

中药化学实验操作技术

阚毓铭 黄泰康 等编



2.1

中国医药科技出版社

内 容 提 要

本书是根据卫生部 1982 年审订的《中药化学》教学大纲的要求编写的。全书分总论和实验两大部分。总论部分介绍了中药化学实验的基本知识和操作方法，重点介绍了色谱和波谱技术在中药化学中的应用。实验部分收集了 20 个实验，内容包括生物碱类、黄酮类、蒽醌类、香豆素类、甾体皂甙类和萜类等中药有效成分的提取、分离和鉴定，着重于学生的基本操作技能的训练。本书的附录包括常用有机溶剂的理化常数和精制方法，中药化学成分常用鉴定试剂的配制和应用等十一项内容。

本书可作为高、中等医药院校的实验教材，也可供从事中药科研、生产、检验者学习参考。

中药化学实验操作技术

主 编 阚毓铭

副主编 黄泰康

中国医药科技出版社 出版

(北京西直门外北礼士路甲 38 号)

解放军第 4229 工厂印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 850×1168mm^{1/32} 印张 8^{1/4}

字数 212 千字 印数 1—6 000

1988 年 8 月第 1 版 1988 年 8 月第 1 次印刷

ISBN7-5067-0002-6/R·0003

科技新书目：178-178

定价 3.50 元

前 言

为解决中药化学实验教材的缺乏，我们在1983年根据卫生部高等中医学院中医药专业教材编审委员会于1982年审订的中药系《中药化学》教学大纲的要求，编写了《中药化学实验》讲义。该讲义1983~1986年曾在南京、上海、安徽、山东等中医学院中药系试用。在同志们的鼓励下，编者根据试用情况，进行了若干修改和补充，编成此书。

本书分成两大部分，第一部分为总论介绍了中药化学实验的基本知识和操作方法。由于色谱和波谱技术在中药化学的广泛应用，本书对这方面的知识也作了重点介绍，但波谱方面侧重于波谱解析基本知识。第二部分为实验，共收集20个实验，这些实验都在实验室试验过，其中多数实验被历届学生反复做过。实验内容是以提取、分离和鉴定中药有效成分为重点，加强对学生的基本操作技能的训练；再者，每个实验都有一定数量的思考题，促进他们把所学的理论 and 实际相结合，提高分析问题和解决问题的能力。

考虑到教材既要适合教学计划的需要，又要让使用本教材的院校有选择的余地和对学生有一定的参考价值，因此，书中实验内容较《中药化学教学大纲》规定的学时数要多一些，使用者可根据需要自行取舍。

本书承中国药科大学中药化学教研室赵守训教授，全国统编教材《中药化学》主编、成都中医学院中药化学教研室肖崇厚教授审阅，并提了宝贵意见，在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于我们的水平，本书的错误和缺点在所难免，殷切希望同志们给予批评指正。

编者

1986.9

目 录

实验须知	(1)
第一篇 总论	(3)
一、查阅文献	(3)
(一) 中草药及其化学方面的专著及工具书	(3)
(二) 索引性期刊及文摘性期刊	(5)
(三) 期刊杂志	(6)
二、中药化学成分的提取、分离和精制	(8)
(一) 提取	(9)
(二) 分离	(12)
(三) 精制	(34)
三、中药化学成分的鉴定和结构测定	(36)
(一) 物理性质的观察和各种常数的测定	(36)
(二) 波谱解析	(39)
第二篇 实验	(133)
一、苦参生物碱的提取、分离和鉴定	(133)
(一) 提取	(134)
(二) 氧化苦参碱的分离	(135)
(三) 薄层层析鉴定	(135)
(四) 沉淀试验	(135)
思考题	(136)
二、粉防己中粉防己碱和去甲粉防己碱的提取、 分离和鉴定	(136)
(一) 总生物碱的提取	(138)
(二) 生物碱的一般鉴定方法	(140)
(三) 衍生物的制备	(140)
思考题	(140)

