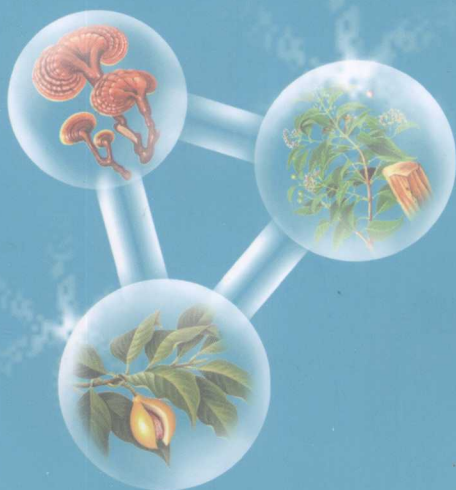
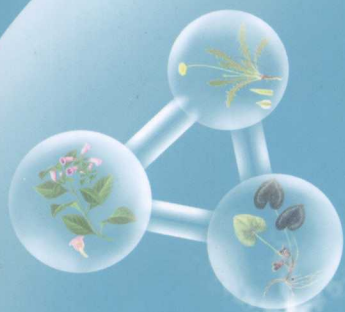


借

TIANRAN YAOWU HUAXUE SHIYAN JIAOCHENG

天然药物化学 实验教程

王 军 主编



中山大学出版社

天然药物化学实验教程

王 军 主编

中山大学出版社

· 广州 ·

版权所有 翻印必究

图书在版编目 (CIP) 数据

天然药物化学实验教程/王军主编. —广州: 中山大学出版社, 2007. 11
ISBN 978-7-306-02964-5

I. 天… II. 王… III. 药物化学—化学实验—高等学校—教材 IV. R914-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 156972 号

出版人: 叶侨健

责任编辑: 张礼凤

封面设计: 冒君

责任校对: 易青

责任技编: 黄少伟

出版发行: 中山大学出版社

电 话: 编辑部 020-84111996, 84113349

发行部 020-84111998, 84111981, 84111160

地 址: 广州市新港西路 135 号

邮 编: 510275 传 真: 020-84036565

网 址: <http://www.zsup.com.cn> E-mail: zdcbs@mail.sysu.edu.cn

印 刷 者: 广州市番禺区市桥印刷厂

规 格: 787mm × 1092mm 1/16 8.625 印张 210 千字

版次印次: 2007 年 11 月第 1 版 2007 年 11 月第 1 次印刷

印 数: 1-3000 册 定 价: 18.00 元

本书如发现因印装质量问题影响阅读, 请与出版社发行部联系调换

00390893-5

K111-33

感谢中山大学设备处实验教学改革基金资助本书的编纂出版

天然药物化学实验教程

主编 林冬王 副主编 王 军
(供药学专业用) 委 编

林冬王 王 军

林冬王 王 军 编

不外借



00243273

中山大学图书馆
藏 书 章

广州

本书编委会

主 编 王 军
副主编 王冬梅 蓝文健
编 委 (以姓氏笔画为序)
王 军 王冬梅
杨得坡 袁月梅
蓝文健

内 容 简 介

本书分为上、下两编。上编为理论部分，从理论上、实验操作原理上详尽地论述了天然药物化学研究中最基本、最常用的提取技术、分离纯化技术以及某些定性检测技术。下编为实验部分，由11个实验组成，每个实验内容的设计分别涉及不同的提取技术、分离纯化技术。

本书是专为药学本科天然药物化学实验所编写的教材，也适合作为天然药物化学实验技术的入门参考书。

本书的特点是：①关注中药研究中的新技术、新理论，对一些经典的天然药物化学实验作了技术上的调整，旨在教给学生基本的天然药物化学研究技术，而不是简单验证天然药物化学课程讲述的化合物性质；②实验设计上给学生留有一定的探索空间，旨在开拓学生的科学思维能力；③对天然药物化学基本实验技术操作作了详细的理论说明，旨在提高学生理论和实践融会贯通的能力。

衷心感谢天然产物化学家、中山大学化学与化学工程学院林松涛教授对本书教学的关注，以及在本书编写过程中给予的指导。

王 军
于中山大学药学院
2007年7月20日

目 录

前 言

主编 天然药物化学基本研究技术

天然药物化学是一门历史悠久的学科，是药学的基础。近 200 年来，由于科学家的共同努力，这门古老的学科焕发了勃勃生机；在知识爆炸的今天，许许多多新技术、新理念的引入更使得这一学科充满了旺盛的生命力。

