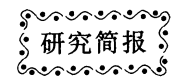


DOI: 10.3724/SP.J.1006.2015.00168



六种大豆异黄酮溶液的稳定性

梁晓芳 王步军*

中国农业科学院作物科学研究所 / 农业部谷物产品风险评估实验室(北京), 北京 100081

摘要: 用制备液相色谱仪(Shimadzu LC-20AP)制备了大豆苷、黄豆苷、染料木苷、大豆素、黄豆黄素、染料木素 6 种大豆异黄酮单体溶液, 对其进行了 1 个月的短期稳定性和 6 个月的长期稳定性研究, 特性量值为溶液的浓度值和纯度值。对在 4 个不同温度(-20、4、25、60)下保存一个月后的测定值与初始值进行了方差分析, 短期稳定性试验结果表明, 除染料木苷外, 其余 5 种色谱纯大豆异黄酮溶液的浓度在 4、25 条件下保存无显著变化, 6 种大豆异黄酮溶液的纯度在-20、4、25 条件下保存无显著变化, 因此认为 4、25 是大豆异黄酮溶液短期储存的最适温度。在 4 条件下, 对经过 0、1、2、3、4、6、8、12、16 和 24 周的大豆异黄酮测定值与初始值进行 *t* 检验, 长期稳定性结果表明, 6 个月的保存期内 6 种色谱纯大豆异黄酮溶液的纯度无显著性变化, 但浓度均显著增加, 分析认为分装容器的密封性是导致浓度增加的原因。本研究结果为大豆异黄酮单体溶液标准溶液产业化提供了技术支撑。

关键词: 大豆异黄酮; 溶液纯度; 溶液浓度

Stability of Six Soybean Isoflavones Solution

LIANG Xiao-Fang and WANG Bu-Jun*

Institute of Crop Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences / Laboratory of Quality Safety Risk Assessment for Cereal Products (Beijing), 100081, China

Abstract: Six chromatographic grade soybean isoflavones solutions daidzin, glycitin, genistin, daidzein, glycitein, and genistein were prepared with a preparative high performance liquid chromatography (Shimadzu LC-20AP). The solution stabilities were monitored in changes of concentrations and purities during a one-month period under temperatures of -20, 4, 25, and 60, respectively, and during a six-month period under a temperature of 4. Variance analysis of the one-month period experimental results indicated that the concentrations of five soybean isoflavones solutions showed no obvious change under 4 and 25 except for genistin solution. No obvious changes in purities for all soybean isoflavones solutions under -20, 4°C, and 25 were observed. Temperatures of 4 and 25 were suggested for short-term storage of soybean isoflavones solutions. The t-test of the six-month period experimental results indicated that the concentrations of six chromatographic grade soybean isoflavones solutions increased significantly, but the purities of those did not change after 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, and 24 weeks preservation at 4. Leakage of methanol from containers of isoflavones solutions was considered to be the course of concentration increment. This research provided technical helps for the production of the soybean isoflavones standard solutions.

Keywords: Soybean isoflavones; Solution purity; Solution concentration

大豆异黄酮(soybean isoflavones)是大豆生长过程形成的次级代谢产物, 被称为“植物雌激素”, 是大豆中一类重要的生理活性物质。药理学研究表明其具有改善女性体内的雌激素平衡, 减轻妇女更年期不适症的功效; 此外, 还有预防骨质疏松、预防心血管疾病、抗癌以及抗氧化作用^[1-3]。大豆异黄酮的天然存在形式主要有 12 种, 可以分

为 3 类, 即大豆苷类(daidzin group)、黄豆苷类(glycitin group)和染料木苷类(genistin group), 并以游离型、葡萄糖苷型、乙酰基葡萄糖苷型和丙二酰基葡萄糖苷型 4 种形式存在^[4]。目前, 国家标物中心仅可提供 4 种大豆异黄酮(大豆苷、黄豆苷、染料木苷和染料木素)二级标准物质, 其余种类大豆异黄酮标准品主要由 Sigma 等国外大公司控

本研究由谷物产品(水稻、小麦)质量安全普查项目(农办质[2012]19 号)资助。

* 通讯作者(Corresponding author): 王步军, E-mail: wangbujun@caas.cn

第一作者联系方式: E-mail: liangxiaofanglxf@163.com

Received(收稿日期): 2014-06-30; Accepted(接受日期): 2014-09-30; Published online(网络出版日期): 2014-11-11.

