

# 藥品鑑定學

- 定量分析原理及解說
- 有機及無機定性反應

(下冊)

國立臺灣大學醫學院

碩士 郭進安 編譯

合記圖書出版社 發行

# 藥品鑑定學

- 定量分析原理及解說
- 有機及無機定性反應

郭進安 編譯

( 下 冊 )

合記圖書出版社 發行

出版登記證局版臺業字第0689號

著作權註冊臺內著字第 號

有著作權 翻印必究

中華民國 70 年10月初版

## 藥品鑑定學

下冊 (上下兩冊為一套 33.60元)

實價新臺幣二百元正

編譯者：郭 進 安

發行人：吳 富 章

發行所：合 記 圖 書 出 版 社

總經銷：合 記 書 局 (臺北醫學院正對面)

地 址：臺 北 市 吳 興 街 249 號

郵政劃撥：6919 電話：7071647~7019404

印刷者：瑞明彩色印刷有限公司

電話：3818928 · 3719616

# 序 言

筆者於藥廠從業四年間，深感一般分析人員常有知其然而不知其所以然的弊病，所以在着手翻譯 Jenkin's Quantitative Pharmaceutical Chemistry 一書時，筆者即慨然秉着「如果一件事值得去做，就應把它做好」的精神，盡力地譯好此書。

讀者不難由此書發現，由於科學的日益發達，分析方法亦隨之精密和簡單，亦即儀器的使用相對地重要了，所以在下冊對儀器使用的原理和方法都有相當多的敘述。

爲彌補原著之缺憾，所以於上、下冊另外增補無機和有機的常見定性反應。此外，爲使讀者「考學相成」，特將歷屆藥師考題整理而附引在各章後面。

惜因時間倉促，錯誤、疏漏之處尚祈賢達先進不吝指正。

最後謹以此書獻給賢妻—瑩玉及剛出生的女兒—桂伶

譯者 郭進安 謹識

七十年九月七日

# 目 錄

## 第三篇 物理化學和儀器分析法

### 第十六章 光譜學

|                  |    |
|------------------|----|
| 第一節 序 言          | 3  |
| 第二節 光譜學上術語       | 5  |
| 第三節 輻射能理論        | 9  |
| 第四節 基本法則和相關術語    | 15 |
| 第五節 儀 器          | 17 |
| 第六節 一般步驟         | 21 |
| 第七節 光譜吸收鑑別法      | 35 |
| 第八節 紅外光定量分析法     | 39 |
| 第九節 焰光光度測定法      | 42 |
| 第十節 螢光光度測定法      | 46 |
| 第十一節 濁度測定法和明度測定法 | 49 |

### 第十七章 核磁共振

|          |    |
|----------|----|
| 第一節 序言   | 55 |
| 第二節 理論   | 56 |
| 第三節 儀器裝置 | 60 |
| 第四節 術 語  | 60 |
| 第五節 應 用  | 66 |

## 第十八章 層析法

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 第一節 序 言             | 71  |
| 第二節 柱層析法            | 74  |
| 第三節 濾紙分配層析法         | 84  |
| 第四節 離子交換層析法和分子排斥層析法 | 87  |
| 第五節 薄層層析法           | 91  |
| 第六節 氣相層析法           | 97  |
| 第七節 高壓液相層析法         | 107 |
| 附錄 5 二項分配式在分配層析上的應用 | 117 |
| 歷屆考題                | 119 |

## 第十九章 電位測定法

|                |     |
|----------------|-----|
| 第一節 基本概念       | 121 |
| 第二節 氧化還原滴定     | 127 |
| 第三節 電位滴定       | 130 |
| 第四節 $pK_a$ 測定法 | 134 |

## 第二十章 pH值測定法

|                |     |
|----------------|-----|
| 第一節 pH 之電位測定概念 | 137 |
| 第二節 酸氫酸電極和玻璃電極 | 138 |
| 第三節 pH 值測定     | 144 |
| 第四節 緩衝液        | 146 |
| 歷屆考題           | 151 |

## 第二十一章 離子選擇性電極

|         |     |
|---------|-----|
| 第一節 序 言 | 153 |
| 第二節 理 論 | 154 |

## 第二十二章 極譜法

|             |     |
|-------------|-----|
| 第一節 序 言     | 163 |
| 第二節 極譜圖     | 165 |
| 第三節 理論探討    | 167 |
| 第四節 常用術語    | 171 |
| 第五節 差脈極譜法   | 175 |
| 第六節 水之靜電滴定法 | 183 |