天然药物化学是一门实验科学，天然药物化学实验是药学院本科主干课程“天然药物化学”的配套课程，是一门基础必修课。如何在有限的教学时间内，既让学生学到天然药物化学独特的实验技术，又能接触到新技术、新理论，并提高学生的综合素质，是编写本书的初衷和关注的焦点。

本书的特点是：①关注中药研究中的新技术、新理论，对一些经典的天然药物化学实验作了技术上的调整，旨在教给学生基本的天然药物化学研究技术，而不是简单验证天然药物化学课程讲述的化合物性质；②实验设计上给学生留有一定的探索空间，旨在开拓学生的科学思维能力；③对天然药物化学基本实验技术操作作了详细的理论说明，旨在提高学生理论和实践融会贯通的能力。

衷心感谢天然产物化学家、中山大学化学与化学工程学院林永成教授对本科教学的关注，以及在本书编写过程中给予的指导。

王 军

于中山大学药学院

2007 年 7 月 20 日

一、超临界流体萃取技术	(16)
二、微波辅助溶剂萃取技术	(18)
三、生物酶解辅助提取技术	(20)
四、溶剂提取技术中药物成分分离	(23)
五、常见药用植物有效成分萃取方案	(28)
六、超临界流体提取技术	(30)
一、超临界流体提取技术原理	(30)
二、超临界流体提取技术操作	(33)
参考文献	(35)
第二章 药用植物有效成分分离、分析技术	(36)
第一节 色谱技术原理	(36)
一、色谱分离原理	(36)
二、色谱技术术语	(37)
三、色谱技术分类	(39)
四、色谱技术的基本原理	(40)

目 录

上编 天然药物化学基础研究技术

第一章 药用植物有效成分提取技术	(1)
第一节 水蒸气蒸馏提取技术	(1)
一、溶剂蒸馏原理	(1)
二、溶剂蒸馏及分馏技术操作	(4)
三、水蒸气蒸馏提取技术原理	(6)
四、水蒸气蒸馏提取技术操作	(7)
第二节 溶剂提取技术	(8)
一、溶剂提取技术原理	(8)
二、提取溶剂选择原理	(8)
三、常用溶剂提取性质	(11)
四、溶剂提取技术操作流程	(12)
五、样品提取前处理	(13)
六、常温溶剂提取操作	(13)
七、热辅助溶剂提取技术	(14)
八、超声波辅助溶剂提取技术	(16)
九、微波辅助溶剂提取技术	(18)
十、生物酶解辅助提取技术	(22)
十一、溶剂提取技术中的固液分离操作	(23)
十二、常见药用植物有效成分溶剂提取方案	(28)
第三节 超临界流体提取技术	(30)
一、超临界流体提取技术原理	(30)
二、超临界 CO ₂ 流体提取技术操作	(33)
参考文献	(35)
第二章 药用植物有效成分分离、分析技术	(36)
第一节 色谱技术基本理论	(36)
一、色谱分离原理	(36)
二、色谱技术相关术语	(37)
三、色谱技术基本理论	(39)
四、色谱技术分离条件优化原理	(40)

五、色谱技术定性分析药用植物活性成分	(41)
六、色谱技术定量分析药用植物活性成分	(42)
第二节 硅胶吸附色谱技术原理	(42)
一、硅胶吸附色谱固定相	(42)
二、硅胶吸附色谱流动相及优化	(45)
三、硅胶吸附色谱流动相洗脱方式	(48)
四、药用植物活性成分纯度鉴定	(49)
第三节 硅胶薄层层析技术	(50)
一、硅胶薄层层析技术原理	(50)
二、硅胶薄层层析技术的应用	(51)
三、硅胶薄层层析板制备	(52)
四、硅胶薄层层析点样操作	(54)
五、硅胶薄层层析展开操作及流动相选择	(55)
六、硅胶薄层层析检测技术	(56)
七、薄层扫描仪	(57)
八、硅胶制备薄层层析技术操作	(59)
第四节 硅胶柱色谱技术	(61)
一、硅胶柱色谱技术	(61)
二、硅胶柱色谱固定相	(62)
三、硅胶柱色谱加样操作	(63)
四、硅胶柱色谱流动相选择	(64)
五、硅胶柱色谱洗脱方式	(64)
六、硅胶柱色谱样品收集及分离结果检测	(65)
第五节 其他色谱技术简介	(66)
一、高效液相色谱技术简介	(66)
二、高速逆流色谱技术简介	(67)
参考文献	(69)