URL: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1809.S.20141111.1556.007.html>

制, 价格昂贵。因此研究制备高纯度大豆异黄酮标准物质的方法、标准物质的稳定性以及标准物质的产业化技术, 对于降低大豆异黄酮含量检测成本和推动大豆异黄酮标准物质国产化具有重要的实际意义。

标准物质稳定性考察是研制标准物质必不可少的过程和重要环节, 稳定性是使标准物质能在有效期内发挥其量值传递作用的前提。其研究主要集中在大豆食品加工过程对大豆异黄酮稳定性的影响^[5-6]和热处理对大豆异黄酮生理活性稳定性的影响^[7]。标准溶液的稳定性研究一般采用直线拟合法^[8-9]。标准物质的稳定性分为短期稳定性和长期稳定性, 前者是指标准物质在运输过程中的稳定性, 后者是指在规定的贮存条件下标准物质特性的稳定性^[10], 本试验拟通过对实验室自制的 6 种色谱纯大豆异黄酮溶液稳定性进行考察和评价, 并考察大豆异黄酮标准物质稳定性引起的不确定度, 为进一步研究大豆异黄酮标准物质制备技术奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

大豆苷、黄豆黄苷、染料木苷、大豆素、黄豆黄素、染料木素标准物质(Sigma, 美国), 长期稳定性按梁晓芳和王步军的制备方法^[11]制备的相应大豆异黄酮溶液, 试验的浓度分别为(403±4.50) mg L⁻¹、(185±2.83) mg L⁻¹、(906±4.55) mg L⁻¹、(241±3.56) mg L⁻¹、(72±0.82) mg L⁻¹和(606±3.74) mg L⁻¹; 短期稳定性试验的浓度分别为(44.3±0.47) mg L⁻¹、(16.2±0.22) mg L⁻¹、(104.1±0.82) mg L⁻¹、(42.0±0.16) mg L⁻¹、(15.7±0.19) mg L⁻¹和(46.3±0.24) mg L⁻¹。

1.2 试验试剂与设备

试剂包括乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司)和冰醋酸(分析纯, 北京华腾化工有限公司)。实验室用水由 Milli-Q 超纯水仪制备(Millipore, 美国)。仪器包括 LC-20AB 高效液相色谱仪(Shimadzu, 日本), LC-20AP 制备液相色谱仪(Shimadzu, 日本), KQ-500E 型超声波清洗器(昆山舒美)和 BPH-9106A 精密恒温培养箱(Blue Pard, 上海一恒科学仪器有限公司)。

1.3 短期稳定性试验

将 6 种色谱纯大豆异黄酮溶液在-20、4、25 和 60 条件下保存一个月后, 测定其特性量值。采用标准物质外标法测定浓度, 采用液相色谱峰面积归一化法测定纯度, 采用 SAS 软件进行方差分析。

1.4 长期稳定性试验

依据标准物质研制的技术规范, 在 6 个月内, 采用先密后疏的原则, 对 4 条件下不同存放期的大豆苷、黄豆黄苷、染料木苷、大豆素、黄豆黄素、染料木素 6 种色谱纯溶液进行 10 次稳定性监测, 存放期分别为 0 周、1 周、2 周、3 周、4 周、6 周、8 周、12 周、16 周和 24 周, 每个样品平行测定 3 次, 特性量值包括浓度值和纯度值。采

用 ISO 的推荐方法—直线拟合法处理数据, 即检查所观测数据是否有趋势性变化。

由稳定性考察测量数据拟合线性方程的斜率 b_1 。

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (1-1)$$

$$\text{截距 } b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \quad (1-2)$$

$$\text{直线的标准偏差 } s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2} \quad (1-3)$$

