合成的磺酸化β-CD聚合物每一个环糊精单元虽然不是均一取代的，但对于整体高分子而言，统计学上存在均一化效果，同时由于不同环糊精单元之间的协同作用等，使得合成的磺酸化β-CD聚合物具有较强的拆分能力。做为毛细管电泳手性添加剂，在优化的条件下实现了五种药物的手性拆分，其中对特布他林的分离度达到4.35，扑尔敏的分离度达到3.11。

[参考文献]:

[1] A. M. Stalcup, K. H. Gahm. Application of Sulfated Cyclodextrins to Chiral Separations by Capillary Zone Electrophoresis [J]. Anal. Chem., 1996, 68: 1360-1368.

[2] J. B. Vincent, D. M. Kirby, T. V. Nguyen, et al. A Family of Single-Isomer Chiral Resolving Agents for Capillary Electrophoresis. 2.Hepta-6-sulfato-β-cyclodextrin [J]. Anal. Chem., 1997, 69: 4419-4428.

[3] H. Cai, T. V. Nguyen, G. Vigh. A Family of Single-Isomer Chiral Resolving Agents for Capillary Electrophoresis. 3. Heptakis(2,3-dimethyl-6-sulfato)-β-cyclodextrin [J]. Anal. Chem., 1998, 70: 580-589.

欧盟制药工业近红外光谱技术应用、申报和变更资料要求指南（草案）

译者：乔延江[1,2]*，杜敏[1]，史新元[1,2]，吴志生[1]，徐冰[1]

(1. 北京中医药大学 中药学院，北京 100102；

2.国家中医药管理局（中药信息工程）重点研究室，北京 100102)

[摘要] 近红外光谱技术不仅广泛应用于食品、农业和石油化工等领域，近年来也广泛应用于制药工业中，以控制各种原料药、中间体和成品的质量。为进一步推广并规范近红外光谱技术在制药领域的应用，欧洲医药管理局颁布了《欧盟制药工业近红外光谱技术应用、申报和变更资料要求指南（草案）》（以下简称《指南》），围绕近红外光谱分析方法的建立、校正、验证、维护和应用等，提出了一系列指导原则和要求。本文对此予以详细介绍，以期为我国近红外光谱技术在制药领域中的研究与应用提供参考。

《指南》具体从适用范围、法律依据、近红外光谱分析方法建立与完善的一般要求、定性分析方法与定量分析方法中的具体要求及近红外光谱分析方法的变更与维护等方面进行详细的论述，还介绍了对近红外光谱法进行申报与变更时所需呈递的资料要求。近红外光谱法的建立与完善是一个动态过程，主要包括数据采集、模型校正、模型验证和模型维护与更新等方面。数据采集时主要从样本集的组成、样本数量、样品的制备与装载方式及光谱采集的影响因素等方面进行考虑，以确保得到稳健的校正模型。对于定量分析，通常需要三个样本集（校正集、测试集、验证集）用以建立、优化和验证校正模型。其验证内容主要包括专属性、线性、准确度、精密度、稳健性和检出限与定量限。近红外定性分析方法主要用于鉴定、判别与合格检查三个方面，在方法建立时仅需校正集与独立验证集。其验证内容包括专属性与稳健性。对于影响近红外光谱分析方法性能的任何变更，都需对近红外模型进行重新校正和/或验证，以证明模型的适用性。

[关键词] 近红外光谱（NIRS），过程分析技术（PAT）

近红外漫反射光谱法快速鉴别枸杞子产地

杜 敏[1]，吴志生[1]，林兆洲[1]，史新元[1,2]，乔延江[1,2*]

(1. 北京中医药大学 中药学院，北京 100102；

2.国家中医药管理局（中药信息工程）重点研究室，北京 100102)

[摘要] **目的：**采用近红外漫反射光谱法采集枸杞子的表面光谱，对枸杞子的产地进行快速无损鉴别，并考察适当的光谱采集部位与合理的光谱采集策略。**方法：**利用漫反射光纤探头采集枸杞子样品表面5个部位的近红外光谱，首先以样品整体光谱建模，以模型的判正率为评价指标，优化光谱预处理方法。然后利用经最佳预处理方法处理的光谱数据，分别考察不同采样部位的建模结果以及光谱采集时人员操作偏差的影响，进一步对判别分析方法进行筛选。**结果：**对光谱数据进行多元散射校正即可达到最佳建模结果，结果表明枸杞子中间位置光谱的建模效果与整体光谱相近。将光谱采集时的人员操作偏差考虑在内时，采用多级分类器可实

