

甘草酸溶液浓缩过程中浓度-沸点-饱和蒸汽压三者关系研究

于 洋¹, 侯一哲¹, 余河水¹, 丁 辉², 李 正^{1*}

1. 天津中医药大学中药制药工程学院, 天津 300193

2. 天津中一制药有限公司, 天津 300193

摘要: **目的** 以甘草酸溶液为例, 基于动态法测量沸点-饱和蒸汽压的理论, 以此来探讨不同浓度条件下甘草酸溶液的沸点-饱和蒸汽压的关系, 构建甘草酸溶液浓度-沸点-饱和蒸汽压间的函数关系, 为中药浓缩过程的相关工艺研究提供实验数据和理论依据。 **方法** 采用 UPLC 法测定不同质量分数下甘草酸溶液中的甘草酸质量浓度; 采用铂金板法测量不同质量分数下甘草酸溶液的表面张力; 基于动态法对不同质量分数条件下的甘草酸溶液的沸点-饱和蒸汽压进行测量。 **结果** 原始浸膏中甘草酸质量浓度为 99.25 mg/mL, 约占总固体可溶物的 21.5%, 其稀释过程充分均匀, 符合梯度比例; 当溶液质量分数超过 18% 后, 料液中就逐渐形成胶束, 降低了溶液的表面张力; 发现当环境压力稳定时, 料液质量分数增加时, 沸点会呈降低趋势; 当料液温度不变时, 随着料液质量分数的增加, 溶液的饱和蒸汽压呈增长趋势, 但在溶液温度 313.0~343.0 K 的此间范围内这两者间的相互作用趋势不明显。 **结论** 根据实验结果, 构建了甘草酸溶液浓度-沸点-饱和蒸汽压三者间的函数关系, 根据该方程可以发现, 当维持浓缩真空度和加热能耗保持不变时, 随着料液质量分数的增加, 甘草酸浓缩液的温度会缓慢降低, 而蒸发速率会适当加快。

关键词: 甘草酸; 浓缩过程; 沸点; 饱和蒸汽压; 表面张力; UPLC; 胶束

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)01-0142-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.01.020

Study of relationship among solution concentration-boiling point-saturation vapor pressure for glycyrrhizic acid solution

YU Yang¹, HOU Yi-zhe¹, YU He-shui¹, DING Hui², LI Zheng¹

1. College of Pharmaceutical Engineering of TCM, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Tianjin Zhongyi Pharmaceutical Co., Ltd., Tianjin 300193, China

Abstract: Objective Based on the theory of dynamic method for measuring the boiling point-saturated vapor pressure, the functional relationship between the boiling point and saturation vapor pressure was studied for the glycyrrhizic acid solution. To build the relationship among the mass fraction of glycyrrhizic acid solution, boiling point and saturation vapor pressure, in order to provide the experimental data and theoretical basis for the related studies of traditional Chinese medicine concentration process. **Methods** The concentration of glycyrrhizic acid was determined by UPLC for different concentration of glycyrrhizic acid solution. Also, the surface tension of glycyrrhizic acid solution was measured by platinum plate method. Based on dynamic method, the boiling point was measured with the changing saturated vapor pressure at the different mass fractions of solution. **Results** The concentration of glycyrrhizin in the original extract was 99.25 mg/mL, which accounted for 21.5% of the total solid soluble substance. The dilution process is fully even and conforms to the gradient ratio. When the solution mass fraction was more than 18%, the micelle was formed gradually in the liquid, reducing the surface tension of the solution. It can be found that the boiling point showed the downward trend with increasing solution concentration of glycyrrhizic acid, while the pressure was maintained constant in the environment. When the temperature of solution was hold constant, the saturation vapor pressure of the solution increased with increasing solution concentration of glycyrrhizic acid, but the trend of this interaction was not obvious between the temperature range (313.0—343.0 K). **Conclusion** According to the experimental results, the functional relationship among the concentration, boiling point and saturated vapor pressure

收稿日期: 2017-08-25

基金项目: 天津市科委项目 (15PTCYSY00030, 16ZXHLGX00170)

作者简介: 于 洋 (1983—), 男, 助理研究员, 博士, 研究领域为中药制药工程。E-mail: yu_yang@tjutc.edu.cn

*通信作者 李 正, 男, 研究员, 博士, 研究领域为中药制药工程。E-mail: lizheng@tjutc.edu.cn

of glycyrrhizic acid solution was constructed. While maintaining the concentration vacuum and the heating energy consumption unchanged in the production process, the glycyrrhizic acid solution temperature should slowly decrease and the evaporation rate should be moderately accelerated with the increasing mass fraction of solution.

Key words: glycyrrhizic acid; concentrated process; boiling point; saturation vapor pressure; surface tension; UPLC; micelle

中药浓缩过程即通过压力和加热温度的控制与调节,使中药提取液中的溶剂(通常是水)受热蒸发制备中药高浓度浸膏。在此生产工艺中,在维持溶液沸腾状态的前提下,通过调节设备的真空度和加热能量,既要保证料液中热敏性的物质不受热降解,也要尽可能地加快生产速度,以降低生产能耗。目前,中药浓缩工段是中药生产过程中的主要耗能单元,也是中药现代化工业生产过程中质量控制关键的一环。因此中药浓缩过程的工艺研究,是中药绿色制造与智能制造研究重点的课题之一^[1-3]。

在中药浓缩过程中,中药溶液相关的物理化学参数会随其溶质质量分数增加而发生改变。其中沸点和饱和蒸汽压间的函数关系亦是中药浓缩工艺过程中的重点研究对象,这 2 个参数直接制约了中药产品的质量稳定性和生产过程的能耗控制^[4]。而目前,对中药溶液浓度-沸点-饱和蒸汽压这三者间的相互关系的研究较少,直接制约了中药浓缩过程的理论研究和工艺优化。因此本实验在前期工作的基

