

络合萃取-反萃取制备甘草超滤液中芹糖甘草苷的工艺研究

刘媛媛, 冯晓莉, 刘晓霞, 万玲娟, 何红杰, 魏舒畅*

甘肃中医药大学 甘肃省中药制药工艺工程研究中心, 甘肃 兰州 730000

摘要:目的 以芹糖甘草苷的萃取率、反萃取率为评价指标, 建立一种甘草超滤液中芹糖甘草苷的分离纯化方法。方法 以芹糖甘草苷的萃取率为指标, 通过单因素实验和 $U_5(5^3)$ 均匀设计筛选最佳的络合萃取剂组成、配比及萃取时间; 以芹糖甘草苷的反萃取率为指标, 筛选最佳的反萃取剂种类、质量分数及反萃取时间。**结果** 最佳络合萃取条件为 13% 三烷基氧膦 (TRPO) + 87% 磺化煤油 (TBP) 萃取 30 min, 芹糖甘草苷萃取率达 85.69%; 最佳反萃取条件为 0.05% NaOH 水溶液反萃取 30 min, 芹糖甘草苷反萃取率达 88.35%。**结论** 优选所得的络合萃取-反萃取工艺条件可高效分离甘草超滤液中的芹糖甘草苷, 可为芹糖甘草苷的制备提供一种新的技术。

关键词: 芹糖甘草苷; 络合萃取; 反萃取; 三烷基氧膦; 磺化煤油; 超滤; 均匀设计

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)14-4317-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.14.011

Study on preparation technology of liquiritin apioside from licorice ultrafiltrate by complexation extraction and back extraction

LIU Yuan-yuan, FENG Xiao-li, LIU Xiao-xia, WAN Ling-juan, HE Hong-jie, WEI Shu-chang

Research Center of Traditional Chinese Medicine Pharmaceutical Technology and Engineering of Gansu Province, Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China

Abstract: Objective The extraction and reverse extraction rates of liquiritin apioside were used as evaluation indexes to establish a method for separation and purification of liquiritin apioside from licorice ultrafiltrate. **Methods** The extraction rate of liquiritin apioside was used as the index, based on the single factor experiment and $U_5(5^3)$ uniform design to determine the best composition and concentration of complexing extractant and extraction time. Taking the reverse extraction rate of liquiritin apioside as the index, the species and concentration of the reverse extraction and reverse extraction time were optimized. **Results** It was found that the best complexing extractant agent of liquiritin apioside was 13% TRPO + 87% sulfonated kerosene, extraction for 30 min, and extraction rate of liquiritin apioside reached 85.69%. The best reverse extraction agent was 0.05% NaOH aqueous solution, reverse extraction 30 minutes, and reverse extraction rate of liquiritin apioside reached 88.35%. **Conclusion** The optimized complexation extraction and reverse extraction has strong extraction capacity and high selectivity for liquiritin apioside in licorice ultrafiltrate, which can be used as a new process for the preparation of liquiritin apioside.

Key words: liquiritin apioside; complexation extraction; reextraction; phosphine trialkyl oxide; sulfonated kerosene; ultrafiltrate; uniform design

甘草作为药食两用的传统中药, 其主要含有的 2 大类活性物质甘草酸和甘草黄酮具有广阔的应用价值。芹糖甘草苷属于其黄酮类物质中的二氢黄酮苷类, 在抗氧化、抗病毒、抗心律失常、抗肿瘤等方面均具有显著疗效^[1-2], 此外还具有调节胃肠道功能、提高身体机能的作用^[3], 广泛应用于脾胃虚弱、

食少便溏、食物中毒方面等。随着国内外学者对甘草的深入研究甘草的应用价值得到不断提高。

近年来黄酮类化合物的分离研究逐渐向低能耗、绿色环保、高效率的方向发展, 如模拟移动床色谱法^[4]、固相萃取法等^[5], 但这些方法对仪器要求高、工艺繁琐不利于批量制备, 目前分离黄酮类

收稿日期: 2022-01-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82060721); 甘肃省教育厅“双一流”科研重点项目 (GSSYLXM-05)