下编 天然药物化学实验

第三章 天然药物化学实验室注意事项	(70)
一、实验室规则	(70)
二、实验室安全守则	(70)
三、急救常识	(71)
第四章 天然药物化学实验	(72)
实验一 硅胶薄层层析板制备	(72)
实验二 槐花米中芦丁的提取、精制及鉴定	(74)

实验三	回流法提取辣椒色素及其硅胶柱层析分离(湿法上柱)	(78)
实验四	水蒸气蒸馏提取莪术中的挥发性成分及其 GC-MS 分析	(82)
实验五	微波辅助提取补骨脂有效成分及其制备薄层层析纯化	(84)
实验六	超声波辅助提取穿山龙有效成分及其薯蓣皂苷纯化(干法上柱)	(87)
实验七	微波辅助提取苦参总碱及其薄层扫描分析	(89)
实验八	超临界 CO ₂ 流体技术提取肉豆蔻芳香性成分	(91)
实验九	高速逆流色谱技术分离丹参酯溶性成分	(94)
实验十	超声波辅助提取虎杖有效成分及其蒽醌类化合物 pH 梯度分离	(95)
实验十一	中草药化学成分的系统预试验	(98)
附录		(102)
附录一	常用试剂配制及显色方法	(102)
附录二	常用溶剂洗脱强度、选择性分组表	(112)
附录三	常用溶剂性质	(114)
附录四	常用溶剂介电常数	(117)
附录五	常用有机溶剂毒性	(119)
附录六	常用缓冲溶液配制	(121)
附录七	溶剂互溶性质表	(125)

第一节 水蒸气蒸馏提取技术

一、溶剂蒸馏原理

所谓蒸馏,就是将被提物质加热到沸腾变为蒸汽,又将蒸汽冷却为液体,通过冷凝器收集。蒸馏是分离沸点不同的液体物质或将液体与不具有挥发性的固体分离的常用方法。

(一) 理想溶液混合物

两种互溶的液体混合后,两种液体分子之间没有相互作用,形成理想溶液。根据拉佛尔定律,在组成两个沸点不同的相互混溶的溶液混合物时,随着温度的增加,混合液产生的总饱和蒸汽压增加,溶液的总饱和蒸汽压,为各组分饱和蒸汽压与其摩尔分数的乘积之和:

$$P = P_1 X_1 + P_2 X_2$$

式中: P_1 , P_2 为混合溶液中各组分液体的饱和蒸汽压; X_1 , X_2 为各组分液体的摩尔分数。混合液产生的总饱和蒸汽压 P , 与各成分的摩尔分数成正比。平衡时,蒸汽组成与液相组成一致。在蒸汽中,低沸点的成分所占的比例较大,高沸点的成分所占的比例较小。反之亦然。低沸点的成分所占的比例较小,高沸点的成分所占的比例较大。当混合液总饱和蒸汽压等于大气压时,溶液开始沸腾,此时汽液平衡两相组成可由相图(见

上编 天然药物化学基础研究技术

第一章 药用植物有效成分提取技术

药用植物有效成分一般泛指分子量小于 1500 的动物、植物、微生物的次级代谢产物, 包含生物碱、黄酮、有机酸、氨基酸、萜类、蒽醌、香豆素、挥发性成分、甾族化合物等。在本书中, 植物产生的叶绿素、单宁酸、蛋白质、多糖、核酸及无机盐等被看做杂质, 不在讨论的范围。

药用植物的有效成分极其复杂, 某一种植物可能含有几种结构类型的成分, 而每一种结构类型又可能含有少则几种、多则十几种, 甚至几十种同类衍生物, 它们以极微少的量存在于药用植物中, 是药用植物药理作用的物质基础。因此, 运用现代科学方法对药用植物有效成分进行提取、分离纯化、结构测定、含量分析以及构效关系研究, 已成为当前中药研究领域一项很有意义的工作, 对于探索中医理论实质、新药研发、促进我国中药现代化起着十分重要的推动作用。