础上,以甘草酸浸膏为研究对象,通过配制一系列不同质量分数梯度的甘草酸溶液来模拟其在生产过程不同浓缩状态,采用动态沸点测量法分别检测此质量分数梯度条件下的溶液的沸点-饱和蒸汽压的变化趋势,来分析该溶液在受热过程中其浓度-沸点-饱和蒸汽压之间相互作用关系,为中药浓缩过程的工艺研究提供实验基础和理论分析。

1 仪器与材料

1.1 试剂

甘草酸浸膏(含水量 $\leq 60\%$),天津中一制药有限公司;甲醇、乙腈、甲酸,质量分数均 $\geq 99.5\%$,色谱纯,美国 Fisher 公司;甘草酸铵盐对照品,质量分数 $\geq 95\%$,批号 BCBR3181V,上海源叶生物科技有限公司。

1.2 实验设备

不同质量分数的甘草酸溶液的沸点-饱和蒸汽压采用动态法进行检测,其测定装置如图 1 所示;甘草酸质量浓度测定采用 Acquity 超高压液相色谱

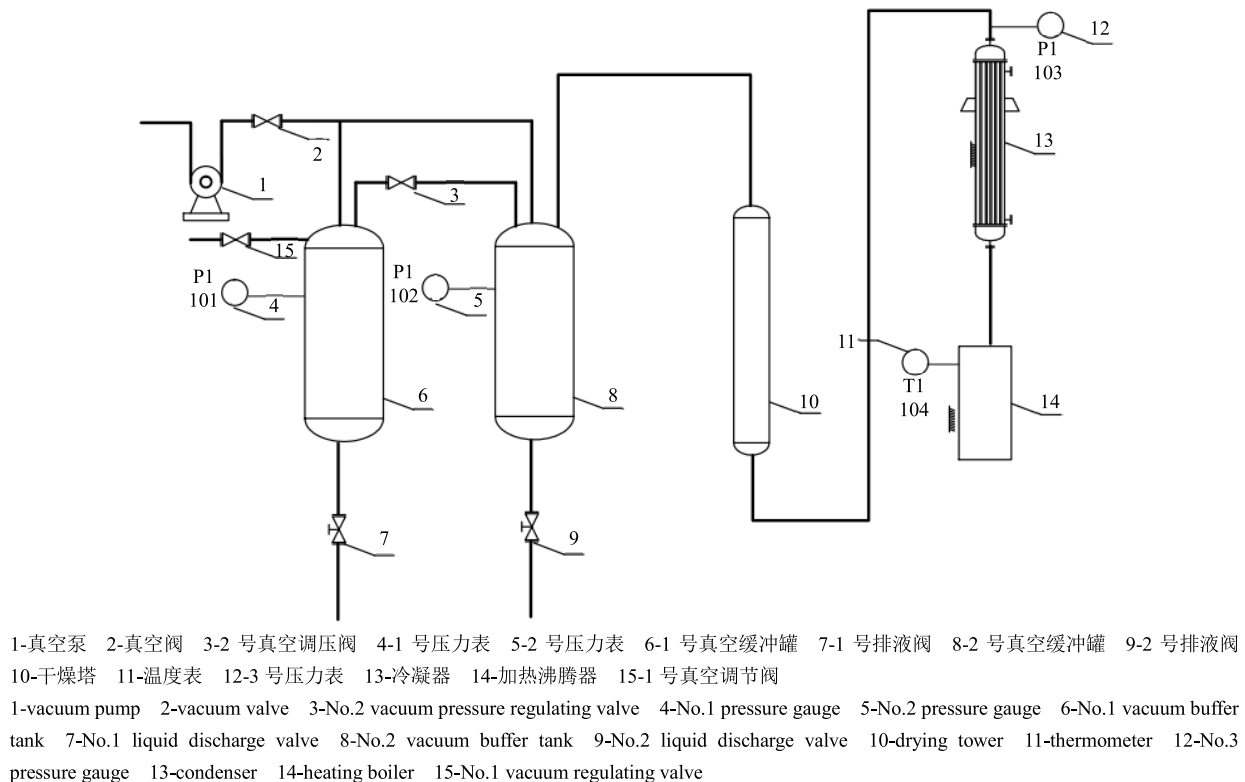


图 1 动态法溶液沸点-饱和蒸汽压测定设备示意图

Fig. 1 Boiling point-saturation vapor pressure detection device by dynamic method

仪 (ultra performance liquid chromatography, UPLC, 美国 Waters 公司) 进行检测; 甘草浸膏含水率采用 HX204 快速水分测定仪 (美国梅特勒-托利多集团) 进行检测; 表面张力采用铂金板法进行检测, 所使用的设备为 QBZY 全自动表面张力仪 (上海方瑞仪器有限公司); pH 计为雷磁 PHSJ-5 (上海仪电科学仪器股份有限公司)。

2 方法与结果

2.1 不同质量分数甘草酸溶液的配制

2.1.1 甘草酸浸膏含水率的测定 按照仪器使用要求, 量取 3.0 g 甘草酸浸膏放入 HX204 快速水分测定仪中, 对其含水率进行测定, 得到其含水率为 55.4%。

2.1.2 不同质量分数甘草酸溶液的配制 量取一定量的去离子水, 按照浸膏所测得的含水量按照比例进行梯度稀释, 从而得到一系列不同固含量的甘草酸溶液, 各个溶液的总固含量分别为 44.6%、40%、35%、30%、25%、20%、18%、15%、10%、5%。

