

# 藥品鑑定學

- 定量分析原理及解說
- 有機及無機定性反應

( 上冊 )

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

并上下册 33.60元  
(上册)

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69年6月初版

## 藥品鑑定學

上册 (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

筆者於藥廠從業二年間，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 Qualitative 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。

最後衷誠地感謝生達製藥廠范董事長的熱心愛護，品管部同仁的鼎力協助及王瑩玉藥師的鼓勵，才使本書得以順利出版。

最後，筆者倘有疏漏之處，尙祈賢達先進不吝指正，無任感焉。

譯者 郭 進 安 謹識

六十九年五月十一日

# 目 錄

## 第一章 注意事項及指導準則

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 第一節 基本概念.....              | 4  |
| 第二節 取 樣.....               | 9  |
| 第三節 結果及誤差的計算.....          | 10 |
| 第四節 一般操作法.....             | 19 |
| 歷屆考題.....                  | 33 |
| 附錄 1 分析化學中數據報告之名詞使用指引..... | 35 |

## 第二章 水溶液系統的酸鹼度及銑離子濃度

|                    |    |
|--------------------|----|
| 第一節 序 言.....       | 40 |
| 第二節 基本概念.....      | 41 |
| 第三節 pH值的計算 .....   | 50 |
| 歷屆考題.....          | 84 |
| 附錄 2 二項式近似值圖形..... | 85 |

## 第三章 滴定（容量）分析法原理

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第一節 基本概念.....          | 90  |
| 第二節 儀器及使用方法.....       | 94  |
| 第三節 應用於容量分析上之化學反應..... | 101 |
| 第四節 基於中和反應之容量分析.....   | 102 |
| 第五節 滴定曲線.....          | 118 |
| 歷屆考題.....              | 130 |

## 第四章 酸滴定分析法

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第一節 基本概念           | 134 |
| 第二節 直接滴定法          | 135 |
| 第三節 反滴定法           | 143 |
| 第四節 以硼酸溶液收集蒸餾鹼之測定法 | 151 |
| 歷屆考題               | 160 |

## 第五章 鹼滴定分析法

|           |     |
|-----------|-----|
| 第一節 基本概念  | 162 |
| 第二節 直接滴定法 | 163 |
| 第三節 反滴定法  | 173 |
| 歷屆考題      | 178 |

## 第六章 非水滴定分析法

|          |     |
|----------|-----|
| 第一節 基本概念 | 180 |
| 第二節 酸滴定法 | 183 |
| 第三節 鹼滴定法 | 192 |
| 歷屆考題     | 198 |

## 第七章 沉澱和錯化合物分析法

|                |     |
|----------------|-----|
| 第一節 沈澱法之基本概念   | 202 |
| 第二節 沈澱法之分類     | 206 |
| 第三節 錯化合物法之基本概念 | 221 |
| 第四節 錯化合物法之分類   | 226 |
| 歷屆考題           | 234 |

## 第八章 氧化還原法

|          |     |
|----------|-----|
| 第一節 基本概念 | 239 |
|----------|-----|

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第二節 高錳酸鉀法.....     | 243 |
| 第三節 硫酸銻滴定法.....    | 257 |
| 第四節 抗壞血酸之含量測定..... | 262 |
| 歷屆考題.....          | 264 |

## 第九章 氧化還原法：碘量分析法及碘定分析法

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 第一節 基本概念.....                    | 270 |
| 第二節 以碘液、硫代硫酸鈉液及亞砷酸鉀液直接滴定的方法..... | 273 |
| 第三節 以硫代硫酸鈉液反滴定過量碘之方法.....        | 283 |
| 第四節 碘定法由碘化鉀釋出之碘，並以硫代硫酸鈉滴定之.....  | 286 |
| 第五節 以溴液分析之氧化還原法.....             | 295 |
| 第六節 碘酸鉀氧化還原法.....                | 301 |
| 第七節 以亞硝酸鹽之偶氮分析法.....             | 305 |
| 歷屆考題.....                        | 308 |
| 附錄 3 以氧化還原法分析之法定化合物.....         | 311 |

## 第十章 重量分析法

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 第一節 理 論.....      | 320 |
| 第二節 重量分析法的應用..... | 326 |
| 歷屆考題.....         | 348 |

## 第二篇 藥物特殊分析法

### 第十一章 灰份及水份測定法

|                |     |
|----------------|-----|
| 第一節 灰份測定法..... | 349 |
| 第二節 水份測定法..... | 353 |
| 歷屆考題.....      | 359 |

