

藥物鑑定續編

浙江醫學院藥科教授

顧學裘編著

(第六章 法定藥物之物化分析法由金松壽先生執筆)

新醫書局發行

1 9 5 2

藥物鑑定續編

書號：0390

編著者
校對者
出版者
代表人
發行者

顧學裘
童戊貞
新醫書局
杭州馬市街醫園弄四號
韓學川
新醫書局
杭州馬市街醫園弄四號
上海漢口路六二七號
北京宣內大街八五號
印刷者
新醫印刷廠
杭州肅儀巷二四號



1—2,000

一九五二年八月初版

定價人民幣四萬元

藥物鑑定續編

目

錄

一、緒論1

二、藥品鑑別試

驗法2

(一)試品物理特性之觀察2

(二)試品在水中溶解度3

(三)試品溶液與石蕊試紙之反應3

(四)乾燥加熱反應4

(五)簡易之無機金屬及酸根檢查法12

1. 醋酸鹽12

2. 鋁14

3. 銨14

4. 銻15

5. 砷15

6. 鉍16

7. 溴化物17

8. 鈣17

9. 碳酸鹽與酸性碳酸鹽17

10. 氯化物18

11. 銅18

12. 氰化物19

13. 金19

14. 碘化物19

15. 鐵20

16. 鉛21

17. 鎂21

18. 汞21

19. 硝酸鹽22

20. 亞硝酸鹽23

21. 磷酸鹽23

22. 鉀23

23. 銀24

24. 鈉24

25. 硫酸鹽24

26. 亞硫酸鹽24

27. 硫代硫酸鹽25

28. 鋅25

(六)與鹼石灰加熱作用之試驗 25

(七)與濃硫酸之作用28

(八)與氫氧化鈉液之作用30

(九)與稀碳酸鈉溶液之作用31

(十)金屬鈉熔融試驗32

第一組 為不含鹵素類氮硫
或磷之有機化合物 36

(I)有機酸類36

(II)酚類38

(III)醌類42

(IV)酮類46

(V)酯類47

(VI)碳水化合物類43

(VII) 堿類	52
(VIII) 汞化合物類	52
(IX) 具有特殊物理性質之 化合物	52
第二組 爲含有鹵素類之化 合 (不含磷, 硫或 氮)	53
(I) 含有氯之化合物	53
(II) 含有溴之化合物	53
(III) 含有碘之化合物	53
第三組 爲含有氮之化合物 (不含鹵素類, 硫 或磷)	53
(I) 生物鹼類	53
(II) 嘧啶基類	56
(III) 脈衍生物與鹽脈類	57
(IV) 胺類	63
(A) 芳香族伯胺類	64
(B) 芳香族仲胺類	66
(C) 芳香族叔胺類	68
(D) 離環族胺類	68
(V) 氨基酸類	69
(A) 脂肪族氨基酸	69
(B) 芳香族氨基酸	70
(VI) 硝基化合物	70
第四組 爲含有硫之化合物 (不含鹵素類, 氮 或磷)	70
第五組 爲含有氮與硫之化 合物 (不含鹵素類 或磷)	71
第六組 爲含有氮與鹵素類 之化合物 (不含硫	

或磷) 71

第七組 爲含有鹵素類, 氮
與硫之化合物 (不
含磷) 71

第八組 爲含有磷之化合物 72

三、藥品之特殊

反應 73

四、色層分離法 193

(一) 吸附劑 194

(二) 溶劑與沖洗劑 199

(三) 吸附管色層分離法之裝置
..... 202

1. 吸附管 204

2. 濾液流出之速率 205

3. 吸附管中吸附劑之填充
法 205

(1) 潮濕法 205

(2) 乾燥法 206

4. 沖洗法 206

5. 色層之壓出法 208

(四) 色層分離之原理 208

(五) 無色成份色層分離法 210

(六) 顯茄生物鹼類之色層分離
測定法 214

五、生物鑑定法 221

(一) 青黴素之單位測定法——
杯片法 221

(二) 制黴劑之制黴效力測定法
..... 232

(三)制菌劑之制菌效力測定法	234
1. 稀釋法	234
2. Rideal-walker 係數 (Coefficient) 之測定法	236
(四)消毒藥品之滅菌檢查法	245
1. 滅菌檢查法常用之培養基	245
(甲)需氣菌培養基	246
(A) 牛肉湯	246
(B) 營養牛肉湯培養基	249
(C) 對氨基苯甲酸牛肉湯培養基	249
(乙)厭氣菌培養基	250
(A) 煮肉培養基	250
(B) Brewer 氏培養基	250
(丙)固體培養基	251
(A) 營養凍瓊脂培養基	251
(B) 半固體凍瓊脂培養基	253
(C) 麥芽凍瓊脂培養基	253
2. 無菌操作法之必要準備	253
(1) 無菌操作櫥	254
(2) 空氣消毒法	254
(3) 操作前手之準備	255
(4) 工作衣	255
3. 安瓿滅菌檢查法(一)	255
4. 安瓿滅菌檢查法(二)	257
5. 燒瓶中消毒溶液之滅菌	