2.2 浸膏中甘草酸质量浓度检测

2.2.1 UPLC 检测样品配制 用移液管精密量取 1.5 mL 固含量为 5% 的甘草酸溶液至 25.0 mL 量瓶中, 用甲醇定容; 用移液管精密量取 1.5 mL 固含量为 10% 的甘草酸溶液至 25.0 mL 量瓶中, 用甲醇定容。用注射器吸取 2 组样品适量, 分别过 0.22 μL 微孔滤膜后, 置于 UPLC 的专用进样小瓶中。

2.2.2 对照品溶液配制 精密称取甘草酸铵盐对照品 100.35 mg 用甲醇定容至 50.0 mL 量瓶中, 得到质量浓度为 2.007 mg/mL 的甘草酸对照品溶液。从上述配好的对照品溶液中, 用移液管分别吸取 1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 mL 溶液, 放置 10.0 mL 量瓶中, 加一定量甲醇至刻度, 分别配成质量浓度分别为 200.7、401.4、802.8、1 204.2、1 605.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的对照品溶液; 用注射器吸取适量各个对照品溶液, 过 0.22 μL 微孔滤膜后, 置于 UPLC 专用进样小瓶中。

2.2.3 液相条件^[5-6] 检测波长为 254.0 nm 和 236.0 nm, 柱温为 35.0 $^{\circ}\text{C}$, 流动相为乙腈-0.1% 甲酸水溶液, 色谱柱压力为 15.0 kPa, 流动相体积流量为 0.25 mL/min, 进样体积为 1.0 μL , 按照梯度进行洗脱, 其洗脱条件: 0~0.5 min, 12%~15% 乙腈; 0.5~1.05 min, 15%~17% 乙腈; 1.05~2 min, 17%~19% 乙腈; 2~3.06 min, 19%~40% 乙腈; 3.06~4.08 min, 40%~45% 乙腈; 4.08~4.76 min, 45%~95% 乙腈; 4.76~6.5 min, 95% 乙腈; 6.5~6.6 min, 95%~12%

乙腈; 6.6~9.5 min, 12% 乙腈。

2.3 结果分析

经由 UPLC 分别测量“2.2.2”项不同质量浓度 (X) 对照品溶液梯度洗脱得到的峰面积 (Y), 得到甘草酸铵盐对照品溶液质量浓度-峰面积标准曲线, 线性回归方程如式 (1) 所示, 其中线性回归方差为 0.999 7。

$$Y = 2.30 \times 10^6 X - 1.06 \times 10^5 \quad (1)$$

根据待测溶液 (5% 和 10%) 经由 UPLC 检测得到的甘草酸峰面积代入式 (1) 中即可计算得到其所对应的甘草酸质量浓度, 分别为 11.02 mg/mL (5% 溶质溶液) 和 21.71 mg/mL (10% 溶质溶液)。按照其稀释倍数推出原始浸膏中甘草酸量并取平均值, 计算得到原始浸膏中甘草酸量为 99.25 mg/mL, 该组分在浸膏总固体可溶物中质量分数为 21.50%。根据 5% 和 10% 溶液中甘草酸量可以看出, 该溶液的稀释过程是较为充分和均匀的, 其系列梯度稀释比是符合实验预期的。

2.4 不同质量分数溶液表面张力测定

按照仪器的操作要求, 量取一定量的溶液放入溶液表面张力测定仪, 按照铂金板法对不同质量分数溶液的表面张力进行检测, 其相关的检测结果如图 2 所示。其中, 横坐标原点表示为水。从图 2 中可以看出, 整条曲线的测量值均低于纯水的表面张力值, 且在曲线过程中存在明显的拐点。这就说明溶液中存在大量的表面活性剂, 且这些表面活性剂存在临界胶束浓度, 该浓度值约在 18% 左右。

基于临界胶束浓度的相关理论, 本实验对各个质量分数条件下的甘草酸溶液的 pH 值进行检测。

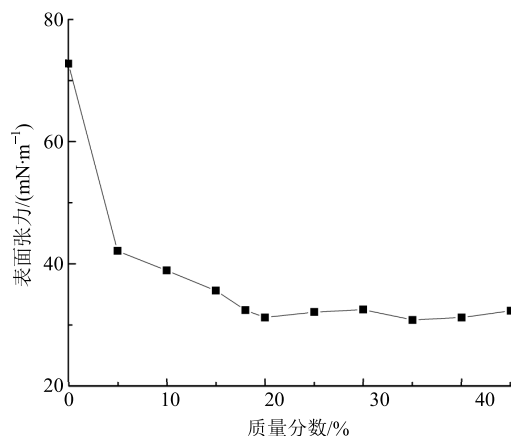


图 2 不同质量分数甘草酸溶液的表面张力测定值

Fig. 2 Surface tension for different mass fractions of glycyrrhizic acid solution

其结果为各个质量分数条件下的 pH 值极为接近, 平均约在 4.96 左右, 这说明在胶束形成过程中, 其质量分数对溶液的 pH 值影响不大。

2.5 不同质量分数溶液沸点-饱和蒸汽压测定

溶液沸点-饱和蒸汽压的测量方法有动态法和静态法 2 种方法^[7]。其中, 由于静态法所需的溶液量较小, 而动态法对测试溶液量需求较大。而中药溶液为复杂体系, 较小的测试量其实验结果的代表性较低, 因此以动态法实验方式对其沸点-饱和蒸汽压变化趋势进行测量。