三、黄藤中莨菪叶防己碱的提取、氢化和鉴定·····	(142)
(一) 提取和氢化流程·····	(143)
(二) 提取和氢化操作步骤·····	(144)
(三) 黄藤中生物碱的鉴定·····	(144)
思考题·····	(145)
四、大黄中大黄酚和大黄素甲醚的提取、	
分离和鉴定·····	(146)
(一) 酸水解·····	(148)
(二) 总羟基蒽醌甙元的提取·····	(148)
(三) pH 梯度萃取分离·····	(148)
(四) 用纤维素粉柱层析法分离大黄酚和	
大黄素甲醚·····	(149)
(五) 用旋转薄层层析法分离大黄酚和	
大黄素甲醚·····	(149)
(六) 大黄酚和大黄素甲醚的鉴定·····	(150)
思考题·····	(150)
五、虎杖中蒽醌类成分和虎杖甙的提取、	
分离和鉴定·····	(151)
(一) 总提取物的制备·····	(152)
(二) 总游离蒽醌的提取·····	(152)
(三) 游离蒽醌的分离·····	(153)
(四) 虎杖甙的提取·····	(153)
(五) 层析鉴定·····	(154)
(六) 检识反应·····	(154)
思考题·····	(155)
六、七叶甙与七叶内酯的提取、分离和鉴定·····	(156)
(一) 提取·····	(156)
(二) 分离·····	(157)
(三) 显色反应·····	(157)
(四) 薄层层析鉴定·····	(157)

思考题	(158)
七、芦丁的提取与鉴定	(158)
(一) 从槐花米中提取芦丁	(161)
(二) 芦丁的鉴定	(161)
思考题	(165)
八、黄芩甙和黄芩素的提取、分离和鉴定	(167)
(一) 提取与分离	(168)
(二) 鉴定	(169)
思考题	(170)
九、夹竹桃甙的提取、分离和鉴定	(171)
(一) 提取	(172)
(二) 分离	(172)
(三) 鉴定	(172)
思考题	(175)
十、黄花夹竹桃中强心甙类成分的提取、 分离和鉴定	(176)
(一) 提取	(178)
(二) 干柱层析分离	(178)
(三) 鉴定	(178)
思考题	(180)
十一、知母皂甙 A ₃ 的提取、分离和鉴定	(180)
(一) 提取	(181)
(二) 柱层析分离	(181)
(三) 知母皂甙的水解	(182)
(四) 显色反应	(182)
思考题	(183)
十二、薯蓣皂甙元的提取、精制和鉴定	(184)
(一) 发酵与水解	(185)
(二) 提取	(186)
(三) 精制	(186)

(四) 鉴定·····	(186)
思考题·····	(187)
十三、甘草酸和甘草次酸的提取、分离和鉴定·····	(187)
(一) 提取·····	(188)
(二) 甘草酸三钾盐的制备·····	(189)
(三) 甘草酸单钾盐的制备·····	(189)
(四) 甘草次酸的制备·····	(189)
(五) 鉴定·····	(189)
思考题·····	(190)
十四、齐墩果酸的提取、分离和鉴定·····	(191)
(一) 提取·····	(192)
(二) 分离·····	(192)
(三) 鉴定·····	(193)
思考题·····	(193)
十五、青蒿素的提取、分离、鉴定和氢化·····	(193)
(一) 提取与分离·····	(195)
(二) 青蒿素的鉴定·····	(195)
(三) 青蒿素的光谱分析·····	(196)
(四) 还原青蒿素的制备·····	(196)
(五) 还原青蒿素的薄层层析鉴定·····	(196)
思考题·····	(197)
十六、穿心莲内酯的提取、分离及其亚硫酸氢钠 加成物的制备·····	(197)
(一) 提取·····	(199)
(二) 分离·····	(199)
(三) 穿心莲内酯亚硫酸氢钠加成物的制备·····	(200)
(四) 显色反应·····	(200)
(五) 薄层层析鉴定·····	(200)
思考题·····	(201)
十七、莪朮挥发油的提取与鉴定·····	(201)

