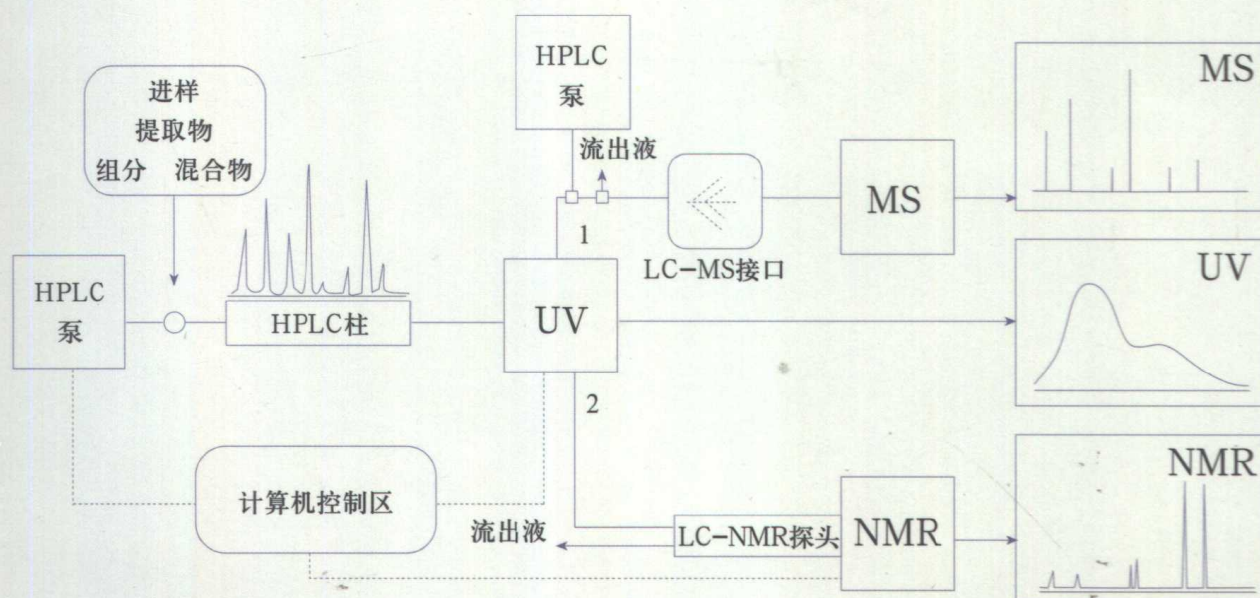


植物成分分析

谭仁祥 主 编

孟军才 陈道峰 焦庆才 副主编



科学出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了植物成分的现代分析方法。全书共五篇三十四章。第一篇介绍了各类层析方法的原理与实验技术;第二篇重点阐述了紫外、红外、质谱、氢谱、碳谱和二维核磁共振谱等现代波谱学技术及其基础知识;第三篇介绍了几种正在普及中的现代色谱与波谱联用技术;第四篇汇集了近年来趋于成熟的生化和免疫分析方法;第五篇按植物成分的分类对其提取、分离和结构分析进行了讨论。

本书内容新颖,前沿性和实用性强,既可作为医药学、生物学、化学等专业科研人员和研究生的参考书,又可供从事药检、环保、农技、安检的工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

植物成分分析/谭仁祥主编. —北京:科学出版社,2002.2

ISBN 7-03-009614-2

I. 植… II. 谭… III. 植物-成分-分析 IV. Q946

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 046180 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 2 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2002 年 2 月第一次印刷 印张:43 1/2

印数:1—3 000 字数:1 006 000

定价:75.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

编委会名单

主 编 谭仁祥

副主编 孟军才 陈道峰 焦庆才

编 委 (按姓氏笔画为序)

卢艳花 沈萍萍 郁韵秋 周 祝

赵 昱 段更利 俞培忠 高向东

唐海秋 梁宏晞 梁建英 穆 青

序言(一)

近十年来,植物来源的天然产物研究十分活跃,新方法和新技术层出不穷,现代色谱和波谱串联技术广泛使用,酶联免疫吸附、凝胶电泳等生物学技术在植物成分分析方面也体现出选择性好、灵敏度高等优势 and 特色,有关植物大分子分析的技术和方法也日臻完善。《植物成分分析》一书在充分借鉴前人成功经验的基础上,结合编者的研究经验,汇集、整理了当今植物成分分析的最新研究成果,内容新颖、丰富、实用。本人有幸先睹此书,认为其具有如下特点:

