



隨身課堂

《药物分析》

# 药物的鉴别试验

药学系 药学教研室 刘燕老师



# 学习目标

- 1.掌握鉴别试验的目的、药物性状和物理常数的测定及其对药物鉴别的作用，常用鉴别方法与选择。
- 2.熟悉鉴别试验的影响因素与注意事项。
- 3.了解鉴别试验方法的验证。



# 主要内容

- 第一节 鉴别试验的内涵
- 第二节 鉴别试验的项目
- 第三节 鉴别试验的方法
- 第四节 鉴别试验的条件



# 第一节 药物鉴别试验的定义与目的



## 1. 药物鉴别试验的定义

是根据药物的分子结构、理化性质、采用物理、化学或生物学方法来判断药物的**真伪**。

## 2. 药物鉴别的目的

是判断药物的**真伪**，检查药物的纯度。

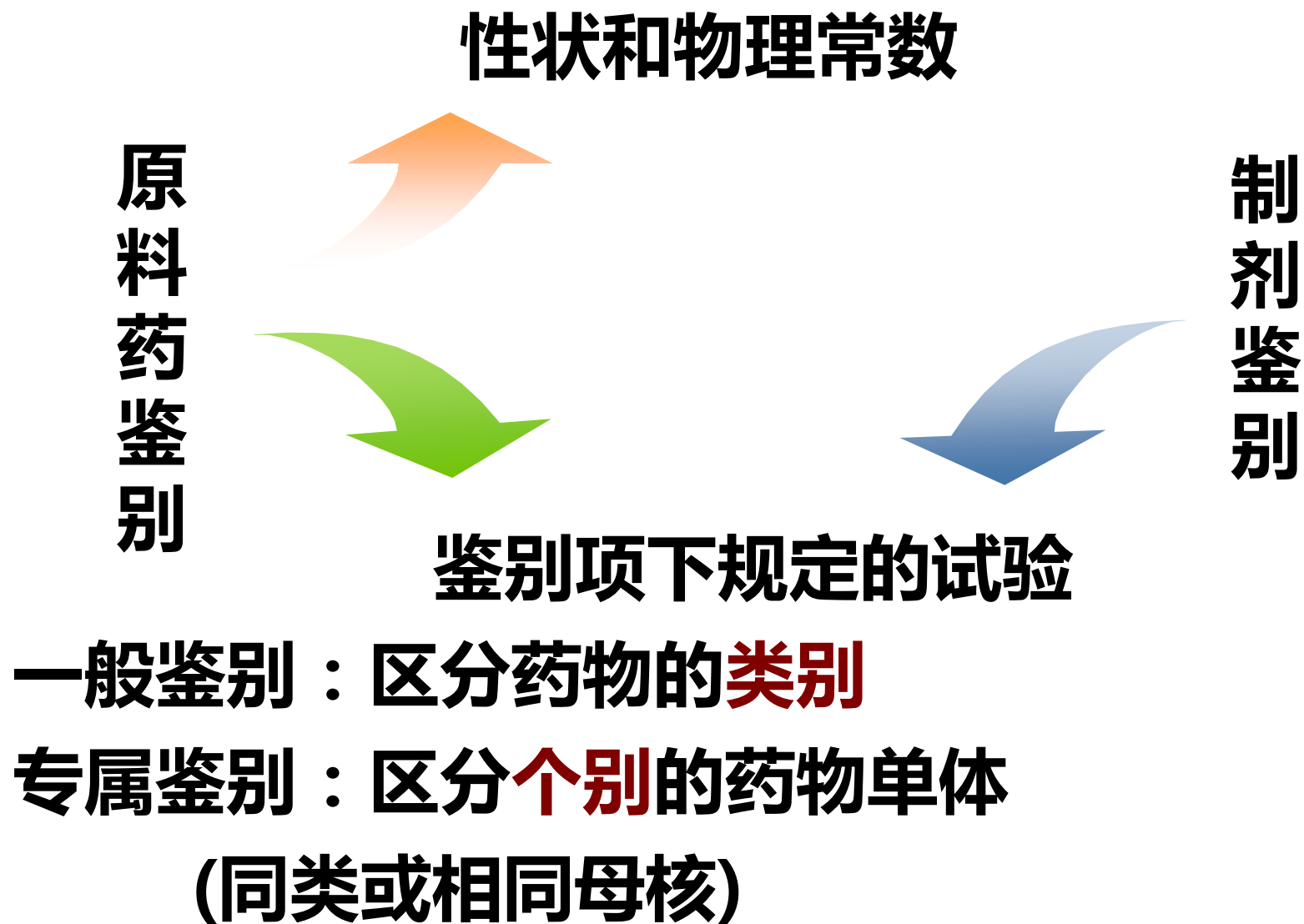
## 3. 药物鉴别的特点

对**已知**药物进行**确证**试验



## 第二节 鉴别试验的项目





# 一、药物的性状

- **性状（呈现状态）：反映了药物特有的物理性质。**

**性状一般包括：**



# 一、药物的性状

## (一) 药物外观与臭味

主要是指：聚集状态、晶形、色泽、臭、味、吸潮性、风化性、遇光变化情况等。例：

**乙醇** 本品为无色澄明液体；微有特臭，味灼烈；易挥发，易燃烧，燃烧时显淡蓝色火焰；热至约 $78^{\circ}\text{C}$ 即沸腾。

**阿司匹林** 本品为白色结晶或结晶性粉末；无臭或微带醋酸臭，味微酸；遇湿气即缓缓水解。

**维生素B<sub>1</sub>** 本品为白色结晶或结晶性粉末；有微弱的特臭，味苦；干燥品在空气中迅即吸收约4%的水分。



# 一、药物的性状

## (二) 药物的溶解度 (solubility)

系指：在一定温度下，药物溶解形成饱和溶液时，溶解溶质的最大量。

