

高等学校精品课程
实验教材

谢云 倪开勤 徐天玲 徐菁 | 主编

药物分析

实验



华中科技大学出版社

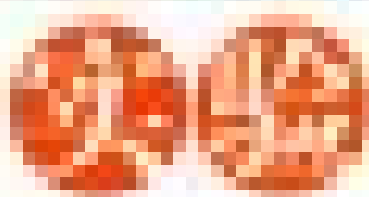
<http://www.hustp.com>

Pharmaceutical Analysis Experiment

第2版

主编 刘永峰 副主编 刘永峰 刘永峰 刘永峰

药物分析



第2版

Pharmaceutical
Analysis
Experiment

高等学校精品课程实验教材

药物分析实验

主 编 谢 云 倪开勤
徐天玲 徐 菁

副主编

洪 怡(湖北中医药大学)

黄和平(随州市曾都医院)

张文娟(武汉市妇女儿童医疗保健中心)

何 伟(武汉市第一医院)

张建超(湖北中医药大学)

王文芳(湖北中医药大学)

华中科技大学出版社

中国·武汉

内 容 简 介

本书是与全日制本科医药学教材《药物分析》配套编写的实验教材,着重培养学生基本理论的应用及实际操作能力,力求充分体现药学专业特色,做到与理论教材相配套,与实际应用相结合,并拓展学生的专业综合能力。本书可作为药学专业本、专科教育,成人函授教育的教材,也可供医院、药厂、药检部门,科研单位的药学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

药物分析实验/谢 云 倪开勤 徐天玲 徐 菁 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2012.1
ISBN 978-7-5609-7674-7

I. 药… II. ①谢… ②倪… ③徐… ④徐… III. 药物分析-实验-高等学校-教材
IV. R917-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 000319 号

药物分析实验

谢 云 倪开勤 徐天玲 徐 菁 主编

责任编辑:尚利娜

封面设计:刘 卉

责任校对:代晓莺

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:湖北新华印务有限公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:8.75

字 数:182 千字

版 次:2012 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:16.80 元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前 言

药物分析学是研究药物质量控制方法学的综合性应用技术学科,该课程是我国药学类专业的主干专业课程。药物分析实验课程是药物分析课程教学中的重要组成部分,旨在培养学生具有强烈的药品质量观念和具备从事药品质量研究及质量控制的基本理论知识和基本操作技能。本实验教材注重理论联系实际,强调培养学生的综合素质和实验动手操作能力,可使学生熟悉《中国药典》中的方法,能够进行常规的药品质量检验,熟悉常规分析设备和现代分析仪器的正确使用,掌握对各种分析技术的综合要求与运用技能,具有独立进行问题分析和提出解决方案的综合能力。

全书分五部分,第一部分为药物分析实验的基本知识,介绍药物分析实验基本要求及注意事项、药物分析实验误差及数据处理、药物分析实验常用仪器装置的校正及使用;第二部分为药物分析实验的基本方法,介绍药物分析常用的 11 种分析方法;第三部分为药物分析专业术语与规定;第四部分为药物分析验证性实验,编入具有代表性的各种类型实验 21 个;第五部分为药物分析设计性实验,编入 3 个不同类型的综合设计实验以供教学参考。

本书可作为药学专业本、专科教育,成人函授教育的教材,也可供医院、药厂、药检部门,科研单位的药学人员参考。

编 者
2011 年 4 月

目 录

第一部分 药物分析实验的基本知识	(1)
第一节 药物分析实验的一般知识	(1)
第二节 容量瓶的使用	(1)
第三节 分析天平的使用与称量	(2)
第四节 滴定管的使用	(6)
第五节 有效数字和数值的修约及其运算	(6)
第二部分 药物分析实验的基本方法	(11)
第一节 熔点测定法	(11)
第二节 旋光度测定法	(16)
第三节 pH 值测定法	(18)
第四节 紫外-可见分光光度法	(20)
第五节 红外分光光度法	(26)
第六节 原子吸收分光光度法	(33)
第七节 纸色谱法	(40)
第八节 柱色谱法	(42)
第九节 薄层色谱法	(44)
第十节 气相色谱法	(47)
第十一节 高效液相色谱法	(60)
第三部分 药物分析专业术语与规定	(67)
第一节 药物分析专业术语	(67)
第二节 常用标准溶液的配制与标定	(70)
第四部分 药物分析验证性实验	(76)
实验一 容量仪器的校正	(76)
实验二 葡萄糖的分析	(78)
实验三 药物中特殊杂质的检查	(82)
实验四 扑米酮的含量测定	(85)
实验五 碘苯酯的含量测定	(86)
实验六 维生素 C 中铁、铜离子的检查	(88)
实验七 马来酸依那普利中残留溶剂乙腈的检查	(90)
实验八 司可巴比妥钠胶囊的含量测定	(91)
实验九 苯甲酸钠的分析	(92)