在学术思想上,此书比较系统全面地反映了植物成分分析的发展趋向,如“简便”、“快速”、“精确”、“微量”等要求。同时,在对复杂体系快速分析和植物大分子结构分析上,此书注重对新概念、新思想和新方法的介绍,为读者提供了富有启发性的理论指导。

在内容上,此书将先进的色谱-波谱联用技术(如 HPLC-MS、HPLC-NMR)、三维 NMR 技术、植物成分的生化与免疫分析等内容率先有机结合,同时又根据作者多年的教学和科研经验将有关基础知识以更为精炼、系统、便于理解和应用的方式进行了介绍。

在结构体系上,此书概括了色谱、波谱、生化与免疫学方法和各类植物成分分析的思想与技巧;注重分析内容的多样性和分析对象的广泛性;把原理相同的技术方法放在一起讨论,以便读者比较和选择;并且着重介绍高灵敏度、简便快速、省时省样的新方法。此书的出版有望进一步推动相关学科的相互渗透和发展。

此书可作为植物学、药理学、中药学、临床检验、食品工程、农学、土壤化学、环保、石油化工等专业科研人员和研究生的参考书,也可作为这些专业本科生的专业课教材。

中国药科大学中药学院

赵守训 教授

2000年10月22日

序言(二)

植物成分分析包括植物成分的分离、纯化、制备、含量和结构测定等内容,涉及植物学、药理学、环境科学、土壤科学、食品科学等学科领域。其分析方法和技术可广泛地用于药品质量控制、环境污染状况监测、土壤有机物分析、食品和化妆品加工生产过程与产品质量监控等方面。近年来,在深化改革开放的形势下,我国中药现代化进程正不断加快,而中药质量控制与保障体系的建立已成为必须首先突破的关键问题之一,因此从事中药科研、生产和产品质量监督工作的有关人员迫切需要一部汇集了植物成分现代分析方法与技术的专业书籍问世。《植物成分分析》一书就是在此背景下编写的。该书在内容和编排上的特点在于:它不但对现代色谱学和波谱学基础理论知识和方法作了很好的介绍,并在跟踪最新科技进展的基础上,汇集了近年来已趋于完善的色谱-波谱联用技术、植物成分的生化 and 免疫分析等先进技术和方法,同时对植物大分子成分的分析也给予了重点介绍,反映了学科前沿水平。这是一部系统性强、内容新颖、适用面广的实用型著作。

本书既重视基础理论知识,又紧密联系实际应用,收编了许多富有启发性的分析实例,可以使读者较好地把握各分析方法的特点和技术要领。书中所述的分析技术和方法对一般有机物大多通用,除适用于植物成分分析外,也适用于其他来源有机物如食品添加剂、农药、毒物和药物代谢物的分析。因此本书不但可供从事天然产物化学和天然药物研究开发与生产的单位及医药院校相关专业的教师和研究生参考,同时对从事生物学、农学、环境化学、临床检验、海关检验与运动检验等工作的专业人员也具有很高的参考价值,谨此向读者推荐。

中国科学院上海药物研究所

秦国伟 研究员

2001年2月5日

前 言

植物中的化学成分复杂,结构千差万别,生物活性多种多样,如核酸、蛋白质、糖类、生物碱、萜类、甾醇等。随着物理、化学、计算机等研究领域新理论和新技术的成熟推广,基于色谱学、波谱学原理的植物成分分析方法也在不断革新。然而,许多分析植物成分的新思路、新方法多见于零散的报道,方法与方法之间也缺乏比较分析。与此同时,对某些重要的复杂体系(如有特殊用途的植物提取物、中药复方等)的分析亟待深入研究。微量、快速、精确的分析方法既为植物成分研究和合理利用提供了强有力的保障,又为解决药理学(如药物的体内代谢过程分析)、环境科学(如有机污染物检测)、食品科学(如多种添加剂的监控)、农学(如农药残留物控制、土壤有机质测试、激素分析)等领域的分析课题提供重要手段,还为诸如海关和运动执法(如毒品与兴奋剂检测)、技术监督(如伪劣品确认)等工作提供科学依据和有力武器。因此,很有必要将植物成分分析的研究成果加以整理,以便读者根据具体问题快捷而巧妙地设计分析方案。本书就是在这样的需求形势下组织编写的。