## 第十二章 浸出物和粗纖維含量

|            |     |
|------------|-----|
| 第一節 序 言    | 361 |
| 第二節 浸出物測定法 | 362 |
| 第三節 粗纖維    | 366 |

## 第十三章 脂肪、脂肪油、臘、香膠及樹脂等之常數

|                |     |
|----------------|-----|
| 第一節 序 言        | 371 |
| 第二節 脂肪和油類樣品的製備 | 371 |
| 第三節 酸 價        | 372 |
| 第四節 皂化價        | 376 |
| 第五節 酯價和不自化物    | 380 |
| 第六節 碘 價        | 382 |
| 第七節 經價和酯肪酸之乙醚價 | 386 |
| 第八節 脂肪油中水分和沉降物 | 389 |
| 歷屆考題           | 391 |

## 第十四章 揮發油測定法

|             |     |
|-------------|-----|
| 第一節 基本概念    | 393 |
| 第二節 一般檢查方法  | 394 |
| 第三節 成份之含量測定 | 397 |
| 第四節 揮發油測定法  | 412 |
| 歷屆考題        | 417 |

## 第十五章 生物鹼和胺基藥物的含量測定

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 第一節 基本概念        | 419 |
| 第二節 生藥及其製劑之含量測定 | 430 |
| 第三節 藥物中生物鹼含量測定法 | 438 |
| 歷屆考題            | 443 |

|      |             |     |
|------|-------------|-----|
| 附錄 4 | 一般鑑別試驗法     | 445 |
| 第一節  | 單純藥品之鑑別     | 455 |
| 第二節  | 離子混合物之分離和鑑別 | 466 |
| 歷屆考題 |             | 469 |