檢查法	253
6. 固體藥品之滅菌檢查法	253
7. 疫苗瓶滅菌檢查法	259
8. 油注射劑之滅菌檢查法	261
9. 軟膏之滅菌檢查法	261
10. 注射劑中含有苯基硝酸汞或其他有機汞化合物作制菌劑之滅菌檢查法	262
11. 外科用消毒氯苯磺胺結晶粒之滅菌檢查法	263
12. 青黴素製劑之滅菌檢查法	264
13. 外科用腸線之滅菌檢查法	267
(五)熱原試驗	263
(六)牛痘苗純粹度檢查法	273

六、法定藥物之

物化分析法 280

(一)溶解度之測定	280
1. 固體在液體中的溶解度測定	280
2. 液體在液體中溶解度之測定	282
3. 氣體在液體中溶解度之測定	283
(二)比重及密度之測定	285
液體比重之測定	285
1. 應用比重瓶測定法	285

2. 應用威氏比重秤測定法	283
3. 應用浮計測定比重法	289
固體比重之測定	289
1. 較水重又不溶解於水的固體密度之測定	289
2. 較水輕而不溶於水的固體比重之測定(沉入法)	290
3. 較水重而溶於水中之固體比重之測定	291
4. 較水輕而溶於水之固體比重之測定	291
(三)熔點，凝凍點及沸點之測定	292
1. 熔點	292
2. 凝凍點	296
3. 沸點及蒸餾範圍	297
(四)黏度之測定	300
(五)折射率之測定	302
(六)旋光度之測定	307
(七)氫離子濃度之測定	312
1. 甘汞電極	313
2. 氫電極	313
3. Quinhydrone 電極	316
4. 玻璃電極	317
5. 電壓之測定	318
(八)比色法	320
1. 稀釋法	321
2. 不同液柱深度比較法	321

七、外科用敷料

之鑑定法323

- (一)外科用敷料各種纖維之顯微鏡檢查法323
- (二)外科用敷料之標準測定法329
 - (1) 水份測定法329
 - (2) 水溶性物質之含量測定法329
 - (3) 其他雜質含量之測定法329
 - (4) 脂肪質類含量之測定法329
 - (5) 吸水率之測定法330
 - (6) 經緯線數量之測定法 330
 - (7) 羊毛與棉花混合織品中成份之測定法330

八、顯微鏡鑑定

法332

- (一)生藥粉末之檢查332
 - 1. 生藥粉末檢查之初步觀察332
 - 2. 組織透明劑與組織浸漬劑333
 - 3. 顯微鏡化學反應法335
 - 甲、作用於細胞壁之反應335
 - 乙、作用於細胞內容物之反應336

4. 菌類生藥	338
麥角	338
5. 葉類生藥	340
(1) 颠茄葉	340
(2) 莨菪葉或稱非沃斯葉	342
(3) 曼陀羅葉	344
(4) 毛地黃葉	346
(5) 番瀉葉	348
6. 皮類生藥	351
(1) 金雞納皮	351
(2) 桂皮	355
(3) 美鼠李皮	358
7. 果實類生藥	362
(1) 豆蔻	362
(2) 胡荽	365
(3) 小茴香	367
(4) 藥西瓜	370
8. 種子類生藥	373
(1) 番木鱉(馬錢子)	373
(2) 亞麻子	375
(3) 肉豆蔻	377
9. 根與根莖類生藥	379
(1) 大黃	379
(2) 龍胆	381
(3) 甘草	385

(4) 生薑	386
(5) 吐根	388
(6) 常山	390
10. 球莖類生藥	392
海葱	392
11. 花類生藥	394
丁香	394
(二) 生藥粉末攪雜之顯微鏡定 量分析法	398
1. 一公絲馬鈴薯澱粉中澱 粉顆粒之計數法	398
2. 生藥粉末中攪雜物之顯 微鏡含量測定法	403
(三) 其他顯微鏡技術鑑別生藥 之方法	406
1. 各種生藥組織面積之測 量法	406
2. 脈島數之測定法	415
3. 柵狀細胞率之測定法	417
4. 氣孔指數之測定法	419