全书共分色谱学、波谱学、色谱-波谱联用技术、生化与免疫分析和各论共五篇三十四章。色谱学篇介绍了各种层析技术;波谱学篇介绍了与植物成分分析密切相关的基本知识和最新研究成果(如三维核磁共振分析);色谱-波谱联用技术篇则重点介绍了 GC-MS、HPLC-UV-MS、HPLC-MS、HPLC-NMR 等联用技术;生化与免疫分析篇详细介绍了植物次生物质和生物大分子的生化与免疫分析(其灵敏度是色谱、波谱技术的数百倍);各论篇按植物成分的分类对其提取、分离和结构分析进行了讨论。附录一选列了一些典型天然产物的物理及光谱数据;附录二选列了常见显色剂的配制方法与应用范围。本书在编写思路采用了将众多分析方法系统化,分析各自特点的方式,并重点讨论了可用于植物成分分析的新方法、新技术;在内容和编排上力图体现系统性、实用性、前沿性和可读性。

本书所述理论与方法大多既适用于植物成分分析,又适用于其他来源有机物(如食品添加剂、药物代谢物)的分析。本书可用作植物学、医药学、农学、有机化学、环境化学等专业的教学参考书,还可用作药检、临床检验、环保、农技、安检等专业技术人员的参考书。

由于主编水平所限,错误与欠妥之处在所难免,敬盼广大读者批评指正。

南京大学功能生物分子研究所

谭仁祥

2000年10月28日

目 录

第一篇 色谱学

第一章 吸附色谱	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 吸附剂	(1)
第三节 色谱技术与应用实例	(4)
第二章 分配层析	(19)
第一节 概述	(19)
第二节 液滴逆流层析	(21)
第三节 反相层析	(24)
第四节 纸层析	(27)
第三章 高效液相色谱法	(30)
第一节 概述	(30)
第二节 仪器与技术	(30)
第三节 基本理论	(41)
第四节 定性、定量方法	(44)
第五节 键合相 HPLC 法及其应用	(45)
第四章 气相色谱法	(48)
第一节 概述	(48)
第二节 基本理论	(48)
第三节 气相色谱法定性分析	(52)
第四节 气相色谱定量分析	(53)
第五节 色谱柱及固定相	(55)
第六节 气相色谱条件的选择	(57)
第七节 气相色谱检测器及其应用	(58)
第五章 离子交换层析	(63)
第一节 概述	(63)
第二节 离子交换剂	(64)
第三节 操作及应用实例	(68)
第六章 凝胶层析	(76)
第一节 概述	(76)
第二节 凝胶	(78)

第三节 应用及其实例	(81)
第七章 手性色谱	(88)
第一节 概述	(88)
第二节 高效液相色谱法	(89)
第三节 手性气相色谱法	(93)
第四节 毛细管电泳在手性分离中的应用及进展	(95)
第五节 应用与实例	(96)
第八章 电泳	(98)
第一节 概述	(98)
第二节 电泳技术	(99)
第三节 高效毛细管电泳	(103)
第四节 应用及其实例	(110)

第二篇 波谱学

第九章 紫外光谱	(112)
第一节 概述	(112)
第二节 基本知识	(114)
第三节 紫外光谱的测定	(118)
第四节 紫外吸收特征与分子结构的关系	(119)
第五节 紫外光谱应用	(129)
第十章 红外光谱	(134)
第一节 基本原理	(135)
第二节 仪器和实验方法简介	(140)
第三节 红外光谱的特征吸收	(142)
第四节 红外光谱的应用	(160)
第十一章 质谱	(163)
第一节 基本原理	(163)
第二节 质谱的裂解规律	(168)
第三节 常见化合物的质谱裂解特征	(183)
第四节 质谱解析	(198)
第十二章 氢谱(^1H NMR)	(201)
第一节 基本原理	(202)
第二节 仪器与实验	(206)
第三节 影响化学位移的因素与各类氢核的化学位移	(211)
第四节 自旋耦合与偶合常数	(222)
第五节 几种测试技术简介	(229)
第六节 图谱解析程序	(232)
第十三章 ^{13}C 核磁共振谱	(234)

