

藥品檢驗叢書之二

藥品的化学測定法

卫生部藥品檢驗所 編



人民衛生出版社

內 容 提 要

本书为药品檢驗工作中有关化学分析方法的部分經驗总结。基本材料是从全国各地药檢所及卫生部药檢所的实际工作中收集而来。内容包括药品化学分析的一般操作法、常用药品的鉴别檢查和測定方法、以及分析工作常用电子仪器的安装与使用等三部分。全书特点是以实际操作方法为主，对操作中的特殊注意点叙述頗詳，并附有理論說明。所介紹的仪器安装及使用方法簡易可行。本书对象主要是药檢所、药厂、药房的药檢工作者。也可供药学院校学生参考之用。

藥品的化学測定法

开本：787×1092/32 印張：7 1/2 字数：143千字

衛生部藥品檢驗所 編

人 民 衛 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

·北京崇文區鑄子胡同三十六號·

中 國 科 學 院 印 刷 廠 印 刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

統一書号：14048·2261 1960年7月第1版—第1次印刷

定 价：0.70元 (北京版) 印数：1—5,500

前 言

本书是药品檢驗丛书之一，本所工作同志在党的正确领导下和总路綫的光輝照耀下，根据全国广大药檢工作者及我們的工作經驗編写成的。主要的內容包括三个部分：药品的化学分析的一般操作法；常用药品的鉴别檢查和測定方法，以及分析工作常用电子儀器的安装与使用。

本书的編写目的在于扼要的总结一些檢驗工作的实际經驗，供有关药檢工作同志参考，以便使它起到及时交流經驗的作用，由于時間的关系和經驗所限，內容尚欠完整，对药檢工作人員在社会主义建設大跃进中的許多发明創造还未能一一收載，准备再版时加以补充或根据情况出版續編。

本书編写仓促，我們誠懇地希望讀者对其中的錯誤与缺点随时提出批評与指正，以便再版时予以修訂。

卫生部药品檢驗所

目 錄

第一部分 化学檢驗基础知识介紹	1
分析天平的使用	1
一、对分析天平的要求	1
二、使用时注意事項	4
砝碼的校正	5
玻璃容器的校正	8
原料药中一般杂质的檢查法	13
一、杂质的来源	13
二、檢查目的	13
三、氯化物的限度試驗	14
四、硫酸盐的限度試驗	16
五、鉄盐的限度試驗	18
六、重金属的限度試驗	19
七、砷盐的限度試驗	22
八、化学药品中水分測定法	25
基准物的选择与标准溶液的配制	30
基准物	
一、无水碳酸鈉	31
二、草酸鈉	31
三、邻苯二甲酸氫鉀	31
四、苯甲酸	32
五、氯化鈉	32
六、三氧化二砷	32
七、重鉻酸鉀	32
八、碘酸鉀	32
九、溴酸鉀	32

十、磷·····	32
标准溶液	
一、标准酸·····	33
二、标准氢氧化钠溶液·····	33
三、标准硝酸银溶液·····	34
四、标准硫代硫酸钠溶液·····	37
五、标准碘溶液·····	39
六、标准高锰酸钾溶液·····	40
七、标准硫酸铈溶液·····	41
熔点测定·····	42
一、测定方法·····	43
二、温度计与温度计的校正·····	44
三、混合熔点的应用·····	45
四、影响熔点测定的因素·····	46
五、特殊样品的熔点测定·····	47
旋光测定法·····	48
一、旋光计的构造原理·····	48
二、旋光度的测定·····	51
三、比旋度·····	53
折光率的测定·····	54
一、折光的一般原理·····	54
二、折光计的构造原理·····	55
三、折光计的校正法·····	57
四、折光计的使用方法·····	58
五、折光率的校正·····	58
六、操作中注意事项·····	59
比重测定法·····	59
一、液体比重的测定·····	59
(一)应用比重瓶测定法·····	59
(二)应用威氏比重秤测定法·····	61