2.5.1 动态沸点-饱和蒸汽压测定装置校正 将 150 mL 溶液加入加热沸腾器中, 使温度表能够充分浸入中药提取液中, 关闭 1 号排液阀、2 号排液阀、1 号真空调压阀和 2 号真空调压阀, 打开真空阀, 给真空泵通电启动, 抽空设备内的空气, 直到设备内的所有压力表显示的压力达到最小, 将冷却液通入冷凝器至冷凝器工作稳定, 开启加热沸腾器, 当加热沸腾器中的中药提取液开始沸腾时, 调小加热功率, 使其蒸汽冷凝回流液能够缓慢滴回加热设备内时, 维持加热功率不变, 此时维持其回滴为 20~30 滴/min。

记录此时的溶液沸腾温度和三号压力表示数, 该压力示数即为此溶液该沸点温度下的饱和蒸汽压, 逐渐增大 1 号真空调压阀和 2 号真空调压阀增加设备压力, 此过程中维持 1 号压力表示数高于 2 号压力表示数, 此调节过程中保证 3 号压力表示数是按照 3.0 kPa 左右增压过程。在每一次增压后, 都维持一段时间使溶液再次沸腾, 至其温度表读数稳定, 分别记录下不同压力条件下的溶液沸点温度和 3 号压力表示数, 即可得到不同沸点温度条件下的饱和溶液所对应的蒸汽压。以去离子水为校正对象, 得到去离子水的沸点-饱和蒸汽压实验值, 并将其与文献值进行对比^[8], 如图 4 所示。可以看出, 该设备对去离子水的沸点-饱和蒸汽压的实验结果与文献结果基本近似, 变化趋势基本一致。由于甘草酸溶液中只有水作为可挥发的液体, 而其他的固体可溶物在水的常压沸点范围内均不能挥发。因此在图 3 的基础上, 以实验值和理论值这两者间的差值, 并与理论值相除, 计算得到无单位的差异系数, 用以表示实验测量值相对于理论值的差异特性。而后以此差异系数与水分蒸汽压作图, 如图 4 所示。根据图 4 的计算结果, 对该曲线进行拟合, 结合去离子水的实验测量值, 拟合得到该设备的动态法检测

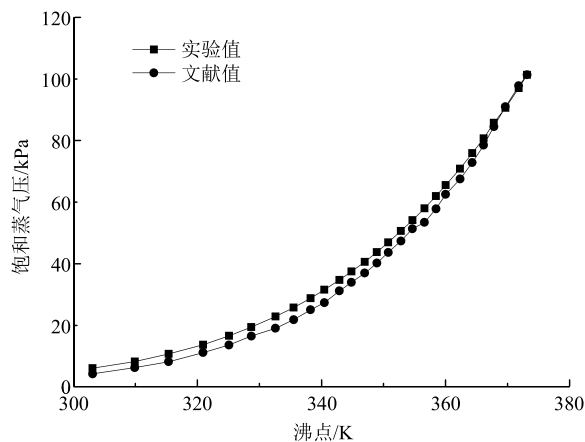


图 3 去离子水沸点-饱和蒸汽压动态法测量结果与文献数据对比

Fig. 3 Comparison between experiment value and theory value for deionized water with boiling point-saturation vapor pressure

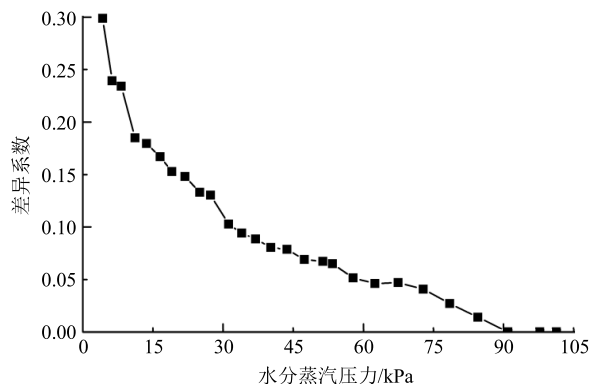


图 4 压力差值-水蒸汽压力示意图

Fig. 4 Figure of pressure difference-vapor pressure

水分饱和蒸汽压压力修正方程, 如式 (2) 所示。

$$P' = P \times [0.7222 + 5.065 \times 10^{-3} \times (P/1 \text{ kPa}) - 2.958 \times 10^{-5} \times (P/1 \text{ kPa})^2] \quad (2)$$

P -实验压力测量值 (kPa), P' -修正后饱和蒸汽压值 (kPa)

2.5.2 动态法测定不同质量浓度甘草酸溶液沸点-饱和蒸汽压 将总固体可溶物的质量分数分别为 44.6%、40%、35%、30%、25%、20%、18%、15%、10%、5% 的甘草酸溶液分别放入动态沸点-饱和蒸汽压测定装置, 对其沸点以及相对应的饱和蒸汽压进行检测, 并根据式 (2) 对检测结果进行校正。

根据动态法测量沸点-饱和蒸汽压原理, 需要对汽相的空间滞留量修正^[9]。取 1 kg 组成为 q_1 的甘草酸溶液, 在一定压力条件下沸腾并达到平衡后, 若此时, 容器内的汽相质量为 V kg 和液相质量为 L kg, 液相组成为 x_1 和汽相组成为 y_1 。由于甘草酸提