第一节	概述	(234)
第二节	基本原理	(235)
第三节	化学位移及其影响因素	(235)
第四节	测试技术	(247)
第五节	碳谱的应用及实例	(249)
第十四章	二维核磁共振谱	(254)
第一节	概述	(254)
第二节	原理简介	(254)
第三节	氢-氢相关谱	(256)
第四节	NOE 相关谱	(260)
第五节	异核化学位移相关谱	(262)
第六节	异核远程相关谱	(264)
第七节	二维 J 分解谱	(266)
第八节	二维核磁共振谱解析及其应用实例	(269)
第九节	3D NMR 简介	(271)

第三篇 色谱-波谱联用技术

第十五章	液相色谱-质谱联用技术	(277)
第一节	概述	(277)
第二节	LC-MS 原理简介	(277)
第三节	应用	(281)
第十六章	核磁共振与分离技术联用	(287)
第一节	LC-NMR 技术	(287)
第二节	SFE-NMR 和 SFC-NMR 技术	(297)
第三节	GC-NMR 简介	(304)
第四节	CE-NMR 简介	(307)
第五节	GPC-NMR 简介	(309)
第十七章	其他色谱-波谱联用技术	(312)
第一节	气相色谱-质谱联用	(312)
第二节	气相色谱-红外光谱联用	(316)
第三节	液相色谱-紫外光谱联用技术	(319)

第四篇 生化和免疫分析

第十八章	常用生化分析技术	(327)
第一节	聚丙烯酰胺凝胶电泳技术	(327)
第二节	SDS 电泳技术	(336)
第三节	等电聚焦技术	(341)

第十九章 酶免疫测定法	(348)
第一节 酶免疫测定的基本原理.....	(348)
第二节 酶结合物.....	(349)
第三节 酶免疫测定法的基本类型.....	(351)
第四节 实验条件的建立.....	(356)
第五节 应用实例.....	(358)

第五篇 各 论

第二十章 生物碱	(363)
第一节 概述.....	(363)
第二节 生物碱的提取.....	(366)
第三节 生物碱的分离纯化.....	(367)
第四节 生物碱的结构分析.....	(369)
第二十一章 萜类	(386)
第一节 概述.....	(386)
第二节 萜类成分的分类.....	(386)
第三节 提取.....	(407)
第四节 分离纯化.....	(409)
第五节 萜类成分的结构分析.....	(410)
第二十二章 甾体成分	(415)
第一节 概述.....	(415)
第二节 提取.....	(419)
第三节 分离纯化.....	(421)
第四节 结构分析.....	(423)
第二十三章 皂苷	(429)
第一节 概述.....	(429)
第二节 分类.....	(432)
第三节 提取.....	(440)
第四节 分离纯化.....	(440)
第五节 结构分析.....	(443)
第二十四章 苯丙素	(448)
第一节 概述.....	(448)
第二节 提取.....	(456)
第三节 分离纯化.....	(458)
第四节 结构分析.....	(461)
第二十五章 木脂素	(469)
第一节 概述.....	(469)
第二节 分类.....	(470)

第三节	分离纯化·····	(477)
第四节	结构分析·····	(478)
第二十六章	黄酮类化合物 ·····	(486)
第一节	概述·····	(486)
第二节	结构分类·····	(487)
第三节	提取·····	(492)
第四节	分离和纯化·····	(493)
第五节	结构分析·····	(495)
第二十七章	蒽醌类化合物 ·····	(503)
第一节	概述·····	(503)
第二节	结构类型·····	(504)
第三节	提取·····	(506)
第四节	分离·····	(507)
第五节	结构分析·····	(509)
第二十八章	鞣质 ·····	(514)
第一节	概述·····	(514)
第二节	鞣质的化学结构及分类·····	(514)
第三节	鞣质的提取与分离·····	(523)
第四节	鞣质的理化性质和波谱特征·····	(525)
第二十九章	纤维素和半纤维素 ·····	(531)
第一节	纤维素·····	(531)
第二节	羟乙基纤维素的应用·····	(532)
第三节	半纤维素·····	(534)
第四节	半纤维素的化学结构·····	(535)
第五节	植物细胞壁多糖的组成和分离·····	(539)
第三十章	木质素 ·····	(542)
第三十一章	果胶 ·····	(545)
第一节	概述·····	(545)
第二节	果胶的一般性质·····	(549)
第三节	果胶的研究开发状况·····	(553)
第三十二章	多糖 ·····	(555)
第一节	概述·····	(555)
第二节	多糖的提取分离·····	(558)
第三节	重要多糖的结构和性质·····	(562)
第四节	糖链结构的测定·····	(572)
第三十三章	蛋白质 ·····	(579)
第一节	植物蛋白质的分离纯化方法·····	(579)
第二节	植物蛋白质的提取分离实例·····	(582)
第三十四章	常见植物成分的定量分析 ·····	(591)