# 第一章

## 注意事項及指導準則

### (Remarks and General Directions)

## 提 要

### 一、基本概念

#### (A)成功的分析者

- 1 須知道所進行的反應及其理論。
- 2 熟練的技巧、耐心、靈巧和準確。
- 3 對工作牢記於心。
- 4 將知識與操作配合。

#### (B)準確和誠實

每一項分析至少有兩個數據，而且須相當接近。

#### (C)筆記簿

須記載：日期、題目、數據、反應、計算、結果、注意事項。

#### (D)節省時間

預習→計劃→操作

#### (E)洗滌液

200 g 重鉻酸鈉溶於 100 ml 水中，然後徐徐加入 1500 ml 硫酸。

#### (F)洗瓶

- 1 500 ~ 100 ml 平底細頸瓶，套上橡皮塞，而橡皮塞上有彎管和噴嘴。
- 2 聚乙烯洗瓶。

#### (G)膠頭棒

除去沾在容器上之顆粒。

#### (H)試藥

須合乎規定。

#### (I)純度及強度規格

用於含量測定時。

(J)材料

## 二、取樣

(A)概念

得取具代表性的樣品。

(B)生藥取樣法則

1 1公分以下：用採集器在不同部分抽樣。

100公斤以下，至少有250公克。

100公斤以上，以四分法取樣，但至少125公克。

2 1公分以上：直接用手取樣

100公斤以下，至少有500公克。

100公斤以上，以四分法取樣，但至少250公克。

## 三、結果及誤差的計算

(A)誤差的來源和性質

1 不定誤差：不易察覺且難以避免。

2 固定誤差：包括人為方法及儀器上的誤差三種。

(B)不定誤差

1 非常大的誤差少見。

2 小誤差機率較高。

3 同值異號的誤差率相同。

(C)準確度和精密度

1 準確度：表示結果的一致性或誤差程度的大小。

2 精密度：表示數據再現性的大小。

(D)平均偏差、標準偏差與全距

1 平均偏差

$$d = \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| / n$$

## 2 標準偏差

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)}$$

## 3 全距：最大值與最小值之差

## 4 範例

## (E) 結果的捨棄

1 經過四次或以上的測定，且

$$2 \ X_n - \bar{X}' / d' \geq 4$$

之數據須捨棄。

## (F) 有效數字

由一些固定數字和一個不定數所組成的數字。

## 四、一般操作法

## (A) 坩堝

## 1 Gooch 過濾坩堝

(a) 製備

(b) 使用方法

2 熔砂玻璃坩堝：適合 150°C 下乾燥用。

(a) 中孔

(b) 細孔

## (B) 液體的處理

1 液體的蒸發：最在蒸發皿中，於水浴上加熱，少量分次蒸發。

2 移液：次數愈少愈好，藉助於導棒。

## (C) 固體的處理

1 沉澱物的過濾和洗滌。

(a) 傾瀉法。

(b) 注意事項：少數多次洗滌。

2 膠體與細粒沉澱物。

(a) 膠體沉澱物：須用特別配製洗液洗滌。

(b)結晶原理和應用：溶質過飽和時才會產生結晶現象。

3. 樣品和沉澱物的熾灼乾燥

(a)乾燥：置於適當容器後，再於定溫控制之烘箱下乾燥。

(b)熾灼：低溫碳化後，再將火焰加大，直至相差 0.2 mg 以內為止。

4. 恒量：連續兩次之稱量之差  $< 0.5 \text{ mg}$

5. 乾燥器之使用：阻止空氣進入，以使貯存物質不受水份或二氧化碳的影響

(D)分析天平

1. 單盤天平：利用取代法稱量。

2. 使用及維護天平的規則：

服從、負責、清潔、校正、小心使用。

3. 稱量步驟：稱量前、調零點、預稱、稱量、最後步驟。

4. 重量：準確稱量係指誤差在 0.1 % 以內。

## 第一節 基本概念

( Basic consideration )

### 一、成功的分析者 ( Success as an analyst )

若欲成爲一個成功的分析者，首先得體認分析化學 ( analytical chemistry ) 並非僅是單純的例行操作程序。雖然熟練的分析技巧，可經由有經驗的分析者指導及長期學習而來。然而，在研習藥品定量分析化學上的重要課題爲：充實基本的理論知識及分析方法的實際應用能力。

是故，一個成功的分析者得具備下面的條件：

1. 必須知道分析過程中所進行的反應；並且充分了解反應有關的理論，並將其應用至操作方法上。
2. 具有熟練的技巧、耐心、靈巧 ( neatness ) 和準確。
3. 需常牢記於心：所進行的工作，並非祇是純粹的分析，而且也是控制藥物物質純度 ( purity ) 和強度 ( strength ) 的方法。
4. 靈巧地應用實驗上的常識及深思操作過程中的每一過程。

## 二、準確和誠實 (Accuracy and Honesty)

定量分析之最重要的前題是，操作過程不得絲毫減少分析物質或摻入其他物質。所以每一過程的注意事項均是為防止漏失或摻入其他物質。不論是溶液或是沉澱物 (precipitate)，最好能加蓋，以防止灰塵的干擾。因為樣品、溶液或沉澱物之每一粒物質均可能與最後分析的成功與否有重大的關係。

記載及數據的絕對完整性是每一個定量分析者所須必備的。因為分析者是唯一熟知每一操作過程的人，亦是唯一知道整個操作過程是否誠實可靠的人。

每一項分析均得至少有兩個數據，而且這兩個數據須相當接近。如果無法得到兩個相近的數據，則很明顯地知道，至少有一個是錯誤；而且更無從知道何者是可信的。

### 分析數據的一致性 (Agreement in Analytical Determination)

| 樣品中成分百分比<br>( percent of constituent in sample ) | 兩次測量間差異的百分比<br>( difference in percent between two determination ) |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 50 - 100                                         | 0.20 - 0.25                                                        |
| 25 - 50                                          | 0.10 - 0.20                                                        |
| 10 - 25                                          | 0.07 - 0.10                                                        |
| 5 - 10                                           | 0.05 - 0.07                                                        |
| 1 - 5                                            | 0.03 - 0.05                                                        |
| 0.1 - 1                                          | 0.03                                                               |

## 三、筆記簿 (Notebooks)

筆記簿的記載須符合助教的規定。小本筆記簿對於稱量時之記載最為方便。

## 6 藥品鑑定學

### (A)記載方式

每次分析或定量，均得記載下面一些項目

1. 日期 ( date )
2. 題目 ( object or title )
3. 實驗數據 ( experimental data )
4. 反應 ( reactions )
5. 計算 ( calculations )
6. 結果 ( results )
7. 注意事項 ( remarks )

所有的資料必須以簡潔且有系統地方式記載下來，以便於任何一個熟悉定量分析的人一看便懂。

### (B)記載內容

1. 日期：日期的記載對於任一門科學都相當重要，往往很多合法的決定因日期的疏於記載而宣告無效。
2. 題目：必須簡潔，而且確樣品之名稱及所分析之值 ( analytical value measured )
3. 實驗數據：得包括所有稱量值 ( weighings ) 及其他實驗有關的數值。切勿以活頁紙或隨便紙條記錄，再抄到正式的筆記簿上。最好將數據及演算過程寫在筆記的左頁上，而留下右頁做為整個實驗過程記錄之用。
4. 反應：所有反應盡量以構造式來記載。
5. 計算：以小型計算機來計算最精確和節省時間的方法。此外，亦可以對數來解決問題；對數表的使用方法，於附錄 6 中可知。
6. 結果：除非有特殊規定，一般均以百分比 ( % ) 來報導。
7. 注意事項：分析中意外的結果，錯誤的原因以及分析上有關之技巧或理論的探討。