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

现较好的鉴别结果，其十折交叉验证的判正率为 98.95%，对外部验证集的判正率为 91.67%。**结论**：采用近红外漫反射光谱法采集枸杞子表面光谱，即可实现枸杞子产地的快速无损鉴别。
[关键词] 枸杞子，产地鉴别，近红外漫反射光谱法，光谱采集部位

Rapid determination of amino acids without derivatization using hydrophilic interaction ultra-high performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry

Sheng Guo, Jin-ao Duan*, Dawei Qian, Yuping Tang, Yefei Qian, Dawei Wu, Shulan Su, Erxin Shang

Jiangsu Key Laboratory for High Technology Research of TCM Formulae, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, P.R. China

Abstract A novel hydrophilic interaction liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (HILIC-MS/MS) method was developed for the simultaneous determination of 23 free amino acids without derivatization. The method was performed on an ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC) separation system coupled with electrospray ionization mass spectrometry on a triple quadrupole mass spectrometer (TQ-MS), operating in positive ionization mode. Sufficient separation of the 23 underivatized amino acids was achieved on an Acquity BEH Amide column (2.1 mm × 100 mm, 1.7 um) in a single run of 12 min at a flow rate of 0.4 mL min^{-1}. The limits of detection were in the range from 0.17 to 77.75 ng mL^{-1}. All the analytes were quantified directly from biological extracts without any kind of derivatization, which avoided the laborious and time-consuming of derivatization procedures used by the traditional method. Also, the more polar compounds were separated without utilization of perfluorinated acids as ion-pairing reagents which was not suggested for ESI source. Then, the method was applied for the analysis of the free amino acids in 46 batches of *Ziziphus jujuba* fruits which comprised 39 cultivars from 26 cultivation regions. Multivariate statistical analysis was also used to investigate the differences in free amino acid profiles among the samples. This study showed that HILIC-UHPLC-TQ-MS is an effective technique to analyze underivatized amino acids in the biological samples.

Keywords: Amino acid; *Ziziphus jujuba*; Hydrophilic interaction chromatography; Ultra-high performance liquid chromatography; Triple quadrupole mass spectrometry

不同产地及树龄果用银杏叶中总银杏酸的比较分析

姚鑫[1]，周桂生[1]，唐于平[13*]，钱大玮[1]，金春[2]，秦勇[2]，宿树兰[1]，段金廒[1]

([1]南京中医药大学江苏省方剂高技术研究重点实验室，南京 210046；[2]江苏神龙药业有限公司，盐城 224200)

[摘要] **目的**：探索不同产地及树龄果用银杏叶中总银杏酸的含量变化。**方法**：采用 HPLC 测定果用银杏叶中总银杏酸的含量。色谱条件为 Apollo C_{18} 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)，流动相甲醇-1%冰醋酸水溶液（90:10）；流速 1.0 mL·min^{-1}；检测波长 310 nm；柱温 35℃；进样量 20 μl，外标法计算含量。**结果**：果用银杏叶中银杏酸的含量随年龄和产地变化差异较大，10～30 年生果用银杏叶总银杏酸含量偏低；按地区分布，江苏以及周边山东、安徽、浙江等果用银杏叶中总银杏酸含量较低，低于文献报道叶用银杏叶中总银杏酸的含量，并显示具有一定的区域性。**结论**：不同产地及树龄果用银杏叶中总银杏酸的变化规律研究为我

* Corresponding author. Tel. +86 25 8581 1116; fax: +86 25 8581 1116.

E-mail address: dja@njutcm.edu.cn (J.A. Duan)

[基金项目]国家科技支撑计划（2011BAI04B03）；国家教育部"新世纪优秀人才支持计划"（NCET-09-0163）；江苏高校优势学科建设工程资助项目（ysxk-2010）

[通信作者] *唐于平（1970—），男，四川巴中人，教授，博士生导师，E-mail: yupingtang@njutcm.edu.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net