提取技术是药用植物有效成分研究的最基本、最主要的技术之一。由于药用植物中活性成分的复杂性, 针对不同成分的性质, 需采用不同的提取技术。

第一节 水蒸气蒸馏提取技术

一、溶剂蒸馏原理

所谓蒸馏, 就是将液态物质加热到沸腾变为蒸汽, 又将蒸汽冷却为液体这两个过程的联合操作。蒸馏是分离沸点不同的液体物质或将液体与不具有挥发性的固体分离的常用方法。

(一) 理想溶液混合物

将两个可以互溶的液体混合后, 两种液体分子之间没有相互作用, 则组成理想溶液。根据拉乌尔定律, 在加热两个沸点不同的相互混溶的溶液混合物时, 随着温度的增加, 混合溶液产生的共同蒸汽压也增加, 溶液的总饱和蒸汽压 P_T 为各组成部分的饱和蒸汽压与其摩尔分数乘积之和:

$$P_T = P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2$$

式中: X_1 、 X_2 为混合溶液中各组成液体的摩尔分数; P_1^0 、 P_2^0 为各组成液体的饱和蒸汽压。混合溶液产生的总饱和蒸汽压 P_T 与各成分的摩尔分数有关, 平衡时, 蒸汽组成与溶液组成不同, 在蒸汽中, 低沸点的成分所占的比例较大, 高沸点的成分所占的比例较小, 溶液的组成则相反, 低沸点的成分所占的比例较小, 高沸点的成分所占的比例较大。当混合溶液的总蒸汽压等于大气压时, 溶液开始沸腾, 此时汽液平衡两相组成可由相图 (见

图 1-1) 得到。图 1-1 是四氯化碳 (C) - 甲苯 (T) 溶液的沸点 - 组成曲线, BP_C 是纯四氯化碳溶液的沸点, BP_T 是纯甲苯溶液的沸点, 较低的一条曲线代表某一沸点时溶液中四氯化碳 - 甲苯的比例, 较高的一条曲线代表在同一沸点下蒸汽中四氯化碳 - 甲苯的比例。

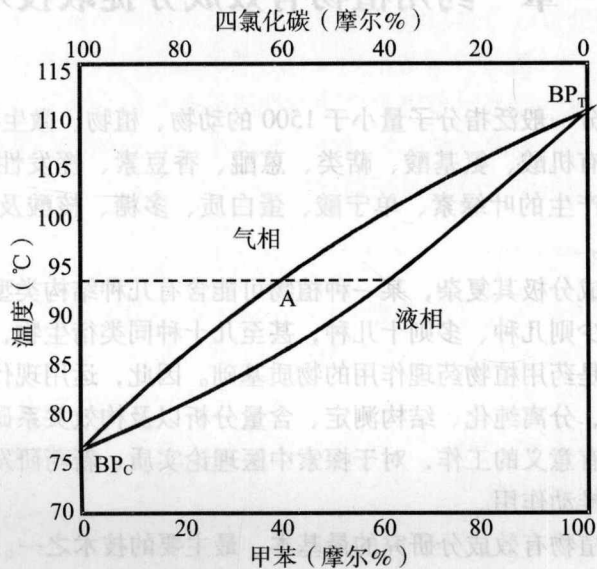


图 1-1 四氯化碳 (C) - 甲苯 (T) 沸点 - 组成曲线

从图 1-1 可知, 利用蒸馏技术可以将混合理想溶液分成两个组成溶液。图 1-1 中虚线表示, 一个由 60% 甲苯和 40% 四氯化碳组成的混合溶液的沸点是 93 °C, 此时, 蒸气中甲苯的浓度是 40% (A 点), 四氯化碳的浓度是 60%。由于四氯化碳的沸点较低, 在蒸汽中所占的比例较高, 在蒸馏过程中, 四氯化碳可选择性地从溶液中移去, 随着溶液中四氯化碳浓度的减小, 沸点逐渐升高至 BP_T , 溶液中甲苯浓度逐渐增加, 直至变为 100%。反复多次蒸馏, 可得到纯的甲苯和纯的四氯化碳。

(二) 共沸点混合物

共沸点混合物是至少含有两种沸点不同的液体成分的混合物, 其特点是, 在共沸点混合物的温度 - 组成图中, 汽液平衡曲线上有一个液相和气相的组成完全相等的点 (即液相平衡曲线和气相平衡曲线的交点)。这一点的温度在某些共沸点混合物的温度 - 组成图中是最低点, 这种共沸点混合物叫最低共沸点混合物, 如图 1-2(a) 所示。图 1-2(a) 是乙醇 (ethanol) - 水 (water) 的温度 - 组成图, C_{min} 点是最低共沸点, 此点液相和气相的组成完全相同, 乙醇 95.6%, 水 4.4%, 最低共沸点温度为 78.2 °C; 比纯乙醇沸点 78.5 °C、纯水的沸点 100 °C 都低。在另一类共沸点混合物的温度 - 组成图中, 交点温度为液相平衡曲线和气相平衡曲线的最高点, 这种共沸点混合物叫最高共沸点混合物, 如图 1-2(b) 所示。图 1-2(b) 是甲酸 (Formic Acid) - 水 (water) 的温度 - 组成图, C_{max} 点是最高共沸点, 此点液相和气相的组成完全相同, 甲酸 22.6%, 水 77.4%, 最高共沸点温度为 107.2 °C; 比纯甲酸沸点 100.8 °C、纯水的沸点 100 °C 都高。