取其平方根 s , 用式(1-4)计算斜率的不确定度。

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (1-4)$$

在自由度为 $n-2$, 置信水平 $P=0.95$ (95%的置信水平)条件下, 检验斜率与 0 相比是否有显著性差异。

若 $|b_1| > t_{0.95, n-2} s(b_1)$, 则斜率是显著的。因此能观测到不稳定性, 证明大豆异黄酮在稳定性测定期内特性量值存在显著性差异, 所制备的溶液物质是不稳定的。 t 时间内的长期稳定性的不确定度贡献即为 $s_t = s(b_1) t$ 。

若 $|b_1| < t_{0.95, n-2} s(b_1)$, 则斜率是不显著的。因此未能观测到不稳定性, 证明大豆异黄酮在稳定性测定期内特性量值不存在显著差异, 所制备的标准物质是稳定的。

1.5 测定浓度的 HPLC 条件和方 法

色谱柱为 Inertsil ODS-SP (4.6 mm×150.0 mm, 5 μm); 流动相 A 为乙腈, B 即体积分数, 为 0.1%的冰醋酸水溶液, 梯度洗脱程序在 GB/T 23788-2009 的基础上稍作改动, 即 0 min 时, 88%B; 0~10 min 期间, 88%~82%B; 10~23 min 期间, 82%~76%B; 23~30 min 期间, 76%~70%B; 30~50 min 期间, 70%B; 50~55 min 期间, 70%~20%B; 55~56 min 期间, 20%~88%B; 紫外检测器波长 260 nm; 柱温 30 ; 流速 1 mL min⁻¹; 进样量 10 μL。

1.6 方 法验证

图 1 表明所用测定方法分离效果良好, 能定量测定 6 种大豆异黄酮。

2 结果与分析

2.1 浓度的短期稳定性

图 2 表明, 大豆苷在 4、25 条件下保存一个月与初始的标准物质浓度特性量值之间无显著差异, -20、60℃ 条件下保存一个月后与初始样品差异极显著, 大豆苷的含量下降。黄豆黄苷在 4、25、60 条件下保存一个月与初始标准物质浓度特性量值之间差异不显著, -20 条件下保存一个月后与初始样品差异极显著, 黄豆黄苷含量下降。染料木苷在 60 条件下保存一个月后与初

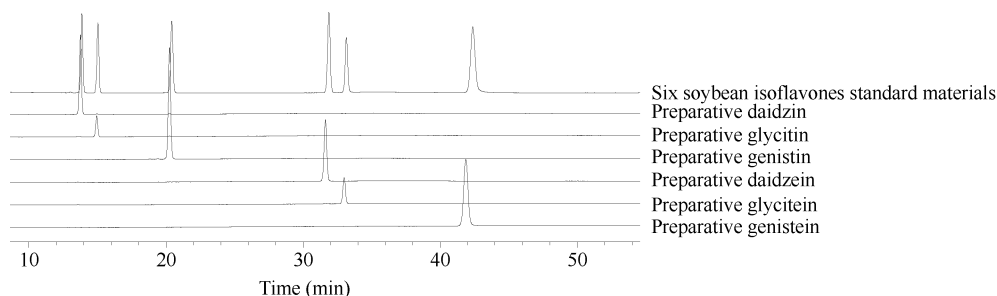


图 1 6 种大豆异黄酮标准物质和 6 种实验室制备的大豆异黄酮溶液 HPLC 图
 Fig. 1 Chromatogram of the preparative soybean isoflavones monomers by HPLC

