

藥品鑑定學講義

中國人民解放軍第七軍醫大學

1955.8.

藥品鑑定學

目 錄

第一篇 總論

第一章 緒論	1—2
--------	-----

第二章 物理鑑別法

第一節 比重的測定	7—5
第二節 溶解度測定法	6—7
第三節 熔點測定法	7—10
第四節 凝點測定法	10—10
第五節 沸點測定法	11—12
第六節 折光率測定法	13—16
第七節 旋光度測定法	16—19
第八節 色層分離法	20—22
第九節 比色分析法	22—26
第十節 pH 值測定法	26—30

第三章 一般雜質的檢查法

第一節 雜質的來源	31—31
第二節 氯化物的限度檢查	31—32
第三節 硫酸鹽限度檢查	32—33
第四節 重金屬檢查法	33—34
第五節 砷的限度檢查法	34—37
第六節 易炭化物檢查法	37—38
第七節 熾灼殘渣及灰份檢查法	38—39

第八節 水份測定法	39—41
第四章 常用製劑檢查法	
第一節 注射劑檢查法	42—44
第二節 片劑檢查法	45—48
第三節 酏劑、流浸膏及其他乙醇製劑的一般檢查法	48—49
第四節 軟膏類藥物的檢查	49—50
第五節 敷料檢查法	50—52
第二篇 各論 無機藥物的鑑定	
第一節 無機酸類：鹽酸、稀鹽酸、硫酸、硼酸、亞砷酸	53—55
第二節 氫氧化合物：氫氧化鋁凝膠、鎂乳、氫氧化鈣溶液	56—58
第三節 鹵素化合物：氯化鈉、溴化鉀、碘化鉀	59—62
第四節 銨的化合物：氯化銨、碳酸銨、氨溶液	63—66
第五節 鈉與鉀的化合物：碳酸氫鈉、硫酸鈉、氯化鉀、氯酸鉀	66—70
第六節 銅與銀的化合物：硫酸銅、硝酸銀	70—72
第七節 鈣與鋇的化合物：氯化鈣、硫酸鋇	73—75
第八節 鎂的化合物：氧化鎂、硫酸鎂	75—77
第九節 鋅的化合物：硫酸鋅、氧化鋅	78—79
第十節 汞的化合物：黃氧化汞、甘汞、氯化氨基汞	79—83
第十一節 鋇的化合物：鹼或碳酸鋇	83—84
第十二節 鐵的化合物：三氯化鐵、硫酸亞鐵、乾燥硫酸亞鐵、硫酸亞鐵片、 硫酸低鐵糖漿、碳酸低鐵丸（紅色補丸）	84—87

藥 品 鑑 定 學

第一篇 通 論

第一章 緒 論

藥品鑑定學——是以分析化學的方法，物理學的方法，與生物學的方法判斷醫療藥品品質的科學，為一種應用科學。

藥品鑑定的主要目的，在於判斷藥品的真偽，檢查藥品中有無變質，與過量的雜質，及測定其中主要成份的含量，從而保障部隊用藥安全與保證藥物療效。

藥品的鑑定是以藥典為標準的。我國古代已經有了世界上最早的藥典；如公元 659 年出版的唐新本草。其他具有藥典形式的中國古籍，如宋代的大觀本草，明代李時珍編著的本草綱目（1596 年出版），與宋徽宗大觀年間的太平惠民和劑局方，在當時都起了類似藥典的作用。歷代的典籍其中所包括的藥品在 2500 種以上。由於幾千年封建統治與百年來帝國主義侵略，在國內從未得到整理與發展，迄至 1949 年反動政府出版的中華藥典，幾乎全部抄襲資本主義國家藥典，加以二十餘年未曾修訂和改版，廣大人民的健康早已被漠視了。可是新中國成立不久，黨與中央人民政府首先關懷着全國人民的健康，正在國家百廢待興的時候，出版了中華人民共和國藥典，它的特點是符合於人民大眾的需要，具有民族的形式，配合國家自力更生的藥物生產方針，在鑑定上盡量採用化學方法，不僅是藥品鑑定的標準，同時也起着法律上的約束作用。

本課程的內容，分為通論與各論兩部份，通論部份，是概述適用於一般藥品的分析鑑別方法，如物理檢查法，一般雜質檢查，及常用製劑檢查等；各論部份，是以無機藥物、有機藥物，維生素，抗生素等類中，比較常用的具有典型分析方法的為主，加以闡述的。為了便於記憶、化學藥品、是按化學性質分類，一小部份依藥理學的分類。

藥品鑑定的方法分為

(1) 化學方法：

是利用分析化學的方法，判別藥品的質量，操作比較簡單容易得到結果，結果也比較準確，所以在藥品鑑定中，大部份採用化學方法。

(2) 物理學的方法：

用於藥品鑑定方面的物理學方法，如比色測定法，折光率與旋光性的測定，必須使用特殊儀器，並有一定的條件限制，因而不如化學方法的被廣泛應用。但一般性的物理測定法，仍為經常使用的方法，如比重，溶解度，熔點沸點等，同時物理學的方法，在某些藥物的測定方面，仍具有決定性的作用，例如比旋度對光學異構體的測定，折光率對油類的測定，物理學的方法，一般都能得到比較精確的結果。