实验十 盐酸普鲁卡因的含量测定	(94)
实验十一 硫酸奎宁片的含量测定	(95)
实验十二 维生素 B ₁ 的含量测定	(97)
实验十三 气相色谱法测定维生素 E 软胶囊的含量	(99)
实验十四 UV 三点校正法测定维生素 A 软胶囊的含量	(101)
实验十五 高效液相色谱法测定丙酸睾酮注射液的含量	(104)
实验十六 肌苷片的含量测定	(106)
实验十七 四氮唑比色法测定氢化可的松乳膏的含量	(107)
实验十八 复方阿司匹林片中各组分的含量测定	(109)
实验十九 高效液相色谱法测定清开灵注射液中黄芩苷的含量	(111)
实验二十 家兔体内阿司匹林血药浓度的测定	(113)
实验二十一 高效液相色谱法测定尿中氧氟沙星的含量	(115)
第五部分 药物分析设计性实验	(118)
实验一 药物的鉴别试验	(121)
实验二 维生素 C 注射液的质量分析	(124)
实验三 小青龙颗粒的质量分析方案设计	(126)
参考文献	(130)

第一部分 药物分析实验的基本知识

第一节 药物分析实验的一般知识

1. 容量分析仪器的洗涤

容量分析仪器使用前必须仔细洗净,洗净的仪器应内、外壁不挂水珠。洗涤容量分析仪器时,通常先用铬酸洗液浸泡或用合成洗涤剂洗涤,再用自来水冲洗干净,然后用蒸馏水荡洗3次。也可根据具体情况用针对性的洗涤液清洗,例如,仪器内壁有残留的二氧化锰时,可用盐酸溶液或过氧化氢加酸溶液进行清洗。

2. 铬酸洗液的配制

称取研细的重铬酸钾20 g,置于烧杯内,加水40 mL,加热使之溶解,冷却后徐徐注入350 mL硫酸中,置于玻璃瓶中储存。使用时,首先用自来水冲洗器皿,除去残留有机物,沥干水分,再倒入少量铬酸洗液,转动器皿,使器皿内壁与洗液充分接触,根据器皿受污染的程度,也可先用温热的洗液浸泡一段时间,然后将洗液倒回洗液瓶内,供下一次继续使用,如果洗液变绿或有大量沉淀析出,表明该洗液已失效。铬酸洗液应避免与有机溶剂接触,以免铬酸还原失效,同时应注意尽量除净待洗器皿中的水分,以免洗液遇水析出沉淀而失效。

第二节 容量瓶的使用

容量瓶是一种细颈梨形平底玻璃瓶,带有磨口玻璃塞,瓶颈上有标线,是主要用于配制准确浓度的溶液或定量地稀释溶液的量入式玻璃量器。

容量瓶的容量大小不等,小的容量有5 mL、25 mL、50 mL、100 mL,大的容量有250 mL、500 mL、1000 mL、2000 mL等。

1. 检漏

容量瓶使用前要先检漏。方法是:加水至标线附近,盖好玻璃塞后,左手用食指按住塞子,其余手指拿住瓶颈标线以上部分,右手指尖托住瓶底,将瓶倒立2 min,如不漏水,将瓶直立,转动玻璃塞180°,再倒立2 min,如不漏水方可使用。(使用中,玻璃塞不应放在桌面上,以免玷污,操作时可用一手的食指和中指夹住玻璃塞的扁头,当操作结束后随手将玻璃塞盖上,也可用橡皮筋或细绳将玻璃塞系在瓶颈上)。如不渗水,先用自来水冲洗,再用蒸馏水荡洗3次,备用。