## 四、節省時間 ( Economy of Time )

要想有效地利用實驗上的一分一秒，最好是先從預習上著手，其次做好計劃，這樣的話，操作才會迅速、確實。因為定量分析工作絕無捷徑可尋的。

下面的一些建議可以使你節省時間，且可增加分析準確度：

1. 隨時保持桌面的整潔。
2. 器具使用後，便立刻清洗，並放入桌內。
3. 分析過程中的溶液、濾液、沈澱物均按步就班地貼上標籤。
4. 同時進行兩或三種操作。例如：在等待置於乾燥器（desiccator）中沈澱物冷卻時，可秤量別的樣品。或是利用灰化（ignite）某一物質時，來洗滌另一沉澱物。
5. 利用操作間的空檔來計算和記錄實驗有關事項。

## 五、洗滌液（Cleaning solution）

洗滌液的調配方法，最好是先將 200g 的重鉻酸鈉（sodium dichromate）溶在 100 ml 水中，然後再慢慢地邊搖邊加入 1500 ml 的硫酸。

配製好的洗滌液必須貯藏在加蓋之厚質玻璃瓶中。洗滌液可多次地洗滌玻璃器皿及瓷器（porcelain），直至大量之沉澱物產生或溶液變綠為止。

其他之洗滌液的使用情形，則請參閱美國藥典第十九版第 675 頁（USP. XIX, P.675）。

## 六、洗瓶（Wash bottles）

定量分析用的洗瓶通常是 500 到 1000 ml 之平底之細頸瓶（flat-bottomed flasks）。其具有橡皮塞蓋子及平滑之彎曲管（bent tube）和噴嘴（jet）。噴嘴可拉出來且可滴出小的水流，如圖 1-1 (a) 所示。

洗瓶裝熱水時，必須在瓶頸處包上石棉紙或繩（asbestos paper or twine）或其他合適的隔熱物質。

橡皮塞在鑽洞前，最好先將穿孔器（borer）浸在氫氧化鈉之濃溶液或甘油中。鑽洞後，將橡皮塞浸在氫氧化鈉稀溶液中煮沸兩至三分鐘；然後用蒸餾水洗滌至無鹼性反應。而玻璃管則用本生燈或藍色火焰將尾端尖銳部分燒平。

聚乙烯（polyethylene）做的洗瓶亦適合於定量分析用，如圖 1-1 (b) 或 (c)。此種洗瓶便宜且普遍，而且可由手的壓力大小噴出大小不一的水量。

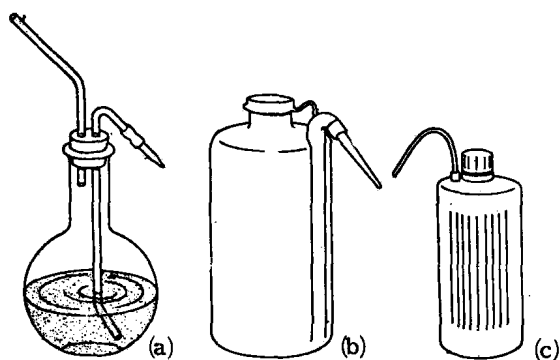


圖 1-1 洗瓶 Wash bottles.

## 七、膠頭棒 (Policeman)

膠頭棒是一種在尾端包有橡皮軟套之玻璃棒。此種玻璃棒通常是 20 公分長，直徑 (diameter) 5 到 7 厘米 (mm)，而且其尾端均已燒平了。此橡皮軟套大約有 3 公分長，緊束於玻璃尾端，且多出 2 公分。

膠頭棒可用來除去沾在容器上而無法以洗瓶洗除之顆粒。切記膠頭棒，不是一種攪拌棒，或是將其置於溶液中過久。

## 八、試藥 (Reagents)

定量分析所使用的試藥必須是純的 (pure)。合於美國藥典 (U. S. P) 及國民處方集 (N. F) 規格的試藥才可用於法定藥品強度 (strength) 或品質 (quality) 的測定。符合美國化學會 (American Chemical Society, ACS) 規格及一些著名廠商出品的“分析級” (analyzed) 或“試藥級” (reagent) 的試藥通常都合乎法定規格的要求。

## 九、純度及強度規格 (Purity and Strength Requirements)