(三)应用比重計測定比重法	62
二、固体比重之測定	63
鉑坩堝的使用	64
第二部分 中国药典1953年版内药品及制剂	66
牛胆汁浸膏	66
✓尼可刹米	66
甲基硫氧嘧啶	67
甲萘溶液	68
甘汞	69
优奎宁	69
优奎宁片	70
昇汞	70
汞撒利茶硷注射液	71
乳酸鈣片	71
苯巴比妥鈉	72
苯甲酸鈉咖啡因注射液	72
奎宁	72
奎宁类原料藥物它种金鷄納硷檢查	73
酒石酸銻鉀	74
核黄素片	75
核黄素注射液	75
蛋白銀	76
麦角流浸膏	77
曼陀罗	78
氢氧化鋁片	78
番木鱉流浸膏	79
萘酚胺片	80
硫噴妥鈉	80
硫酸亞鉄片	81
✓硫酸奎宁片	81

氯化氨基汞軟膏	82	✓
复方阿司匹林片	82	
碱式水楊酸鋁注射液	84	
碱式硝酸鋁片	84	✓
扑疟嘧啉片	85	
磺胺类藥物	85	✓
盐酸依米丁注射液	86	
盐酸氯胍	86	
顯茄浸膏	87	
第三部分 中国药典1953年版外的藥品及制剂	88	
乙酰胆碱	88	
乙酰唑胺片	88	
三硝酸甘油酯片	89	
毛果芸香碱滴眼剂	90	
水楊酰胺	91	
四硝基季戊四醇注射液	91	
叶酸注射液	92	
对氨基水楊酸鈉	93	
米他齐	95	
米他齐片	95	
吐根	96	
利血平	97	
利血平片	97	
利血平注射液	98	
度冷丁	99	
度冷丁注射液	100	
莨菪散	100	
眠尔通	101	
眠尔通片	102	
海群生	103	✓

酚酞片	104
异菸肼	105
异菸肼甲烷磺酸钠	105
异菸肼	106
钼溴酸东莨菪硷注射液	107
氟乙酰肼	107
氟乙酰肼片	108
硝酸士的宁注射液	109
硫酸阿托品注射液	109
硫酸镁注射液	110
普鲁卡因抗坏血酸注射液	111
普鲁苯尼西	112
碘甲烷磺酸钠	112
碘阿芬酸	113
雷佛奴耳	114
敌百虫	115
醋酸钒化可的松片	116
醋酸钒化可的松注射液	117
樟脑磺酸钠	118
盐酸组氨酸	120
盐酸氮丙嗪	120
盐酸普鲁卡因胶片	121
盐酸普鲁米近注射液	122
第四部分 成药及复合制剂	124
巴苦能	124
止痛片	125
牙痛水	126
米洛来宁	126
安痛定注射液	127
秃药膏	128

索密痛片	130
冻疮膏	131
眼药水	132
复方安乃近注射液	133
复合维生素乙制剂	135
维他钙片	138
鼻眼净	139
静痛宁注射液	140
避孕栓	141
磺胺眯及琥珀酰磺胺噻唑混合散剂	142
婴儿胶	143
优散痛片	144
〔附录〕 特殊试剂的配制	146
第五部分 分析工作常用电子仪器的安装与使用	151
光点反射式电流计的构造与性能	152
非补偿型连续滴定和死停滴定两用仪	159
光电比色计	166
光电比浊计	182
液体滤光器	193
补偿型电位 pH 计和极谱计	197
电子管电位计式 pH 计	214
韦斯顿标准电池	221
充电器	224

第一部分 化學檢驗基礎知識介紹

分析天平的使用

常見的分析天平的形式，有騎馬式與電光式兩種。騎馬式為 10 毫克以下用游碼表示重量，目前國內生產一般均附有空氣制動裝置，但也有不附此裝置的。電光式天平均附有空氣制動裝置；由於使用的砝碼不同，又有三種形式：(1) 0.1 克至 0.9 克用環形砝碼，0.1 克以下由指針的偏度借電光與擴大鏡作用表示讀數；(2) 0.1 克至 0.9 克及 0.01 克至 0.09 克兩組環形砝碼，0.01 克以下由指針的偏度借電光與擴大鏡作用表示讀數；(3) 不另附砝碼，全部砝碼都附在天平裝置內，或者為單盤形式，用減砝碼求物重。

一、對分析天平的要求：

(1) 穩定性：指天平在其平衡狀態被擾動後，經過數次擺動，仍然能自動恢復其原來的性能。天平穩定的情況，決定於橫梁構造的正确性，降低橫梁的重心可以增加天平的穩定性，但是，天平的靈敏性又隨着天平重心降下而減低，因此，只許在一定的限度內，移動重心以調正穩定性。

