

薄层层离

及其在中草药分析中的应用

中国医学科学院药物研究所 编著

科学出版社

薄 层 层 离

及其在中草药分析中的应用

中国医学科学院药物研究所 编著

科 学 出 版 社

内 容 简 介

薄层层离是近十多年新发展起来的一种微量分离方法。由于它设备简单、速度快、样品用量少、灵敏度高,已在各个学科中广泛应用。它适于各种类型化合物的分离、精制、定性鉴定和含量测定。实践证明,在中草药成分的分离和鉴定中薄层层离是一种行之有效的办法。

本书综合论述薄层层离及其在中草药分析中的应用。全书分通论和各论两部分。通论详细介绍薄层层离的基本概念、原理、操作步骤及仪器药品。各论分章阐述用薄层层离分析中草药中重要成分的方法,并力求简便、快速、有效。

本书的特点是在总结国内实践经验的基础上编写的,在方法的选择,仪器、药品的采用等方面作者都注意做到因地制宜,切合实际。可供从事中草药研制、医院、生物、化学及各门分析工作人员和大专院校有关专业师生参考。

薄 层 层 离 及其在中草药分析中的应用

中国医学科学院药物研究所 编著

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1978年8月第一版	开本: 787×1092 1/32
1978年8月第一次印刷	印张: 15 3/4
印数: 0001—11,830	字数: 355,000

统一书号: 13031·668

本社书号: 970·13—4

定 价: 1.95 元

序 言

薄层层离是近十多年发展起来的一种微量分离技术。由于它设备简单,方法快速,所需样品量小,检出灵敏度高,在各个学科中广泛应用,适用于各种类型化合物的分离、精制、定性鉴定和含量测定。在中草药成分的分离和分析中,薄层层离也同样是一种有效的方法。

本书企图将薄层层离及其在中草药分析方面的应用作一综合论述。全书分为通论和各论两部分,在通论中详细地介绍和讨论了薄层层离的基本概念、原理、操作步骤及仪器药品等;在各论中则分章叙述和阐明了用薄层层离分析中草药中重要成分的方法。书中的内容,一部分是我们多年来工作的经验和体会,有些则是兄弟单位的研究成果;此外,还本着“**洋为中用**”的方针,收集了国外的有关资料。在编写过程中,对于方法的选择以及药品和仪器的采用等方面,注意到因地制宜和切合国内实际的原则。例如对于吸附剂的选择、制备、精制和回收,展开剂的选择和精制,各种类型薄层的制备,薄层涂铺器和点样仪器等等,都提供了具体的方法和经验;各论中所刊载的各类成分的薄层分离、鉴定和定量方法,都力求做到简便、快速和行之有效。

国内关于薄层层离的书籍尚未见出版,本书希望起一抛砖引玉的作用,对薄层层离在国内的普及和推广有所帮助。但是我们自知经验不足,水平有限,书中的缺点和错误一定很多,切望读者批评指正。本书编写中,得到上海、南京、济南、

北京及其它很多兄弟单位的热忱关怀并提出宝贵意见，在此
我们表示深切感谢。

中国医学科学院 药物研究所

1973 年 12 月

目 录

序言	i
----------	---

通 论

第一章 概述	1
一、引言	1
二、薄层层离的步骤和层离的定义	2
三、几种层离方法的比较和讨论	6
第二章 吸附剂	10
一、吸附剂的选择	10
(一) 成分的溶解度	11
(二) 成分的酸碱性	11
(三) 成分的极性	12
(四) 吸附剂对样品的作用	12
二、常用吸附剂的制备、精制和回收	13
(一) 硅胶	13
(二) 氧化铝	16
(三) 纤维素	17
(四) 聚酰胺	19
(五) 硅藻土	20
(六) 凝胶过滤和葡聚糖凝胶	20
三、过筛、活化和吸附活度的标定	22
(一) 吸附剂的颗粒大小和过筛	22
(二) 吸附剂的活化和吸附活度的标定	23

第三章 铺层	26
一、干法铺层和湿法铺层	26
(一) 干法	26
(二) 湿法	27
二、粘合剂	31
三、湿法涂铺各类薄层的方法	32
四、特制薄层	34
(一) 酸、碱薄层和 pH 缓冲薄层	34
(二) 荧光薄层	34
(三) 混合薄层	35
(四) 络合薄层	35
(五) 涂布固定相的薄层	36
(六) 特殊形状的薄层	38
第四章 点样	40
一、点样用仪器	40
二、样品溶液	41
三、点样量	41
四、点样方式	42
第五章 展开剂	44
一、展开剂的选择	44
(一) 吸附薄层	44
(二) 聚酰胺薄层	47
(三) 分配薄层	48
二、选择展开剂的方法	51
(一) 微量圆环技术	51
(二) 微型薄层	52
三、展开剂选择的实例	52
(一) 唐古特山莨菪中生物碱的分离	52