取物为难挥发组分，则在其沸腾气液相平衡后，其汽相为纯溶剂，即 $y_1=1$ ；而 q_1 和 x_1 为质量分数。此相平衡状态下，物料衡算如式 (3) 所示。

$$x_1L+V=q_1 \quad (3)$$

其中， $L+V=1 \text{ kg}$ ，则式 (3) 可以转化为式 (4)。

$$x_1=q_1(f+1)-f \quad (4)$$

f 为汽液平衡系统内汽液两相分配量比， $f=V/L$

该因子主要与每分钟内汽相冷凝液的回流液滴数有关。在本实验内，该因子取值为 0.01 左右，继而可根据 (3) 式对平衡状态下的溶液浓度进行校正，则相平衡条件下的溶液浓度校正结果如表 1 所示。因此，根据校正后的结果，以动态法对不同浓度甘草酸溶液沸点-饱和蒸汽压的实验结果如表 2 所示。

表 1 平衡态液相质量浓度校正表 (质量比)

Table 1 Adjusted value for liquid concentration in equilibrium state (mass ratio)

原始溶液/%	校正后溶液/%	原始溶液/%	校正后溶液/%
0.05	0.04	0.25	0.24
0.10	0.09	0.30	0.29
0.15	0.14	0.35	0.34
0.18	0.17	0.40	0.39
0.20	0.19	0.45	0.44

表 2 不同质量分数甘草酸溶液的沸点-饱和蒸汽压测定值

Table 2 Boiling point-saturation vapor pressure for varied mass fractions of glycyrrhizic acid solution

4%		9%		14%		17%		19%	
温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa
304.2	4.54	304.5	4.62	304.3	5.13	299.9	4.33	299.8	4.31
312.8	6.92	310.8	6.52	311.2	7.22	309.5	7.01	307.9	6.87
318.3	9.18	316.9	9.08	315.3	8.93	314.7	9.13	314.1	9.10
323.3	11.67	321.6	11.58	320.4	11.58	319.5	11.59	318.2	11.72
327.5	14.55	325.9	14.43	324.8	14.54	323.4	14.20	322.8	14.70
330.6	17.37	329.4	16.96	327.8	16.86	327.1	16.96	325.8	17.04
333.9	19.95	332.4	19.84	331.4	20.05	329.7	19.18	329.5	20.22
336.6	22.82	335.3	22.89	333.9	22.60	332.4	21.79	332.1	22.99
339.0	25.71	337.4	25.46	336.7	25.78	334.9	24.77	334.6	25.93
341.6	28.95	339.9	28.38	339.2	28.96	337.4	27.75	337.2	28.97
343.4	31.51	342.1	31.48	341.0	31.53	339.7	30.96	339.0	31.54
346.0	34.78	344.2	34.61	343.4	35.15	341.4	33.52	341.1	34.68
348.0	37.88	346.3	38.15	344.8	37.50	343.4	36.75	343.1	37.78
349.6	41.12	348.1	41.07	347.1	41.25	345.2	39.82	345.0	41.20
351.3	44.11	349.8	44.43	348.3	43.79	347.0	43.23	346.6	44.09
353.0	47.36	351.2	47.29	350.1	47.38	348.7	46.48	348.3	47.36
354.4	50.37	353.0	50.96	351.7	50.59	350.2	49.47	349.8	50.41

2.6 不同质量分数溶液沸点-饱和蒸汽压对应关系

当液体沸腾时，该状态下的液体温度与其对应的饱和蒸汽压间的函数关系服从克劳修斯-可拉帕龙方程，如式 (5) 所示。在表 2 的数据基础上，对不同质量分数溶液条件下的 $\ln P'-1/T$ 作图^[10]，如图 5 所示。

$$\ln P'=18.02 \Delta H_m/RT+A \quad (5)$$

ΔH_m 为该溶液的平均摩尔汽化热， R 为气体常数 [8.314 J/(mol·K)]， A 为常数

从图 5 中可以看出，在同一溶液质量分数条件下，随着溶液温度的增加，甘草酸溶液的饱和蒸汽压逐渐增加。根据式 (5) 可知，该质量分数溶液的平均摩尔汽化热实质与图 5 中直线的斜率相关，计算方式如式 (6) 所示。

$$\Delta H_m=RK/1000 \quad (6)$$

K 为直线拟合的斜率

则根据式 (6) 和图 5 中 $\ln P'-1/T$ 拟合直线的斜率计算得到不同质量分数溶液条件下所对应的水的平均摩尔汽化热，以及图 5 中直线与拟合方程的线性方差如表 3 所示。