### 1. 药典中对药品近似溶解度的表示：

**极易溶解**系指溶质1g(ml)能在溶剂不到1ml中溶解；

**易溶**系指溶质1g(ml)能在溶剂1 ~ 不到10ml中溶解；

**溶解**系指溶质1g(ml)能在溶剂10 ~ 不到30ml中溶解；

**略溶**系指溶质1g(ml)能在溶剂30 ~ 不到100ml中溶解；

**微溶**系指溶质1g(ml)能在溶剂100 ~ 不到1000ml中溶解；

**极微溶解**系指溶质1g(ml)能在溶剂1000 ~ 不到10000ml中溶解

**几乎不溶或不溶**系指溶质1g(ml)在溶剂10000ml中不能完全溶解



# 一、药物的性状

## (二) 药物的溶解度

### 2. 药物溶解度测定的一般方法

试验法：除另有规定外，称取**研成细粉**的供试品或量取液体供试品，于 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ **一定容量**的溶剂中，每隔**5分钟**强力振摇**30秒钟**；观察**30分钟**内的溶解情况，如无目视可见的溶质**颗粒**或**液滴**时，即视为完全溶解。

如：易溶 系指溶质**1g**(ml)能在溶剂**1 ~ 不到10ml**

中溶解



# 一、药物的性状

## (三) 物理常数 (P30)

药典收载的物理常数有:

相对密度、馏程、**熔点**、凝点、**比旋度**、折光率、黏度、**百分吸收系数**、碘值、皂化值和酸值等。

物理常数的作用:

鉴别、检查和含量测定



## (三) 物理常数

### 1. 熔点 (melting point)

(1) 定义 是指一种物质按规定方法测定，由**固体熔化成液体的温度或熔融同时分解的温度或在熔化时初熔至全熔经历的温度**

(2) 作用: 鉴别和检查纯度

(3) 测定方法:

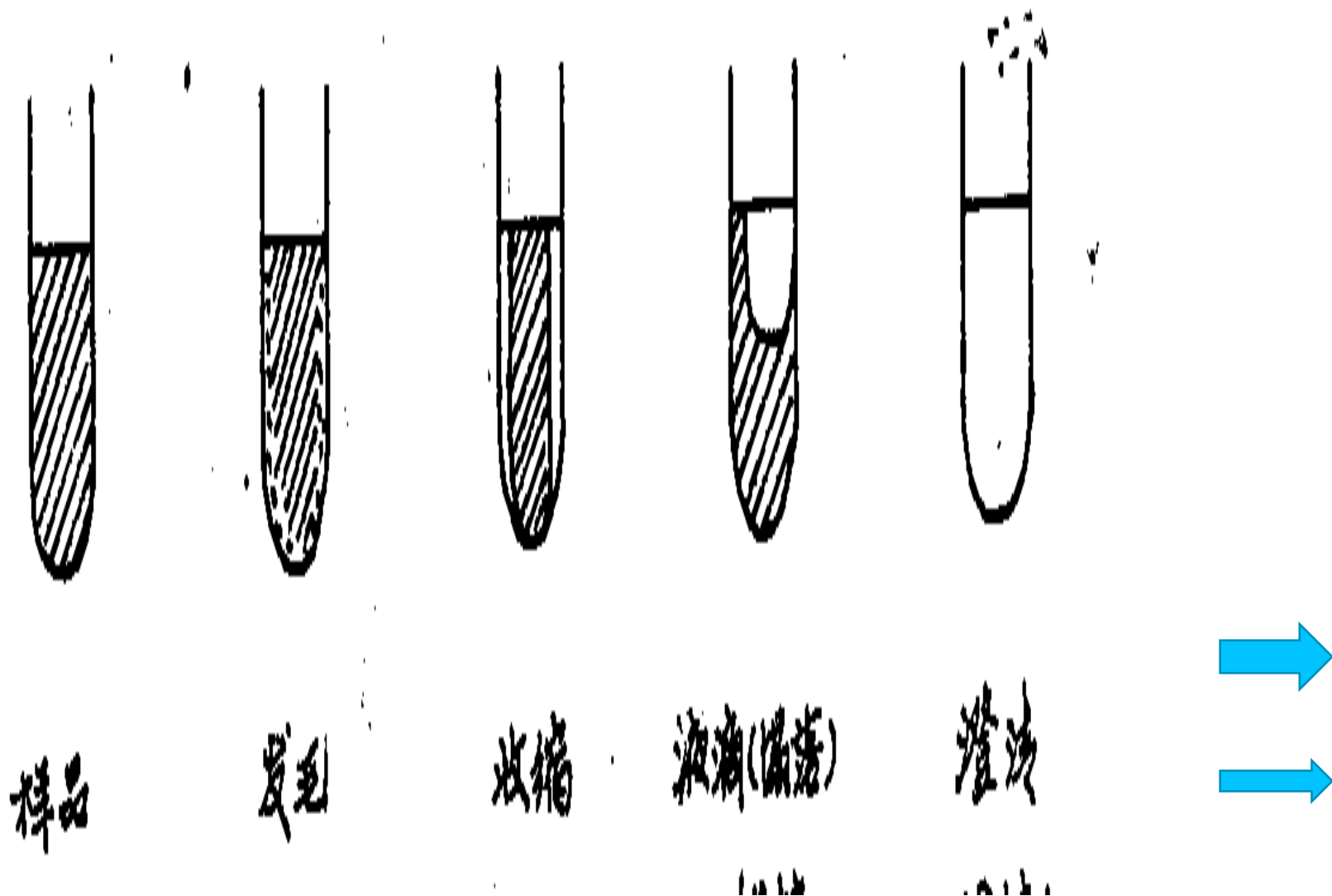
**第一法**: 测定易粉碎的固体药品

第二法: 测定不易粉碎的固体药品 (脂肪、石蜡等)