第一节	概述·····	(591)
第二节	方法学简介·····	(591)
第三节	选择方法的依据和思路·····	(596)
第四节	常见植物成分的定量测定方法·····	(597)
附录一	一些典型植物成分的光谱数据·····	(614)
附录二	常用显色剂的配制与应用·····	(669)

第一篇 色谱学

第一章 吸附色谱

色谱法又称层析法,是一种物理化学分离分析方法。它是利用混合物中各组分物理化学性质的差异,使各组分不同程度地分布在两相中,其中一相是固定相,另一相是流动相。由于各组分受固定相作用所产生的阻力和受流动相作用所产生的推动力不同,从而产生差速迁移而达到分离的目的。经色谱法分离后的组分可采用合适的手段逐个进行分析。色谱法因具有高灵敏度、高选择性、高效能、分析速度快等优点而被广泛应用于各个领域,成为多组分混合物分析最重要、最有效的方法。

第一节 概 述

色谱法的创立起源于用吸附柱色谱法分离植物色素。迄今为止色谱法仍是植物成分分离分析的一种重要手段。中草药是我国独有的植物药材资源,其中含有的成分很多,有些是有效成分,如生物碱、强心苷、黄酮、皂苷等,此外还含有大量的其他成分,这些成分随药用部位、产地和采收季节的差异而变化。了解清楚这些化学成分,认识其中的有效成分是一项非常有意义的工作。在进行植物分析或中草药分析时,首先要将诸多成分加以分离,然后进行分析,面对如此繁复的任务,目前首选的方法当属色谱法。

吸附色谱法,是指用吸附剂作固定相,利用被分析组分对吸附剂表面吸附能力的差异和在流动相中溶解度的差异来进行分离分析的方法。

吸附剂一般是一些多孔物质,具有较大的比表面积,在其表面有许多吸附中心。吸附剂之所以具有吸附作用,主要就是因为其表面的吸附中心,吸附中心的多少及其吸附能力的强弱直接影响吸附剂的性能。吸附色谱通常采用的吸附剂有:硅胶、氧化铝、聚酰胺和活性炭等。

第二节 吸附剂

一、氧化铝

色谱用氧化铝是由氢氧化铝于 400~500℃ 灼烧而成的,因制备方法和处理方法的差别,有碱性、中性和酸性三种,其中中性氧化铝使用最多。

碱性氧化铝(pH 9~10)适用于碱性(如生物碱)和中性化合物的分离。中性氧化铝(pH 7.5)适用于分离生物碱、挥发油、萜类、甾体以及在酸、碱中不稳定的苷类、酯、内酯等化合物。凡是在酸、碱性氧化铝上能分离的化合物,中性氧化铝也都能分离。因此,中性氧化铝的用途极广。酸性氧化铝(pH 4~5)适用于分离酸性物质,如酸性色素、某些氨

基酸等。

对于氧化铝表面的吸附机制,人们的认识不尽相同。有人认为氧化铝表面存在铝醇基($\text{Al}-\text{OH}$),由于羟基的氢键作用而能吸附其他物质。

氧化铝的活性和含水量密切相关(见表 1-1)。活性的强弱用活度级($\text{I} \sim \text{V}$)表示,活性 I 级吸附能力最强, V 级最弱。在适当温度下加热,除去水分可使氧化铝的吸附能力增强,称为活化;反之加入一定量水分可使活性降低,称为去活化或脱活性。