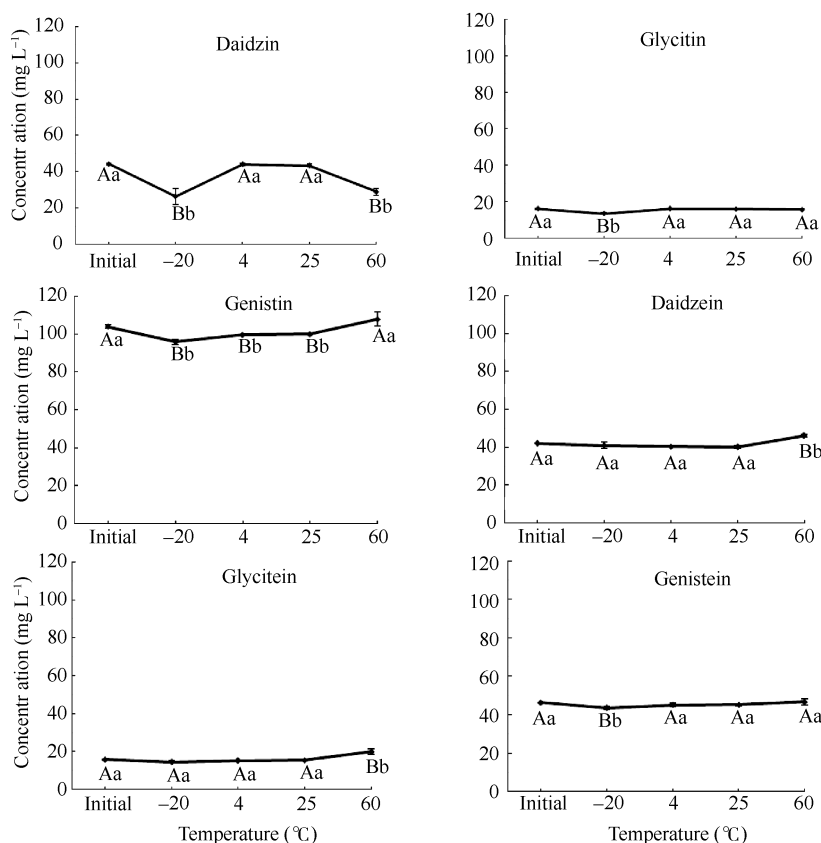


图 2 6 种大豆异黄酮溶液浓度的短期稳定性分析

Fig. 2 Analysis of short-term stability of soybean isoflavones concentration

不同的小写字母代表显著性差异 ($P < 0.05$, 单因素方差分析); 不同的大写字母代表极显著性差异 ($P < 0.01$, 单因素方差分析)。

Different lowercases or capitals indicate significant difference ($P < 0.05$, $P < 0.01$).

始样品无显著差异, 在-20、4、25 条件下保存一个月后与初始标准物质浓度特性量值均差异显著。大豆素在-20、4、25 条件下保存一个月与初始标准物质浓度特性量值无显著差异, 60 条件下保存一个月后与初始样品相比差异显著, 大豆素含量增加。黄豆黄素在-20、4、25 条件下保存一个月后与初始标准物质浓度特性量值无显著差异, 60 条件下保存一个月后与初始样品差异显著, 黄豆黄素含量增加。染料木素在 4、25、60 条件下保存一个月与初始的标准物质浓度特性量值无显著差异, -20 条件下保存一个月后与初始样品差异显著, 染料木素含量降低。

综上所述, 除染料木苷外, 其余 5 种大豆异黄酮在 4、25 条件无显著变化。大豆素、黄豆黄素在-20 无显著性变化, 黄豆黄苷、染料木苷、染料木素在 60 无显著性变化。

2.2 纯度的短期稳定性

图 3 表明, 大豆苷、黄豆黄苷、染料木苷、大豆素、黄豆黄素在-20、4、25 条件下保存一个月与初始标准物质纯度特性量值无显著差异, 60 条件下保存一个月后与初始值差异极显著。染料木素在-20、4、25、60 条件下保存一个月均与初始标准物质纯度特性量值无显著差异。说明 6 种大豆异黄酮的纯度在-20、4、25 条件无显著变化。