(3) 生物學的方法：

此法是利用生物的整體或離體組織，藉觀察生物對藥品的反應，並聯系與劑量之間的關係，以決定藥品的強度。

應用的範圍：限於具有顯著藥理作用的藥物，例如麥角可使子宮收縮，毛地黃可使心跳加強，以及因種種原因不可能有適當的化學方法或物理方法鑑定者，例如細菌免疫製品，它們沒有確定的化學成份，只有利用生物學的方法來鑑別；如抗生素類，仍然缺少可靠的化學、物理方法，也只有用生物鑑定法；砒劑中的毒效測定，內分泌的療效測定，均無適當的化學分析方法，因此也必須借助於生物鑑定法。

生物鑑定的優缺點：此法的優點是解決了物理化學方法上所不能解決的問題，但它的準確性，不能與物理化學方法相比，因為生物對藥物的反應有變異，同時手續繁冗，花費時間長，而且還需具備有關生理、藥理與動物飼養的學問，由於各種條件限制，操作不易，在本課程內不擬詳加討論。

一般藥品的鑑定的步驟如下：

(一)鑑別試驗：分為物理的與化學的兩部份，物理方面，對藥物外形的觀察，如色，臭，形狀，晶形，是否潮解及風化，及有關物理常數的測定。化學方面：進行定性試驗，根據上述兩種方法，以達到對藥品的確認。

(二)雜質檢查：藥品中可能夾雜一些不應有或不可避免的雜質，我國藥典為了配合國家的生產情況，在不妨礙療效與健康的情況下，容許一定限度的雜質存在，應用化學的方法或物理的方法進行檢查，是否超過藥典規定的限度。

(三)含量測定：利用化學或物理的方法，以決定藥品的含量是否與藥典規定相符，對藥品總的要求，是具有準確的療效，而準確的療效是靠其中主要成份的含量有關的，所以這是鑑定中的重要部份。

第二章 物理鑑別法

第一節 比重的測定

1. 比重的定義：物體的重量，與同容積的純水 4°C 時重量的比，稱為比重，即

$$\text{比重} = \frac{\text{物體的重量}}{\text{物體同容積的 4°C 水重}}, \text{這是物理學上比重的定義。}$$

但是為了實用方便，藥典上對於比重，作如下的規定（除另有規定外）：比重係指一種物體在 25°C 時，與同容積的蒸餾水在同一溫度時重量的比較，即

$$\text{比重 } 25^{\circ}\text{C}/25^{\circ}\text{C} = \frac{\text{物體的重量}}{\text{物體同容積的蒸餾水重}}$$

為一比值，所以不用重量或容量的單位表示。

固體與液體的比重，都以蒸餾水為比較標準。

氣體的比重，以空氣為比較標準。

由於溫度改變，物質的密度也改變，故對比重的測定，應特別規定溫度，例如酒精的比重是以 15°C 為標準，氯乙烷的比重，以零度為準。

2. 比重的用途：

比重為物質的物理常數之一，為一物理特性，故各種物質，均有一定的比重，純度變更，比重即隨同改變，因此測定比重，可以區別或檢查藥品的純雜程度，又可以用作含量的測定；例如酒精，測出它的比重，就可以查知其含量。

3. 比重的測定，分為固體、液體的測定，我們所要討論的為液體比重測定的方法，可分為：

(1) 比重瓶測定法：

取乾燥並稱定重量的比重瓶，充滿供試液體後，用溫水浸漬，使內容物的溫度調節成 25°C（一般在溫水中浸漬十分鐘即可），插入中心有孔的瓶塞，過多的液體使自塞孔溢出，並用濾紙將比重瓶的外面拭乾，精密稱定重量，次將稱定的供試品重量用同一比重瓶與同一溫度稱定的蒸餾水重量相除，得數即為供試品的比重。

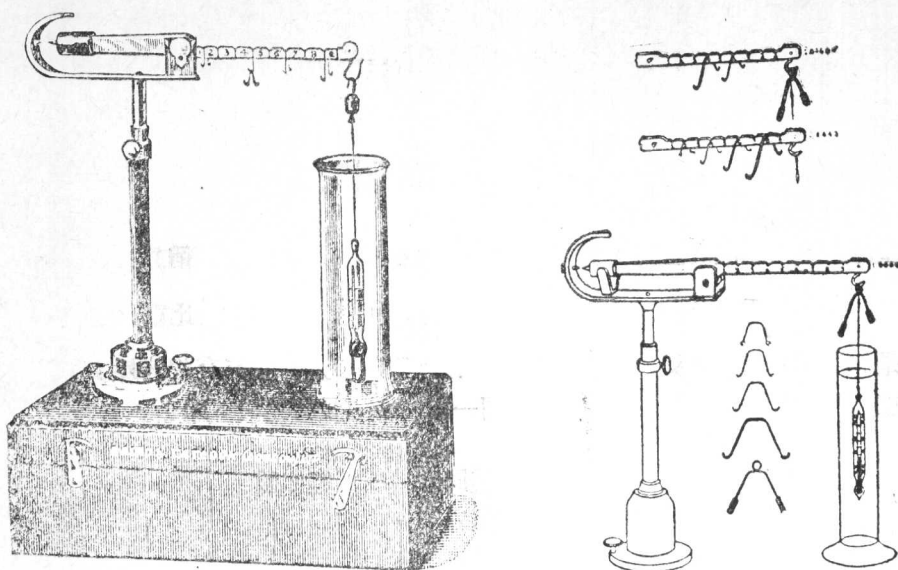
此法的優點：結果正確，供試品的用量，可以多少隨意，方法比較簡單，當第一次測定瓶重及容積之後，可以永久使用，故此法可供藥品鑑定及分析上應用。