2. 溶液的配制

1) 称量、溶解

将准确称量的待溶固体置于小烧杯中,加水溶解,然后将溶液定量转入容量瓶中。

2) 转移溶液

定量转移溶液时,右手拿玻璃棒,左手拿烧杯,使烧杯嘴紧靠玻璃棒,将玻璃棒的下端靠在瓶颈内壁上,使溶液沿玻璃棒和内壁流入容量瓶中,烧杯中溶液流完后,将烧杯沿玻璃棒向上提,并逐渐将烧杯直立,将玻璃棒放回烧杯,用洗瓶冲洗玻璃棒和烧杯内壁数次,将溶液用如上方法定量转入容量瓶中。

3) 定容

定量转移完成后就可以加蒸馏水稀释,当蒸馏水加至容量瓶容积的四分之三处时,塞上塞子,用右手食指和中指夹住玻璃塞,将容量瓶拿起,按同一方向轻轻摇转,使溶液初步混合均匀(注意不能倒转),继续加蒸馏水至距标线约 1 cm 处,等 1~2 min,待附着在瓶颈内壁的溶液流下后,再用滴管滴加蒸馏水至弯液面下缘与标线相切。

4) 混合均匀

定容后盖上玻璃塞,左手用食指按住塞子,其余手指拿住瓶颈标线以上部分,右手指尖托住瓶底,将容量瓶倒转,使气泡上升到顶,振荡容量瓶,正立后再次倒转进行振荡,如此反复 15~20 次,使瓶内溶液混合均匀。

3. 定量稀释溶液

用移液管移取一定体积的溶液于容量瓶中,加水至距标线约 1 cm 处,等 1~2 min,待附在瓶颈内壁的溶液流下后,再用滴管滴加蒸馏水至弯液面下缘与标线相切,然后盖上玻璃塞,左手用食指按住塞子,其余手指拿住瓶颈标线以上部分,右手指尖托住瓶底,将容量瓶倒转,使气泡上升到顶,振荡容量瓶,正立后再次倒转进行振荡,如此反复 15~20 次,使瓶内溶液混合均匀。

4. 注意事项

- (1) 若振荡后液面下降,为正常现象,不要加蒸馏水补齐。
- (2) 热溶液应先冷至室温再配制。
- (3) 不要用容量瓶长期存放溶液,未用完的溶液应转移至试剂瓶中保存。若移液和振荡的过程中溶液洒落、渗漏至瓶外,不论多少,必须重配。

第三节 分析天平的使用与称量

1. 简述

(1) 分析天平的感量为 0.1 mg、0.01 mg 或 0.001 mg,分析天平用于比较精密的检验工作中的称量,如药品的含量测定、对照品的称量、滴定液的标定、微量水分的测定等。

(2) 以杠杆原理构成的天平称为机械天平;以电磁力平衡原理直接显示质量读数的天平称为电子天平。

2. 对天平室的要求

- (1) 天平室应靠近实验室,以便于实验操作;应远离震源,并防止气流和磁场的

干扰。

(2) 天平室应干燥、明亮,光线均匀、柔和,阳光不得直射在天平上。

(3) 为便于天平的保养和保持环境的相对湿度,感量为 0.001 mg 的天平,应单室放置。

(4) 天平室的地面应不得起灰,墙壁和屋顶应平整,不得有脱落物。

(5) 天平台以混凝土结构为好,台面应水平而光滑,一般用水磨石;天平台应牢固、防震,有合适的高度与宽度。

(6) 天平室的温度应相对稳定,一般应控制在 10~30 ℃,保持恒温;相对湿度一般在 70% 以下,室内应备有温度计和湿度计,一般采用空调和吸湿机调节温度和湿度,并保持天平内、外温度和湿度趋于一致。

(7) 天平室的电源应相对稳定,电压变化要小。

(8) 天平室内除存放与称量有关的物品外,不得存放其他物品;不得在天平室内转移具有腐蚀性或挥发性的液体和固体。

3. 分析天平的使用

1) 使用前的准备

(1) 根据称取物质的量和称量精度的要求,选择适宜精度的天平。要求精密称定时,若取样量大于 100 mg,则选用感量为 0.1 mg 的天平;若取样量为 10~100 mg,则选用感量为 0.01 mg 的天平;若取样量小于 10 mg,则选用感量为 0.001 mg 的天平。