(2) 靈敏性：天平的一端加一毫克重量後所引起指針的偏度，稱為靈敏度。靈敏度 α 可用下列公式表示：

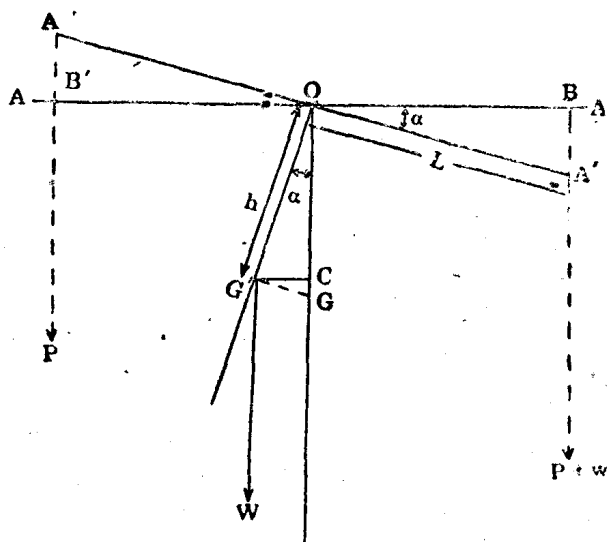
$$\tan \alpha = \frac{wL}{Wh}$$

w = 天平一端上加的額外重量。

L = 天平臂長。

W = 天平摆动部分的重量(梁与盘重)。

h = 天平的支点(中央刀口处)与指针上重心的距离。



設 AOA 为天平梁原来平衡时的位置, $A'O'A'$ 为右盘加额外重量 w 时天平梁的位置。天平梁在新位置时有三个力的作用, 即 $p+w$ 、 W 、 p , 在平衡的一瞬间以 O 为支点, 假定天平的两臂完全相等(即 $AO=AO$), 中间与两端的刀口都在同一平面上, 三个力距的代数和应为零。即:

$$(p+w)BO = (p \times B'O) + (W \times CG')$$

$$\because BO = B'O \quad \therefore w \times BO = W \times CG'$$

$$\angle AOA' = \angle COG' = \angle \alpha$$

$$BO = A'O \cos \alpha = L \cos \alpha$$

$$CG' = OG' \sin \alpha = h \sin \alpha$$

$$w \times L \cos \alpha = W \times h \sin \alpha$$

$$\frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \tan \alpha = \frac{wL}{Wh}$$

$$\text{当 } \angle \alpha \text{ 甚小时, } \tan \alpha = \alpha = \frac{wL}{Wh}$$

α 与天平指针摆动时所指的格数成正比例因 $\frac{wL}{Wh}$ 为一常数, w 较大, $\tan \alpha$ 也较大, 指针的偏度也较大, 如 $w=1$ 毫克, W, h , 固定不变, 则天平臂愈长(即 L 愈大), 天平的灵敏度也愈大, 但天平臂愈长, 则增加梁重, 亦即 W 增大, 灵敏度反而下降。如 $\frac{wL}{W}$ 均固定不变, 则天平的支点与指针上重心的距离(即 h)愈短, 灵敏度愈大。灵敏度的要求以感量表示(即毫克/分度), 应符合规定。

(3) 正确性: 同一物质, 在同一天平上连续称数次, 结果应相同; 同时也要求天平臂等长, 试验天平臂是否等长的方法, 即在天平盘上放等重的物质(一般为最大载重量), 称重后, 再互换位置, 重新称重, 两次称重相差的分度乘以此载重量的感量, 应符合规定。

(4) 不变性: 连续测定数次零点, 及称重前后的零点, 结果应符合规定。

根据国家规定一般分析天平规定的范围如下表:

类 别	称 量	标 牌 区 别	感 量	偏 差	变 动 性
一等分析天平	100 克	有微分标牌	0.1 毫克	0.4 毫克	2 分度
	200 克	无微分标牌	0.4 毫克	0.4 毫克	0.5 分度
二等分析天平	100 克	有微分标牌	0.2 毫克	1 毫克	2 分度
	200 克	无微分标牌	1 毫克	1 毫克	0.5 分度