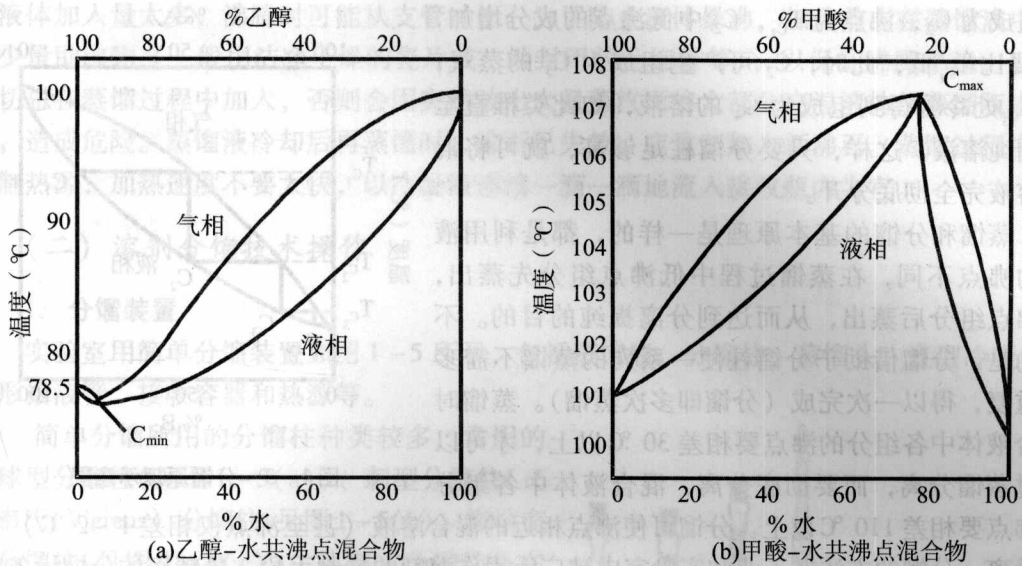


图 1-2 共沸点混合物沸点-组成曲线

从图 1-2 可见, 采用蒸馏技术, 只能将有共沸点的混合物分离成共沸点混合物和某种纯溶液而不能分离成组成混合物的两个纯溶液。如图 1-2(a) 所示, 当乙醇和水的组成位于最低共沸点 C_{\min} 左边时, 通过蒸馏只能得到纯乙醇溶液和共沸点混合物, 当乙醇和水的组成位于最低共沸点 C_{\min} 的右边时, 通过蒸馏只能得到纯水溶液和共沸点混合物。同样, 如图 1-2(b) 所示, 当甲酸和水的组成位于最高共沸点 C_{\max} 的左边时, 通过蒸馏只能得到纯甲酸溶液和共沸点混合物, 当甲酸和水的组成位于最高共沸点 C_{\max} 的右边时, 通过蒸馏只能得到纯水溶液和共沸点混合物。

(三) 分馏原理

应用分馏柱将几种沸点相近的混合物进行分离的方法称为分馏。分馏的基本原理与蒸馏类似, 区别在于分馏装置上多加了一根分馏柱, 使蒸馏过程中的气化、冷凝由一次改进为多次。简单地说, 分馏等于多次蒸馏。实验室常用的分馏柱是一根柱身有一定形状或内部装有填料的玻璃管, 其作用是增大液相和气相的接触面积, 提高冷凝、热交换效率。

当热的混合物蒸气进入分馏柱时, 遇冷而冷凝, 因为沸点较高的组分易被冷凝, 所以冷凝液中含有较多高沸点物质, 蒸气中低沸点成分相对增多。冷凝液向下流动时与上升的热蒸气接触, 二者之间进行热量交换, 上升的蒸汽中高沸点的物质被冷凝下来, 低沸点的物质仍呈蒸汽状上升。在冷凝液中低沸点物质受上升蒸汽的加热后气化, 高沸点的物质仍呈液态。如此经多次液相-气相热交换, 使得低沸点物质在沿冷凝柱上升的过程中不断被富集, 最后以较高的浓度甚至纯溶液的状态被蒸馏出来, 高沸点的物质则不断被冷凝流回加热容器中, 从而将沸点不同的物质分离。在分馏时, 柱内不同高度段的组成是不同的; 相距越远, 组分的差别越大, 在柱的动态平衡情况下, 沿着分馏柱存在着组分梯度。混合溶液在分馏柱中的汽-液平衡情况如图 1-3 所示: 一个由 A、B 两种物质组成的混合溶液, 组成为 C_1 , 沸点为 T_{C_1} , 进入分馏柱的初始温度为 T_{C_1} , 在分馏柱内冷凝时, 冷凝液