(2) 选择好适宜的天平后,在使用天平前,应检查该天平的使用登记记录情况,了解天平前一次的使用情况以及天平是否处于正常可用状态,并检查水准器内的气泡是否位于水准器的中心位置,否则应予调节使天平处于水平状态。

(3) 如天平处于正常可用状态,必要时用软毛刷将秤盘上的灰尘轻刷干净。

(4) 称量前,应先调好零点。若有机机械加码指数盘,应全部归零;具有骑码装置的天平,应将骑码置于骑码标尺零点位置的槽口处。

(5) 称量时,应根据称量需要选用大小适宜的称量瓶或称量管。

2) 机械分析天平的使用

(1) 如为电光分析天平,须首先接通电源。

(2) 关闭天平两侧门,轻轻转动开关手柄(具有锁定装置的开关,应轻轻拉出后再转动),使天平横梁落下,观察光屏上的法线或天平指针是否与标牌上的“0”处相重合。

(3) 如法线或指针离“0”处不远,可轻轻调节零点微调旋钮使其重合。

(4) 如法线或指针离“0”处较远,应关闭天平,根据法线或指针的偏离方向调节内部的平衡砣的位置,再开启天平。

(5) 照上述方法调节,使法线或指针与“0”处重合,关闭天平。

(6) 将被称物预先放置,使与天平室温度一致(过热、过冷物均不能放在天平内

称量),先用台式天平称出被称物的大概质量,再开启天平侧门,将被称物置于秤盘的正中央。放入被称物时应戴手套或用带橡皮套的镊子夹取,不应直接用手接触。

(7) 用砝码专用镊子将砝码放于砝码盘正中央,机械加码天平应轻轻转动砝码钮,选择合适的砝码,使其加于砝码骑梁上。

(8) 关闭天平两侧门,轻轻转动开关手柄,并仔细观察光屏上的法线或天平指针的摆动方向,一般若光屏右移,说明砝码太重,相反则砝码太轻,应立即关闭天平。

(9) 根据光屏法线或天平指针的偏移方向决定加减砝码(切记:必须在天平关闭状态下进行!),直至天平处于平衡状态为止(光屏法线或天平指针处于天平标牌刻度范围内即可)。

(10) 根据砝码的加入量和光屏法线或指针所处的位置,读取称量数据并记录。

(11) 关闭天平,按放入时的要求取出被称物,从砝码盘上取下砝码并放回砝码盒,机械加码天平需轻轻转动砝码钮,使天平砝码盘空载。

(12) 使用完毕,应在天平使用登记本上登记。登记内容应包括使用日期、被称量物名称、称量次数、使用时间、使用前后的天平状态、使用人等。

3) 电子分析天平的使用

(1) 接通电源,打开电源开关和天平开关,预热至少 30 min。

(2) 天平预热后,按使用说明书调整零点,一般电子天平均装有自动调零钮,轻轻按动即可自动调零。

(3) 一般电子天平设有自检功能,应按使用说明书进行。如瑞士 Mettler AE 163 型电子分析天平,在分度值 0.1 mg、最大载荷 160 g 挡下进行自检时,天平显示“CAL……”,稍待片刻,闪现“100”,此时应将天平自身配备的 100 g 标准砝码轻推置入,天平即开始自校,片刻后显示“100.0000”,继后闪现“0”,此时应将 100 g 标准砝码拉回,片刻后天平显示“0.0000”;至天平自检完毕,即可称量。

4. 称量操作方法

1) 减量法

(1) 将供试品放于称量瓶中(如为液体供试品,应放于液体称量瓶中),置于秤盘上,称得质量为 m_1 ,然后取出所需的供试品,再称剩余供试品和称量瓶,称得质量为 m_2 ,两次质量之差,即 $m_1 - m_2$,为称取的供试品的质量。

(2) 使用电子分析天平,打开天平后显示“0.0000”时,在秤盘上放入盛有供试品的称量瓶,记录质量 m_1 ,取下称量瓶,取出所需供试品后,再放入秤盘中,记录质量 m_2 , $m_1 - m_2$ 即为称取的供试品的质量。