作者简介: 刘媛媛, 女, 硕士研究生, 从事中药制剂工艺研究。Tel: 17318766654 E-mail: 2870213829@qq.com

*通信作者: 魏舒畅 (1969—), 男, 教授, 从事中药制剂工艺研究。Tel: 13893467387 E-mail: wshch006@163.com

最常用的还是有机溶剂萃取法,该方法溶剂用量大、回收困难成本高^[6]。鉴于此,本实验在对甘草水提液进行超滤的基础上,采用络合萃取技术分离芹糖甘草苷,确定最佳络合剂、稀释剂及反萃取剂,优选出络合萃取反萃取法分离制备芹糖甘草苷的最佳工艺条件。

1 材料与仪器

甘草饮片购于兰州市黄河药材市场,经甘肃中医药大学药学院魏舒畅教授鉴定基原为豆科甘草属植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的干燥根和根茎;芹糖甘草苷对照品,批号 74639-14-8,质量分数 $\geq 98\%$,北京北纳创联生物技术研究院。

三烷基氧化膦 (trialkyl phosphine oxide, TRPO),分析纯,质量分数 $\geq 93.0\%$,溧阳市凯信化工有限公司;磷酸三丁酯 (TBP),分析纯,质量分数 $\geq 98.5\%$,烟台市双双化工有限公司;磺化煤油 (260#),广东正茂石化有限公司;石油醚,分析纯,沸程 $60\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$,天津市进丰化工有限公司;乙腈,色谱纯,质量分数 $\geq 99.9\%$,天津市大茂化学试剂厂;其余试剂均为分析纯。

Agilent-1260 型液相色谱仪,美国安捷伦公司;Hypersil BDS- C_{18} 分析柱 ($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$),赛默飞世尔科技有限公司;SJM 陶瓷超滤膜,孔径 10 nm ,合肥世杰膜工程有限公司;DD-5M 型湘仪离心机,湘仪离心机仪器有限公司;MX-RL-Pro LCD 数控旋转混匀仪,大龙兴创实验仪器北京有限公司。

2 方法与结果

2.1 甘草超滤液的制备^[7]

取甘草饮片 5 kg ,用 24 倍量稀氨水回流提取 3 次,每次提取 1 h ,合并提取液,用 10 nm 无机陶瓷膜在 0.12 MPa 压力下超滤,超滤液浓缩至含生药 1 g/mL ,备用。

2.2 芹糖甘草苷的测定

2.2.1 对照品溶液的制备 取芹糖甘草苷对照品适量,精密称定,加 70% 乙醇制成质量浓度为 $105\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液,备用。

2.2.2 供试品溶液的制备 精密吸取甘草超滤液、萃余液、反萃取液各 1 mL ,至 25 mL 量瓶中用 70% 乙醇定容,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过,取续滤液,即得。

2.2.3 色谱条件^[8] 色谱柱为 Hypersil BDS- C_{18} 键合硅胶柱 ($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$);流动相为

0.05% 磷酸水溶液-乙腈;梯度洗脱: $0\sim 8\text{ min}$, 19% 乙腈; $8\sim 35\text{ min}$, $19\%\sim 50\%$ 乙腈; $35\sim 36\text{ min}$, $50\%\sim 100\%$ 乙腈; $36\sim 40\text{ min}$, $100\%\sim 19\%$ 乙腈;检测波长 237 nm ;柱温 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$;体积流量 1.0 mL/min 。色谱图见图 1。