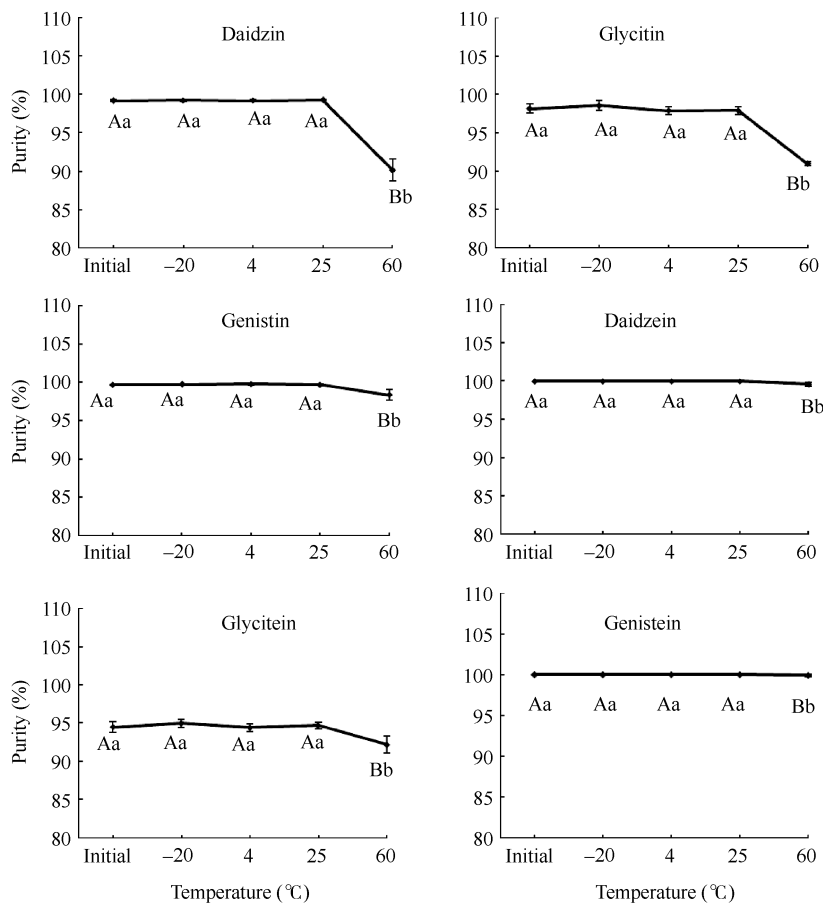


图 3 6 种大豆异黄酮的纯度短期稳定性分析

Fig. 3 Analysis of short-term stability of soybean isoflavones purity

不同的大小写字母代表极显著性差异 ($P < 0.01$ 或 $P < 0.05$)。

Different lowercases or capitals indicate significant difference ($P < 0.01$ or $P < 0.05$).

2.3 浓度的长期稳定性

由图 4 可见大豆苷、染料木苷、大豆素、染料木素的浓度随时间变化均有明显上升趋势。

在自由度为 $n-2=8$, 置信水平 $P=0.95$ (95%的置信水平)下, t 检验的临界值等于 2.306。

表 1 表明, 由于 6 种大豆异黄酮的 $|b_1| > t_{0.95, n-2} s(b_1)$, 故斜率是显著的。因此能观测到不稳定性, 证明 6 种大豆异黄酮在

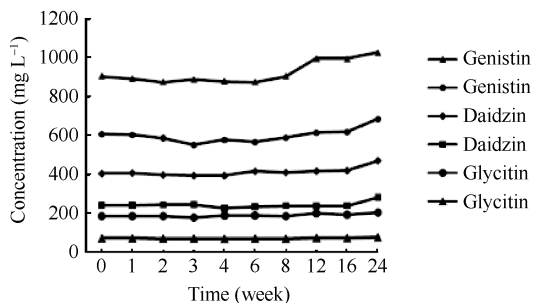


图 4 6 种大豆异黄酮溶液浓度长期稳定性分析

Fig. 4 Concentration curves of long-term stability of soybean isoflavones

24 周内含量存在显著差异, 所制备的标准物质的浓度是不稳定的。

有效期 $t=24$ 周的长期稳定性的不确定度贡献为 $s_i = s(b_1) t$, 6 种大豆异黄酮分别为 11.46、10.58、28.13、12.04、1.529 和 25.51 mg L^{-1} 。

2.4 纯度的长期稳定性

由图 5 可见 6 种大豆异黄酮的纯度不随时间而明显变化。

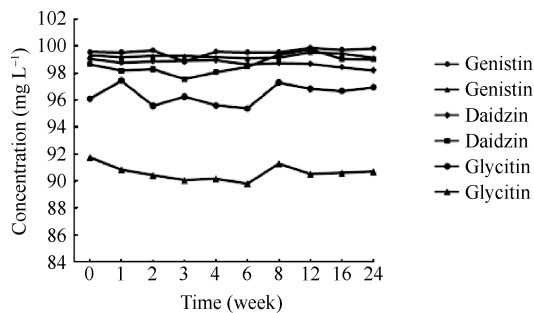


图 5 大豆异黄酮纯度长期稳定性监测曲线

Fig. 5 Purity curves of long-term stability of soybean isoflavones

表 1 大豆异黄酮的浓度长期稳定性分析

Table 1 Analysis of long-term stability of soybean isoflavones concentration (mg L⁻¹)