(3) 减量法称量能够连续取若干份供试品,节省称量时间。

2) 增量法

(1) 将称量瓶置于秤盘上,称得质量为 m_1 ,将需称量的供试品加入称量瓶中,再称量,质量为 m_2 ,两次质量之差,即 $m_2 - m_1$,为称取的供试品的质量。

(2) 使用电子分析天平,打开天平后显示“0.0000”时,在秤盘上放入称量瓶,称得质量为 m_1 ;如需除去称量瓶的质量,可按一下控制板回零。将需称量的供试品直接置入称量瓶中,记录供试品与称量瓶的质量 m_2 , $m_2 - m_1$ 即为称取的供试品的质量;如消除称量瓶质量后再称重,则显示的数值即为称取的供试品的质量。

(3) 需称取准确质量的供试品,常采用增量法。

5. 注意事项

(1) 天平室空调的冷气/暖气,不宜直接吹入天平室,应由天花板隔离进风。

(2) 分析天平不要放置在空调正下方。搬动过的分析天平必须校正至水平,并对天平的计量性能作全面检查,无误后才可使用。

(3) 开启或关闭天平的动作应轻缓、仔细。开启或关闭天平时,要待指针(摆)在正中时,才能开或关。

(4) 称量时,不要开动和使用前门,以防操作者呼出的热量、水汽和二氧化碳及气流影响称量。取、放被称物体和砝码时,可使用两侧门,关门时应轻缓。

(5) 砝码只允许用专用镊子夹取,绝不允许用手直接接触砝码;砝码只能放在砝码盒或秤盘上,绝不可放在其他任何地方;每一台天平只能使用其专用砝码。

(6) 称量时,开始加的砝码,应约等于被称物体的质量,然后依次增减砝码,直至天平平衡为止。在天平接近平衡状态之前,不应将开关全部开启,只能谨慎地部分开启,以判断是否需要增减砝码;在向盘内增减供试品后,再开启天平时,也不应将天平全部开启,以判断应增添还是减少供试品。

(7) 天平处在开启状态时,绝不可在秤盘上取放被称物或砝码,包括不能转动机械加码指数盘,以及开启天平的门。取、放被称物及砝码必须在天平关闭时才能进行。

(8) 称取吸湿性、挥发性或腐蚀性物品时,应将称量瓶盖紧后称量,且尽量快速称量,注意不要将被称物(特别是腐蚀性物品)洒落在秤盘或底板上;称量完毕,被称物应及时带离天平室。

(9) 同一个试验应在同一台天平上进行称量,以免产生误差。称量完毕,应及时将所称供试品从天平内取出,把砝码放回砝码盒内;若为机械加码天平,应将指数盘转回到零位;关好天平门。

(10) 电子分析天平不能称量有磁性或带静电的物体。

(11) Mettler AE 163 型电子分析天平具有分度值 0.1 mg 和 0.01 mg 两挡,应根据实际需要选用。选择的范围通过调节最大载荷量来实现,当最大载荷为 160 g 时,分度值为 0.1 mg;当最大载荷为 30 g 时,分度值为 0.01 mg。

6. 分析天平的维护与保养

(1) 分析天平应按计量部门规定定期检定,并由专人保管,负责维护和保养。

(2) 经常保持天平内部清洁,必要时用软毛刷或绸布抹净或用无水乙醇擦净。

(3) 机械分析天平内应放置干燥剂,常用变色硅胶,应定期更换。

(4) 称量质量不得超过天平的最大载荷。

(5) 天平搬动时,必须将秤盘、蹬形架、槽梁、灯罩、变压器和开关旋钮等零件小心取下,放入专用包装盒内,其他零件,不得随意乱拆。

(6) 电子分析天平,备有小型数据处理机者,其功能较多,不同的型号有所不同,应在详细阅读有关使用说明书后方可操作。

第四节 滴定管的使用

1. 洗涤

使用滴定管前先用自来水洗,再用少量蒸馏水淋洗 2~3 次,每次 5~6 mL,洗净后,管的内壁上不应附着液滴,如果有液滴需用肥皂水或洗液洗涤,再用自来水、蒸馏水依次洗涤,最后用少量滴定用的待装溶液洗涤两次,以免加入滴定管内的待装溶液被附于壁上的蒸馏水稀释而改变浓度。