从表 3 中可以看出，图 5 中不同质量分数甘草酸溶液条件下的 $\ln P'-1/T$ 变化趋势线性较好；由于

续表 2

4%		9%		14%		17%		19%	
温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa
356.5	55.04	354.1	53.49	353.1	53.56	352.4	53.96	351.2	53.51
358.2	58.81	356.0	57.80	355.2	58.31	354.0	58.10	352.9	57.28
359.9	63.40	357.9	62.32	356.9	62.46	355.6	62.22	354.0	60.04
361.4	67.60	359.6	66.82	358.4	66.49	357.5	66.96	355.3	63.28
363.1	71.93	361.2	70.66	359.9	70.76	359.0	70.80	356.7	66.81
364.6	76.08	362.7	75.10	361.6	75.12	361.4	75.06	358.3	70.80
366.2	80.27	364.3	79.68	363.0	79.32	362.6	79.42	360.1	75.85
368.1	86.08	366.2	85.18	364.7	84.38	363.7	84.95	363.3	84.98
369.7	90.77	367.8	89.50	366.7	91.23	366.5	90.16	364.9	89.69
371.0	94.55	369.6	95.08	368.1	94.61	367.1	93.69	366.3	94.58
373.2	101.33	371.2	101.33	370.8	101.33	370.5	101.33	368.2	101.33
24%		29%		34%		39%		44.6%	
温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa	温度/K	压力/kPa
301.7	4.95	299.2	4.63	301.2	5.14	299.6	4.65	298.8	4.62
310.1	7.60	308.0	7.19	308.6	7.48	306.7	6.83	307.1	6.98
314.8	9.75	312.4	9.18	313.7	9.82	312.0	9.16	312.0	9.10
319.6	12.53	317.1	11.65	318.6	12.66	316.8	11.90	316.8	11.83
323.6	15.29	320.9	14.17	322.5	15.40	320.7	14.50	320.6	14.41
327.2	18.27	325.3	17.61	325.3	17.89	324.0	17.33	324.1	17.29
329.9	20.84	327.9	20.15	328.2	20.73	326.8	19.89	326.9	20.08
332.3	23.43	330.3	22.57	331.0	23.82	329.5	22.76	329.7	22.76
334.9	26.43	333.0	25.75	333.5	26.69	331.6	25.34	331.9	25.44
337.4	29.79	335.5	29.13	337.4	32.46	333.9	28.41	334.2	28.72
339.1	32.49	337.2	31.47	339.5	35.50	336.3	31.96	336.3	31.69
341.0	35.60	339.2	34.57	341.5	39.11	338.1	35.06	338.2	34.86
343.2	38.85	341.1	38.04	343.0	41.83	339.9	38.07	340.1	38.09
344.7	41.92	343.1	41.17	344.7	45.04	341.4	40.78	341.7	40.97
346.3	44.91	344.7	44.23	346.3	48.18	343.0	43.96	343.7	44.77
348.1	48.37	346.0	47.10	347.8	51.48	344.8	47.53	345.6	48.90
349.7	51.89	347.6	50.29	349.1	54.49	346.2	50.57	347.0	52.22
351.0	54.86	349.1	53.68	350.6	58.08	348.0	54.74	348.9	56.70
352.4	58.21	350.5	56.75	352.4	62.74	349.8	59.08	350.4	60.15
353.6	61.16	351.9	60.27	354.0	66.72	351.6	63.48	352.0	64.40
354.9	64.31	353.1	63.35	354.4	68.50	353.1	67.46	353.6	68.79
356.1	67.45	354.4	66.50	355.4	70.78	354.5	71.29	354.8	72.04
357.6	71.72	357.2	74.23	357.0	75.10	355.7	75.14	356.0	75.86
359.1	75.94	359.1	78.48	359.3	79.14	357.3	79.56	357.8	80.99
360.7	80.38	361.6	82.57	361.1	83.85	359.2	83.67	359.2	84.37
363.8	89.96	363.1	86.87	363.5	88.04	361.9	88.27	361.4	89.29
365.4	94.65	365.4	93.06	365.2	93.75	363.8	93.80	363.5	93.76
368.1	101.33	368.1	101.33	367.3	101.33	366.2	101.33	365.4	101.33

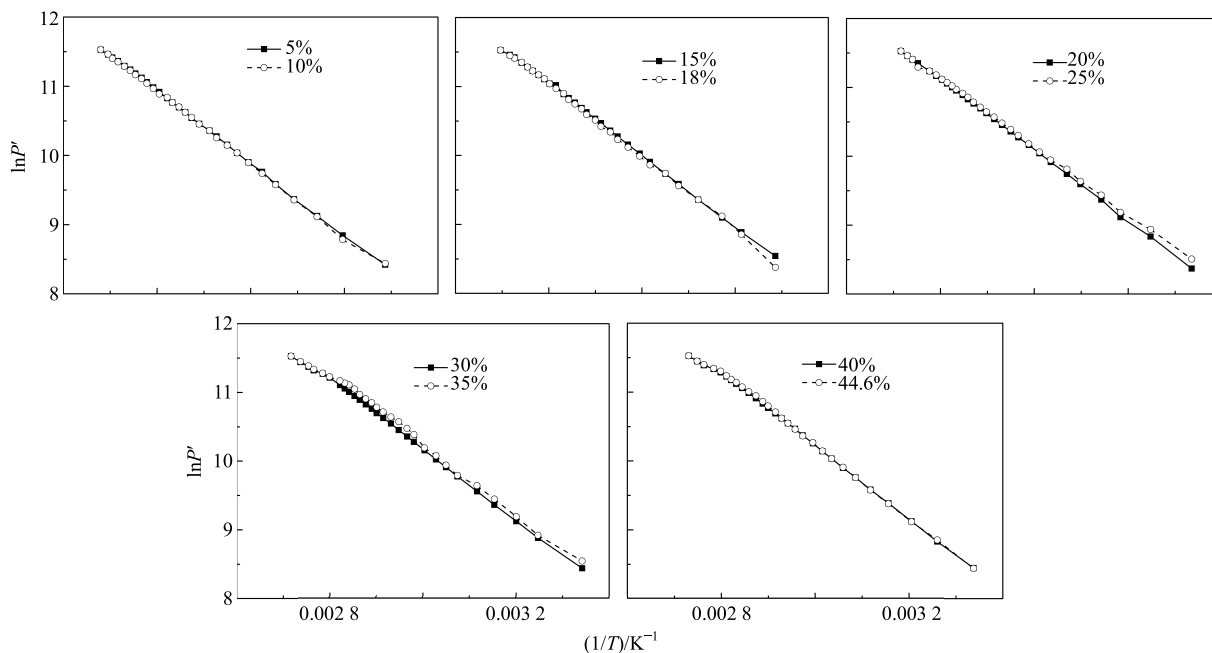


图 5 不同质量分数溶液条件下 $\ln P'$ - $1/T$ 变化趋势

Fig. 5 Functional relation between $\ln P'$ and $1/T$ at varied concentration of glycyrrhizic acid

表 3 不同质量分数溶液的汽化潜热计算值

Table 3 Value of latent heat of vaporization at varied mass fractions of glycyrrhizic acid