第三法: 测定凡士林或与之类似的物质

一般测3次，取平均值

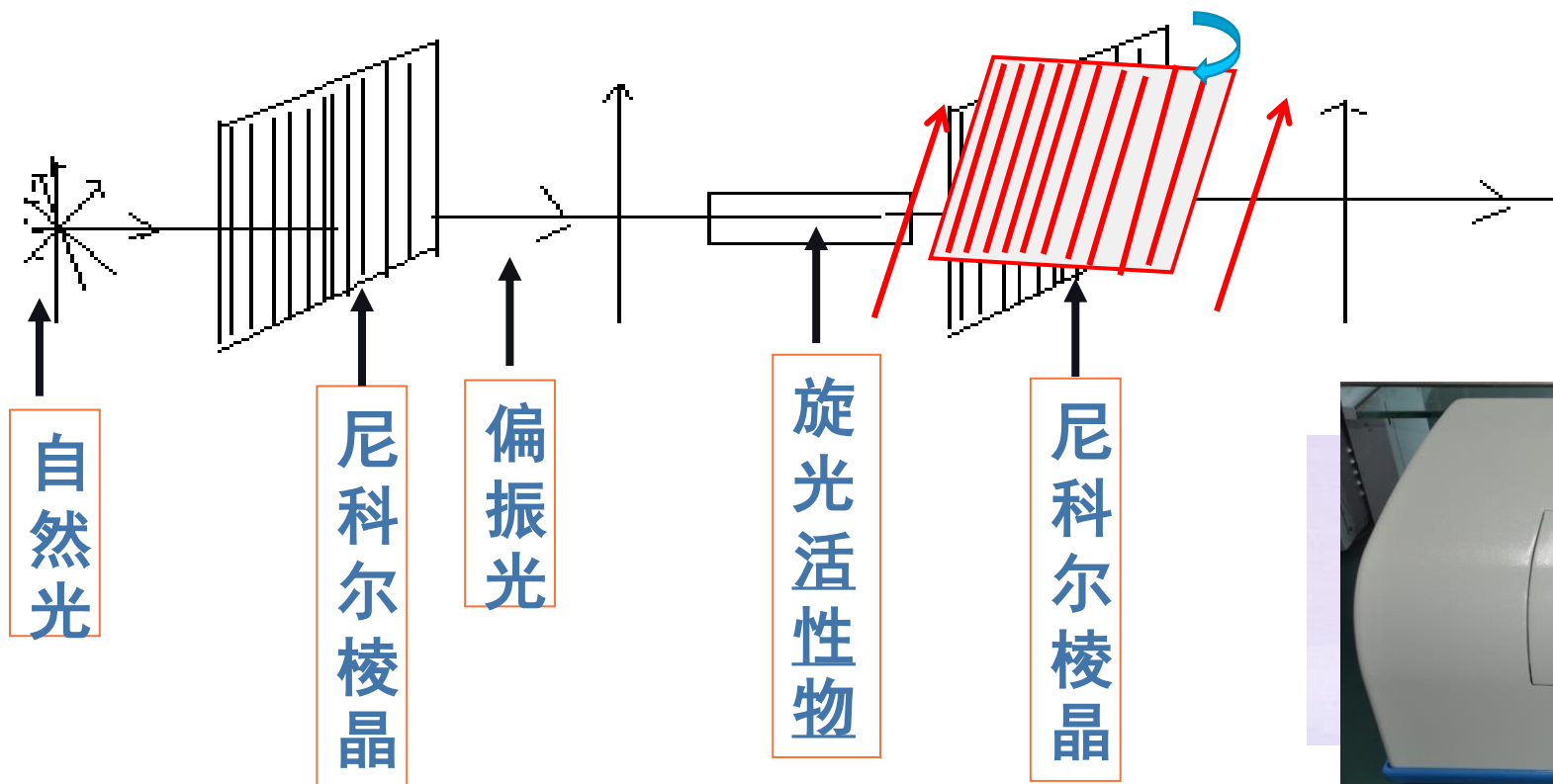




## 2.比旋度

(1) 测定基本原理 自然光有多少个振动平面？

1) 偏振光：光线通过尼科尔棱晶后只有一个振动平面的光



## 2.比旋度

(1) 测定基本原理

2) 旋光活性? 能使偏振光振动平面旋转的性质

3) 旋光活性物质 具有旋光活性的物质(左旋和右旋)

4) 旋光度 使偏振光振动平面旋转的度数

5) 比旋度

当偏振光通过长1dm, 每1ml中含有旋光性物质1g的溶液, 在一定波长与温度下测得的旋光度称为比旋度

∴ 比旋度的数学表达式为:  
(浓度的单位为g.ml<sup>-1</sup>)

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{L \times C} \text{ 或 } \alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \times C \times L$$