2. 装液

将待装溶液加入滴定管中至刻度“0”以上,开启旋塞或挤压玻璃圆球,把滴定管下端的气泡逐出,然后把管内液面的位置调节到刻度“0”处。把滴定管下端的气泡逐出的方法是:如果为酸式滴定管,可使滴定管倾斜(但不要使溶液流出),开启旋塞,气泡就容易被流出的溶液逐出;如果为碱式滴定管,可把橡皮管稍向上弯,然后挤压玻璃圆球,气泡也可被逐出。

3. 读数

常用滴定管的容量为 50 mL,每一大格为 1 mL,每一小格为 0.1 mL,管中液面位置的读数可读到小数点后两位,如 34.43 mL。读数时,滴定管应保持垂直,视线应与管内凹液面的最低点处保持水平,偏高或偏低都会带来误差。读数时,可以在滴定液体凹液面的后面衬一张白纸,以便于观察。注意:滴定前、后均需记录读数。

4. 滴定

滴定开始前,先把悬挂在滴定管尖端的液滴除去,滴定时用左手控制阀门,右手持锥形瓶,并不断摇荡底部,使溶液混合均匀。将到滴定终点时,滴定速度要慢,最后要一滴一滴地滴入,防止过量,并且要用洗瓶挤少量水淋洗瓶壁,以免有残留的液滴未起反应。为了便于判断终点时指示剂颜色的变化,可把锥形瓶放在白色瓷板或白纸上观察。最后,必须待滴定管内液面完全稳定后,方可读数(在滴定刚完毕时,常有少量沾在滴定管壁上的溶液仍在继续下流)。

第五节 有效数字和数值的修约及其运算

本规则是根据《中国药典》(2010 年版)“凡例”和国家标准《数值修约规则》(GB 8170—87)制订,适用于药检工作中除生物检定统计法以外的各种测量或计算而得的数值。

1. 有效数字的基本概念

1) 有效数字

有效数字是指在检验工作中所能得到的有实际意义的数值。其最后一位数字欠准是允许的,这种由可靠数字和最后一位不确定数字组成的数值,即为有效数字。

最后一位数字的欠准程度通常只能是上、下差 1 个单位。

2) 有效数字的定位(数位)

有效数字的定位(数位)是指确定欠准数字的位置。这个位置确定后,其后面的数字均为无效数字。欠准数字的位置可以是十进位的任何数位,用 10^n 来表示。 n 可以是正整数,如 $n=1, 10^1=10$ (十位); $n=2, 10^2=100$ (百位),等等。 n 也可以是负数,如 $n=-1, 10^{-1}=0.1$ (十分位); $n=-2, 10^{-2}=0.01$ (百分位),等等。

3) 有效位数

(1) 在没有小数位且以若干个零结尾的数值中,有效位数是指从非零数字最左一位向右数得到的位数减去无效零(即仅为定位用的零)的个数。例如,35000 中若有两个无效零,则为三位有效位数,应写作 350×10^2 或 3.50×10^4 ;若有三个无效零,则为两位有效位数,应写作 35×10^3 或 3.5×10^4 。

(2) 在其他十进位数中,有效数字是指从非零数字最左一位向右数而得到的位数。例如,3.2、0.32、0.032 和 0.0032 均为两位有效位数,0.320 为三位有效位数,10.00 为四位有效位数,12.490 为五位有效位数。

(3) 非连续型数值(如个数、分数、倍数)是没有欠准数字的,其有效位数可视为无限多位。例如,分子式“ H_2SO_4 ”中的“2”和“4”是个位数;常数 π 、 e 和系数 $\sqrt{2}$ 的有效位数也可视为是无限多位;含量测定项下“1 mL 的 $\times \times \times \times$ 滴定液(0.1 mol/L)”中的“0.1”为名义浓度;规格项下的“0.3 g”或“1 mL : 25 mg”中的“0.3”、“1”和“25”为标示量,其有效位数也均为无限多位;即在计算中,其有效位数应根据其他数值的最少有效位数而定。

(4) pH 值等对数值,其有效位数是由其小数点后的位数决定的,其整数部分只表明其真数的乘方次数。例如, $\text{pH}=11.26$ ($[\text{H}^+]=5.5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$),其有效位数只有两位。