统计量 Analysis	日期(周) Date (week)	大豆苷 Daidzin	黄豆黄苷 Glycitin	染料木苷 Genistin	大豆素 Daidzein	黄豆黄素 Glycitein	染料木素 Genistein
		403±4.50	185±2.83	906±4.55	241±3.56	72±0.82	606±3.74
	1	406±2.45	186±6.16	893±29.68	241±3.27	72±2.16	602±4.32
	2	396±12.92	185±1.89	876±20.07	243±6.13	71±0.94	586±20.89
	3	393±13.27	178±6.13	888±52.44	244±13.27	71±1.89	551±7.87
	4	393±15.11	188±6.34	879±43.48	226±0.47	69±1.70	576±3.30
	6	415±14.27	190±2.36	875±23.37	235±1.25	71±1.25	566±10.21
	8	409±23.98	185±5.56	906±64.45	239±5.79	70±0.94	589±17.31
	12	416±10.42	200±4.50	996±11.90	238±4.11	73±0.82	615±1.63
	16	419±4.08	193±2.94	995±4.24	239±2.83	73±1.25	617±2.49
	24	470±22.88	204±0.47	1026±70.29	282±22.43	77±4.50	685±7.79
平均 Average	7.600	412.0	189.4	924.0	242.8	71.90	599.3
b_1		2.602	0.8547	6.804	1.288	0.2207	3.755
$s(b_1)$		0.4775	0.1911	1.172	0.5017	0.06373	1.063
$t_{0.95, n-2} s(b_1)$		1.101	0.441	2.703	1.157	0.1470	2.451

表 2 大豆异黄酮的纯度长期稳定性分析

Table 2 Analysis of long-term stability of soybean isoflavones purity (%)

统计量 Analysis	日期(周) Date (week)	大豆苷 Daidzin	黄豆黄苷 Glycitin	染料木苷 Genistin	大豆素 Daidzein	黄豆黄素 Glycitein	染料木素 Genistein
	0	99.05±0.12	96.11±0.07	99.33±0.26	98.66±0.33	91.74±0.55	99.59±0.09
	1	98.78±0.31	97.45±0.61	99.19±0.04	98.17±0.99	90.83±0.67	99.55±0.17
	2	98.89±0.14	95.57±0.34	99.27±0.28	98.29±0.29	90.41±0.82	99.72±0.08
	3	98.90±0.26	96.26±0.56	99.27±0.12	97.55±0.84	90.05±0.86	98.86±0.83
	4	98.95±0.31	95.59±0.52	99.18±0.18	98.07±0.79	90.16±0.29	99.61±0.10
	6	98.64±0.09	95.38±0.49	99.11±0.03	98.48±0.25	89.80±1.71	99.55±0.06
	8	98.74±0.09	97.33±0.35	99.15±0.38	99.39±0.54	91.27±0.48	99.55±0.26
	12	98.68±0.06	96.84±0.31	99.56±0.02	99.78±0.22	90.51±1.42	99.89±0.05
	16	98.45±0.23	96.68±0.23	99.45±0.25	99.05±0.14	90.59±0.95	99.76±0.08
	24	98.21±0.67	96.96±0.92	99.15±0.04	99.02±0.26	90.68±1.03	99.86±0.07
平均 Average	7.600	98.82	96.42	99.27	98.65	90.62	99.59
b_1		-8.560×10 ⁻³	3.588×10 ⁻²	2.695×10 ⁻³	5.152×10 ⁻²	-5.920×10 ⁻³	1.901×10 ⁻²
$s(b_1)$		5.737×10 ⁻³	3.211×10 ⁻²	6.615×10 ⁻³	2.506×10 ⁻²	2.600×10 ⁻²	1.147×10 ⁻²
$t_{0.95, n-2} s(b_1)$		1.323×10 ⁻²	7.405×10 ⁻²	1.525×10 ⁻²	5.778×10 ⁻²	5.996×10 ⁻²	2.644×10 ⁻²