(一) 提取挥发油·····	(202)
(二) 莪 油的薄层层析和气相层析·····	(202)
(三) 比旋度和折光率的测定·····	(203)
思考题·····	(203)
十八、陈皮挥发油的提取与鉴定·····	(203)
(一) 提取·····	(205)
(二) 鉴定·····	(205)
思考题·····	(206)
十九、四季青中原儿茶酸的提取、分离和鉴定·····	(207)
(一) 原儿茶酸的提取·····	(208)
(二) 原儿茶酸的鉴定·····	(208)
思考题·····	(209)
二十、中药化学成分的预试验·····	(209)
(一) 样品提取液的制备·····	(209)
(二) 试管及滤纸片预试法·····	(210)
(三) 圆形滤纸层析预试法·····	(214)
附录·····	(216)
一、常用有机溶剂的理化常数和精制方法·····	(216)
二、乙醇浓度稀释表·····	(226)
三、常用鉴定试剂的配制和应用·····	(227)
四、常用缓冲溶液的配制·····	(244)
五、常用干燥剂的选择和使用·····	(246)
六、恒沸点混合物·····	(248)
七、常用酸、碱的浓度·····	(249)
八、层析片的规格·····	(249)
九、国产层析滤纸的性能与规格·····	(250)
十、国产离子交换树脂的型号及技术指标·····	(251)
十一、国产葡聚糖凝胶的规格及技术数据·····	(252)

实 验 须 知

中药化学实验教学的主要目的是通过中药有效成分的提取、分离和鉴定等基本操作技能的训练，培养学生分析问题和解决问题的能力。

为了做好实验，要求同学们做到：

(1) 实验前应认真预习，做好预习笔记，明确实验目的，掌握实验原理，搞清实验步骤，安排好实验计划。

(2) 实验时要按照操作要求，认真操作，正确使用各种仪器，努力掌握基本操作技术，培养实事求是的作风和严格认真的科学态度。

认真做好实验记录是做好实验的重要保证之一，及时记下实验操作、观察到的现象以及称重、量体积，测定物理常数所得到的数据和测试条件等，不仅有助于写好实验报告，而且也有助于重复这个实验。

实验时还要注意养成爱护公共财物，节约药品、试剂以及保持整洁等良好习惯。

(3) 实验后要认真分析实验结果，作出合理结论，写出实验报告，呈交产品（被分离出的物质）。必要时还须进一步复习和查阅某些尚未搞清楚理论和知识。

实验报告的书写格式可以参考《中草药》之类的杂志所用的文体或按照指导教师的要求缮写。

呈交的产品为固体时，应装在易于将其取出的容器内。为此，不要用小口瓶装固体。液体则应盛在不会泄漏的容器中。要注意勿将挥发性液体盛贮于塑料盖的容器中，因液体的蒸气很可能会溶解塑料，从而污染所盛物质。

呈交产品的标签要用印刷体书写其名称、熔点、沸点、产量、重量百分回收率。例如：（见 P.2 下）

(4) 在提取分离中药成分时，经常要使用大量的易燃、有毒

的有机溶剂，必须注意防火、防毒和用电安全，严格按照操作规程进行操作。回流、浓缩时禁用直火加热，可用热水浴、电热板或安全灯加热。蒸馏瓶内液体不可超过 2/3 体积，加热前应加入沸石。废弃的有机溶液不可倒入水槽或废液缸，应倒入指定的回收瓶内。