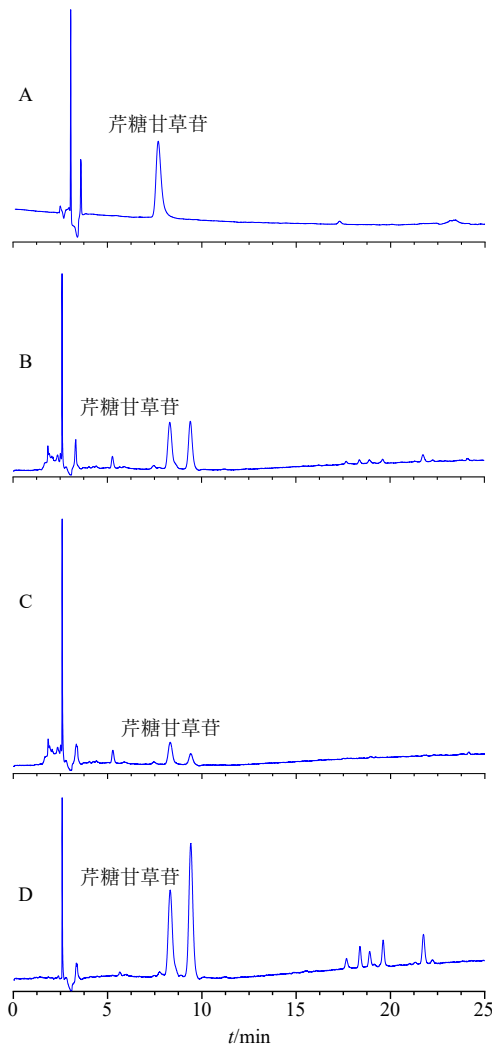


图 1 芹糖甘草苷对照品溶液 (A)、甘草超滤液 (B)、络合萃取萃余液 (C)、 0.05% NaOH 反萃取液 (D) 的 HPLC 图
Fig. 1 HPLC of liquiritin apioside sample solution (A), licorice ultrafiltrate (B), complexing extraction raffinate (C), 0.05% NaOH back-extract (D)

2.2.4 线性关系考察 分别精密吸取芹糖甘草苷对照品溶液 1.5 、 2.0 、 5.0 、 10.0 、 15.0 、 $20.0\text{ }\mu\text{L}$,注入高效液相色谱仪测定。以峰面积为纵坐标 (Y),进样量为横坐标 (X) 作回归曲线,得芹糖甘草苷回归方程 $Y=1\,065.6X-0.000\,5$, $r=1.000\,0$,线性范围 $1.572\,9\sim 20.998\,6\text{ }\mu\text{g}$ 。

2.2.5 芹糖甘草苷的测定 将“2.2.2”项下制备的甘草超滤液样品按“2.2.3”项下色谱条件进行测定,

按回归方程计算芹糖甘草苷的含量。

2.3 络合萃取-反萃取方法

取甘草超滤液适量,用蒸馏水稀释至 0.2 g/mL,取 10 mL 稀释后的甘草超滤液与等体积萃取剂于离心管中,置于旋转混匀仪上萃取(25 r/min) 10 h 后,3000 r/min 离心(离心半径 3 cm) 10 min,取下层萃余液 1 mL 于 25 mL 量瓶中,用 70%乙醇定容,测定芹糖甘草苷的含量。取萃取后的有机相与反萃取剂适量于离心管中,置于旋转混匀仪上萃取,离心,取下层反萃取液测定芹糖甘草苷的含量,按公式计算芹糖甘草苷的萃取率和反萃取率。

萃取率=(甘草超滤液中芹糖甘草苷质量浓度-萃余液中芹糖甘草苷质量浓度)/甘草超滤液中芹糖甘草苷质量浓度

反萃取率=反萃取液中芹糖甘草苷质量浓度/(甘草超滤液中芹糖甘草苷质量浓度-萃余液中芹糖甘草苷质量浓度)

络合萃取反应式: $HA + TRPO \rightleftharpoons HA \cdot TRPO$ 、 $HA + TBP \rightleftharpoons HA \cdot TBP$ 、 $HA \cdot TRPO \rightleftharpoons HA + TRPO$, 反应式中 HA 代表芹糖甘草苷。

2.4 络合萃取研究

2.4.1 络合剂的选择 磺化煤油是一种惰性溶剂,具有高度的流动扩展性,故本实验选用磺化煤油为稀释剂,以芹糖甘草苷萃取率为指标,固定络合剂与稀释剂比例、甘草超滤液与络合萃取体系体积比,采用相同体积分数的 TBP、TRPO 对甘草超滤液中芹糖甘草苷进行萃取,探讨不同萃取剂对其萃取效果的影响^[9]。由表 1 可知,络合剂 TBP 对芹糖甘草苷的萃取能力不及 TRPO,因此,选择 TRPO 为萃取芹糖甘草苷的络合剂。