(2) 威氏比重秤測定法：

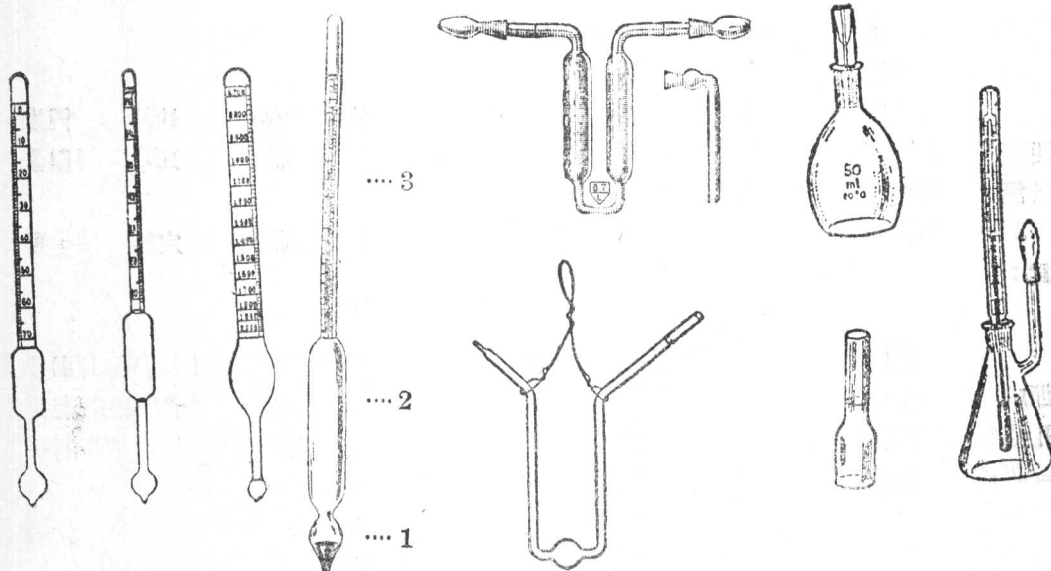
此比重秤的原理是：一定體積的物體，在各種液體中所受的浮力，與該液體的密度成正比。

威氏比重秤包括有一個玻璃沉錘，於 15.56°C 時能替排 5 gm. 的蒸餾水，玻璃錘中有一個溫度計，秤臂有十格，另有四個騎碼，重量的比例是 1.00, 0.10, 0.01, 0.001。

測定時，圓筒裝以純水，將沉錘放入圓筒中，然後於第十格處掛上最大騎碼，（即 1.0）調節左臂平衡錘的位置，使兩針鋒相對，即達平衡，記下玻璃沉錘的深度及溫



威氏比重天秤



比重計

比重管

比重瓶

度。

然後將水換為供試液，將玻璃沉錘乾燥後沉入供試液中，與前相同的深度及溫度，然後用不同的各騎碼調節至平衡點即得。

騎碼讀數舉例：1 號騎碼 在刻度 8 處——即讀作 0.8
 2 號騎碼(0.1) 在刻度 7 處——即讀作 0.07
 3 號騎碼(0.01) 在刻度 2 處——即讀作 0.002

4 號騎碼(0.001)在刻度 3 處——即讀作 0.0003

此比重即為 0.8723

此法測定的優點：結果精密準確，可到小數第四位，故可供分析及鑑定之用，且不需要精密天秤，惟所需供試品的用量要多於比重瓶測定法。

(3) 比重計（浮計）測定法：

此法測比重，手續簡便，迅速，惟所得的結果為近似值，誤差為 ± 0.001 ，於一般工作上應用很合宜，但不適於分析鑑定方面的應用，一般分為三部份構成。

(1) 為最下的球形部份，球形內裝入小鉛彈，或汞質重物，以便沉浸於液體內。

(2) 為中間擴大部份，中空，可以增加浮計的體積，使構造縮短。并使浮計位置穩定。

(3) 是細管部份，標明刻度，刻度是以純水的比重為 1.000 作標準的，比重計測定的範圍是從 0.700—2.000 之間。從 0.700 到 1.000，用以測比水輕的物質，如像酒精，稱為比輕計，測由 1.000 到 1.840 的，稱為比重計。常用的有下列幾種：

(1) 波美計：為工業方面所廣用，分比輕與比重兩種，測定時，讀得的刻度，照下式可以換算成比重。

測定比水重的比重的計算： $\text{比重} = 145 \div (145 - B^\circ)$

測定比水輕的比重的計算： $\text{比重} = 140 \div (130 + B^\circ)$

(B° ——代表波美計上的讀數)

有的波美計上直接附有比重對照，可無需換算，化工手冊上也有換算表，故可由表上查出比重。

(2) 酒精比重計：

為以 15.6° 為標準，測出的比重為容量/容量，另有一種是重量/重量，仍以 15.6° 為測定標準。

(3) 普通比重計：

可適用於輕液與重液，兩種的測定。

用比重計（浮計）測比重的方法：

取供試液，置於測比重的玻璃圓筒內，將供試液調整到測定時的標準溫度，然後放入比重計，並使比重計在筒內不左右偏斜及碰觸筒壁，等到比重計靜止之後，仔細觀測液面與比重計相接觸的刻度即得，視線應由液面下，逐漸移向液面，使橢圓形變為直線即可讀數。

複 習 題

1. 用於藥品鑑定方面的比重測定，以何法最好？說明理由。
2. 測得硫酸的濃度為波美計（比重液用的） 55° ，求硫酸的比重為若干？
3. 什麼叫做比重？測比重為什麼要規定溫度？測比重有何用途？
4. 威氏比重秤是根據什麼原理測定比重的？

