

- **中草药有效成分的分离与精制**
- 根据物质的溶解度差别进行分离
- 根据物质在两相溶剂中的配比不同进行分离
- 根据物质的吸附性能差别进行分离
- 根据物质分子大小差别进行分离
- 根据物质离解程度不同进行分离

一、根据物质的溶解度差别进行分离

1.结晶及重结晶法：利用温度变化引起溶解度的改变使物质得以分离。

2.溶剂分离法：

a.通过加入另一种溶剂以改变溶剂的极性，使一部分物质沉淀析出，从而实现分离。如：水提醇沉法

b.酸性、碱性或两性化合物，通过加入酸或碱来调节溶剂的PH值，改变分子的存在状态（游离型或离解型），从而改变溶解度而实现分离。

3.沉淀法：酸性或碱性化合物通过加入某种沉淀试剂使之生成水不溶性的盐类等沉淀析出而实现分离。如生物碱加入有机酸可生成不溶于水的有机酸盐沉淀，酸性化合物可加入钙盐、铅盐、钡盐等生成不溶性的沉淀。

二、根据物质在两相溶剂中的分配比不同进行分离

■ 液-液分配的基本原理

1. 分配系数 **K值**: 一种溶质在两相溶剂中的分配比。K值在一定的温度和压力下为一常数。

$$K = C_U / C_L$$

2.分离因子 β ：两种溶质在同一溶剂系统中分配系数的比值。

$$\beta = K_A / K_B \quad (K_A > K_B)$$

$\beta \geq 100$ ，一次萃取就可实现基本分离

$100 \geq \beta \geq 10$ ，需萃取10~12次

$\beta \leq 2$ ，需萃取100次以上

$\beta \approx 1$ ，无法实现分离

3.分配比与PH：溶剂系统PH的变化影响酸性、碱性、及两性有机化合物的存在状态（游离型或离解型），从而影响在溶剂系统中的分配比。

游离型——极性小的溶剂
离解型——极性大的溶剂

- 一般 $\text{PH} < 3$ ，酸性物质多呈非离解状态（HA）、碱性物质则呈离解状态（ BH^+ ）； $\text{PH} > 12$ ，则酸性物质呈离解状态（ A^- ）、碱性物质以非离解状态（B）存在。

4.液-液萃取与纸色谱

纸色谱与液-液萃取的分离原理都是分配。

Rf值与K值之间有下列关系

$$K_{or/w} = 1/r(Rf/1-Rf)$$

- 当层析滤纸湿重 ($W_{\text{湿}}$) 为干重 ($W_{\text{干}}$) 的1.5倍时, $r=2$
- 设A、B两种（或两组）物质的Rf值分别为 R_{fa} 及 R_{fb} 。
$$\beta = R_{fa}(1 - R_{fb} / (1 - R_{fa})) \quad (R_{fa} > R_{fb})$$
- 当 $\beta > 50$ 时，简单萃取即可， $\beta < 50$ 时，则需采用逆流分溶法。

■ 主要分离方法

1. 简单的液-液萃取法
2. 逆流分溶法 (CCD)
3. 液滴逆流色谱法 (DCCC)
4. 高速逆流色谱法 (HSCCC)
5. 纸色谱法 (PC)
6. 气-液分配柱色谱法 (GLC)
7. 液-液分配柱色谱法 (LLC)

■ 纸色谱法

支持剂：纤维素

固定相：纤维素上吸附的水

展开剂：与水不相混溶的有机溶剂或水饱和的有机溶剂

Rf值：极性大，Rf值小；极性小，Rf值大。

应用：适合于亲水性较强的物质。

■ 液-液分配柱色谱法

柱色谱：在色谱管中完成的化合物之间的分离过程称为柱色谱。

柱色谱分：常压柱色谱、加压柱色谱

载体（支持剂）：硅胶、硅藻土及纤维素等

按洗脱顺序分：正相色谱、反相色谱

正相色谱：

固定相：水、缓冲溶液

流动相：氯仿、乙酸乙酯、丁醇等弱极性有机溶剂

洗脱顺序：极性小的化合物先出柱，极性大的后出柱。

应用：适用于水溶性或极性较大的化合物，如生物碱、苷、糖类、有机酸等。

反相色谱：

固定相：石蜡油，化学键合相（如十八烷基硅胶键合相）

流动相：水、甲醇、乙腈等强极性有机溶剂

洗脱顺序：极性大，先出柱；极性小，后出柱。

应用：适合于脂溶性成分，如高级脂肪酸、油脂、游离甾体等

- 目前液-液分配柱色谱中的固定相主要为化学键合相。
- 反相液-液分配柱色谱法是当前应用最为广泛的一种柱色谱分离、分析方法。

三、根据物质的吸附性差别进行分离

固-液吸附应用的最多

吸附类型：

1. **物理吸附**（溶液分子与吸附剂表面分子的分子间作用力）：硅胶、氧化铝及活性炭为吸附剂的吸附色谱。
2. **化学吸附**：如黄酮等酚酸性物质被碱性氧化铝吸附，生物碱被酸性硅胶吸附等。

3. **半化学吸附**：如聚酰胺与黄酮类、蒽醌类等化合物之间的氢键吸附。介于物理吸附与化学吸附之间。

■ 物理吸附基本规律→相似者易吸附 固液吸附三要素：吸附剂、溶质、 溶剂

- ### 1. 极性吸附剂（氧化铝、硅胶）特点：
- a. 对极性强的物质吸附能力强
 - b. 溶剂极性减弱，则吸附剂对溶质的吸附能力增强；反之，则减弱。

c.溶质即使被硅胶、氧化铝吸附，一旦加入极性较强的溶剂时，又可被置换洗脱下来。