## 第二十三章 電量(庫倫)分析法

|              |     |
|--------------|-----|
| 第一節 基本概念     | 189 |
| 第二節 控制電位電量計法 | 191 |
| 第三節 恒流電量計法   | 193 |

## 第二十四章 旋光力

|          |     |
|----------|-----|
| 第一節 基本概念 | 201 |
| 第二節 旋光計  | 204 |

## 第二十五章 折光率測定

|            |     |
|------------|-----|
| 第一節 序 言    | 209 |
| 第二節 折光率    | 209 |
| 第三節 阿培氏折射計 | 211 |
| 第四節 溫度調節   | 212 |

## 第二十六章 比重和密度

|            |     |
|------------|-----|
| 第一節 基本概念   | 215 |
| 第二節 液體比重測定 | 216 |
| 第三節 醇含量測定  | 217 |

#### 4 藥品鑑定學

|         |     |
|---------|-----|
| 第四節 應 用 | 219 |
| 歷屆考題    | 221 |

## 第二十七章 放射活性

|             |     |
|-------------|-----|
| 第一節 放射性藥品   | 223 |
| 第二節 基本概念    | 224 |
| 第三節 放射活性測定  | 228 |
| 歷屆考題        | 232 |
| 附錄 6 原子量    | 233 |
| 附錄 7 對數及其應用 | 235 |
| 附錄 8 對數表    | 239 |

## 第四篇

## 第二十八章 生醫化學分析

|                  |     |
|------------------|-----|
| 第一節 序 言          | 245 |
| 第二節 臨床分析所用儀器     | 246 |
| 第三節 自動分析儀及其基本原理  | 247 |
| 第四節 生物物質之比色法     | 254 |
| 第五節 比色法 — 氧化還原反應 | 258 |
| 第六節 比色法 — 錯化合反應  | 265 |
| 第七節 酶比色法         | 272 |
| 第八節 放射免疫分析       | 287 |
| 第九節 結 論          | 292 |
| 第十節 病 歷          | 292 |
| 歷屆考題             | 295 |
| 附錄 9 有機藥物分析      | 297 |
| 第一章 有機混合物的系統分離   | 297 |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第二章 各論 .....       | 298 |
| 第一節 碳、氫、氧化合物 ..... | 298 |
| 第二節 維生素 .....      | 312 |
| 第三節 生物鹼 .....      | 318 |
| 第四節 其 他 .....      | 321 |
| 歷屆考題 .....         | 328 |

# 第三篇

## 物理化學和儀器分析法

**PHYSICOCHEMICAL  
AND INSTRUMENTAL  
METHODS USED IN  
PHARMACEUTICAL  
ANALYSES**

## 2 藥品鑑定學

# 第十六章 光譜學

## ( Spectrometry )

### 第一節 序 言

當輻射能〔可為家庭或辦公室中燈泡所產生者〕通過某一濃度的硫酸銅溶液時，部分的光能會被銅離子吸收掉，而部分透過。透過光刺激視者的眼睛後而產生藍色的視覺。此現象可由下面解釋而知：白光為彩虹（rainbow）所見顏色〔紫、靛（indigo）、藍、綠、黃、橙和紅色，即電磁波（electromagnetic spectrum）中可視光波段的顏色〕的混合光。至於何種光會透過，何種會被吸收，則視溶液或物質的性質而定。以銅離子溶液而言，輻射能中的綠、黃、橙和紅色波段均被銅離子吸收掉，而僅藍色光透過，故有藍色的視覺。換句話說，銅離子僅與某波段的入射輻射能反應，而將其他的排斥掉。

當某濃度之銅離子溶液，以水稀釋時，藍色強度減弱；反之若增加硫酸銅濃度時，顏色加深。因此可知：「透過輻射能（transmitted radiant energy）的強度與（吸收輻射能）物質的濃度有關或成一函數關係」。

#### 【吸光度測定法及比色法】

藉輻射能吸收程度而分析測定物質的方法稱之為吸光度測定法（absor-

#### 4 藥品鑑定學

ptimetric methods )；而其中以可視光為能源者，稱之為比色法。

比色法用途廣泛，常用於醫藥之檢驗，分析上、例如生體檢品 (biological specimens) 中葡萄糖、酮體 (ketone body)、隱血 (occult blood)、pH 值和蛋白質的含量測定。下面以葡萄糖的測定為例說明之：