第二節 溶解度測定法

溶解度為物質的物理特性之一，與溶質溶媒的分子結構有關，物質的分子結構不同，溶解度也隨之而改變，如酚溶於水，而甲苯則不溶於水，故可用以鑑別藥物的真假，與純雜程度，在有機分析上，作為有機物分類的重要依據。

溶解度的定義：——在一定溫度時，一種溶質在溶媒中溶解達到飽合時的濃度稱為某溶質，在某溫度時的溶解度。

表示溶解度的方法有多種，如

15°C 1 gm. 溶質溶於若干毫升的溶媒

15°C 1 gm. 溶質溶於若干克的溶媒

15°C 100 gm. 飽合溶液含若干 gm. 溶質

15°C 100 ml. 飽合溶液含若干 gm. 溶質等。

我國藥典所載的溶解度，主要在於供調配、製備藥品時的參考，所以同時對於溶解度也作了概略的規定如下：

極易溶解……溶質一分，可溶解於溶媒一分內。

易 溶……溶質一分，可溶解於溶媒一至十分內。

溶 解……溶質一分，可溶解於溶媒十至三十分內。

微 溶……溶質一分，可溶解於溶媒三十至一千分內。

極微溶解……溶質一分，可溶解於溶媒一千至一萬分內。

幾乎不溶……溶質一分，僅能溶解於一萬分以上。

溶解度測定的方法：

(1) 一般測定法：此法只能作為概略的測定。

秤取一定重量的供試品（如為塊狀或較大的結晶，應先行研細後稱量），置乾燥的20 ml. 試管中，在規定溫度下，逐漸加入溶媒，每次加入溶媒，即振搖，至全部溶解為止，記錄加入溶媒的量。

不易溶解的供試品，可先在溶媒中加熱使之溶解，再冷卻到規定溫度。

(2) 精密測定法：

即作成飽合溶液，再測定溶媒及溶質的精確量。

取一定量的供試品與溶媒，置於溶解度測定管中（或中號硬質試管中），管內插入一攪拌器（帶馬達），將管置於25°C的（或指定溫度）恆溫水浴中，攪拌一到三小時，靜置後，取出上層清液的一定量，置已經秤量的乾燥蒸發皿中，精確稱量後，在水浴上蒸發到乾，並乾燥到恆量，殘渣的重量為溶質的重量。失重即為溶媒的重量，可依下式計算溶解度。

$$\text{供試品的溶解度 (25°C)} = \frac{\text{溶質的重量}}{\text{溶媒的重量}} \times 100$$

實際測定時，為了結果正確，應至少次作兩，兩次之間差異很小，即為正確。

影響溶解度測定的因素：

(1)測定時，必須準確控制溫度。

溫度與溶解度有很密切的關係，溫度改變，溶解度也隨之改變，如溫度增高，溶解度也隨之而增高，例如硼酸在常溫的溶解度為1:18，在100°C時為1:4，有的物質溶解度又隨溫度的增高而減小，如醚及鈣鹽等。所以溶解度的測定，必須注意溫度的控制，才有正確的溶解度。

(3)溶質與溶媒的純度，可以影響溶解度，所以測正確的溶解度，應選用純的溶質與溶媒。

(4)測定時溶液必須達到真正的飽合，如未達真正飽合，所得結果，就不會正確。

複 習 題

- 1.什麼叫做溶解度？我國藥典，如何表示溶解度？
- 2.精密測定溶解度，必須注意些什麼條件？

第三節 熔點測定法

固體物質在平常壓力下，轉變成為液體時的溫度，稱為熔點。各種物質，由於分子結構不同，而有不同的熔點。純物質由固體轉變成為液體的轉變點很銳敏，大約從開始液化到液化完畢，只隔0.5°C，如有了雜質，熔點發生改變，熔點即降低，與是從開始液化到液化完畢時的間隔變大，如為1°—3°的間隔，即是熔點間度增大。