## 2.比旋度

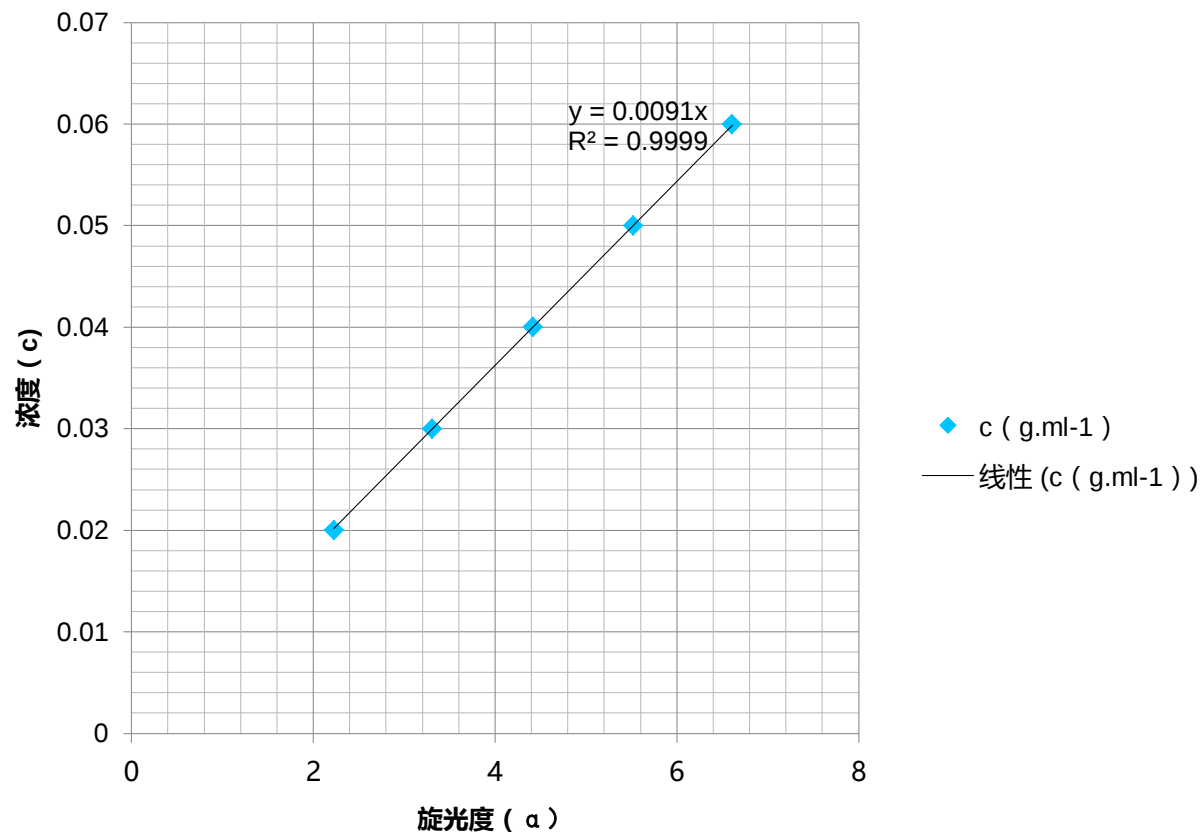
①测定一系列标准溶液的旋光度

②作  $\alpha$ -C 曲线

③测样品的旋光度 ( $\alpha_{\text{样}}$ )

④在曲线上求样品的浓度 ( $C_{\text{样}}$ )

比旋度法：



## 2.比旋度

比旋度法：

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{L \times C} \quad \therefore C = \frac{\alpha}{[\alpha]_{\lambda}^t L}$$

此时浓度表示每ml溶液中含被测成分的克数

$$C\% = \frac{\alpha}{[\alpha]_{\lambda}^t \times L} \times 100\% \quad \text{或} \quad C = \frac{100\alpha}{[\alpha]_{\lambda}^t L}$$

此时浓度为百分浓度表示每100ml溶液中含被测成分的克数

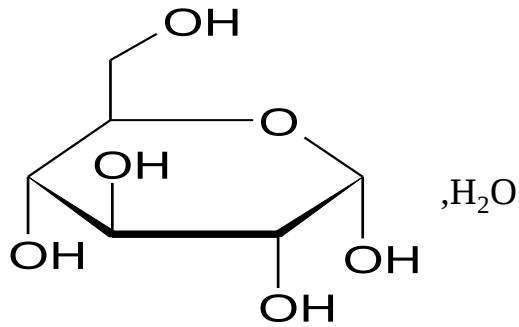


# 葡萄糖注射液的含量测定（2020版药典）

精密量取本品适量（约相当于葡萄糖10g），置100ml量瓶中，加氨试液0.2ml（10%或10%以下规格的本品可直接取样测定），用水稀释至刻度，摇匀，静置10分钟，在25℃时，依法测定旋光度（通则0621），与2.0852相乘，即得供试量中含有  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的重量(g)。



# 计算因素2.0852的由来



$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$  分子量198.17

$C_6H_{12}O_6$  分子量180.16

已知**无水**葡萄糖的  $[\alpha]_D^{25} = 52.75^\circ$  , 测定管长度为1dm , 则:

$$C = \frac{100\alpha}{[\alpha]_D^{25} L} = \frac{100 \times \alpha}{52.75 \times 1} = 1.8975 \times \alpha$$

注:  $\times 100$ 后就表示浓度是**每100ml**中含无水葡萄糖的**克数**

$\therefore$  100ml中含无水葡萄糖的克数为:  **$1.8975 \times \alpha$**



# 计算因素2.0852的由来

## 再换算成含1分子结晶水葡萄糖的克数

|     |                        |                           |
|-----|------------------------|---------------------------|
|     | $C_6H_{12}O_6$         | $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ |
| 分子量 | 180.16                 | 198.17                    |
|     | $1.8975 \times \alpha$ | ?                         |

$$C = \alpha \times 1.8975 \times \frac{C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O}{C_6H_{12}O_6} = \alpha \times 1.8975 \times \frac{198.17}{180.16} = \alpha \times 2.0852$$