二、使用时注意事項:

分析天平为分析工作者的主要工具,若天平因使用不小心,影响天平使用的寿命及准确性,影响工作,所以必須小心爱护。

(1) 天平应放于稳定的台桌上(或安在水泥台上),远离門窗,避免阳光直接照射,避免接近热源及潮湿、蒸气、酸类等有害气体,尽量免除震动与干扰。

(2) 使用前須檢查天平零件部位是否正确,刀垫是否在支架的正确位置。

(3) 用軟毛刷清除称盘上的灰尘及碎物、刀垫,发现有灰尘时,亦宜用軟毛刷清除。

(4) 应绝对避免酸、硷等有害物质附着称盘上(左右称盘上可放兩張等重的紙或塑胶盘以保护称盘)。所称物质必須放于称量瓶內称重,揮发性物质称量瓶必須密閉。所称物质温度应与天平一致。称物前应注意擦干被称物体下部的液体。

(5) 使用前先測定零点,如零点較偏或不对时(电光式),先行調正。

(6) 加取砝碼或物体时,应在使天平停下后进行。

(7) 关闭天平,应順着指針向中央分度时进行。

(8) 应将砝碼及物体尽量置于称盘的中心位置,大砝碼宜放当中,不使天平在开启后称盘搖摆过大。所加砝碼总重不应超过其載重量。

(9) 加砝碼試重时,不要马上将天平展开摆动,应輕慢地轉动手把,发现指針偏斜很快时,立刻将天平停下,再酌量加減砝碼。

(10) 称量完毕,应将全部砝碼及物体取下,不可留在盘上。

(11) 玻璃柜內应放有吸潮物質,如矽胶、氯化鈣等(最好用矽胶因可烘后再反复使用),并应經常更換以保持天平干燥,不銹蝕。

(12) 搬運天平需包裝時,应将橫梁小心取下,用軟紙包好,捆好,放入专用的盒內,注意不要碰及刀口。其他称盤吊环和其易于分离的零件,亦宜用軟紙包裝放入盒內。盒內空隙用紙塞緊,将盒关好,再放进另一坚固的包裝箱內,玻璃罩也包上紙,用小繩捆好,也放进包裝箱內,箱內空隙要塞上紙或刨屑。

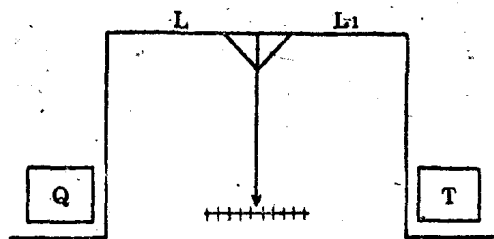
(13) 发现天平机械有任何损坏或其作用不正常时,在消除这些缺点以前,应停止使用。

(14) 天平使用期間,应定期檢查,以保持經常准确。

砝碼的校正

砝碼为恒量的标准,重量必須正确。市售的砝碼,虽經校正,但時間較長,或因其他原因影响了重量,所以在使用前,必須重新校正;即使是校正过的砝碼,使用一段時間后,难免因磨損与沾污而使重量有所变化;也須隔一定時間(半年或一年),校正一次。为了避免因天平兩臂不等長所引起的誤差,校正砝碼可用替代法或双称法,一般均使用替代法。

替代法是将需校正的砝碼 Q 置左盤上,右盤用輔助砝碼



T 平衡,然后将 Q 換以砝碼 p (或标准砝碼),至与 T 平衡。

$$QL = TL_1$$

$$pL = TL_1$$

$$\therefore TL_1 = TL_1 \quad \therefore QL = pL$$

$$\therefore Q = p$$

双称法是将需校正的砝碼 Q 置左盘上,右盘用砝碼(或标准砝碼) W_1 平衡則:

$$QL = W_1 L_1 \dots\dots\dots(1)$$

將 Q 移至右盘,此时需用 W_2 来平衡 Q 則:

$$QL_1 = W_2 L \dots\dots\dots(2)$$

$$(1) \times (2) \quad Q^2 LL_1 = W_1 W_2 LL_1 \text{ 或 } Q^2 = W_1 W_2$$

$$Q = \sqrt{W_1 W_2}$$

如天平兩臂等長, $W_1 = W_2$, 一般天平兩臂虽不完全等長,也相差極小, W_1 与 W_2 也相差極小,可以代数平均数代替几何平均数,即 $Q = \frac{W_1 + W_2}{2}$ 。