自由度为 $n-2=8$, 置信水平 $P=0.95$ (95%的置信水平) 下, t 检验的临界值等于 2.306。

表 2 表明, 由于 6 种大豆异黄酮的 $|b_1| < t_{0.95, n-2} s(b_1)$, 故斜率是不显著的。因此未能观测到不稳定性, 证明 6 种大豆异黄酮在 24 周内含量不存在显著差异, 所制备的标准物质的纯度是稳定的。

3 讨论

本研究根据 ISO 导则 35^[12]及国内标准物质稳定性研究现状^[13-16], 对 6 种实验室自制的大豆异黄酮溶液浓度和纯度 2 个特性量值进行了短期稳定性和长期稳定性测定。

短期稳定性通常是考察温度对于溶液的影响。如在运输过程中样品温度可能处于 -50 ~ +70 之间, 这取决于样品包装和运输的形式。一般选择 2~4 个温度点^[15]。综合短期稳定性的试验表明, 6 种大豆异黄酮的浓度均发生显著变化, 除染料木苷外, 其余 5 种大豆异黄酮在 4、25 条件无显著变化。因此认为短期稳定性在 4、25 保存会使含量变化相对较小; 另一方面, 6 种大豆异黄酮的纯度在 -20、4、25 条件贮存一个月后与初始值均无显著差异, 但在 60 时纯度值下降, 因此认为高温时可能发生部分分解, 分解后的产物目前还有待鉴定。

综合长期稳定性的试验结果, 6 种大豆异黄酮标准物


质经过 6 个月的储存期后浓度均增加, 直线拟合方程的斜率与 0 经 t 检验的结果均产生显著性差异。但另一方面 6 种大豆异黄酮纯度的直线拟合曲线没有明显趋势性变化。在置信水平 $P=0.95$ (95% 的置信水平) 下, 检验拟合直线的斜率与 0 相比均无显著性差异, 因此在 6 个月的时间范围内, 6 种大豆异黄酮溶液的纯度稳定性良好。

长期稳定性试验结果表明, 随着保存时间的递增, 稳定性曲线有明显的上升趋势, 溶液中异黄酮的浓度增加了。其原因可能与容器的密封性有关, 6 种异黄酮均溶解在纯甲醇中, 但甲醇是挥发性试剂, 尤其是随着温度升高和时间的延长, 挥发加剧。因此 6 个月的保存期内, 6 种大豆异黄酮的含量相对增加, 而纯度无显著变化。查阅国内外的文献还没有找到大豆异黄酮标准物质的稳定性相关研究报道。今后还将进一步完善和考察, 确保无挥发条件下 6 种自制色谱纯异黄酮的浓度稳定性。