表 1-1 氧化铝和硅胶含水量与活性的比较

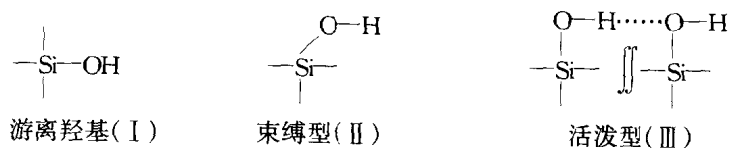
硅胶含水量/%	活性级	氧化铝含水量/%	硅胶含水量/%	活性级	氧化铝含水量/%
0	I	0	25	IV	10
5	II	3	38	V	15
15	III	6			

在进行色谱前,首先要选择适当活性的氧化铝,若已准备好的氧化铝不符合实验要求,可加入蒸馏水使之含水量提高以降低活性或加入含水量较低的氧化铝来提高活性。

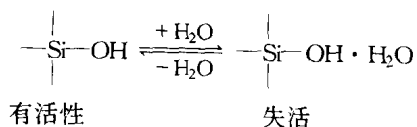
用氧化铝作吸附剂进行色谱分析时应注意的是:有些化合物如黄酮类、三萜酸能与氧化铝结合,有些化合物在氧化铝上会发生一些如异构化、氧化、皂化、水合以及脱水形成双键等副反应,这些情况下都不能采用氧化铝作吸附剂。薄层色谱用氧化铝有:氧化铝 G,表示含有黏合剂煅石膏;氧化铝 H,表示不含有黏合剂;氧化铝 HF_{254} ,表示不含黏合剂而含有荧光物质,在 254nm 紫外光下呈强烈黄绿色荧光背景。

二、硅胶

硅胶通常用 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 表示,是最常见的吸附剂,约 90% 以上的分离工作都可采用硅胶。硅胶是具有硅氧交联结构,表面有许多硅醇基的多孔性微粒。硅醇基是使硅胶具有吸附力的活性基团,它能与极性化合物或不饱和化合物形成氢键或发生其他形式的相互作用。被分析物质由于极性和不饱和程度不同,和硅醇基相互作用的程度也不同而得以分离。硅醇基以下列三种形式存在于硅胶表面:



这三种存在形式吸附力大小的顺序是 $\text{III} > \text{I} > \text{II}$ 。因为多数活性羟基存在于硅胶表面较小的孔穴中,因此表面孔穴较小的硅胶吸附性能较强。水能与硅胶表面羟基结合成水合硅醇基而使其失去活性。但将硅胶加热到 100°C 左右,水能可逆地被除去,故将此水称为“自由水”。同氧化铝一样,硅胶的活性与含水量有关(见表 1-1),含水量高,活度级数高,吸附力弱。若“自由水”含量达 17% 以上,则吸附能力极低。若将硅胶在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 加热 30min,则硅胶吸附力增强,这一过程称为“活化”。



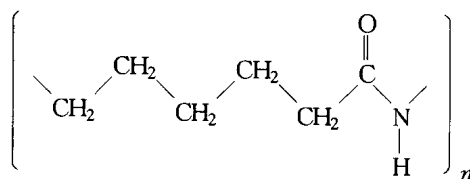
如果将硅胶加热至 500℃, 由于硅胶结构内的水(结构水)不可逆地失去使硅醇基结构变成硅氧烷结构, 从而导致其吸附能力显著下降。失去活性的硅胶含有一定量的水分, 可用于分离色素, 但其机理是基于分配作用。有时硅胶色谱具有吸附色谱和分配色谱的双重性质, 甚至还有极弱的离子交换作用。硅胶具微酸性, 适于分离酸性和中性物质, 如酚类、醛类、生物碱、氨基酸、甾体及萜类等。

硅胶的分离效率与其粒度、孔径及表面积等几何结构有关。硅胶粒度越小, 均匀性越好, 分离效率越高; 硅胶表面积越大, 则与样品之间的相互作用越强, 即吸附力越强。硅胶的优点在于不像氧化铝那样有时会与样品发生副反应, 但硅胶的分离效率有时比氧化铝差, 对杂质的吸附能力也弱。