2.4.2 稀释剂的选择 络合剂价格昂贵,且黏度大不利于萃取过程的进行,因此,选择合适的稀释剂来改善这种情况。以 5% TRPO 为络合剂,芹糖甘草苷萃取率为指标,以醋酸乙酯、磺化煤油、正辛醇、石油醚为稀释剂,对甘草超滤液中的芹糖甘草苷进行萃取,结果见表 2。不同稀释剂对芹糖甘草苷的萃取率为醋酸乙酯>磺化煤油>石油醚>正辛醇

表 1 不同络合剂对甘草超滤液中芹糖甘草苷萃取效果的影响

萃取剂组成	芹糖甘草苷/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		萃取率/%
	超滤液	萃余液	
5% TBP+95%磺化煤油	14.946 9	11.293 4	24.44
5% TRPO+95%磺化煤油	14.946 9	9.193 5	38.49

表 2 不同稀释剂对甘草超滤液中芹糖甘草苷络合萃取效果的影响

Table 2 Effect of different diluents on the complexation extraction of liquiritin apioside in ultrafiltrate of liquorice root

萃取剂组成	芹糖甘草苷/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		萃取率/%
	超滤液	萃余液	
5% TRPO+95%醋酸乙酯	14.946 9	7.711 6	48.41
5% TRPO+95%磺化煤油	14.946 9	9.193 5	38.49
5% TRPO+95%石油醚	14.946 9	10.230 6	31.55
5% TRPO+95%正辛醇	14.946 9	11.367 2	23.95

醇。但醋酸乙酯为极性物质,在水相中有一定的溶解度,萃取过程中会不断溶入水相,使有机相减少。而磺化煤油为惰性物质,其作为稀释剂时对芹糖甘草苷的选择性更好,故选用磺化煤油为稀释剂。

2.4.3 萃取体系的确定 以磺化煤油为稀释剂,采用不同体积分数 TRPO 对甘草超滤液中的芹糖甘草苷进行萃取。由表 3 可知,随着 TRPO 的比例增大,芹糖甘草苷的萃取率增加。TRPO 体积分数由 13% 增大到 15%时,芹糖甘草苷萃取率增加不明显,TRPO 体积分数为 15%时,产生乳化现象,难以分层,不利于萃取过程的进行,最终选用 13% TRPO+87%磺化煤油作为芹糖甘草苷的络合萃取剂。

2.4.4 三元络合萃取体系研究 络合剂混合使用会产生一定的协萃效果^[10],为了提高萃取率,降低萃取成本,在对二元络合萃取体系考察的基础上,以芹糖甘草苷的萃取率为指标,采用 $U_5(5^3)$ 均匀设计构建 TRPO-TBP-磺化煤油三元络合萃取体系,对 TRPO、TBP、磺化煤油组成的不同三元络合萃取剂进行考察,因素、水平设置见表 4。实验结果见表 5、6。

由表 6 结果可知 $P_{X_1}=0.006<0.05$,说明三元

表 3 不同体积分数 TRPO 对芹糖甘草苷萃取率的影响

萃取剂组成	芹糖甘草/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		萃取率/%
	超滤液	萃余液	
5% TRPO+95%磺化煤油	14.946 9	9.193 5	38.49
7% TRPO+93%磺化煤油	14.946 9	7.128 2	52.31
9% TRPO+91%磺化煤油	14.946 9	3.995 1	73.27
11% TRPO+89%磺化油	14.946 9	3.008 5	79.87
13% TRPO+87%磺化油	14.946 9	2.126 0	85.78
15% TRPO+85%磺化油	14.946 9	1.652 0	88.95

表 4 均匀设计因素水平

Table 4 Factors and levels of the uniform design

水平	体积分数/%		
	TRPO (X_1)	TBP (X_2)	磺化煤油 (X_3)
1	5	10	70
2	7	15	65
3	9	20	60
4	11	25	55
5	13	30	50