当 $\alpha=1^\circ$ 时。  $C=2.0852$ 。  $\therefore$  2.0852则是测定管为1dm时，每 $1^\circ$ 旋光度相当于待测溶液**100ml**中含 **$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$**  的克数

$$\therefore \text{葡萄糖}\% = \alpha \times 2.0852 \times \frac{n}{L}$$

式中n---稀释倍数，L---测定管长度

葡萄糖氯化钠注射液中葡萄糖含量也用此方法测定



# 例题：

**葡萄糖注射液的含量测定**：精密量取葡萄糖注射液10ml，置50ml量瓶中，加氨试液0.1ml后，用纯化水稀释至刻度，摇匀，静置10min，装入2dm长的测定管中，在25℃测定旋光度为+9.80°，空白试验（起始点）为零），求葡萄糖注射液中葡萄糖（ $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ ）的含量。

**解：** 已知： $\alpha = +9.80^\circ$      $L = 2dm$      $n = 50/10 = 5$

**根据：** 葡萄糖% =  $\alpha \times 2.0852 \times \frac{n}{L}$

$$\text{得：葡萄糖\%} = 9.80 \times 2.0852 \times \frac{5}{2} = 51.0874 = 51.1$$

**答：**葡萄糖注射液中葡萄糖（ $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ ）的含量为**51.1%**



1.葡萄糖的比旋度测定：精密称取经干燥的本品10.00g，加适量纯化水使溶解，定量转移至100ml 的量瓶中，再加氨试液2ml 后，用纯化水稀释至刻度。置2dm测定管于20℃测得旋光度为+10.00°，零点为-0.25°，葡萄糖的比旋度为 D

A.+2.30° B.-2.30° C.-51.25° D.+51.25° E.-2.02°

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{L \times C} = \frac{10.25}{2 \times 10.00 / 100} = 51.25$$



### 3.百分吸收系数

(1) 测定依据：朗伯-比尔定律： $A = ECL$

$$E = \frac{A}{CL}$$

其中： $E$ 的正确表达应是： $E_{1cm}^{1\%}$

称为百分吸收系数

∴百分吸收系数：指光路长度（ $L$ ）为1cm，  
浓度为1%时，溶液的吸光度。



奥析UV1800



普析TU1901



### 3.百分吸收系数

(2) 百分吸收系数的应用：

1) 鉴别药物，检查药物的纯度。

2) 含量测定

标准曲线法

吸收系数法

$$A = ECL \quad E = \frac{A}{CL} \quad C = \frac{A}{EL}$$

C:表示每100ml溶液中含被测成分的克数



# 例题：维生素E的吸收系数的测定

**方法：** 取本品，精密称定，加无水乙醇溶解并定量稀释制成每1ml中约含0.1mg的溶液，照紫外-可见分光光度法测定，在284nm的波长处测定吸光度，吸收系数 ( $E_{1cm}^{1\%}$ ) 为41.0~45.0。

**实测数据：** 维生素E 0.0102g置100ml量瓶中，加无水乙醇溶解稀释至刻度，比色皿长度为1cm，在284nm的波长处测定吸光度为0.450。

解：依据  $E_{1cm}^{1\%} = \frac{A}{CL}$

C=0.0102 (g/100ml)

即得维生素E的吸收系数为：
$$E_{1cm}^{1\%} = \frac{0.450}{0.0102 \times 1} = 44.1$$

结论：**符合规定**



# 药物性状小结

1.药物性状包括：

外观与臭味、溶解度和物理常数；

2.药典收载的物理常数有：

相对密度、馏程、**熔点**、凝点、**比旋度**、折光率、黏度、**百分吸收系数**、碘值、皂化值和酸值等；

3.物理常数的作用：鉴别、检查和含量测定

4.常用于含量测定有：比旋度、百分吸收系数



# 药物性状检查小结

含量测定计算：

比旋光：
$$C\% = \frac{\alpha}{[\alpha]_{\lambda}^t \times L} \times 100\%$$

对于葡萄糖：

$$\text{葡萄糖}\% = \alpha \times 2.0852 \times \frac{n}{L}$$

百分吸收系数：
$$C = \frac{A}{E \times L} \quad (\text{注：算出的浓度为} X\%)$$



## 二、一般鉴别试验

- 依据**同类**药物的结构、性质进行的真伪**鉴别**。
  - 无机药物：其阴、阳离子的特殊反应；
  - 有机药物：共有母核、官能团特征反应。
- 特点：确定（区分）**类别**，不能够确定个别品种。
- **常用一般鉴别试验**：丙二酰脲类、托烷生物碱类、芳香第一胺类、有机氟化物类、有机酸盐、无机金属盐类、无机酸盐等。





# ChP2020第四部 通则

## 0301 一般鉴别试验

### 0301 一般鉴别试验

#### 水杨酸盐

(1)取供试品的水性或弱酸性稀溶液，加三氯化铁试液1滴，即显紫色。

(2)取供试品溶液，加稀盐酸，即析出白色水杨酸沉淀；分离，沉淀在醋酸铵试液中溶解。

#### 丙二酰脲类

(1)取供试品约0.1g，加碳酸钠试液1ml与水10ml，振摇2分钟，滤过；滤液中逐滴加入硝酸银试液，即生成白色沉淀，振摇，沉淀即溶解；继续滴加过量的硝酸银试液，沉淀不再溶解。