藥典對於熔點的規定如下：固體熔化成為液體，由初熔到全熔，顯示的一段溫度。藥品的純度要求，並不須如化學純品一般高的要求，故容許有一定的熔點間度存在。熔點的用途：

- (1)可用以鑑別藥品的真偽。
- (2)可用以檢查藥品的純度。

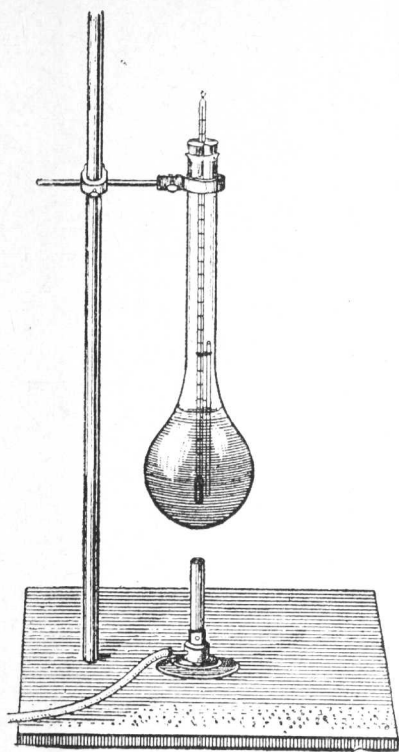
根據藥物的性質，對於熔點的測定，有下列幾種不同的處理方法：

(1)易於破碎物質的測定法：

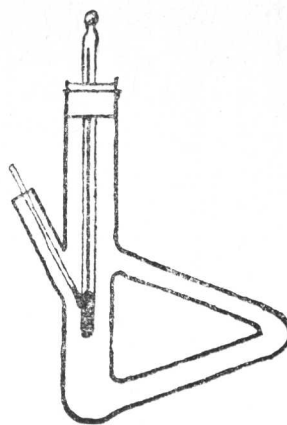
測定用的工具：

1. 150 ml. 硬質燒杯，或測熔點管、或圓底硬質玻管。
2. 攪拌器——供攪拌傳溫液用，由細玻棒末端作成圓圈而成。
3. 溫度計二支，一支供測溫度用，一支供矯正溫度用。
4. 毛細玻管——外徑為1—2 mm，長約3—4 cm，熔封一端。
5. 傳溫液——蒸餾水——用於熔點在100°C以下者。
甘油、濃硫酸——用於熔點在200°C以下者。
棉子油或純液體石蠟——用於熔點在350°C以下者。

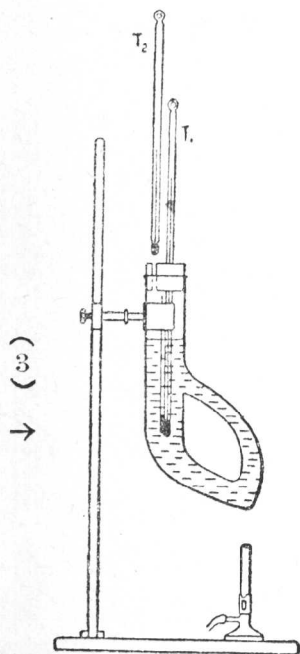
測熔點的裝置如所示，有幾種不同的方式：



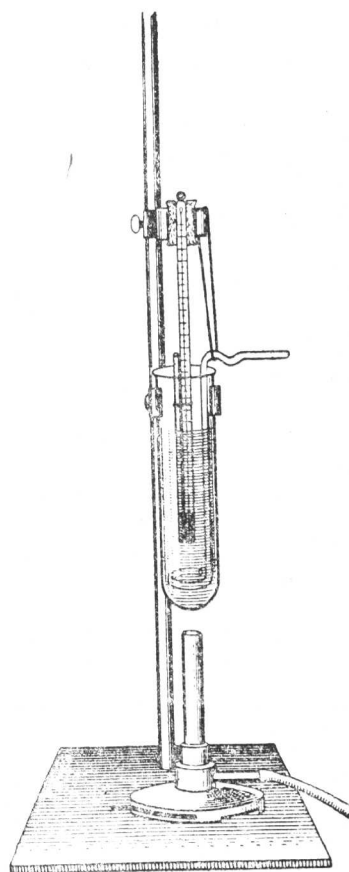
(1)



(2)



(3)



(4)

熔 點 測 定 裝 置 圖

測定方法：

取 150 ml. 燒杯或測熔管，內盛傳溫液，約佔容器體積 $2/3$ （如用燒杯應置石棉鐵紗網上加熱）取供試品，先行在乾燥器內乾燥後，研成細粉，放置磁版上，攏成小堆，將毛細玻管倒插堆中，再將毛細管搖動，使供試品落於管底，如此裝到內容為 $2-3$ mm. 的高度，將此管用小橡皮圈束在溫度計下端，與水銀球相平，然後將溫度計插入傳溫度液內，加熱，同時用攪拌器將液體上下攪動，使液內溫度上下一致升高（如為測熔點管，可不必攪動），當溫度升高到與熔點相差 $10^{\circ}-12^{\circ}\text{C}$ ，改用小火焰加熱，使每分鐘溫度上升 $2-3^{\circ}\text{C}$ 並同時注視毛細管內的改變，記下開始熔解到全部熔化時的溫度，此溫度即為熔點。

（2）不易粉碎物的熔點測定法（如冰醋酸、安息香苯酯、酚等）。

甲、將供試品預先熔化後，吸入兩端開口的毛細管中，高達 10 mm.，然後熔封一端，放於冷處 24 小時，或放冰內 2 小時，等到完全凝固後，用上法測之，測定時應注意最後溫度的調節，每分鐘不超過 0.5°C 。

乙、將供試品置於試管中，外面套上一支較大的試管，形成空氣夾層，以防止傳溫過快，致使冷熱不均，然後將這一套試管放置適宜的溫度中，進行冷凝，冷到凝固點以下 $1^{\circ}-2^{\circ}\text{C}$ ，然後加溫使熔融成透明液，即到達熔點。

（3）羊毛脂、凡士林，或其他類似物質的熔點測定法。

此類物質如為各種成份的混和物，無明晰的熔點，由逐漸軟化，最後成為液體，固體與液體之間，不易劃清界綫，僅以其熔化之後，按規定情況滴下一滴，即為其熔點。

方法：取供試品緩緩攪拌加熱，到達溫度高出該物的熔點約 $8^{\circ}-10^{\circ}\text{C}$ ，取一溫度計，用冰冷到 5°C 後，將溫度計擦乾，立即插入已熔化的供試品內，使汞球之半淹沒其中，然後取出，等粘附在汞球上的供試品凝固，將溫度計浸入 16°C 以下的水中，五分鐘後取出，用軟木塞懸掛在一適宜的試管內，末梢距試管底應為 15 mm.，將試管懸在 16°C 以上的水內，調節火力，使溫度每分鐘上升約為 2°C ，到溫度達 36°C ，再調節溫度，使每 1 分鐘上升溫度不過 1°C ，直到汞球上凝固的供試品熔化，降落一滴即為熔點。