的组成为 C_2 ，沸点为 T_{C_2} ， C_2 中低沸点的成分增加， T_{C_2} 要比 T_{C_1} 低，此时， C_2 可产生组成为 C_3 的蒸气，在 T_{C_3} 处冷凝得到组成为 C_4 的溶液，如此类推直至得到纯溶液。这样，只要分馏柱足够高，就可将混合溶液完全彻底分开。

蒸馏和分馏的基本原理是一样的，都是利用液体的沸点不同，在蒸馏过程中低沸点组分先蒸出，高沸点组分后蒸出，从而达到分离提纯的目的。不同的是，分馏借助于分馏柱使一系列的蒸馏不需多次重复，得以一次完成（分馏即多次蒸馏）。蒸馏时混合液体中各组分的沸点要相差 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，才可以通过蒸馏分离，而要彻底分离，混合液体中各组分的沸点要相差 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。分馏可使沸点相近的混合溶液（甚至沸点仅相差 $1\sim 2\text{ }^\circ\text{C}$ ）得到分离。分馏的方法在工业和实验室中被广泛用作溶剂的精制手段，最精密的分馏设备能将沸点相差 $1\sim 2\text{ }^\circ\text{C}$ 的混合溶液分开。

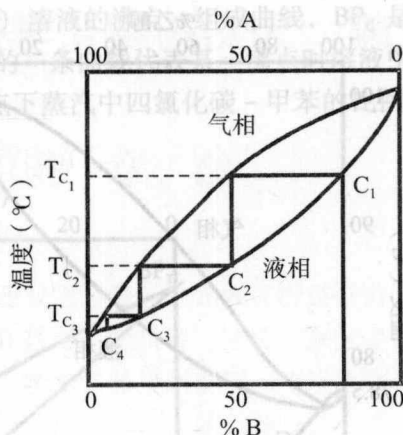


图 1-3 分馏原理示意图

二、溶剂蒸馏及分馏技术操作

(一) 溶剂蒸馏技术操作

1. 蒸馏装置

常压蒸馏装置如图 1-4 所示，主要有蒸馏瓶、凯氏蒸馏头、温度计、冷凝管、弯形接管、接收瓶、加热装置等。冷凝管的型号应根据所蒸馏液体的沸点而定。一般蒸馏采用直型水冷管，如果蒸馏液的沸点高于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时，应改用空气冷凝管，否则会使冷凝管因温度骤降而破裂。蒸馏时，一般采用将蒸馏瓶放在一个加热装置上间接加热的方式加热。加热装置的选择要根据液体的沸点来定。蒸馏沸点在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的液体可用水浴加热，蒸馏沸点在 $80\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的液体要使用油浴加热。甘油作为传热介质可加热到 $140\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ ，植物油可加热到 $220\text{ }^\circ\text{C}$ ，石蜡可加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。蒸馏沸点高于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的液体，可用沙浴，也可用电热板、电热套加热。蒸馏易燃的液体严禁使用明火加热。



图 1-4 蒸馏装置

2. 蒸馏装置安装要点

蒸馏装置连接方式见图 1-4。安装顺序要自下而上，温度计水银球上端要与凯氏蒸馏头侧管底边在同一水平线上，冷凝水的导入要采用下入上出的方式；整个蒸馏装置要保持与大气接通，严禁密闭。蒸馏易挥发或易燃液体时，须在接管上连接一个橡皮管通入水槽或下水道中；蒸馏有刺激性或特殊臭味的液体时，将橡皮管通到室外或吸收液中，或在通风橱中进行蒸馏。

3. 蒸馏操作要点

待蒸馏液体可用玻璃漏斗引入蒸馏瓶中，液体加入量应不多于蒸馏瓶体积的 $2/3$ ，如

果液体加入量太多，沸腾时可能从支管冲出。为了防止液体暴沸，加热前应在蒸馏液中加入少量助沸物（一般用洁净干燥的瓷片或一端封闭的毛细管等），以保证沸腾平稳；助沸物切忌在蒸馏过程中加入，否则会因突然放出大量蒸汽而将大部分高温液体从蒸馏瓶中喷出，造成危险。蒸馏液冷却后再蒸馏时，沸石已失效，应重新加入新沸石。蒸馏过程中应控制热源，加热速度不要太快，以冷凝液连续一滴一滴地流入接收瓶内为宜。