(二) 萝芙木中利血平等的分离	54
(三) 洋地黄强心甙的分离	55
四、展开剂的规格和要求	56
第六章 展开	57
一、展开时层离槽的饱和情况	57
(一) 四种不同情况	57
(二) 展开剂蒸气的作用	59
二、边缘效应	63
三、展开方式	64
(一) 上行展开和下行展开	64
(二) 一次展开和二次展开; 连续展开和填补展 开	64
(三) 单向展开和双向展开	65
(四) 浓度梯度展开	66
(五) 圆心展开	66
(六) 径向展开	66
四、层离槽和展开操作	66
五、影响 R_f 值的因素	68
第七章 定位和显色	70
一、定位和显色方法	71
(一) 萤光定位	71
(二) 显色定位	71
二、显色剂	73
(一) 通用显色剂	73
(二) 专属性显色剂	74
第八章 定量	75
一、薄层上直接测定	75
(一) 目测法	75

(二) 测面积法	76
(三) 仪器测量法	80
二、洗脱测定	86
(一) 层离后色点的定位	86
(二) 薄层上色点的取下及洗脱	87
(三) 测定	89
第九章 应用	92
一、药品和制剂的质量控制及杂质检查	92
二、控制化学反应的进程,反应副产物的检查以及中 间体的分析	93
三、探索柱层离的分离条件	93
四、精制和制备	94
五、临床和生化检验	94
六、毒物分析	94
七、其它微量鉴定和分析	95
八、中草药材品种的真伪检查,代用品的寻找	95
九、中草药的成分分析和含量测定	95

各 论

第十章 生物碱	97
一、概述	97
二、提取	99
三、薄层层离	101
(一) 展开剂及吸附剂	101
(二) 显色剂	102
(三) 生物碱的薄层预试	103
四、各类生物碱的薄层层离	106
(一) 吡咯啉衍生物类	106

1. 古豆生物碱类	106
2. 狗舌草生物碱类	107
(二) 吡啶衍生物类	111
1. 毒芹生物碱类	111
2. 菸草生物碱类	111
3. 一叶萩生物碱类	114
(三) 喹啉衍生物类	116
1. 金鸡纳生物碱类	116
2. 喜树生物碱类	117
(四) 异喹啉衍生物类	118
1. 阿片生物碱类	118
2. 黄连生物碱类	125
3. 吐根生物碱类	127
4. 箭毒生物碱类	130
5. 延胡索生物碱类	132
6. 防己生物碱类	137
7. 石蒜生物碱类	137
(五) 吲哚衍生物类	137
1. 番木鳖生物碱类	137
2. 麦角生物碱类	140
3. 萝芙木生物碱类	144
4. 毒扁豆生物碱类	145
5. 长春花生物碱类	146
6. 钩藤生物碱类	148
(六) 黄嘌呤衍生物类	151
(七) 甾体生物碱类	153
(八) 萜烯衍生物类	158
1. 颠茄生物碱类	159

2. 古柯生物碱类	166
(九) 有机胺类——无环生物碱	167
(十) 其它生物碱类	171
1. 乌头生物碱类	171
2. 秋水仙生物碱类	174
第十一章 强心甙	179
一、结构和性质	179
二、植物的干燥及提取	184
三、薄层层离	185
(一) 吸附薄层	185
(二) 分配薄层	187
四、显色剂	188
五、含量测定	190
六、各类强心甙的薄层层离	192
(一) 洋地黄叶	192
(二) 黄花夹竹桃	199
(三) 毒毛旋花子	203
(四) 欧铃兰	206
(五) 春福寿草	208
(六) 欧夹竹桃	210
(七) 海葱	212
(八) 糖芥	214
第十二章 黄酮甙	217
一、分类	217
二、性质与鉴别	220
(一) 固有颜色与萤光	221
(二) 颜色反应	221
(三) 紫外吸收	227

三、提取	231
四、薄层层离	232
(一) 硅胶薄层	232
(二) 聚酰胺及其它聚合物薄层	241
(三) 纤维素薄层	244
五、定位	246
六、含量测定	248
(一) 紫外分光光度法	248
(二) 比色法	252
第十三章 皂甙	259
一、概述	259
(一) 皂甙及皂甙元的提取	260
(二) 分离	261
(三) 鉴别	262
二、薄层层离	269
(一) 吸附剂	269
(二) 展开剂	272
(三) 显色剂	275
三、薄层层离条件及数据	284
(一) 三萜皂甙类及其皂甙元	284
(二) 甾体皂甙类及其皂甙元	284
四、含量测定	284
(一) 光密度计法	293
(二) 比色法	296
第十四章 蒽醌甙	302
一、概述	302
二、薄层层离	306
(一) 吸附剂	306

(二) 展开剂	307
(三) 显色剂	307
(四) 薄层数据	308
(五) 薄层用于生药预试和生药鉴定	311
三、含量测定	317
(一) 大黄	318
(二) 芦荟	320
(三) 番泻	322
(四) 欧鼠李	323
第十五章 香豆精甙	326
一、概述	326
二、提取和分离	330
三、薄层层离	330
四、含量测定	333
第十六章 挥发油	345
一、概述	345
二、分析和薄层层离	346
三、薄层层离数据	350
(一) 单萜烯和倍半萜烯	351
(二) 氧化物、环氧化合物和过氧化物	352
(三) 醚	352
(四) 酯	352
(五) 酚	353
(六) 醛	354
(七) 酮	354
(八) 醇	355
四、重要的药用挥发油的成分和用途	356
五、薄层层离	357