重複作三次，如每次相差應不過 1°C ，平均三次之值即得。

熔點的校準

1. 當其測定熔點時，溫度計露出之部分，將影響熔點的準確性，校正的方法，是另附一溫度計，它的汞球與測熔點的溫度計相貼，位於液面至預計熔點的中間，並另用硬紙版做成斗形，將附上的溫度計與火焰或熱源間隔；以免影響溫度，檢讀溫度計時，同時也讀附上的溫度計並依下式改正之：

設 N = 主要溫度計露出液面至熔點間之部分（以度數計）

T = 主要溫度計顯示的度數

t = 附屬溫度計顯示的度數

準確熔點 = $T + 0.00015 \times N (T + t)$

2. 在測定熔點之前，應將溫度計校正，方法是用純粹化合物，測其熔點與已知的熔點比較之。例如：

冰

0°C 度

水楊酸 53°C

苯甲酸 121°C

3. 爲了得到正確熔點的溫度，必須將汞球的全部分浸入熱傳溫液中，如僅汞球部分浸入，則易發生誤差，可採用長莖溫度計，從汞球到刻度之間爲 100mm.，如此將汞球全部浸入液中，不致影響溫度的觀查，也可減少誤差。

複 習 題

1. 測熔點在藥品鑑定上有何作用？
2. 測熔點時常用的傳溫液有那些？各適用於約若干度熔點的測定？
3. 如何可以得到正確的熔點？
4. 藥品中含有雜質，是熔點上升或者下降？

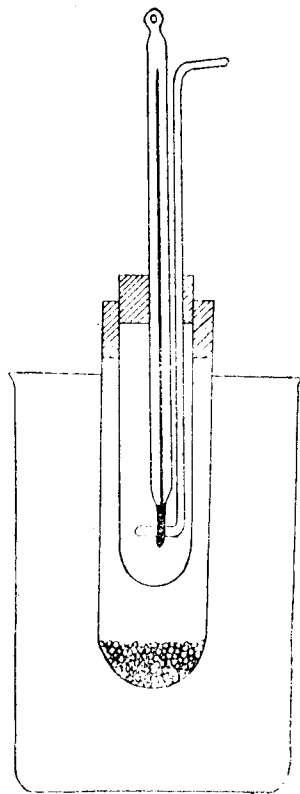
第四節 凝點測定法

液體物體，在平常壓力下凝成固體的溫度，稱爲凝點。如爲純品凝固的溫度有一定。亦爲物質的物理性質之一，可用以鑑別藥品並作純度檢查的重要參考。藥品中由於雜質的存在，可以使凝點改變，例如酚，二二三等，常因含有水份或雜質，使凝點下降。

測定凝點的方法：

取供試品 10 ml. 或 10 gm.，加微溫熔化後，置於內徑約 10mm. 的乾燥試管中，用適宜的溫度，將試管冷到預計的凝點約低 5°C 後，迅速將試管約四分之三通過一軟木塞，或其他合宜方法，懸在一較大試管或長玻璃瓶中，用溫度計輕輕攪拌到試管內液體開始凝固，即停止攪拌，每隔 5—10 秒鐘觀查溫度，到溫度停留一分鐘不變，此溫度即爲供試品的凝點。

測定裝置如圖



第五節 沸點測定法

當液體的蒸氣壓力與大氣壓力相等時的溫度，稱為沸點。沸點亦為液體物質的物理性質之一。在平常壓力下，純粹物質，沸點為一常數。例如水在平常壓力下，它的沸點為 100°C 。有一定組成成分的混和物質，如揮發油，沸騰時的溫度，亦有固定的範圍（即蒸餾範圍），加入其他雜質於純物質中，沸點即發生改變，一般是沸點升高，不同組成的混合物質，則蒸餾範圍發生改變。

藥典上對於沸點作了這樣的規定：「沸點或稱沸騰溫度，係指液體在平常氣壓下依法蒸餾，自最初餾出五滴算起，至全部餾出，或一定比例的容積餾出時的一段溫度」。

故沸點與蒸餾範圍的測定，可以鑑別液體藥物的純度及辨別液體藥物的真假。

測定的方法分為三種（指常用的）：

(1) 供較純液體用（初餾到餾畢的溫度相差在 5° 以內）。

4. 蒸餾裝置：——取50—60 ml. 蒸餾瓶，瓶頸長10—12 gm.，內徑14—16 mm.，支管長10—12 cm，內徑4—5 mm. 與瓶頸下部成 70° — 75° 的斜角，連接直形冷凝器，並伸入冷凝管的塞子內達25—35 mm. 冷凝管的套管長40—60 cm 上端與蒸餾瓶頸的距離為18—25 cm，另有一塊方石棉板，中有小圓孔，供放置蒸餾瓶用，圓孔的大小，使在石棉板的表面下有3—4 ml. 的液體，圓孔邊緣須與瓶壁緊密貼合，蒸餾瓶口上插一溫度計，汞球與頸部支管出口的中心相對。

B. 測定法：

取供試品25 ml.，置乾燥的蒸餾瓶內，插入溫度計後，放置石棉板上連接冷凝管及有刻度的接受器，加熱蒸餾，須注意調節溫度，使每一分鐘適能餾出4—5 ml.，注意檢讀最初餾出五滴至液體餾盡，或一定比例的容積餾出時的溫度。