附 錄

1. 各種試藥之配製法	422
2. 顯微鏡鑑定法中常用之 試液	442

藥物鑑定續編

一 緒 論

1950年6月拙著藥物鑑定出版後，在一年中兩次再版，均因時間匆促，未及增補材料，此書僅載化學分析中之“含量測定”一項，在藥物鑑定工作中，包括尚不全面性，著者在該書出版後，常接到許多讀者的來信，建議擴充材料，介紹其他分析方法，使藥物鑑定內容更為豐富，著者完全接受這些正確的建議，從事整理各種資料，寫成藥物鑑定續編一冊，包括下列幾個內容：

1. 屬於化學鑑定方面的，包括藥品鑑別試驗法，各種藥品之特殊反應等，藉無機與有機分析的技術，鑑別藥物之真偽，或某種未知藥品，可用有機系統分析加以鑑定。

2. 屬於生物鑑定方面的，包括抗生素如青黴素的單位測定法，制菌劑的制菌效力測定法，制黴劑的制黴效力測定法，注射液滅菌檢查法，熱原試驗及牛痘苗純淨度檢查法等等。

3. 屬於顯微鏡鑑定方面的，包括生藥粉末檢查法，生藥粉末攪雜的顯微鏡定量分析法，及應用其他顯微鏡技術鑑別生藥的方法等。

4. 其他鑑定方面，包括色層分離法（Chromatography），外科用敷料之鑑定法，及注射劑用玻璃容器之驗度，氟素與鉛質的檢查等。其中色層分離法為近代最新穎之分析法，在藥物鑑定中應用尤廣，對於成份複雜之藥物，在有效成份之分離與鑑定操作上，極為簡單正確。

以上所述方法，著者均親自操作過者，或在多年教學中作為學生之實驗材料者，故內容力求精確，所述方法務求具體，故本書除可充作藥學專科以上學校教材外又可供從事藥物鑑定工作者之參考。

二 藥品鑑別試驗法

法定藥品或非法定之常用藥品作鑑別試驗時，操作者應具有無機分析與有機分析之技術，並應熟悉各種藥品之特性，凡收到試品時，應按下列步驟逐步檢查，細心觀察反應，將各種試驗結果，分析研究，始能得到正確之結論，操作者對某項反應，如覺猶疑不決時，應耐心重做，切忌憑個人主觀，草率從事，實驗必致失敗，普通接到試品時，應按照下列步驟試之，並詳細記載：

- (一) 試品物理特性之觀察
- (二) 試品在水之溶解度
- (三) 試品溶液與石蕊試紙之反應
- (四) 乾燥加熱反應
- (五) 簡易之無機金屬及酸根檢查法
- (六) 與鹼石灰 (Soda-Lime) 加熱作用之試驗
- (七) 與濃硫酸之作用
- (八) 與氫氧化鈉液之作用
- (九) 與稀碳酸鈉溶液之作用
- (十) 金屬鈉熔融試驗

(一) 試品物理特性之觀察

試品如為未知物，則初步物理特性之觀察，極為重要，應觀察試品是否為固體，液體或半固體，色澤，嗅味等等，如係結晶應注意係何種形狀之晶體，作下列檢查時，必須保留少量試品，以便必要時核對之用。

試品之色澤 應觀察試品之原有色澤及下列試驗（如乾燥加熱等）中所顯之顏色。同時應注意試品之色澤是否為雜質或經氧化後產生者，如苯胺 (Aniline) 原係無色液體，經空氣氧化後，常變為紅棕色，觀

察時應嚴格判斷，普通硝基化合物，醌類（Quinones），偶氮化合物等，均現色澤。

試品之嗅

芳香似水菓類者：酯類，醚類。

具刺鼻之嗅者：甲酸，醋酸，醋酸酐，乙醯氯（Acetyl Chloride）苯醯氯（Benzoyl Chloride），氯化苄（Benzyl Chloride），吡啶，及對醌（Benzoquinone）等。

具石碳酸嗅者：各種酚類，水楊酸及其衍化物等。

具苦杏仁之嗅者：苯甲醛（Benzaldehyde），硝基苯及氰化苯（Benzonitrile）等。

具有特殊之嗅者：丁香酚（Eugenol），桉葉油酚（Eucalyptol），香豆素（Coumarin），香荚素（Vanillin）及水楊酸甲酯（Methyl Salicylate）等。