$$\text{重量百分回收率} = \frac{\text{分离得到的物质重量}}{\text{原料重量}} \times 100\%$$

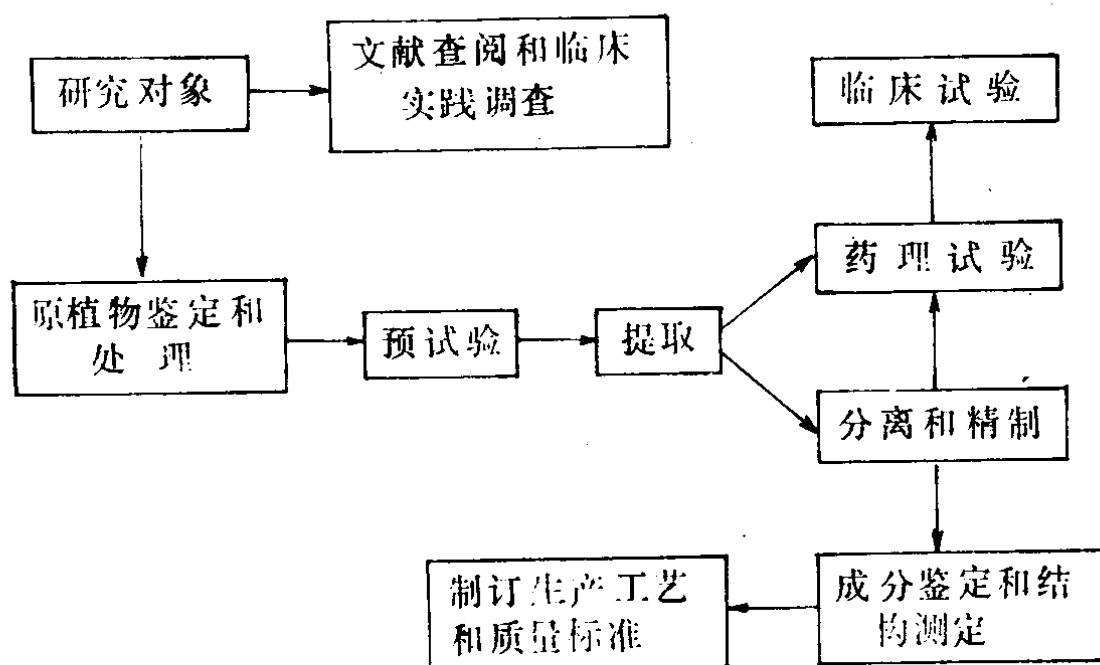
在实验过程中万一不慎发生火灾，必须立即切断室内电源与火源，用二氧化碳灭火器或黄砂等灭火器材灭火。

(5) 实验结束后要立即清洗玻璃仪器，并由值日生负责整理公用仪器、药品、试剂，打扫实验室，倒清废液缸，检查水、电、煤气，并关好门窗。

<u>苦参碱</u>
mp: 75 ~ 76 °C
产量: 0.7g (回收率 0.2%)
严青

第一篇 总 论

中药的化学成分有生物碱、甙类、挥发油、糖类、有机酸、蛋白质、油脂、蜡、色素、鞣质等。其中有的是有效成分，有的是无效成分。如果已知某中药含有一已知有效成分，则可根据该成分的理化性质做定向分离提取，如果不知道该中药的有效成分是什么化合物时，一般可以按下列途径寻找有效成分。



中药化学涉及到的工作有：查阅文献，临床实践调查，有效成分提取、分离和精制，以及鉴定、结构测定等方面内容。

一、查阅文献

查阅和自己研究对象相同或类似的植物成分的前人研究结果，最好将所有同属植物的研究报告，包括化学成分、药理、临床等一并收集，加以整理分析，了解当前此项工作的学术水平及进展情况，使研究工作建立在已有的基础上，避免不必要的重复，并作出恰当的科研设计。可供检索的主要文献有⁽¹⁾：

(一) 中草药及其化学方面的专著及工具书

(1) 《本草纲目》：明李时珍著，1596年问世，是系统总结

我国医药的一部巨著，全书约 190 万字，共 52 卷，收集药物 1892 种。

(2) 《本草纲目拾遗》：清赵学敏著，1765 年刊行，收载《本草纲目》未收录的新品种或虽已收载而内容不详者，共 10 卷，收载药物 900 余种。

(3) 《中药大辞典》：江苏新医学院编著，上海人民出版社 1977 年和 1979 年出版，分上、下两册及附编，全书收载 5767 种中药。

(4) 《中药志》：中国医学科学院药物研究所编，人民卫生出版社 1959~1961 年出第一版，分四册，共收集中药 5000 余种，修订版于 1982~1984 年已出三册。