(5) 有效数字的首位数字为 8 或 9 时,其有效位数可以多计一位。例如,85% 与 115% 都可以看成是三位有效位数,99.0% 与 101.0% 都可以看成是四位有效位数。

2. 数值修约及其进舍规则

1) 数值修约

数值修约是指对拟修约数值中超出需要保留位数时的舍弃,根据舍弃数来保留最后一位数或最后几位数。

2) 修约间隔

修约间隔是确定修约保留位数的一种方式,修约间隔的数值一经确定,修约值即

应为该数值的整数倍。例如,指定修约间隔为 0.1,修约值即应在 0.1 的整数倍中选取,也就是说,将数值修约到小数点后一位。

3) 确定修约位数的表达方式

(1) 指定数位。

① 指定修约间隔为 10^{-n} (n 为正整数),或指明将数值修约到小数点后 n 位。

② 指定修约间隔为 1,或指明将数值修约到个数位。

③ 指定修约间隔为 10^n (n 为正整数),或指明将数值修约到 10^n 数位,或指明将数值修约到“十”、“百”、“千”等数位。

(2) 指定将数值修约成 n 位有效位数(n 为正整数)。

(3) 在相对标准偏差(RSD)的求算中,其有效数位应为其 $1/3$ 值的首位(非零数字),故通常为百分位或千分位。

4) 进舍规则

(1) 拟舍弃数字的最左一位数字小于 5 时,则舍去,即保留的各位数字不变。

例如,将 12.1498 修约到一位小数(十分位),得 12.1,将 12.1498 修约成两位有效位数,得 12。

(2) 拟舍弃数字的最左一位数字大于 5,或者是 5 且其后跟有并非全部为 0 的数字时,则进一,即保留的末位数字加 1。

例如,将 1268 修约到百位,得 13×10^2 ;将 1268 修约到三位有效位数,得 127×10 ;将 10.502 修约到个位,得 11。

(3) 拟舍弃数字的最左一位数字为 5,且右面无数字或皆为 0 时,若所保留末位数为奇数(1、3、5、7、9)则进一,为偶数(2、4、6、8、0)则舍弃。

例如,要求修约间隔为 0.1(10^{-1})时,若拟修约数值为 1.050,则修约值为 1.0;若拟修约数值为 0.350,则修约值为 0.4。

要求修约间隔为 1000(或 10^3)时,若拟修约数值为 2500,则修约值为 3×10^3 ;若拟修约数值为 3500,则修约值为 4×10^3 。

要求将相关数字修约成两位有效位数时,若拟修约数值为 0.0325,则修约值为 0.032;若拟修约数值为 32500,则修约值为 32×10^3 。

(4) 在相对标准偏差(RSD)中,采用“只进不舍”的原则,如 0.163%、0.52%宜修约为 0.17%、0.6%。

(5) 不许连续修约。拟修约数字应在确定修约位数后一次修约获得结果,而不得多次按前面规则连续修约。

例如,若要求修约 15.4546,修约间隔为 1,则:

正确的做法为 15.4546→15。

不正确的做法为 15.4546→15.455→15.46→15.5→16。

(6) 为便于记忆,上述进舍规则可归纳成下列口诀:四舍六入五考虑,五后非零则进一,五后全零看五前,五前偶舍奇进一,不论数字多少位,都要一次修约成。但在

按英、美、日药典方法修约时,按四舍五入进舍即可。

3. 运算规则

在进行数学运算时,对加减法和乘除法中有效数字的处理是不同的。

(1) 许多数值相加减时,所得和或差的绝对误差必较任何一个数值的绝对误差大,因此相加减时应以诸数值中绝对误差最大(即欠准数字的数位最大)的数值为准,以确定其他数值在运算中保留的数位和决定计算结果的有效数位。

(2) 许多数值相乘除时,所得积或商的相对误差必较任何一个数值的相对误差大,因此相乘除时应以诸数值中相对误差最大(即有效位数最少)的数值为准,以确定其他数值在运算中保留的数位和决定计算结果的有效数位。