（二）試品在水中溶解度

1. 溶解於冷水者：低級之脂肪族醇類，（包括甘油），數種酚類，低級之脂肪族醛類（包括水合三氯乙醛），低級之脂肪族酮類，脂肪族酸類，鈣鹽類，各種酸類之鹼鹽，數種有機酸（如蟻酸、草酸、琥珀酸、酒石酸）之甲酯，酒石酸乙酯，數種脂肪族鹽胺類與鹽亞胺類，低級脂肪族腈類，（Nitriles）單醣類，雙醣類，吡啶，及胺鹽類等。

2. 不溶解於冷水者：高級醇類（包括苯醇），高級酚類（如苯酚），三聚蟻醛（Metaformaldehyde），聚合醛（Paraldehyde），芳香族醛類，高級酮類，芳香族酸類，數種酯類，醚類，芳香族之鹽胺，鹽亞胺，及腈類，芳香族酸酐，澱粉，芳香族胺類，硝基化合物，脲酸，煙類及鹵素煙類等。

（三）試品溶液與石蕊試紙之反應

取試品（液體或固體），置濕潤之石蕊試紙上，再加水一點，觀察

其變色，或用潔淨小試管，配成熱溶液試之。

1. 呈酸性反應者：

- (i) 遊離酸類。
- (ii) 酸性鹽類（如酸性酒石酸鉀）。
- (iii) 易水解之鹽類（弱鹽基與強酸結合之鹽類如鹽酸苯胺）。
- (iv) 數種硝基酚（如苦味酸）。
- (V) 酸酐或醯氯類（Acid Chlorides）經水解作用後。
- (Vi) 數種醛類（因經氧化後，產生酸之雜質）。
- (Vii) 氨基磺酸類。

2. 呈鹼性反應者：用剛果紅試紙試之尤顯。

- (i) 遊離之鹽基（如芳香族胺類）。
- (ii) 易水解之鹽類（弱酸與強鹽基結合之鹽類如醋酸鈉等）。

3. 呈中性反應者：

- (i) 表示試品中不含遊離酸或遊離鹽基之化合物。
- (ii) 氨基羧酸類（如隣氨基苯甲酸 Anthranilic acid）

（四）乾燥加熱反應：

取試品少許，置乾燥之試管中，或碎磁片上灼熱之，細心觀察其變化，如蒸氣之色澤，嗅味，有何昇華現象，殘渣之色澤等等，應詳細記載，以作下列檢查之參考。

灼熱時之觀察	可能存在之化合物
灼熱時之嗅	
(i) 極顯著之嗅………	Acriflavine, Benzocaine Carbr-omal, Physostigmine, Yohimbine 等。

(ii) 大蒜之嗅	Chloralamide, Disodium Methylarsonate, Neoarsphenamine, Sodium Aminarsonate, Sodium Cacodylate, Sulphonal, Thiosinamine. 等。
(iii) 焦糖之嗅	Citrates, Lactates, Mandelates, Tartrates, Sugars, Calcium Saccharate, Picrotoxin, Strophanthin 等。
(vi) 羽毛焚燒之嗅	Purine Bases, Caffeine 及其化合物。 Amidopyrine, Apomorphine, Morphine, Cinchona Alkaloids, Malachite Green, Phenazone, Amylocaine Hydrochloride, Strychnine. 等。
(v) 石碳酸之嗅	Inorganic Benzoates, Inorganic Salicylates, Inorganic Phenolsulphonates, Phenol Compounds, Potassium Hydroxyquinoline Sulphate, Tribromophenol, Chlorocresol, Chloroxyleneol. 等。

(vi) 芳香之嗅	Aconitine, Atropine, Cinchophen, Cocaine, Colchicine, Hyoscine, Papaverine, Cinnamates, Benz-oates, Hippurates. 等。
(vii) 甜 嗅	Allantoin, Picrotoxin, Resorci-nol, Saccharin Ethylmorphine. 等。
(viii) 酒精之嗅	Chlorbutol, Homatropine, Soluble Barbitone, Urethane. 等。
(ix) 胺 (Amine) 嗅	Amydracaine Hydrochloride, Amylocaine Hydrochloride, Apomorphine, Betaine, Colchi-cine, Ethylmorphine, Hexamine, Papaverine, Pilocarpine, Pip-erazine, Sodium Hippurate, Urea, Emetine Hydrochloride. 等。
(x) 如動物或含氮化合 物燒灼時之嗅	Albumin Tannate, Bile Salts, Nuclein, Silver Proteinates. 等。
(xi) 醋 嗅	Atropine, Acetomenaphthone. 等。