表 5 均匀设计试验方案和结果

Table 5 Uniform design and results

序号	X_1	X_2	X_3	芹糖甘草苷萃取率/%
1	1 (5)	2 (15)	4 (55)	26.92
2	2 (7)	4 (25)	3 (60)	38.98
3	3 (9)	1 (10)	2 (65)	54.16
4	4 (11)	3 (20)	1 (70)	66.81
5	5 (13)	5 (30)	5 (50)	74.40

表 6 多元线性回归分析

Table 6 Multivariate linear regression analysis table

模型	非标准化系数		标准化系数	T 值	P 值
	B	标准误差	(β)		
常量	-13.095	1.579		-8.295	0.076
X_1	6.281	0.057	1.018	109.945	0.006
X_2	-0.113	0.026	-0.046	-4.283	0.146
X_3	0.185	0.023	0.075	8.083	0.078

络合萃取体系中 TRPO 用量显著影响芹糖甘草苷的萃取率, TBP 和磺化煤油对芹糖甘草苷萃取率无显著性影响。但 TRPO 黏度大, 直接使用 TRPO 萃取芹糖甘草苷效果不佳, 因此仍将磺化煤油作为稀释剂降低萃取体系的黏度。与二元络合萃取剂 (13% TRPO+87%磺化煤油) 相比, 三元络合萃取剂选择性差, 对芹糖甘草苷的萃取率低。因此, 最终选择二元络合萃取剂 (13% TRPO+87%磺化煤油) 为芹糖甘草苷的最佳络合萃取剂, 该条件下芹糖甘草苷的萃取率高达 85.78%。

2.5 反萃取研究

2.5.1 反萃取剂的选择 为将芹糖甘草苷从萃取剂中分离出来, 实现萃取剂的循环使用, 本实验对含有目标物质的萃取剂进行反萃取, 通过反萃取实验将芹糖甘草苷络合物从萃取剂中解络合进入反萃取剂中, 结果见表 7。分别以纯水、10%氨水、0.1% NaOH 水溶液作为芹糖甘草苷的反萃取剂时, 0.1%

表 7 反萃取剂种类对芹糖甘草苷反萃取率的影响

Table 7 Effect of different kinds of reverse extractant on the reverse extractive rate of liquiritin apioside

反萃取剂种类	芹糖甘草苷/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		反萃取率/%
	萃取剂	反萃取剂	
纯水	12.820 9	0.000 0	0.00
10%氨水	12.820 9	4.633 5	36.14
0.1% NaOH 水溶液	12.820 9	8.168 2	63.71

NaOH 水溶液对芹糖甘草苷的反萃效果最好, 故选 0.1% NaOH 水溶液作为芹糖甘草苷的反萃取剂。

2.5.2 NaOH 溶液的反萃取研究 为了提高反萃取效率, 减少反萃取剂用量^[1], 本实验对 NaOH 水溶液的质量分数进行了考察, 结果见表 8。随着 NaOH 质量分数的增大, 芹糖甘草苷的反萃取率先增大后减小。当 NaOH 的质量分数为 0.05% 时, 芹糖甘草苷的反萃取率最高, 达 88.23%。

表 8 反萃取剂质量分数对芹糖甘草苷反萃取率的影响

Table 8 Effect of the concentration of reverse extractant on the reverse extractive rate of liquiritin apioside

NaOH 质量 分数/%	芹糖甘草苷/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		反萃取率/%
	萃取剂	反萃取剂	
0.01	12.820 9	3.879 6	30.26
0.03	12.820 9	8.840 0	68.95
0.05	12.820 9	11.311 9	88.23
0.07	12.820 9	8.856 7	69.08
0.10	12.820 9	8.168 2	63.71

2.6 萃取及反萃取芹糖甘草苷的最佳时间考察

采用前文选出的萃取剂及反萃取剂, 考察萃取及反萃取芹糖甘草苷的最佳时间。萃取和反萃取取样时间均为 10、20、30、60 min, 芹糖甘草苷的萃取率和反萃取率结果见图 2。当萃取和反萃取 30 min 后芹糖甘草苷的萃取率和反萃取率不再变化, 说明萃取和反萃取过程达到平衡, 故选择萃取和反萃取时间均为 30 min, 此时芹糖甘草苷的萃取率为 85.78%, 反萃取率为 88.23%。