(2) 供初餾與餾畢的溫度相差在 5°C 以上的液體用（較為不純的液體）。

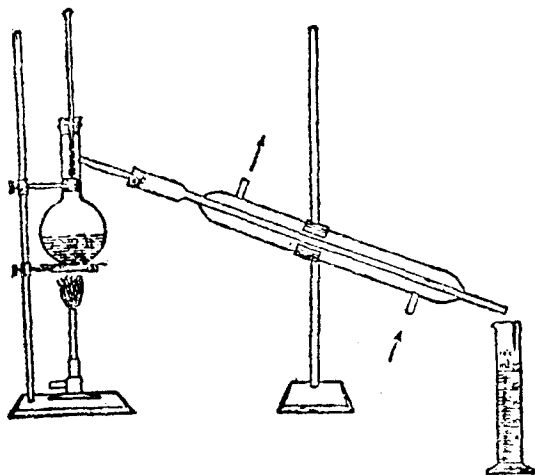
A. 蒸餾裝置，如(1)法，蒸餾瓶改用200 ml.，石棉板中央小圓孔的直徑改為50 mm.。

附蒸餾裝置圖：

B. 測定法：

取供試品100 ml.，置分劃成1 ml. 的量筒中，測定溫度後，全部傾入蒸餾瓶中，用量筒作接受器，不必洗滌，照第一法插溫度計後，加熱蒸餾，調整溫度到每分鐘餾出4—5 ml. 收集規定溫度內得到的餾液，調節溫度至供試品取用時的溫度，測定容量即得。

如供試品開始蒸餾溫度如低於 80°C 時，須先將供試品放冷至 10° — 15°C ，再量取供試用，蒸餾瓶支管的末端應伸入冷凝管的塞子內達25—35 mm.，冷凝管的末端



蒸 餾 裝 置 圖

應連接一接收管，一端插入量筒口上的橡皮塞中，塞旁另有一小孔，供空氣流通，量筒底部應浸入冰中，深達 2.5 cm。

(3) 供小量液體的蒸餾用 (供 5—10 ml. 液體的蒸餾用)。

取 25 ml. 蒸餾瓶，將支管插入試管中，蒸餾瓶下用一塊挖有直徑 2 公分圓孔的石棉板和鐵環支住，瓶中裝入 10 ml. 供試品，及小塊碎瓷片，插上溫度計，令溫度計的水銀泡恰在支管稍下部分，試管外用碎冰冷卻以收集蒸餾液，然後用小燈焰在蒸餾瓶底慢慢加熱，燈焰用鐵套遮住，以免火焰搖曳不定，待蒸出 2—3 ml. 蒸餾液後，取去試管，另換一支乾試管，繼續蒸餾，並記下溫度計所示溫度。

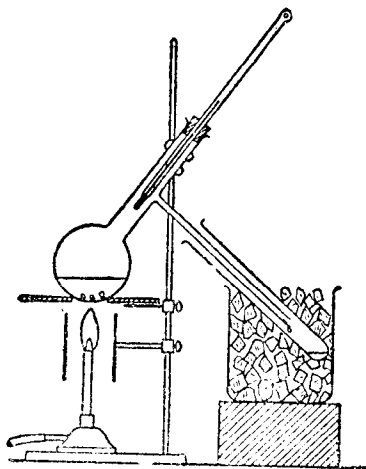
影響沸點測定的因素：

1. 如溫度計的汞球浸入沸騰液內，測得的沸點將高於正常沸點，因液面下的氣泡的蒸汽壓比大氣壓高，故溫度計應安置正常的位置。

2. 沸點較低的液體易於產生過熱現象，而使測得沸點比正常沸點溫度高，避免的方法，是將溫度計的汞球盡量不與沸騰液接觸，只與蒸汽接觸。

加熱只限於瓶底，並注意使用石棉板，不使火焰與蒸汽接觸，瓶的四週，也可用石棉板包圍，以隔絕火焰。

3. 大氣壓的改變，使沸點或蒸餾範圍，均發生改變，故應當校正，氣壓每高 2.7 mm.，應將測定的溫度減去 0.1°C，每降低 2.7 mm.，應增加 0.1°C。



例如測得冰醋酸的蒸餾範圍為 116.5—116.9°C，當時氣壓表為 733 mm，校正方法：

$$116.5^{\circ} + 0.1 \left(\frac{760 - 733}{2.7} \right) = 117.5 \quad 116.9 + 0.1 \left(\frac{760 - 733}{2.7} \right) = 117.9$$

∴ 此冰醋酸的真正沸點為 117.5—117.9°C

4. 溫度計上露出部分，因受外圍溫度的影響，不能測得完全正確的沸點，故應按前熔點測定法中的方法校準之。

注意：測定沸點時應於蒸餾瓶內放入玻珠或無釉磁塊，或微細玻管，以防止暴沸。

複 習 題：

1. 乙醚的沸點藥典規定為 36°C，但實際測的結果為 40°C，試解釋之。
2. 藥典上規定的沸點的定義是什麼？
3. 如何可以測得正確的沸點？
4. 設在西藏高原上測得氯仿的沸點為 48°—48.8°C，氣壓為 405 mm.，求氯仿在平常壓力下的沸點為若干 (平常壓力即一個大氣壓 = 760 mm.)？