(二) 溶剂分馏技术操作

1. 分馏装置

实验室用简单分馏装置如图 1-5 所示，包括蒸馏瓶、分馏柱、蒸馏头、直型冷凝管、弯形接液管、接收容器和热源等。

简单分馏所用的分馏柱种类较多，常用的有球形分馏柱（见图 1-5(a)）、刺型分馏柱（又称韦氏(Vigreux)分馏柱，见图 1-5(b)）和填充式分馏柱（见图 1-5(c)）。填充式分馏柱是在柱内填上各种惰性材料，如玻璃珠、玻璃管、陶瓷或各种形状的金属片或金属丝等，以增加汽-液接触表面积，其效率较高，适合于分离一些沸点差距较小的混合液体。韦氏分馏柱是在冷凝管中垂直烧一些玻璃刺钉，以增加汽-液接触表面积。韦氏分馏柱结构简单，较填充式分馏柱粘附的液体少，缺点是分馏效率较低，同样长度的韦氏分馏柱要比填充柱分馏效率低，适合于分离少量且沸点差距较大的液体。若要分离沸点相距很近的液体化合物，必须使用精密分馏装置。

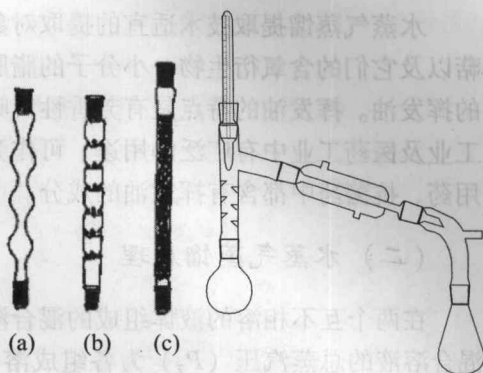


图 1-5 溶剂分馏装置

分馏柱效率常用理论塔板数和理论塔板等效高度（HETP）来衡量。一个理论塔板相当于一次简单的蒸馏。理论塔板等效高度 $HETP = \text{分馏柱高度} / \text{理论塔板数}$ 。分馏柱的理论塔板数越多，分馏效果越好。分馏柱高度越高，分馏效果越好。但具有同样分馏能力的分馏柱，其长度不一定相等。分馏柱的理论塔板等效高度越低，其单位长度的分馏效率越高。

2. 分馏装置安装要点

分馏的装置连接方式见图 1-5。安装顺序要自下而上，温度计水银球上端要与凯氏蒸馏头侧管底边在同一水平线上，冷凝水的导入要采用下入上出的方式，整个蒸馏装置保持与大气接通，严禁密闭。拆卸仪器顺序则与安装顺序相反。

3. 分馏操作要点

分馏柱一般采用韦氏分馏柱。将待分馏的混合物放入圆底烧瓶中，加入沸石帮助沸腾。然后，选用合适的热源加热，使蒸气慢慢升入分馏柱，蒸气到达柱顶后，温度计读数开始快速上升，在有液滴馏出后，调节热源温度使得蒸出液体的速度控制在 1~2 滴/秒 (1 mL/min) 为宜，这样可以得到比较好的分馏效果。待低沸点组分蒸完后，再渐渐升高温度，收集其他温度区间的馏分。

回流比是指在单位时间内由柱顶冷凝返回蒸馏瓶中液体的量与蒸出液体量之比，回馏

比越高,分馏效果越好,回流比一般是通过控制加热速度来控制,通常在1:10~1:20之间。在分馏操作中,一定要控制好加热速度,如果沸腾速度太快,冷凝下来的液体受到上升气流的冲击会在柱内聚集,造成液泛,破坏已经建立的平衡,影响分馏效果。如果维持原加热温度,不再有液体馏出,温度突然下降时,应停止蒸馏。进行蒸馏操作时,切忌蒸干烧瓶中的液体。即使杂质很少也不能蒸干,特别是蒸馏低沸点液体时更要注意,否则易发生意外事故。