(5) 《原色中国本草图鉴》：由日中合作，中国专家编著，日本出版。每册收载 200 种药物，分 25 册出版，共收载 5000 种中草药的彩色图。现已出版四册。

(6) “Progress in the Chemistry of Organic Natural Products” (有机天然产物化学进展)：1938 年开始出版，现已出版至 43 卷。每卷包括若干论题，综述有关天然产物的化学研究最新进展。

(7) “Dictionary of Organic Compounds” (有机化合物辞典)：Ivan Heilbron 等编，现已出第 5 版。

(8) “The Merck Index” (默克索引)：是美国默克公司出版的一本药物大辞典，初版于 1889 年，现已出第 10 版，收集约一万个化合物与药品。

(9) “Handbook of Naturally Occurring Compounds” (天然化合物手册)：T.K.Devons 等编，1965 年出版，共 3 卷。第一卷为乙酰配基类、莽草酸酯类和糖类；第二卷为萜类；第三卷为生物碱和有关的含氮化合物。表列天然化合物的名称、分子式、分子量、旋光度、熔点、结构式和参考文献。

(10) “Modern Methods of Plant Analysis” (现代植物分析法)：K.Peach 和 M.V.Tracay 合编，1955~1960 年共出版 7

卷，本书对各种植物成分的分析方法的选择作了详细介绍。

(11) “Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe” (exclusive Alkaloide) [有机植物成分的结构和来源 (生物碱除外)]: W.Karrer 等著, 补充本 1、2 册, 1977 年出版, 依化学结构分类, 先是序号, 后是化合物名称、结构式、来源和参考文献。第 1 册收集 4689 个化合物, 第二册收集 2669 个化合物。

(二) 索引性期刊及文摘性期刊

(1) 中药研究文献摘要: 刘寿山主编, 科学出版社于 1963~1986 年出版三册。第一册摘录了 1820~1961 年间发表在 390 余种中外期刊杂志上的 500 余种中药研究论文; 第二册摘录了 1962~1974 年发表在 200 余种中外期刊杂志上的 700 多种中草药研究论文; 第三册摘录了 1975~1979 年间发表在 330 余种中外期刊杂志上的 700 余种与中药有关的研究论文。

(2) 中文科技资料目录 (中草药): 1978 年开始出版, 由国家医药管理局中草药情报中心站、国家医药管理局天津中药研究所编辑, 专门报道公开和内部的中文医药期刊资料等方面的题录。

(3) 中国药学文摘: 由中药资料电脑检索中心、国家医药管理局医药技术情报所和中国科学技术情报研究所编, 1982 年试刊, 1984 年正式出版发行。内容包括国内发行的百余种有关期刊中的中药和其它药学文献 (不包括译文), 以文摘、提要、简介和题录等形式报道。

(4) Chemical Abstracts (CA, 美国化学文摘): 1907 年创刊, 由美国化学文摘社 (Chemical Abstracts Service 简称 CAS) 编辑出版。收集化学学科范围内 56 种不同文字的 14000 种期刊、专利、综述报告、会议录等文摘。从原始文献在期刊上发表到 CA 上收集时间一般在 3~6 个月。1961 年以前为半月刊, 每年 1 卷, 共 24 期。1961 年改为双周刊, 全年 26 期, 1962 年以后改为每半年 1 卷, 每卷 13 期。1967 年又改为周刊,

每卷 26 期，每年共 2 卷，52 期。1967 年开始将文摘分为五大类，共 80 节，第一大类为生物化学类 1~20 节；第二大类为有机化学类 21~34 节；第三大类为大分子化学类 35~46 节；第四大类为应用化学与化学工程类 47~64 节；第五大类为物理化学及分析化学类 65~80 节。单号期出版 1~34 节内容，双号期出版 35~80 节内容。