第六節 折光率測定法

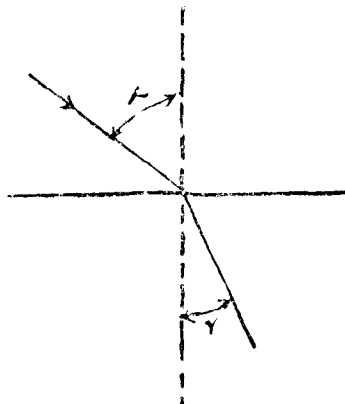
(1) 什麼是折光率：

折光率亦稱折射率。當單色光線自一透明物質進入另一透明物質時，因為物質的密度不同，光線進行的速度發生改變，生成屈折（或折射現象）如在兩種透明物質的交界面上，作一垂線，稱為法線，入射光線與法線所成的角，稱為入射角，用 i 代表，光線進入另一透明物質時，與法線所成的角，稱為折射角，用 r 表之。

折光率即折射率的定義是：「不論光線入射的方向如何，入射角 i 的正弦，與折射角 r 的正弦的比值，為一常數，這個常數，等於光線在二媒質中速度的比。」

設 n = 折光率 V_1, V_2 = 在二媒質中光線進行的速度。

$$\text{則 } n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{V_1}{V_2} \quad \left(\frac{\text{入射角正弦}}{\text{折射角正弦}} = \frac{\text{第一媒質中的速度}}{\text{第二媒質中的速度}} \right)$$



通常所指的折光率 n ，係指第一媒質為空氣（第一媒質應該是真空，但相差甚微，所以就用空氣為第一媒質）。

折光率與光線波長有關，因為波長不同的光線其進行的速度也不同，因此在光學上應用，都規定以黃色鈉光為標準（也有以紅光為準的）。

黃色鈉光稱為 D 綫，所以折光率常以 n_D 表示之。

折光率與溫度有關，因為溫度關聯着物質的密度，密度改變，光線進行的速度也有發生改變。因此，折光率的測定，應該規定溫度，以 T 表之，所以折光率應寫作

$$n_D^T = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{V_1}{V_2}$$

(2) 折光率的應用：

折光率除上述與波長及溫度有關外，而主要決定於該媒質的性質或分子的結構，所以折光率是在一定條件下為物質的特性常數之一。

1. 用於鑑別藥品的純度。

2. 藥典上用為鑑定油脂及揮發油的純度的法定標準。

3. 可用於分析溶液的成份比例及濃度，例如測酒精溶液內的酒精含量，及注射液之濃

度等。

(3) 測折光率的工具：

折光率是用折光計來測定的，折光計種數很多，其中以阿培氏 (Abbe) 折光計最適用於藥品鑑定學之用，它的優點是用法簡單，不須另備光源，需用的供試品量很少。

(4) 阿培氏折光計的原理：

1. 折光率 n 是入射角正弦與折射角正弦的比值，因而改變入射角的大小（如媒質一定），折射角也隨入射角改變，對於兩角正弦的比值不受影響。

2. 將入射角固定在 90° ，而折射角也隨之而增大到最大值，此最大值的折射角，叫做臨界角。

3. 沿臨界角進行的光綫叫做臨界光綫。

阿培氏折光計，就是利用測臨界角，由臨界角換算的折光率數值，可由刻度盤上讀出。

4. 光綫經過反射鏡，以 90° 的角度，射入被測物質，經過已知折光率 N 的稜鏡內，折射後，射入望遠鏡，旋轉阿培稜鏡，使射入望遠鏡的光綫，恰在視場的 centre，使視場呈現半明半暗，即可讀出折光率。

這個原理可用下列簡式說明。

設 n = 供試品對空氣的折光率。

N = 阿培稜鏡對空氣的折光率。

n_1 = 阿培稜鏡對供試品的折光率。

$$\therefore n = \frac{N}{n_1} = \frac{N}{\sin 90^\circ} = N \sin r_1$$

上式中 N 是已知值。

$\sin r_1$ 可以測得，就可以求得 n 值了，其他折光計也是根據臨界角的原理測定的。

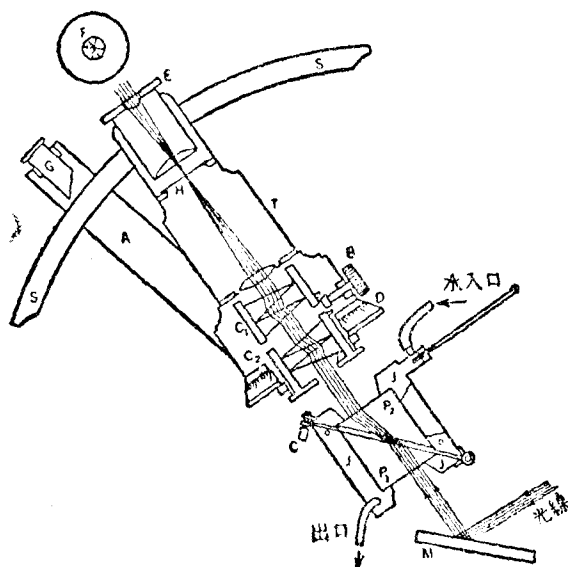
(5) 阿培氏折光計的構造：

1. 望遠鏡部分：

在目鏡的焦距平面處，有十字形的髮綫用以觀查明暗交界之位置，鏡筒內有稜鏡兩個，而每一稜鏡又由三個小稜鏡組成，恰使黃色 D 綫不生偏向，並消除由液體對白色所發生的色散現象（消除視場中的藍色或紅色）。

2. 照射稜鏡部分

照射稜鏡上方表面粗糙，使由平面鏡射來的光，由此粗糙面射來時，可視為發射光



阿培氏折光計構造圖