葡萄糖溶液雖然是無色的，但可藉種種化學方法使其呈色，再藉比色法測定其含量。譬如，測定尿檢品中葡萄糖含量時：(1)先將尿檢品浸於含有 (immuno-pregnated) 兩種酵素及呈色劑 (color producing agent) 之紙條 (strip) 中，尿中之葡萄糖會被其中之葡萄糖氧化酶 (glucose oxidase) 氧化為葡萄糖酸 (gluconic acid) 和過氧化氫 ( $H_2O_2$ )。(2)過氧化氫再經過氧化酶 (peroxidase) 及呈色劑反應後，產生顏色變化。其顏色的深淺與檢品中葡萄糖含量有密切關係。此外並可藉許多不同已知濃度的葡萄糖溶液 (如上述將其分別浸於紙條中，由所現顏色比較) 而求出檢品中葡萄糖含量。本法所用之測定原理為利用折射 (reflected) 光的強度，而非透過光 (transmitted) 的強度。血液中葡萄糖含量亦可藉此法測定之。

另外許多醫療上重要的物質亦可以比色法定量之，但大半是藉透光度，而非上述之折射度。分析物質的透光顏色和強度可與色圖 (color chart) 對照而得之，或以更精確的方法，即藉分光光度計 (spectrophotometer) 測定之。

除了可視光外，很多物質亦可與電磁譜中其他波段反應，並可將其應用於藥物之定性和定量上。

如圖 16.1 所示，就整個光譜言，僅小部分應用於光譜分析上 (spectroscopic analysis)，例如(1)紫外光 (uv)、(2)可視光 (visible)、(3)紅多光 (ir) 和(4)無線電頻率部分 (radiofrequency region)

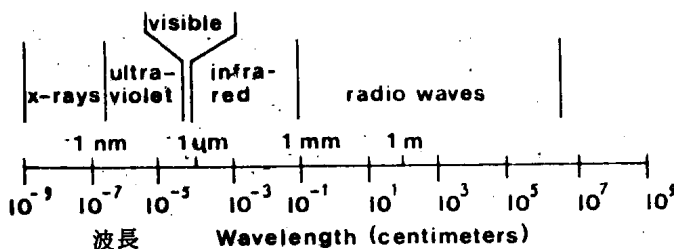


圖 16 - 1 電磁波

FIGURE 16.1  
Illustration of the electro-  
magnetic spectrum.

在深入探討光譜學中輻射能與化合物間的相互反應機構 ( interaction mechanism ) 前，我們得先認識光譜分析中常用術語的定義。雖然有些無法一下就清楚，但可由一些範例及其討論而瞭解其意義。

## 第二節 光譜學術語

### ( Terminology in Spectrometry )

#### 【光譜學 ( Spectrometry )】

1. 定義：利用光譜 ( spectra ) 測量物質的分析方法。
2. 討論：這是一個意義廣泛的術語，包含很多方面，但於藥品分析上，主要為下述兩種：
  - (a) 測量輻射能與化合物反應的波長 ( wavelength )
  - (b) 測量物質對輻射能的透光度、螢光度 ( fluorescent )、折射或放射能量 ( emitted energy ) 的大小。

#### 電磁譜 ( Electromagnetic spectrum )

1. 定義：以波形式 ( wave form ) 傳佈 ( propagated ) 的能量系統。
2. 討論：此處的“能量” ( energy ) 係指以日光、可視光、無線電波 ( radio waves ) 等形式存在的輻射能。雖然輻射能以不同的形式存在

## 6 藥品鑑定學

，但其間具相關性。輻射能之計算通式爲：

$$c = \nu \lambda$$

此處， $c$  = 光速 ( $3.00 \times 10^{10}$  cm/s )

$\nu$  = 頻率，Hz

$\lambda$  = 波長，cm。

由式(1)可知，雖然輻射能於固定介質 ( medium ) 中，以不同的形式存在，但其速度恒爲一常數，不同的祇是頻率 ( frequency ) 和波長 ( wavelength )。