替代法比較簡便,而且結果准确,因为它不受天平偏差的影响。一般均采用此法,其步驟如下:

(1) 将与被檢砝碼同质量的标准砝碼,置于天平右盘,加相当的重物(可取另一附砝碼),于左盘平衡,求得停点 LB 。

(2) 加以小砝碼 g 求得停点 LB_1 , 并測定該称量时天平的感量。

(3) 在右盘中取下标准砝碼,加欲校正的砝碼放于右盘中,开启天平,如不平衡时,在天平一边盘上加小砝碼(a)平

衡，記下停点 LA ，設 B 为标准砝碼， A 为欲校正的砝碼， T 为相当重物， g 为試驗感量的小砝碼。

$$\text{感量 } S = \frac{g}{LB_1 - LB} \text{ 的绝对值。}$$

欲校正砝碼的质量 $A = B \pm (LA - LB)S \pm a$ 。

例： $g = 1$ 毫克 $a = 5$ 毫克（加在左盘） $B =$ 标准砝碼
100.0001 克

$LB = 0.25$ 分度 $LB_1 = 3.75$ 分度 $LA = 2.25$ 分度

$$\text{感量 } S = \frac{1 \text{ 毫克}}{3.75 - 0.25} = \frac{1}{3.5} \text{ 毫克} = 0.286 \text{ 毫克}$$

欲校正砝碼的质量 $A = 100.0001 \text{ 克} + (2.25 - 0.25)0.286$
毫克 + 5 毫克 = 100.000 克 + 0.572 毫克 + 5 毫克
= 100.00572 克。

5 毫克加在左盘，即欲校正的砝碼重，故应为 + 号加进去。

根据国家規定，砝碼的允差如下：

砝碼質量(克)	200	100	50	20	10	5	2	1
允 差(毫克)	+2	+1	+1	+1	+0.6	+0.6	+0.6	+0.6

砝碼質量(毫克)	500	200	100	50	20	10	5	2	1
允 差(毫克)	± 0.3	± 0.3	± 0.3	± 0.3	± 0.2	± 0.2	± 0.1	± 0.1	± 0.1

在具体工作中，对砝碼要求的精确程度随分析結果要求的精确程度及取样的多少而定，如取样在 1 克以下，結果要求在 99.5% 以上，那末一定要称至小数后第四位，砝碼誤差的

範圍，最好是小于相当砝碼本身重量的0.2%。称重时如用二次称重之差求得重量，尽可能不动大砝碼，只須計算几个变动砝碼的校正值，如只称一次，須將几个砝碼校正值的总和計算上去。砝碼經校正后，如校正值較大，应用时易发生計算上的錯誤，可自行將砝碼进行重量校正。一般砝碼的构造为金属作的外壳，壳內装有金属砂，如砝碼較重或較輕时，可旋开砝碼上的小柄，取出或装入少量金属砂以至重量达到要求时为止。

資料来源：卫生部药檢所根据国家計量局暫行規定資料汇编。

玻璃容器的校正

在定量分析上应用的玻璃容量仪器，如滴定管、容量瓶、吸管等都需要很正确的容积，否則在使用时就会影响分析结果的正确性，故容量仪器是否正确，必須事先进行校正試驗。

在容量分析中作为基本单位的是毫升，即0.001升，也就是在真空中，1克重的水在最大密度时（3.98°C）*所占的体积。容器的容积一般是以20°为标准，如1,000毫升的容量瓶，在20°时的容积，相当于1,000克重的水在真空中及在最大密度时所占的体积。

水的体积在3.98°以上时，随温度的上升而膨胀，玻璃容器的体积和容积，也随温度上升而膨胀，作容器校正試驗时，要使水为4°，玻璃容器为20°，在真空中称水的重量是不可能的，但可借水的密度，水和砝碼（砝碼以銅质計算）在空气中称重时因空气的浮力而减少的重量，玻璃的膨胀系数，三者求出容器的实际容量。

为了校正容器时計算方便，將不同温度的容积与該容积

* 全書所用溫度均用攝氏溫標計算，以后不再注明。