(一) 几种中草药挥发油·····	358
(二) 樟油·····	358
(三) 薄荷油·····	359
(四) 蔷薇油·····	360
(五) 百里香油·····	360
(六) 满山红叶挥发油中止咳成分杜鹃酮的含量 测定·····	362
第十七章 有机酸 ·····	365
一、概述·····	365
二、性质·····	366
三、提取·····	366
(一) 有机溶剂提取·····	367
(二) 水或碱水直接提取·····	367
(三) 水蒸气蒸馏·····	368
四、薄层层离·····	368
(一) 有机酸的薄层层离条件·····	369
(二) 各类有机酸的薄层层离·····	374
(三) 中草药中有机酸的薄层层离举例·····	374
第十八章 氨基酸 ·····	383
一、分类·····	384
二、性质·····	388
三、提取·····	390
四、薄层层离·····	390
(一) 薄层的制备·····	392
(二) 样品的制备·····	392
(三) 展开剂的选择及层离方式·····	393
(四) 影响 R_f 值的因素·····	395
(五) 各种吸附剂的应用·····	397

五、显色	411
(一) 通用显色剂	411
(二) 特殊显色剂	412
第十九章 糖	421
一、结构和性质	421
二、提取	424
三、薄层层离	425
四、显色	429
五、甙中结合糖的鉴定	431
六、含量测定	433
(一) 苯胺-邻苯二甲酸比色法	433
(二) 蒽酮比色法	434
(三) 氯化四唑蓝比色法	434
附录一 显色剂	437
附录二 常用有机溶剂的精制	455
中草药及化学成分索引	460
一、中文	460
二、英文	474

通 论

第一章 概 述

一、引 言

薄层层离是近十几年新发展起来的一种分离方法,具有设备简单,分离效果好,快速,用样少等特点,同时在把成分分离之后,还可进行鉴定和定量测定,因此在各个领域中都得到了广泛的应用,对促进许多学科的发展起了一定的作用。

我们在贯彻落实毛主席的“**中国医药学是一个伟大的宝库,应当努力发掘,加以提高**”的教导,对中草药进行分析研究时,也采用了薄层层离这一技术。中草药含有的成分很多,也很复杂,有些成分有明显的生理作用,作为药用的较多,叫做有效成分,如生物碱、强心甙、黄酮甙、蒽醌甙、挥发油等;有些成分如色素、蛋白质、粘液质等,就目前的认识而言,或者没有发现有生理活性,或者活性较弱。在进行中草药的研究时,搞清中草药的化学成分,尤其是有效成分,是研究的一项重要任务。我们常需要知道某一中草药含哪些化学成分,哪一种或哪几种是有效成分;同一种中草药随它的药用部位、产地和采收季节的不同,在有效成分上有什么差异和变化;怎样把某些有效成分从其它成分(杂质)中加以分离、精制和提纯等等。在解决这些问题时,常需采用多种化学和物理方法,而薄层层离法是一种有效的方法,对于小量样品,可达到快速分离,根

据组分的移动情况 (R_f 值*) 可以进行鉴定, 辅助以其它操作又可进行含量测定; 对于大量样品, 则采用制备型薄层可进行制备和提纯。薄层层离不仅在中草药成分的研究中, 在其它学科中的复杂混合物成分的分离、鉴定和提纯方面也广泛应用。

二、薄层层离的步骤和层离的定义

下面以氧化铝薄层为例, 简单叙述薄层层离的主要操作步骤。



图 1-1 氧化铝薄层

如图 1-1, 在一块宽 3 厘米、长 15 厘米的玻璃板上(用窗玻璃按大小划成)铺上薄薄一层(层的厚度约 0.3 毫米)氧化铝细粉, 这样就制成了氧化铝薄层。所谓薄层, 就是指在玻璃板上用某些物质(叫吸附剂或支持剂)铺成的薄层。有些书上也把薄层叫做薄膜, 或薄板。用毛细管(用玻璃管在酒精灯火焰上烧熔后拉成)将中草药的酒精浸泡液或其它提取液垂直地点到薄层的下端距边缘 1.5 厘米处(图 1-1a 处), 待样品溶液挥发干后, 小心将薄层斜放到一个层离槽中(层离槽是一个用玻璃制成的长方形盒子样的设备, 有玻璃盖, 揭开盖子后, 把薄层放入), 薄层的顶端用一架子垫高。它的下端和层离槽的底部接触(如图

1-2)。向层离槽中倒入几毫升合适的溶剂, 盖紧盖子, 把层离槽的上端稍稍垫高, 使槽中的溶剂浸没薄层的下端约 0.5 厘

* R_f 值 = $\frac{\text{原点} \rightarrow \text{色点中心距离}}{\text{原点} \rightarrow \text{溶剂前缘距离}}$