## 輻射能 ( Radiant energy )

此處係指電磁譜中的紫外線，可視光和紅外光部分。

## 分光光譜學 ( Spectrophotometry )

1. 定義：爲光譜學中的一門，利用固定 ( definite ) 且狹窄的近似單色輻射光 ( approximating monochromatic radiation )，測定化合物的吸收 ( absorption ) 程度。
2. 討論：單色輻射光乃單一 ( single ) 波長的輻射光。單色光一般藉稜鏡 ( prism ) 或繞射光柵 ( diffraction grating ) 等方法而得。但實際上，很少祇含一個波長的單色光。市面上較精良的分光光度計 ( spectrophotometer ) 的波長間距 ( spectral region ) 爲 0.5 ~ 10 nm，它符合單色輻射光的條件。

## 波長 ( wavelength )

1. 定義：從波動理論 ( theory of wave motion ) 的觀點言，一完全波 ( complete wave ) 或一週期 ( cycle )，亦即由一波峯至另一波峯的長度，稱之爲波長，其可用精密儀器精確地測出。
2. 討論，光譜學上波長測量的常用單位爲：

微米 (micrometer) ,  $\mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$ 。

毫微米 (nanometer) ,  $\text{nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ 。

埃 (angstrom) ,  $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ 。

分光光譜學上較常用的輻射線波長範圍為：

---

|                  |                        |
|------------------|------------------------|
| 紫外光 (UV)         | 200 — 380 nm           |
| 可視光 (Visible)    | 300 — 780 nm           |
| 近紅外光 (Near ir)   | 780 — 3000 nm          |
| 中紅外光 (Medium ir) | 3.0 — 15 $\mu\text{m}$ |
| 遠紅外光 (Far ir)    | 15 — 300 $\mu\text{m}$ |

---

**波數 (Wave number) ,  $\nu$**

1. 定義：每厘米 (centimeter) 中光波的數目，即  $1 / \text{波長 (cm)}$ 。

2. 討論：將  $\text{cm}^{-1}$  變成  $\text{m}^{-1}$  時得乘以  $10^4$ 。

**頻率 (frequency)**

1. 定義：每秒通過某一定點之完整週期 (complete cycle) 數目或波數，以 cps 表示。

2. 討論：有時亦以赫芝 (hertz) 表示， $1 \text{ Hertz} = 1 \text{ cps}$ 。

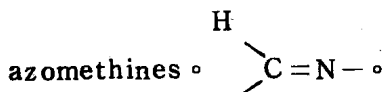
**發色基 (Chromophore)**

1. 定義：能吸收光譜中紫外光或可視光波段輻射能的官能基。

2. 例如：乙烯基 (ethylene) ,  $\text{>C}=\text{C}<$  , 乙炔基 (acetylene)

$-\text{C}\equiv\text{C}-$  , 醛基 (aldehydes)  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$  ,

酮基 (ketones)  $\text{>C}=\text{O}$  , 有機酸 (organic acid)  $-\text{CO}_2\text{H}$  ,



## 比色學 ( Colorimetry )

1. 定義：屬於分光光譜學中的一支，係利用光譜中可視光波段部分能源而測定化合物的吸收程度。

2. 討論：雖然有些化合物（或其有色衍生物，colored derivative）可以紫外光分析，但比色法仍較常應用，其理由為：

- (a) 在可視光部分能吸收的物質較少，而紫外光部分吸收的化合物較多，故以可視光測定時可除掉一些物質的干擾。
- (b) 藉化學反應形成某一基團的特異衍生物（derivatives），而此衍生物常與原化合物共振（conjugated），因而增加莫耳吸光度值（molar absorptivity value）和敏感度（sensitivity of method）。

可視光的波段範圍及其透過顏色

| 被吸收顏色的波長<br>(wavelength of<br>color absorbed ,<br>nm) | 被吸收顏色<br>(color absorbed) | 互補色 ( complementary<br>color )<br>〔觀察者所見顏色 ( color seen<br>by an observer )〕 |
|-------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 380 — 450                                             | 紫 ( violet )              | 黃綠 ( yellow-green )                                                          |
| 450 — 480                                             | 藍 ( blue )                | 黃 ( yellow )                                                                 |
| 480 — 490                                             | 綠—藍 ( green blue )        | 橙 ( orange )                                                                 |
| 490 — 500                                             | 藍—綠 ( blue-green )        | 紅 ( red )                                                                    |
| 500 — 570                                             | 綠 ( green )               | 紫 ( purple ) 至 紅紫色 ( red-violet )                                            |
| 570 — 590                                             | 黃 ( yellow )              | 藍 ( blue )                                                                   |
| 590 — 620                                             | 橙 ( orange )              | 綠—藍 ( green-blue )                                                           |