(2)取供试品约50mg，加吡啶溶液(1→10)5ml，溶解后，加铜吡啶试液1ml，即显紫色或生成紫色沉淀。

#### 有机氟化物

取供试品约7mg，照氧瓶燃烧法(通则0703)进行有机破坏，用水20ml与0.01mol/L氢氧化钠溶液6.5ml为吸收液，俟燃烧完毕后，充分振摇；取吸收液2ml，加茜素氟蓝试液0.5ml，再加12%醋酸钠的稀醋酸溶液0.2ml，用水稀释至4ml，加硝酸亚铈试液0.5ml，即显蓝紫色；同时做空白对照试验。

色沉淀。

(2)取供试品的水性溶液，加碘化钾试液，即生成猩红色沉淀，能在过量的碘化钾试液中溶解；再以氢氧化钠试液碱化，加铵盐即生成红棕色的沉淀。

(3)取不含过量硝酸的供试品溶液，涂于光亮的铜箔表面，擦拭后即生成一层光亮似银的沉积物。

#### 芳香第一胺类

取供试品约50mg，加稀盐酸1ml，必要时缓缓煮沸使溶解，加0.1mol/L亚硝酸钠溶液数滴，加与0.1mol/L亚硝酸钠溶液等体积的1mol/L脲溶液，振摇1分钟，滴加碱性β-萘酚试液数滴，视供试品不同，生成由粉红到猩红色沉淀。

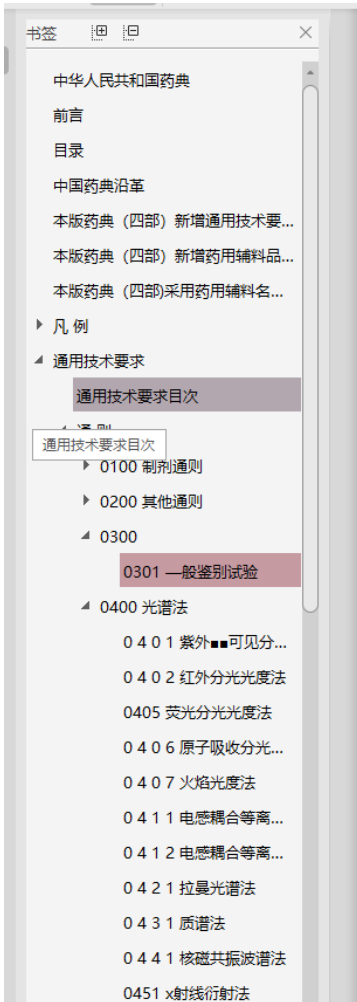
#### 苯甲酸盐

(1)取供试品的水性溶液，滴加三氯化铁试液，即生成赭色沉淀；再加稀盐酸，变为白色沉淀。

(2)取供试品，置干燥试管中，加硫酸后，加热，不炭化，但析出苯甲酸，并在试管内壁凝结成白色升华物。

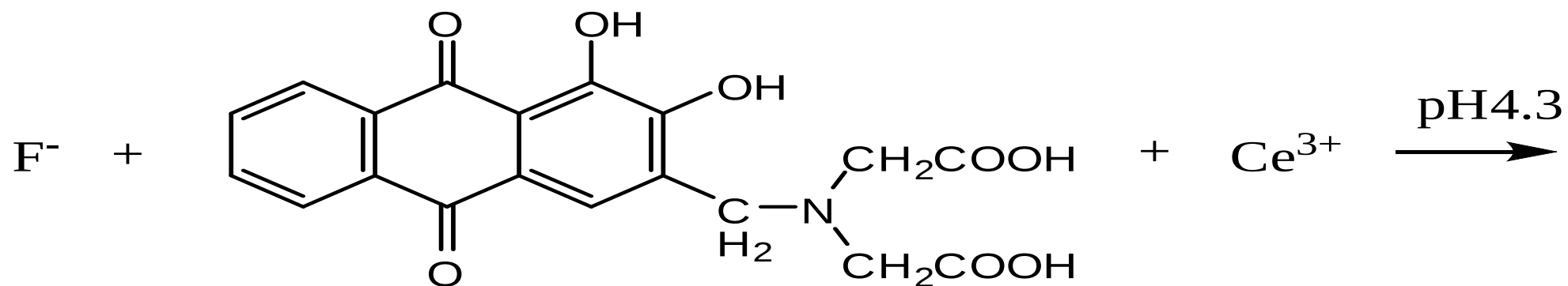
#### 乳酸盐

取供试品溶液5ml(约相当于乳酸5mg)，置试管中，加溴试液1ml与稀硫酸0.5ml，置水浴上加热，并用玻棒小心搅拌至褪色，加硫酸铵4g，混匀，沿管壁逐滴加入10%亚