2.7 最佳工艺验证

取甘草超滤液 (0.2 g/mL) 50 mL, 均匀分成 5 份, 每份 10 mL, 加入等体积选定萃取剂进行络合萃取; 再在络合萃取后的萃取剂中分别加入等体积选定反萃取剂进行反萃取, 具体结果见表 9。结果芹糖甘草苷的平均萃取率为 85.69%, 平均反萃取率为 88.35%, RSD 分别为 2.03%、2.31%, 说明该工

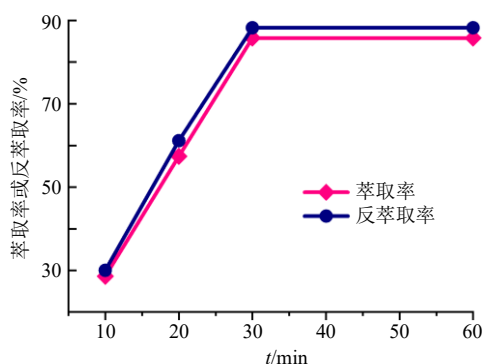


图2 萃取时间和反萃取时间对芹糖甘草苷萃取率及反萃取率的影响

Fig. 2 Effects of extraction time and reverse extraction time on extraction rate and reverse extraction rate of liquiritin apioside

表9 验证试验结果

Table 9 Results of validation test

超滤液 体积/mL	芹糖甘草苷/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)			萃取率/反萃取率/ %	
	超滤液	萃取剂	反萃取剂	%	%
10	14.946 9	12.754 2	11.267 1	85.33	88.34
10	14.946 9	12.858 8	11.404 5	86.03	88.69
10	14.946 9	12.875 3	11.316 1	86.14	87.89
10	14.946 9	12.808 0	11.404 2	85.68	89.04
10	14.946 9	12.736 3	11.181 2	85.21	87.79

艺条件重复性较好。

3 讨论

萃取法分为物理萃取法和络合萃取法 2 大类，物理萃取法经济性好，但萃取效率低^[12]。络合萃取法是基于可逆络合反应，待分离溶质与含有络合剂的萃取剂相接触发生反应生成络合物，使其转移至萃取溶剂相内，从而分离出目标萃取物^[13]。最常用的传统有机溶剂萃取法主要是根据相似相溶的原理分离有效成分。络合萃取法克服了传统有机溶剂萃取法可逆性差和物理萃取效率低的特点^[8]，对极性有机物稀溶液的分离有高效性和高选择性^[14]，能使超滤液中少量的芹糖甘草苷被络合萃取剂成功地萃取出来，生产成本低，且产物无有机溶剂残留。

芹糖甘草苷是黄酮类物质，含有酚羟基，络合剂 TRPO 属于 Lewis 碱，TRPO 可与芹糖甘草苷发生反应形成萃合物，萃合物易溶于萃取相，以此可将甘草超滤液中的芹糖甘草苷萃取出来。反萃取能使萃合物发生解离将芹糖甘草苷从有机相中分离出来，从而制备较高纯度芹糖甘草苷。

萃取剂混合使用时会产生一定的协同萃取效

果，TBP 是一种碱性较强的 Lewis 碱络合剂，对苯酚类物质的萃取效果较好。为此，本实验对比了 TBP-TRPO-磺化煤油络合萃取体系与 TRPO-磺化煤油二元络合萃取体系对芹糖甘草苷的萃取效果。结果发现 TBP-TRPO-磺化煤油三元络合萃取体系对芹糖甘草苷的选择性差，萃取率低，萃取效果不及 TRPO-磺化煤油络合萃取体系，说明 TBP 与 TRPO 混合使用不会产生协同萃取效果，故本实验最终选择 TRPO-磺化煤油为芹糖甘草苷的络合萃取剂。