与氧化铝类似, 不同规格的硅胶都有商品出售, 如硅胶 G, 表示含有黏合剂煅石膏, 此类硅胶用途较广, 可以分离许多有机化合物; 硅胶 CMC, 表示含有黏合剂羧甲基纤维素钠(CMC - Na); 硅胶 HF₂₅₄, 表示不含黏合剂而含有荧光剂, 此外还有硅胶 GF₂₅₄ 和硅胶 HF₂₅₄₊₃₆₅ 等。

三、聚酰胺

聚酰胺是由酰胺聚合而成的高分子物质。色谱常用的是聚己内酰胺, 其结构如下:



其商品名为锦纶、尼龙-6、卡普隆等。色谱用聚酰胺粉是白色多孔的非晶型粉末, 不溶于水和一般有机溶剂, 易溶于浓矿酸、酚、甲酸。

聚酰胺分子内存在着很多酰胺基, 可与酚、酸、硝基化合物、醌类等形成氢键, 因而产生吸附作用。由于聚酰胺与这些化合物形成氢键的能力不同, 吸附能力也就不同, 从而使各种化合物得到分离。酚类(包括黄酮、鞣质)和酸类是其羟基(或羧基)与聚酰胺的羰基形成氢键, 醌类是其醌基、硝基化合物是其硝基与酰胺基的氨基形成氢键。一般来说, 能形成氢键基团较多的物质, 吸附能力较强; 邻位基团间能形成分子内氢键者吸附力减弱; 芳香核具有较多共轭键时, 吸附能力增强。

聚酰胺可分离极性和非极性物质, 如黄酮体、酚类、醌类、有机酸、生物碱、萜类、甾体、苷类、糖类、氨基酸衍生物、核苷类等。尤其是对黄酮体、酚类、醌类等物质的分离, 远比其他方法优越。

聚酰胺薄膜色谱在植物成分分离分析方面应用非常广泛, 其分离效果和灵敏度远远超过聚酰胺薄层板。色谱用聚酰胺薄膜已有商品出售。

四、活性炭

色谱用活性炭一般分为三类:

(1) 粉末状活性炭: 该类活性炭颗粒极细, 呈粉末状, 其比表面积特别大, 因此吸附力和吸附量也大, 是活性炭中吸附力最强的一类。但由于其颗粒太细, 在色谱过程中流速极

慢,需加压或减压操作。

(2)颗粒状活性炭:颗粒较前者为大,比表面积相对减小,吸附力及吸附量也较前者减弱。但在色谱中流速易于控制,勿需加压或减压操作。

(3)锦纶-活性炭:以锦纶为黏合剂,将粉末状活性炭制成颗粒。比表面积介于颗粒状活性炭和粉末状活性炭之间,但其吸附力较二者皆弱。因为锦纶不仅单纯起黏合作用,而且还是一种活性炭的脱活性剂,因此可用于分离因前两种活性炭吸附力太强而不易洗脱的化合物。用其分离酸性和碱性氨基酸可取得很好的效果。

活性炭主要用于分离水溶性物质如氨基酸、糖类及某些苷类。活性炭在水溶液中的吸附力最强,在有机溶剂中吸附力较弱。在一定条件下,对不同物质的吸附力也不一样。一般而言:①对极性基团多的化合物的吸附力大于对极性基团少的化合物的吸附力。例如,活性炭对酸性和碱性氨基酸的吸附力大于对中性氨基酸的吸附力。②对芳香族化合物的吸附力大于对脂肪族化合物的吸附力。③对相对分子质量大的化合物的吸附力大于对相对分子质量小的化合物的吸附力。例如,羟基脯氨酸比脯氨酸多一个羟基,所以活性炭对羟基脯氨酸的吸附力大于对脯氨酸的吸附力。又如,活性炭对肽的吸附力大于对氨基酸的吸附力,对多糖的吸附力大于对单糖的吸附力。利用这些性质用活性炭作吸附剂可分离酸性或碱性氨基酸及中性氨基酸、芳香族氨基酸与脂肪族氨基酸、氨基酸与肽、单糖与多糖。也可利用活性炭将某些水溶性芳香族物质与脂肪族物质分开。

活性炭是一种强吸附剂,对气体的吸附力及吸附量都很大,气体分子占据了活性炭的吸附表面会造成其活力降低。一般在用前将活性炭 150℃ 加热 4~5h 就可将大多数气体除去。对于锦纶-活性炭,因锦纶在较高温度时会变形,故采用 100℃ 加热 4~5h 以除去气体。