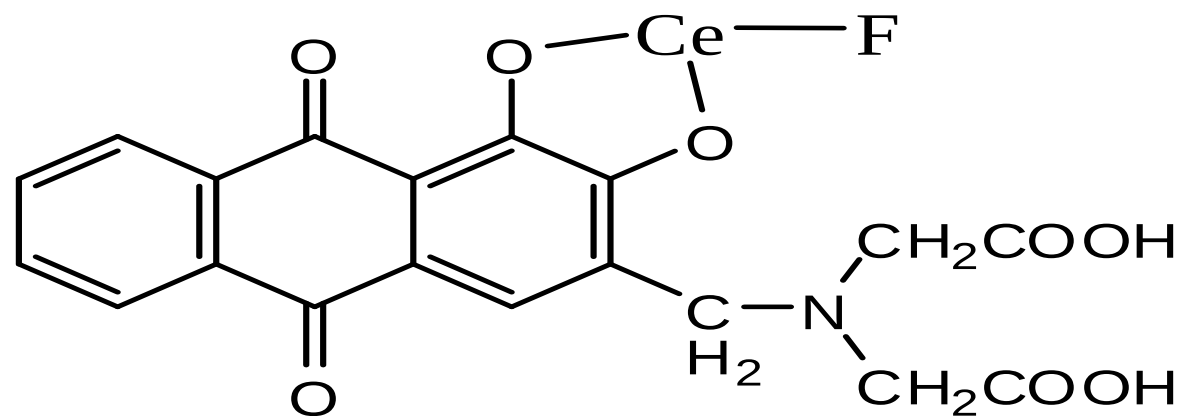


**鉴别方法：**取供试品约7mg，照**氧瓶燃烧法**进行有机破坏，用水20ml与0.01mol/L氢氧化钠溶液6.5ml为吸收液，俟燃烧完全后，充分振摇，取吸收液2ml，加茜素氟蓝试液0.5ml，再加12%醋酸钠的稀醋酸溶液0.2ml，用水稀释至4ml，加硝酸亚铈试液0.5ml，即显**蓝紫色**，同时做空白对照试验。





茜素氟蓝

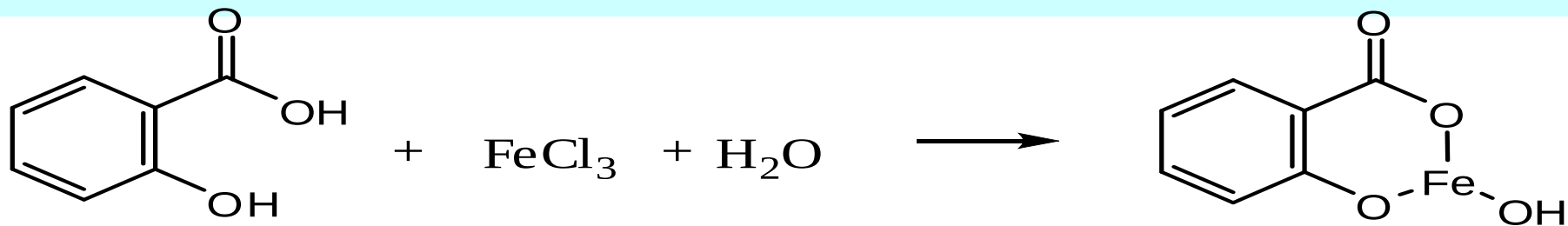


蓝紫色配合物



# 水杨酸盐

- **鉴别方法一**：取供试品的稀溶液，加三氯化铁试液1滴，即显**紫色**。
- **反应原理**：本品在中性或弱酸性条件下，与三氯化铁试液生成配位化合物，在中性时呈红色，弱酸性时呈**紫色**。



- **鉴别方法二**：取供试品溶液，加稀盐酸，即析出**白色**水杨酸沉淀；分离，沉淀在醋酸铵试液中溶解。



## 三、专属鉴别试验

### 一般鉴别试验

是以药物的化学结构及其物理化学性质为依据，通过化学反应来鉴别药物的真伪的。

通过一般鉴别试验只能证实是**某一类**药物，而不能确证是**哪一种**药物。（如芳胺类药物的鉴别）收载在药典的通则中

### 专属鉴别试验

药物的专属鉴别试验是确证**某一种**药物的依据

例：盐酸普鲁卡因的质量标准

收载在药典正文具体的药物中



# 盐酸普鲁卡因

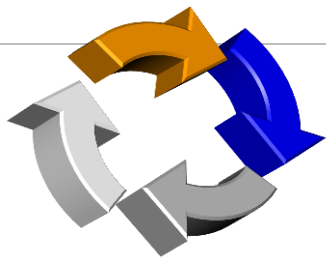
## 【鉴别】

- (1) 取本品约0.1g，加水2ml 溶解后，加10%氢氧化钠溶液1ml,即生成白色沉淀；加热，变为油状物；继续加热，发生的蒸气能使湿润的红色石蕊试纸变为蓝色；热至油状物消失后，放冷，加盐酸酸化，即析出白色沉淀。
- (2)本品的红外光吸收图谱应与对照的图谱（光谱集397图）一致。
- (3)本品的水溶液显**氯化物**鉴别（1）的反应（通则 0301）。
- (4)本品显**芳香第一胺类**的鉴别反应（通则 0301）。



## 第三节 鉴别试验方法





## 方法分类

化学鉴别法

呈色反应鉴别法  
沉淀生成反应鉴别法  
荧光反应鉴别法  
气体生成反应鉴别法  
测定生成物的熔点

光谱鉴别法

紫外光谱鉴别法  
红外光谱鉴别法

色谱鉴别法

薄层色谱鉴别法  
HPLC、GC鉴别法  
纸色谱鉴别法

生物学法



# 药物的鉴别方法要求

- 专属性强，耐用性好，灵敏度高，操作简便、快速。
- 常用方法：化学法、光谱法、色谱法和生物学法。
- 中药材鉴别方法：还有显微鉴别法和特征图谱或指纹图谱鉴别法。
- 制剂的鉴别：尽可能与原料药相同；必须：排除辅料干扰；多组分或微量成分，须用更灵敏、专属的方法。
- 特殊性质：采用特定方法。如手性、晶型等。