甘草酸/%	汽化潜热/($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	r^2
5.0	2 413	0.999 8
10.0	2 434	0.999 7
15.0	2 399	0.999 5
18.0	2 363	0.999 3
20.0	2 362	0.999 8
25.0	2 391	0.999 5
30.0	2 347	0.998 4
35.0	2 363	0.998 7
40.0	2 409	0.998 5
44.6	2 412	0.998 8

在液体沸腾条件下，水分的汽化潜热可认为与其液体温度和压力有关，与溶液溶质无关^[11]，因此根据图 5 计算得到的水汽化潜热的平均值为 2 389 kJ/kg ，其与文献值 2 258 kJ/kg （常压 100 °C 条件下）相比误差在 5.8% 左右，这说明本实验得到的相关数据基本是可信的，其数据之间是可以互相印证的。

2.7 水分蒸发随溶液质量分数变化趋势分析

根据表 2 的数值结果，以常压下不同质量分数甘草酸溶液沸点变化趋势做图，如图 6 所示。其中，横坐标为甘草酸溶液浓度，左侧纵坐标为沸点温度，

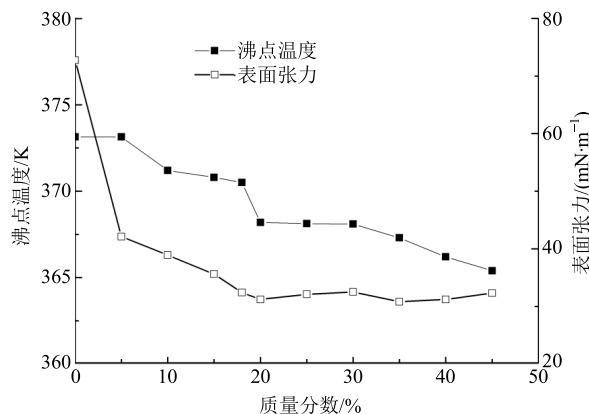


图 6 不同质量分数甘草酸溶液在常压下沸点变化趋势与表面张力

Fig. 6 Function of boiling point and surface tension at the varied mass fractions of glycyrrhizic acid

右侧纵坐标为表面张力。横坐标原点表示为纯水物性。从图 6 中可以看出，甘草酸溶液在常压下的沸点会随其溶液质量分数的增加而逐渐降低；极稀溶液的沸点基本与纯水相当，而浸膏沸点要远低于纯水的沸点，这实际与溶液中溶质性质相关。由于甘草酸溶液中组分复杂，从表面张力的测试结果显示，该溶液中存在着大量表面活性物质，降低了溶液的表面张力，增加了水分子从溶液逸出的趋势。当溶液形成胶束后，其沸点会随着溶质浓度的增加而快速降低。这是由于胶束的存在，进一步降低了溶液

的表面张力,使溶质更聚集成团,进一步降低了原有溶质对于水分子的束缚作用,使水分更易于从液相转移到汽相^[12]。为了更好地分析甘草酸溶液质量分数-沸点-饱和蒸汽压三者间的函数关系,以甘草酸溶液质量浓度为横坐标,以饱和蒸汽压为纵坐标,根据不同温度条件下的溶液饱和蒸汽压随浓度变化趋势作图,如图 7 所示。在溶液温度 313.0~343.0 K,溶液的饱和蒸汽压随溶液质量分数的增加而引起的变化趋势较不明显;而在较高温度条件下,其饱和蒸汽压随其质量分数增加而上升的趋势愈发明显。这说明,当外界压力一定时,溶液的温度越高,其溶剂的蒸发趋势更为显著。为了更好地说明这三者间的函数关系,则以溶液的活度系数(γ)来表示其蒸发演化过程,如式(7)所示。

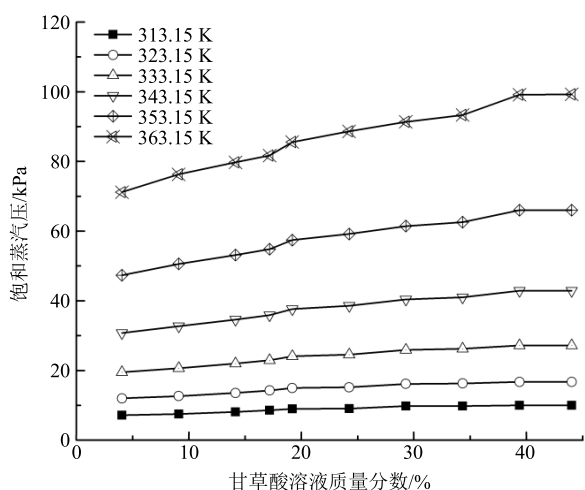


图 7 不同温度条件下溶液饱和蒸汽压与甘草酸溶液质量分数的变化趋势

Fig. 7 Function of saturation vapor pressure at different temperatures

$$\gamma = P^i / (P^* x_A) \quad (7)$$

P^* 为水的饱和蒸汽压, x_A 为水在甘草酸溶液中的质量分数

在本实验中,由于溶质为难挥发物质,蒸汽为纯溶剂,因此以实验测到的各个温度条件下的溶液饱和蒸汽压与纯溶剂饱和蒸汽压与溶剂质量分数乘积的比值作为该溶液的 γ 。根据表 2 和式(7)计算结果如图 8 所示,其中横坐标为甘草酸溶液质量分数,纵坐标为 γ 。

从图 8 中可以看出,在同一温度条件下,水分的 γ 会随着溶液质量分数的增加而上升,即在维持加热温度条件下,水分蒸发趋势会随着溶液质量分数的增加而上升,而 γ -溶液质量分数变化趋势随溶液温度的影响较小,即不同溶液温度条件下,这两