(xii) 似植物 Geranium 葉之嗅	Amphetamine 等。
(xiii) 甲醛之嗅	Mandelic acid. 等。
<u>灼熱時之變化</u> (i) 固體熔點極低 (100°C 以下) 稍加熱即熔融者	Acetophenone, Stearic acid, Benzocaine, Chloral Hydrate, Chlorbutol, Cocaine, Colchicine Salicylate, Coumarin, Guaiacol, Homatropine, Phenazone Salicylate, Physostigmine, Salol, Thiosinamine, Thymol, Tribromophenol, Urethane, Nikethamide, Cetyl Alcohol, Tribromoethyl Alcohol, Chlorocresol, Leptazol, Nupercaine. 等。
(ii) 發出帶顏色之蒸氣者 (a) 碘蒸氣	Alkaloidal Periodides, Emetine Bismuth Iodide, Iodoform, Thymol Iodide, Tetraiodopyrrol. 等。

(b) 黃棕色蒸氣	Acriflavine, Chrysarobin, Colchicine, Fluorescein. 等。
(iii) 帶顏色之殘渣 (a) 紫色殘渣	Sulphanilamide.
(b) 棕色殘渣 (放出 二氧化硫氣體) 棕色殘渣放出氮 ，及硫醇 (Mer- captan) 之氣體。 棕色漸變紅色殘 渣 (放出氮，苯 胺， H_2S 氣體)	Sulphapyridine. Sulphathiazole. Succinyl Sulfathiazole.
(iv) 黃色火花	Gallic Acid, Alum, Zinc Phenolsulphonate, Urea.
(v) 高熱分解或揮散而 不焦化者	Aspirin, Malic Acid, Oxalic Acid, Succinic Acid, Caffeine, Theobromine, Amphetamine, Phenacaine, Chloralamide, Naphthalene Tetrachloride, Phenazone, Piperazine, Urea.

(vi) 金屬有機化合物燒灼時，常產生各種顏色火焰： (a) 黃色火焰…………… (b) 紫色火焰（用藍色玻璃觀察）…… (c) 紅磚色火焰…… (d) 蘋果綠火焰…… (e) 淡藍綠色火焰…… (f) 火焰不現顏色者	鈉化合物 鉀化合物 鈣化合物 鋇化合物 銅化合物 銀或鉛化合物
(vii) 冒出大量黑煙	芳香族化合物

如灼熱後留有無機物之殘渣，則大都為有機酸類或酚類之金屬鹽類，應首先行簡易之無機金屬及酸根檢查（詳見（五）），確定為何種金屬，下表可作檢查之參考。

灼熱後之金屬殘渣	可能存在之化合物
鋁 Al	醋酸酒石酸鹽 (Aceto-tartrate)
銻 Sb (與鈉同時存在者) (與鉀同時存在者)	酒石酸銻鈉 (Sodium Antimonytartrate) 司銻波芬 (Stibophen) 酒石酸銻鉀 (Potassium Antimonytartrate)

鉍 Bi (與鈉或鉀同時存在者, 或鉀鈉同時存在者)	酒石酸鉍鈉或鉀 (Alkali Bismuthyl Tartrate), 安息香酸鉍 (Bismuth Benzoate), 檸檬酸鉍 (Bismuth Citrate), 沒食子酸鉍 (Bismuth Gallate), 氧碘沒食子酸鉍 (Bismuth Oxyiodogallate), 水楊酸鉍 (Bismuth Salicylate) 等。
鈣 Ca	醋鹽水楊酸鈣 (Calcium Acetylsalicylate), 蟻酸鈣 (Calcium Formate), 乳酸鈣 (Calcium Lactate), 葡萄糖酸鈣 (Calcium Gluconate), 氧戊酸鹽 (Levulinate), 甘油磷酸鈣 (Calcium Glycerophosphate), 葡萄糖二酸鈣 (Calcium Saccharate), 磺酸磷甲氧基酚鈣 (Calcium Guaiacolsulphonate)。
鐵 Fe	檸檬酸鐵銨 (Iron Ammonium Citrate), 酒石酸鐵 (Iron Tartrate), 甘油磷酸鐵 (Iron Glycerophosphate), 消化蛋白鐵 (Iron Peptonate), 戊酸鐵 (Iron Valerianate)。
鎂 Mg	醋鹽水楊酸鎂 (Magnesium AcetylSalicylate), 甘油磷酸鎂 (Magnesium Glycerophosphate), 蓖麻油酸鎂 (Magnesium Ricinoleate)