由于活性炭的生产原料、制备方法及规格不一,其吸附力不像氧化铝、硅胶那样易于控制,也没有测定吸附力级别的方法,从而使其应用受到一定限制。

第三节 色谱技术与应用实例

色谱法的形式和机理是多种多样的。前面叙述了各类吸附剂和以这些吸附剂作为固定相进行的色谱法,其机理均基于吸附和解吸作用。为了更好地运用色谱技术,简单地讨论一下吸附色谱过程是必要的。

一、色谱过程

以吸附柱色谱法为例,其操作及色谱过程如图 1-1 所示。把含有 A、B 两组分的样品加到色谱柱的顶端,A、B 均被吸附到固定相上,然后用适当的流动相冲洗。当流动相流过时,已被吸附在固定相上的两种组分又溶解于流动相中而被解吸并随着流动相向前移动。已解吸的组分遇到新的吸附剂颗粒又再次被吸附,如此在色谱柱上不断地发生吸附、解吸、再吸附、再解吸……的过程。若两种物质的理化性质存在着微小的差异,则在吸附剂表面的吸附能力也存在微小的差异,经过反复多次的重复,微小的差异积累起来变成了大的差异,其结果就是吸附能力弱的 B 组分先从色谱柱中流出,吸附能力强的 A 组分后流出色谱柱,从而使两组分得以分离。

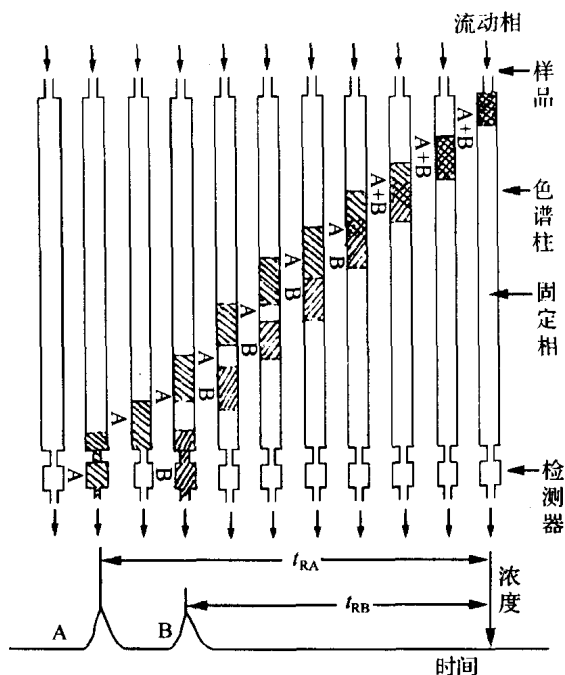
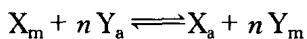


图 1-1 色谱过程示意图

二、吸附平衡

吸附过程是样品中各组分分子(X)与流动相分子(Y)争夺吸附剂表面活性中心的过程。吸附平衡可表示为:



式中: m 代表移动相; n 为配平常数; a 代表吸附剂。

吸附平衡常数 K 又称为吸附系数, 可表示为

$$K = \frac{[X_a][Y_m]^n}{[X_m][Y_a]^n}$$

因为流动相的量很大, $[Y_m]/[Y_a]$ 近似于常数, 所以吸附系数可写成

$$K = \frac{[X_a]}{[X_m]} \approx \frac{c_s}{c_m}$$

式中: c 代表浓度; s 代表固定相; m 代表移动相。

吸附系数与吸附剂的活性、组分的性质和流动相的性质有关。在吸附色谱中吸附系数不等是组分分离的前提。对于一个混合物的分离, 要寻找合适的色谱条件, 主要就是选择合适的吸附剂和流动相(展开剂)。

三、吸附剂及其选择

一个合适的吸附剂, 必须同时满足下列要求: ①表面积大, 内部是多孔的颗粒状或纤维状的固体物质; ②在展开剂中不溶, 对展开剂和样品成分不起破坏或分解作用; ③在溶液中能吸附样品成分, 吸附后又容易用溶剂把样品组分从其表面解吸下来(吸附剂应具有