三、水蒸气蒸馏提取技术原理

(一) 水蒸气蒸馏提取技术的研究对象

水蒸气蒸馏提取技术适宜的提取对象是药用植物中的挥发性成分,通常由单萜和倍半萜以及它们的含氧衍生物、小分子的脂肪族化合物、芳香族化合物等组成,构成药用植物的挥发油。挥发油的特点是有芳香性气味的液体,与水不相溶。挥发油在化学工业、食品工业及医药工业中有广泛的用途,可作为香味剂,药物合成的中间体,许多健胃药、伤科用药、抗菌药中都含有挥发油的成分。

(二) 水蒸气蒸馏原理

在两个互不相溶的液体组成的混合溶液中,溶液的总蒸汽压遵循道尔顿分压定律。即混合溶液的总蒸汽压(P_T)为各组成溶液的饱和蒸汽压之和,与溶液中各组成溶液的摩尔分数无关:

$$P_T = P_1^0 + P_2^0$$

式中: P_1^0 、 P_2^0 分别为各组成溶液的饱和蒸汽压。

与纯溶液的蒸馏相似,当互不相溶的液体组成的混合溶液总蒸汽压等于大气压时,混合溶液开始沸腾,这种蒸馏叫共蒸馏。例如,苯胺的沸点为184℃,纯水的沸点为100℃,将苯胺和水混合后可组成互不相溶的两相溶液,在98℃,苯胺的饱和蒸汽压为7.07 kPa,水的饱和蒸汽压为94.30 kPa,这一两相溶液的总蒸汽压为101.37 kPa,与大气压相等。因此,由苯胺和水混合后组成的互不相溶两相溶液在98℃沸腾,溶液的沸点远远低于苯胺的沸点,比纯水的沸点还要低。通过共沸腾,可使高沸点的液体在比沸点低得多的温度下与不具挥发性的物质分开。

在互不相溶的两相溶液中,当其中一种溶液为水时,这种蒸馏有一专有名词叫水蒸气蒸馏。水蒸气蒸馏技术常用于使药用植物中挥发性成分与不挥发性的成分分开而不需要升高蒸馏温度。这种技术有重要的工业用途,常用于植物挥发油的制备。

四、水蒸气蒸馏提取技术操作

(一) 实验装置

水蒸气蒸馏提取技术的主要仪器有：圆底烧瓶、凯氏蒸馏头、冷凝管、接收瓶、加热装置等，如图1-6所示。

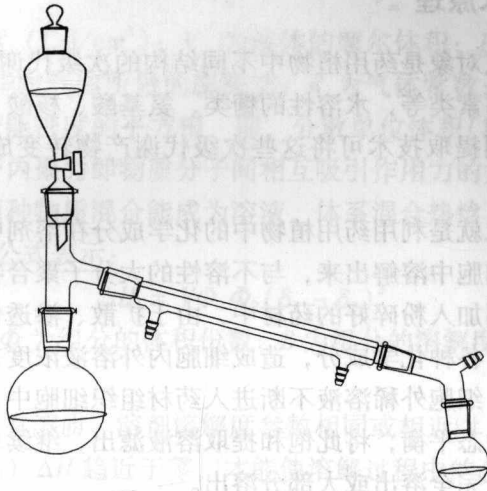


图1-6 水蒸气蒸馏装置

(二) 药材的前处理

由于挥发性成分极易损失，欲进行挥发性成分研究的药用植物要避免长期储存，以免因储存而造成有效成分的丢失。进行挥发性成分提取前，将药材适当粉碎可增加提取效率。粉碎的方法一般是用剪刀将药材剪碎。另外，也可采用匀浆机进行药材粉碎，在匀浆机中加入一定量的水后进行药材研磨，利用水对挥发性组分的稀释，可减少挥发损失。采用研磨机进行药材粉碎时，因过程中伴随着大量的热产生，会造成药用植物中挥发性成分损失，要避免用研磨机粉碎药材，尽可能减少成分损失。

(三) 水蒸气蒸馏实验操作

将药材粉置入烧瓶中，加入适量的水，按图1-6连接装置，冷凝水按下入上出的方式连接，开启加热装置加热水溶液至沸腾，药用植物中的挥发性成分和水蒸气一起形成蒸汽馏出；冷凝蒸汽，馏出物中挥发性成分与水在接收瓶内形成互不相溶的两相，分出水层，即可得到药用植物中的挥发油。

水蒸气蒸馏提取挥发油的过程中溶液保持微沸，流出液为每秒一滴的状态即可，不必剧烈加热溶液。整个加热蒸馏时间通常需2~3 h或更长。

当挥发性成分在水溶液中溶解度较小且在药材中含量较高时，馏出液在接收瓶中可分成互不相溶的水相和有机相两相，小心地除去水层，即可得到药材中挥发性成分提取物。