and the affecting factors of measurement uncertainty for the determination of marker Compounds in Chinese materia medica (中药材定量分析中测量不确定度的评定方法及其影响因素的研究). *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2005, 25 (4): 455

3 PAN Jiong - guang (潘炯光), XU Zhi - ling (徐植灵). GC - MS Analysis of essential oils from four *Vitex* species (牡荆, 荆条, 黄荆和蔓荆叶挥发油的 GC - MS 分析). *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 1989, 14 (6): 357

4 Ellison S L R., Rosslein M, Williams A, EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ed, Teddington, UK, 2000. 25

(本文于 2008 年 12 月 5 日收到)