络合萃取的研究对象主要是待分离溶质、络合剂和稀释剂，络合剂与待分离溶质间需要大小适宜的缔合键能，既便于形成络合物，又使络合物容易解离，实现络合剂的再生^[15-16]，本实验通过研究最终选用 TRPO 为萃取芹糖甘草苷的络合剂。稀释剂主要通过改变萃取体系的物性参数及对萃合物的溶解能力来实现对萃取平衡的影响，可促进络合物的形成，有利于实现相转移完成液液萃取^[17]。磺化煤油本身的极性很弱，在水中的溶解度小，作为 TRPO 的稀释剂对芹糖甘草苷的萃取效果好，因此本实验最终选用磺化煤油作为稀释剂。

本实验将提取液超滤后再进行络合萃取，提高了络合萃取效率，但甘草提取液超滤过程耗时长，效率较低，主要原因是甘草提取液中含有黏多糖等杂质，导致提取液黏度大超滤膜污染严重，这是该技术在推广应用中存在的一大技术难点，本课题后期将针对这一问题进行实验研究，以期提高甘草提取液的超滤效率。

将超滤与络合萃取技术联用，既除去了甘草提取液中的大分子杂质，提高了萃取过程中的传质效率，还实现了芹糖甘草苷从甘草超滤液到萃取剂再到反萃取剂的高效转移。反萃取实现了萃取剂的再生，可使萃取剂循环反复利用，有利于节约生产成本。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 黄雨婷, 迟宗良, 王姝梅, 等. 甘草中的黄酮类成分及其抗肿瘤活性研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2017, 26(13): 1532-1537.
- [2] 方诗琦, 冷康, 段金彪, 等. 甘草药渣中黄酮类成分及其抗氧化活性的研究 [J]. 中成药, 2015, 37(11): 2443-2448.
- [3] 刘海帆, 崔洁, 王文全. 甘草地上部分黄酮类成分的代谢物及药代动力学参数研究概述 [J]. 天津中医药大学

- 学报, 2022, 41(1): 90-101.
- [4] 袁延强, 王祖林, 刘秀河, 等. 高速逆流色谱分离制备甘草中的甘草苷和芒柄花苷 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(6): 1148-1150.
- [5] 申美伦, 梁业飞, 刘广欣, 等. 甘草黄酮提取分离方法的研究进展 [J]. 中成药, 2021, 43(1): 154-159.
- [6] 石盘棋, 刘晓霞, 孙晓燕, 等. Box-Behnken 响应面法优化超滤与络合萃取反萃取技术耦合制备甘草素工艺的研究 [J]. 中草药, 2019, 50(23): 5739-5744.
- [7] 朱应怀, 刘晓霞, 王继龙, 等. 基于陶瓷膜超滤技术的甘草酸和甘草苷同步提取纯化工艺研究 [J]. 中草药, 2016, 47(23): 4173-4178.
- [8] 孙晓燕, 王继龙, 刘晓霞, 等. 络合萃取异甘草苷的工艺条件研究 [J]. 中草药, 2019, 50(20): 4920-4924.
- [9] 周博, 蒲红利, 王继龙, 等. 甘草超滤液中甘草苷的络合萃取研究 [J]. 中国现代应用药学, 2019, 36(6): 645-649.
- [10] 石盘棋, 刘晓霞, 魏舒畅, 等. 络合萃取-反萃法制备异甘草素的工艺研究 [J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(4): 939-945.
- [11] 周博, 蒲红利, 王继龙, 等. 基于超滤-络合萃取技术的甘草酸制备工艺研究 [J]. 中草药, 2019, 50(6): 1323-1327.
- [12] 许磊. 催化臭氧氧化处理有机废水 [D]. 广州: 广东工业大学, 2009.
- [13] 宋永会, 魏健, 马印臣, 等. 金刚烷胺制药胺化废水与溴化废水的中和-络合萃取处理 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(10): 2522-2527.
- [14] 蒲红利, 周博, 魏舒畅, 等. 甘草超滤液中甘草酸的络合萃取研究 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(6): 157-160.
- [15] 孙培志. 蔡磺酸废水的处理研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [16] 王吉坤, 杜松. 络合萃取脱酚工艺性能试验 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24(1): 90-95.
- [17] 朱一帆, 李英波, 梁向峰, 等. 3-羟基丙酸稀溶液的络合萃取 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(6): 1176-1181.

[责任编辑 郑礼胜]