(5) *Chemisches Zentralblatt* (化学文摘): 德国化学会编, 1830 年创刊, 1907 年改为现名, 内容分 8 项, B 项有机化学, C 项天然物, F 项中药物与我们的工作有关。

(6) *Реферативный Журнал* (文摘杂志): 苏联科学院出版局出版, 摘录全世界 80 个国家约 9000 种杂志。该文摘杂志共有 8 种, 与药学有关的为化学类、生物化学类、生物学类。

(7) *Complete Chemical Abstracts of Japan* (日本化学总览): 日本化学研究会发行, 1877 年创刊, 每月出一期, 收集日本国内有关文章, 分 10 类文摘。

(8) *Annual Index of the Reports on Plant Chemistry* (植物化学文献年报索引): 日本刈米达夫主编, 1960 年第 1 卷出版, 每年 1 本, 不定期, 收集一年内世界化学杂志中有关植物化学论文摘要。

(9) *International Pharmaceutical Abstracts* (国际药学文摘): 美国医院药学会出版, 半月刊, 内有生药学部分。

(三) 期刊杂志

(1) 药学学报: 中国药学会出版, 月刊。原名中华药学杂志, 1936 年创刊, 抗日战争时期改名为中国药学杂志, 解放后在北京复刊, 改为现名, 刊载药学各方面学术性论文。

(2) 中草药: 国家医药管理局中草药情报中心站出版, 月刊。1972 年创刊, 原名《中草药通讯》, 1980 年改为现名, 内有中草药化学成分研究论文等。

(3) 化学学报: 科学出版社出版, 月刊, 报导化学研究(包括中草药)论文等。

(4) *Phytochemistry* (植物化学): 1961年创刊, 每年12期, 是国际植物生化学杂志, 为天然有机化学方面的专业期刊。

(5) *Lloydia* (*The Journal of Natural Products*, 天然产物杂志): 美国生药协会与Lloyd图书馆及博物馆合办, 1938年创刊, 每卷6期, 为天然有机化学方面的专业期刊。

(6) *Planta Medica* (药用植物): 德国药用植物研究会出版, 1953年创刊, 现在每年3卷, 每卷4期, 有英文版。刊登药用植物及植物成分方面的研究报告及简报。

(7) *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* (化学与药学公报), 日本药学会出版, 1953年创刊, 月刊, 英文版。日本研究天然药物化学论文大多发表在该刊的有机化学栏内。

(8) 生药学杂志: 日本生药学会出版, 1947年创刊, 每年4期, 主要登载生药及植物化学方面的研究报告。

(9) 药学杂志: 日本药学会出版, 1881年创刊, 月刊, 是日本药学会会志, 是日本药学各领域的主要杂志之一。

(10) *Химия Природных Соединений* (天然化合物化学): 苏联乌兹别克加盟共和国科学院出版, 1965年创刊, 每年6期, 为植物化学专业期刊。苏联在植物化学领域的研究报告及简报大部分在本刊发表, 有英文本。

(11) *Tetrahedron* (四面体): 英国出版, 1957年创刊, 每年24期, 刊登有机化学及天然化学水平较高的论文。

(12) *Tetrahedron Letters* (四面体通讯): 英国出版 1959年创刊, 每年52期, 较快地刊登有机化学方面的研究简报。

(13) *Helvetica Chimica Acta* (瑞士化学学报): 瑞士化学学会出版, 1918年创刊, 每年8期, 综合性化学期刊, 其中常有天然物化学论文。

(14) *Indian Journal of Chemistry (Section B)* [印度化学杂志 (B分册)]: 1963年创刊, 英文版, 每年12期, 内容为有机化学及药物化学论文。

(15) *Journal of the American Chemical Society* (美国化学

会会志): 1879年创刊, 每年26期, 综合性化学刊物。

(16) *Journal of Organic Chemistry* (有机化学杂志): 美国化学学会出版, 1936年创刊, 双周刊, 是有机化学重要刊物之一。