References

- [1] 王兆梅, 李琳, 郭祀远, 郑必胜, 黎海彬. 大豆异黄酮结构及其活性分析. 天然产物研究与开发, 2002, 14(3): 70–74
Wang Z M, Li L, Guo S Y, Zheng B S, Li H B. Analysis for the structure and activity of soybean isoflavones. *Nat Prod Res Dev*, 2001, 14(3): 70–74 (in Chinese with English abstract)
- [2] Barnes S. Effect of genistein on *in vitro* and *in vivo* models of cancer. *J Nutr*, 1995, 125: 777–783
- [3] He F J, Chen J Q. Consumption of soybean, soy foods, soy isoflavones and breast cancer incidence: differences between Chinese women and women in Western countries and possible mechanisms. *Food Sci Human Wellness*, 2013, 2: 146–161
- [4] 杨学东, 邓志成, 王晶, 丁明玉. 反相高效液相色谱法制备纯化大豆异黄酮糖苷. 色谱, 2006, 24: 363–366
Yang X D, Deng Z C, Wang J, Ding M Y. Preparation of soybean isoflavone glucosides by reversed-phase high performance liquid chromatography. *Chin J Chromatogr*, 2006, 24: 363–366 (in Chinese with English abstract)
- [5] Eisen B, Ungar Y, Shimoni E. Stability of Isoflavones in soy milk stored at elevated and ambient temperatures. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 2212–2215
- [6] Ungar Y, Osundahunsi O F, Shimoni E. Thermal stability of genistein and daidzein and its effect on their antioxidant activity. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 4394–4399
- [7] 汪海波, 刘大川, 余珠花, 汪海婴. 大豆异黄酮类物质的提取、抗氧化性及稳定性研究. 食品科学, 2004, 25(1): 111–114
Wang H B, Liu D C, She Z H, Wang H Y. The study on extracting antioxidative activity and stability of soy isoflavone. *Food Sci*, 2004, 25(1): 111–114 (in Chinese with English abstract)
- [8] 应向东, 李敏珍. 硫化锌胶体标准溶液稳定性研究. 化学分析计量, 2012, 21(6): 76–78
Ying X D, Li M Z. Stability of Zinc sulfide colloid standard solution. *Chem Anal Meter*, 2012, 21(6): 76–78 (in Chinese with English abstract)
- [9] 孟凡敏, 阚莹. 标准物质稳定性不确定度的评估. 计量学报, 2010, 31: 112–114
Meng F M, Kan Y. Evaluation of the uncertainty contribution of instability for reference material. *Acta Metrol Sin*, 2010, 31: 112–114 (in Chinese with English abstract)
- [10] 国家标准物质管理委员会. 标准物质定值原则和统计学原理. 北京: 中国质检出版社, 2011. p 79
National Administrative Committee for CMR's. General and Statistical Principles for Characterization of Reference Materials. Beijing: China Quality Press, 2011. p 79
- [11] 梁晓芳, 王步军. 应用制备高效液相色谱同时制备 6 种大豆异黄酮单体的研究方法. 分析测试学报, 2014, 33: 63–67
Liang X F, Wang B J. Simultaneous preparation of six soybean isoflavones monomers by preparative HPLC. *J Instr Anal*, 2014, 33: 63–67 (in Chinese with English abstract)
- [12] ISO Guide 35. Certification of Reference Materials—General and Statistical Principles, 2006
- [13] 李中皓, 唐纲岭, 边照阳, 冯群芝, 王惠平, 马明, 刘惠民. 烟碱纯度标准物质的研制. 烟草科技, 2013, (9): 50–53
Li Z H, Tang G L, Bian Z Y, Feng Q Z, Wang H P, Ma M, Liu H M. Preparation of nicotine purity reference material. *Tob Sci Tech*, 2013, (9): 50–53 (in Chinese with English abstract)
- [14] 马康, 赵敏, 王海峰, 邢金京, 黄挺. 茶碱标准物质的研制与定值. 分析测试学报, 2011, 30: 418–424
Ma K, Zhao M, Wang H F, Xing J J, Huang T. Development and certification of theophylline certified reference material. *J Instr Anal*, 2011, 30: 418–424 (in Chinese with English abstract)
- [15] 孟凡敏, 郭敬, 阚莹. 标准物质的稳定性探讨. 计量技术, 2011, (5): 21–23
Meng F M, Guo J, Kan Y. Study on stability of standard materials. *Measur Tech*, 2011, (5): 21–23 (in Chinese)
- [16] 杨学东, 王莲, 王文洁, 郭鹤男. 大黄蒽醌类标准物质的制备与鉴定. 计量学报, 2010, 31(5A): 88–92
Yang X D, Wang L, Wang W J, Guo H N. Preparation and identification of anthraquinones certified reference materials in Rhei. *Acta Metrol Sin*, 2010, 31(5A): 88–92 (in Chinese with English abstract)

六种大豆异黄酮溶液的稳定性

作者: [梁晓芳](#), [王步军](#), [LIANG Xiao-Fang](#), [WANG Bu-Jun](#)
作者单位: [中国农业科学院作物科学研究所 / 农业部谷物产品风险评估实验室](#) 北京, 北京, 100081
刊名: [作物学报](#) 
英文刊名: [Acta Agronomica Sinica](#)
年, 卷(期): 2015(1)

引用本文格式: [梁晓芳](#). [王步军](#). [LIANG Xiao-Fang](#). [WANG Bu-Jun](#) 六种大豆异黄酮溶液的稳定性[期刊论文]-[作物学报](#) 2015(1)