(3) 在运算过程中,为减少舍入误差,其他数值的修约可以暂时多保留一位,等运算得到结果时,再根据有效位数弃去多余的数字。

例如, $13.65 + 0.00823 + 1.633 = ?$

本例是数值相加减,在三个数值中,13.65 的绝对误差最大,其最末一位数为百分位(小数点后两位),因此将其他各数均暂先保留至千分位,即把 0.00823 修约成 0.008,1.633 不变,进行运算:

$$13.65 + 0.008 + 1.633 = 15.291$$

最后对计算结果进行修约,15.291 应只保留至百分位,修约成 15.29。

再如, $14.131 \times 0.07654 \div 0.78 = ?$

本例是数值相乘除,在三个数值中,0.78 的有效位数最少,仅为两位有效位数,因此各数值均应先保留三位有效位数进行运算,最后结果再修约为两位有效位数。

$$\begin{aligned} 14.131 \times 0.07654 \div 0.78 \\ &= 14.1 \times 0.0765 \div 0.78 \\ &= 1.08 \div 0.78 \\ &= 1.38 \\ &= 1.4 \end{aligned}$$

[例 1-1] 计算氧氟沙星($C_{18}H_{20}FN_3O_4$)的相对分子质量。

解 在诸元素的乘积中,原子数的有效位数可视为无限多位,可根据各相对原子质量的有效位数对乘积进行定位,而在各乘积的相加中,由于《中国药典》规定相对分子质量的数值保留到小数点后两位(百分位),因此应将各元素的乘积修约到千分位(小数点后三位)后进行相加,再将计算结果修约到百分位,即得。

$$\begin{aligned} 12.011 \times 18 + 1.00794 \times 20 + 18.9984032 + 14.006747 \times 3 + 15.9994 \times 4 \\ &= 216.198 + 20.1588 + 18.9984032 + 42.020241 + 63.9976 \\ &= 216.198 + 20.159 + 18.998 + 42.020 + 63.998 \\ &= 361.375 \\ &= 361.38 \end{aligned}$$

4. 注意事项

1) 正确记录检测所得的数值

应根据取样量、量具的精度、检测方法的允许误差和标准中的限量规定,确定数字的有效位数(或数位),检测值必须与测量的准确度相符合,记录全部准确数字和一位欠准数字。

2) 正确掌握和运用规则

进行计算时,应执行进舍规则和运算规则,如用计算器进行计算,也应将计算结果经修约后再记录下来。如由工作站出的数据,可按有效数字修约原则修约后判定。

3) 要根据取样的要求,选择相应的量具。

(1) 精密称定是指称取质量应准确到所取质量的0.1%,可根据称量选用分析天平或半微量分析天平;精密量取时应选用符合国家标准的移液管,必要时应加校正值。

(2) 称定(或量取)是指称取的质量(或量取的容量)应准确至所取质量(或容量)的百分之一。

(3) 取用量为“约××”时,是指取用量不得超过规定量的 $(1\pm 10\%)$ 。

(4) 取用量的精度未作特殊规定时,应根据其数值的有效数位选用与之相应的量具。例如,规定量取5 mL、5.0 mL或5.00 mL时,则分别选用5~10 mL的量筒、5~10 mL的刻度吸管或5 mL的移液管进行量取。

4) 按规定对结果进行修约

在判定药品质量是否符合规定之前,应将全部数据根据有效数字和数值修约规则进行运算,并根据《中国药典》(2010年版)二部“凡例”第十四条及国家标准《极限数值的表示方法和判定方法》(GB 1250—89)中规定的“修约值比较法”,将计算结果修约到标准中所规定的有效位数,而后进行判定。

[例 1-2] 异戊巴比妥钠的干燥失重,规定不得超过4.0%,今取样1.0042 g,干燥后质量减少0.0408 g,请判定是否符合规定?

解 本例为3个数值相乘除,其中0.0408的有效位数最少,为三位有效数字,以此为准(在运算过程中暂时多保留一位)。

$$0.0408 \div 1.004 \times 100.0\% = 4.064\%$$

因药典规定的限量为不得超过4.0%,而将计算结果4.064%修约到千分位为4.1%,大于4.0%,应判为不符合规定。

如将上述规定的限量改为“不得大于4%”,而其原始数据不变,则将计算结果修约至百分位,得4%,未超过4%的限量,应判为符合规定。