(17) *Journal of the Chemical Society Perkin Transaction I and II* (英国化学会志 Perkin 分册第 I 部分及第 II 部分): 1841年创刊, 每年24期, 分册 I 刊登有机化学及生物有机化学论文; 分册 II 刊登有机化合物结构、反应机制等内容的论文。

(18) *Heterocycles* (杂环): 日本仙台杂环化学研究所出版, 1973年创刊, 每年12期, 为一杂环方面的国际性刊物。

(19) *Carbohydrate Research* (碳水化合物研究): 荷兰出版, 国际性杂志, 每年24期, 英文。

(20) *Acta Chemica Scandinavica* (斯堪的纳维亚化学学报): 1947年创刊, 由丹麦、芬兰、挪威、瑞典等国化学会联合出版, 每年10期, 英文。1974年起分 A、B 二分册, B 分册刊载有机化学及生物化学论文及简讯。

为了查阅方便, 各种文献往往附有分子式索引、植物学名索引、著者索引、关键字索引等。具体查法可查考有关著作⁽²⁻⁵⁾。

查阅时必须注意, 不能迷信文献, 不要以为文献上报道的成分绝对正确或代表全成分或代表有效成分, 变更溶剂, 追究结晶母液, 往往还能发现新的成分。若查不到该种植物(包括同属植物)的化学成分时, 一般可通过化学成分预试(见实验二十), 了解该种植物中可能含有哪些类型化学成分, 为进一步提取分离有效成分提供线索。

二、中药化学成分的提取、分离和精制

中药化学成分的提取法有溶剂提取法, 水蒸汽蒸馏法, 升华法等。分离法有溶剂分离法, 萃取法, 铅盐法, 盐析法, 离子交换法, 透析法, 层析法等。在实际操作中, 经常需要将数种提取分离方法配合使用, 才能达到预期目的。

(一) 提取

通过提取，将所要的成分尽可能多提取出来，而不要的成分则尽可能少提取出来，以达到取其精华，去其糟粕，为进一步分离精制提供原料。在提取前，如果原料需要干燥，必须根据所需化合物的性质来决定干燥方法，以防某些物质由于干燥方法不当而发生分解变化。挥发性物质在干燥中易挥发损失，不能在过高的温度下或阳光下干燥。干燥后，为了提高提取效率，原料需要经过粉碎或切细，如用有机溶剂提取，以通过 20 目筛的药粉为好，如用水提取，药粉可以粗些或切成薄片，但不可过粗或过细，过粗则提取时间长，而且提取不完全，过细则提取后过滤困难，杂质亦多（细胞内含物可被提取出来）。提取甙类时，要破坏酶后再粉碎，以防操作中甙被水解。

如果中药的化学成分文献上没有记载，可以通过预试验了解其化学成分，再作定向提取或采用溶剂系统提取法。

1. 定向提取法

根据预试结果，知道中药中含有某一特定成分（目的物）时，则可根据目的物性质，选择适当溶剂进行提取，如欲提取总生物碱时，可将原料加碱碱化，使生物碱游离，用与水不相溶的有机溶剂萃取而得到总生物碱（主要为脂溶性生物碱），或将原料用酸性溶剂提取而得到总生物碱盐。如提取有机酸，则可将原料加酸酸化，再用与水不相溶的有机溶剂萃取。为了提取原料中的分解产物如甙元，可先用酸液水解，洗去酸液，干燥后再用有机溶剂提取。

2. 溶剂系统提取法

根据中药中各类化学成分的极性不同，选用不同极性的溶剂进行提取，溶剂的选择是否合适，是决定能否提出所需化合物的关键，一般先选用极性小的溶剂，逐渐增大极性，即依次用石油醚、乙醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、甲醇、水、1% HCl、5% NaOH 提取，可得以下 10 个部分：

(1) 石油醚浸出物：油脂、蜡、类脂、挥发油、叶绿素等。