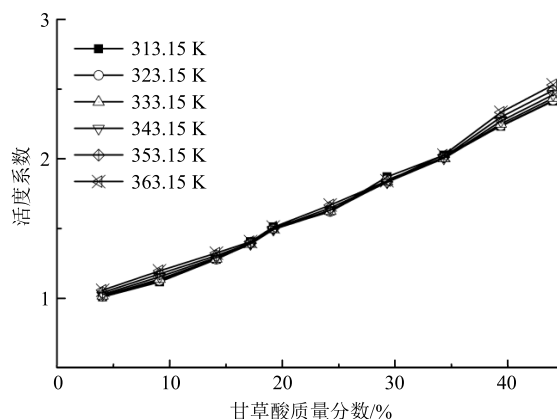


图 8 不同温度条件下水蒸汽 γ 随甘草酸溶液质量分数变化趋势

Fig. 8 Trend of change of water vapor γ with concentration of glycyrrhizic acid solution at different temperatures

者间的相互函数关系基本是一致的。由于溶质是难于挥发,因此溶剂的挥发趋势受到溶液浓度的影响较大。因此图 8 基本说明当外界的压力一定时,中药浓缩过程中对溶剂蒸发影响较大的因素是溶质在溶液中的质量分数;让溶液质量分数增加时,其溶剂蒸发的趋势愈发的明显,溶剂的蒸发速度会逐渐加快。

因此可以根据图 8 线性关系,拟合得到水分活度系数随溶液浓度变化趋势函数,如式(8)所示。其中,该拟合函数线性误差为 0.994 9。

$$\gamma = 0.03595 x_A + 0.80411 \quad (8)$$

根据式(7)、式(8)和去离子水饱和蒸汽压方程(Antoine 方程)^[13],可以推导得到甘草酸溶液浓度-沸点-饱和蒸汽压三者间函数关系,如式(9)所示(温度取值范围在 10~168 °C)。

$$P^i = (0.3595 x_A^2 + 0.80411 x_A) P^* \quad (9)$$

$$P^* = 7.07406 - 1657.46/T$$

3 讨论

本实验按照一定总固体可溶物的质量分数稀释,配制了从 44.6%~5%的甘草酸溶液,并动态法分别对其各个质量分数条件下的溶液沸点-饱和蒸汽压进行了检测,得到相关数据,基于化工热力学等相关的理论,对该系列结果进行了分析,其结果表明:当环境压力稳定时,料液的沸点随其质量分数的增加而降低,这一特性与料液中的表面活性物质浓度增加有关:当料液温度不变时,溶液的饱和蒸汽压随质量分数的提升而逐渐增加,溶剂越趋向于汽化蒸发,且溶剂的 γ 随浓度的变化趋势受温度影响变化较小。从本研究的实验数据中可以推论,

由于在甘草酸溶液中存在着大量的表面活性物质,在浓缩过程中,当维持浓缩真空度和加热能耗保持不变时,随着料液质量分数的增加,甘草酸浓缩液的温度会缓慢降低,而蒸发速率会适当的加快。

本实验根据相关的理论分析和实验数据拟合,得到甘草酸溶液浓度-沸点-饱和蒸汽压三者间的函数关系,为其浓缩过程的工艺研究提供了数据基础。

参考文献

- [1] 刘明言, 余根, 王红. 中药提取液浓缩新工艺和新技术进展 [J]. 中国畜牧兽医文摘, 2006, 31(6): 184-187.
- [2] 李存玉, 马赟, 龚柔佳, 等. 响应面分析法耦合调节 Donnan 效应优化苦参提取液的纳滤浓缩工艺 [J]. 中草药, 2016, 47(19): 3395-3400.
- [3] 王磊, 杨越, 李页瑞, 等. 热毒宁注射液金银花提取浓缩工段过程性能指数研究 [J]. 中草药, 2017, 48(14): 2864-2869.
- [4] 张立国, 朱静, 倪力军. 中药提取和浓缩过程的理论模型及控制策略 [J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2007, 40(12): 1490-1494.
- [5] Wang H X, Suo T C, Wu X L, *et al.* Near infrared spectroscopy based monitoring of extraction processes of raw material with the help of dynamic predictive modeling [J]. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc*, 2017, 192: 222-227.
- [6] Suo T C, Wang H X, Shi X J, *et al.* Combining near infrared spectroscopy with predictive model and expertise to monitor herb extraction processes [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2018, 148: 214-223.
- [7] 鲍祁, 崔志娉, 高大泉, 等. 含盐异丙醇溶液饱和蒸汽压的测定和关联 [J]. 化工学报, 1990(3): 382-385.
- [8] 马沛生, 李永红. 化工热力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [9] 刘懋燮, 傅维勤, 汪长赋, 等. CoCl_2 -乙醇溶液饱和蒸汽压的测定及关联 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 1994(2): 151-154.
- [10] 伍振峰, 罗晶, 万娜, 等. 中药减压提取沸点与饱和蒸汽压关系影响因素研究 [J]. 中草药, 2016, 47(23): 4166-4172.
- [11] 金珊, 孙杰, 金申. 对氨基苯酚-乙醇/水复合溶剂体系饱和蒸汽压的测定和关联 [J]. 石化技术与应用, 2011, 29(6): 513-515.
- [12] 程传焯. 表面物理化学 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1995.
- [13] 刘晖, 张洪涛, 肖红. 水饱和蒸汽压的 Antoine 方程常数的比较 [J]. 内蒙古石油化工, 2009(13): 32-34.