# 一、化学鉴别法

化学鉴别法：

根据药物与化学试剂在一定条件下发生离子反应或官能团反应所产生的颜色、沉淀、气体、荧光、焰色、熔点等，从而做出鉴别结论。



# 一、化学鉴别法

## 1. 呈色反应鉴别法

- 指供试品溶液中加入适当的试剂溶液，在一定条件下进行反应，生成易于观测的**有色产物**。

### (1) 三氯化铁呈色反应

- 用于酚羟基或水解后产生酚羟基

### (2) 异羟肟酸铁反应

- 多用于芳酸及其酯类、酰胺类

### (3) 茚三酮呈色反应

- 用于AA 和 结构中含有氨基糖单元的药物



# 一、化学鉴别法

## 1.呈色反应鉴别法

### (4) 重氮化-偶合显色反应

- 用于芳伯氨基或潜在芳伯氨基

### (5) 氧化还原显色反应及其他颜色反应

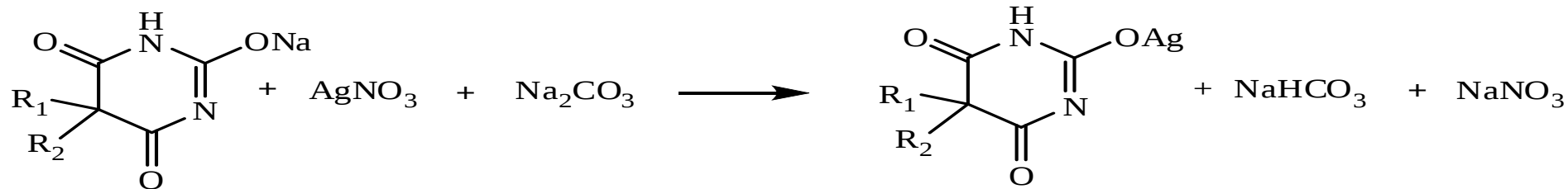
- 多巴胺等酚性药物与三氯化铁试液呈色加碱溶液后的变色反应



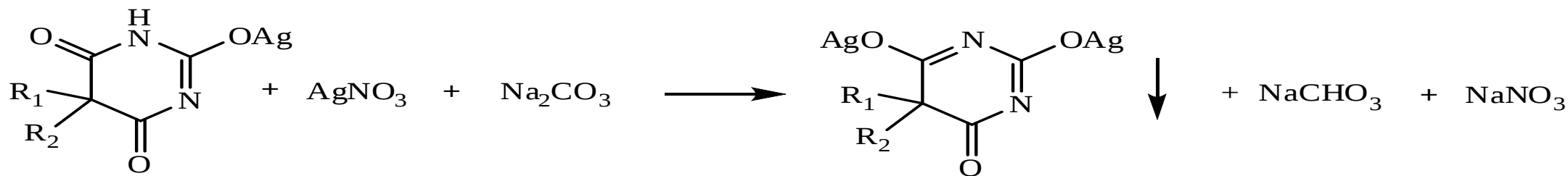
# 一、化学鉴别法

## 2.沉淀生成反应鉴别法

### (1) 与重金属离子的沉淀反应



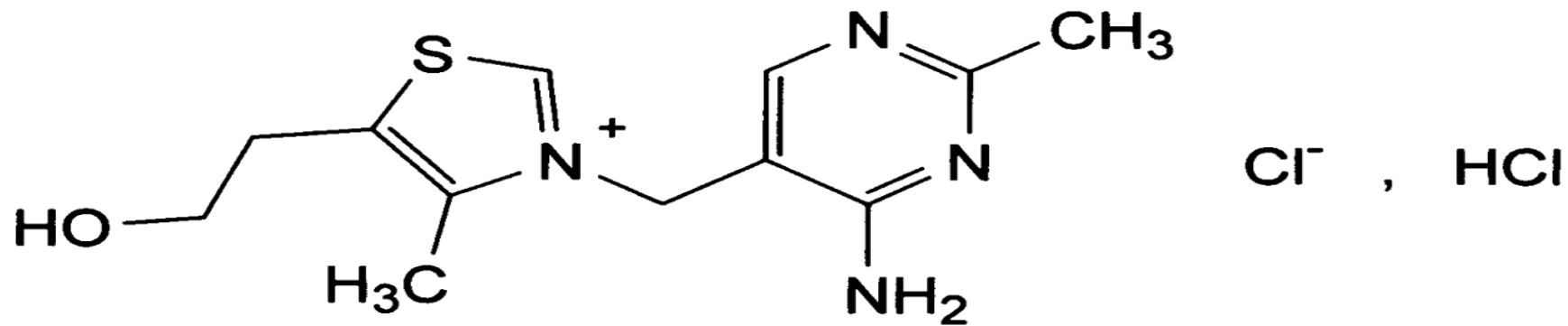
丙二酰脲类药物与硝酸银反应



# 一、化学鉴别法

## 2.沉淀生成反应鉴别法

### (2) 与生物碱沉淀剂的反应



- 维生素B<sub>1</sub>与碘化汞钾生成淡黄色沉淀  $[\text{B}] \cdot \text{H}_2\text{HgI}_4$ 。



# 一、化学鉴别法

## 3. 荧光反应鉴别法

常用的荧光发射形式：

- (1) 药物本身可在可见光下发射荧光；
- (2) 药物溶液加硫酸后，在可见光下发射荧光；
- (3) 药物和溴反应后，于可见光下发射出荧光；
- (4) 药物和间苯二酚反应后，发射出荧光及药物经其他反应后，发射荧光。



# 一、化学鉴别法

## 4. 气体生成反应鉴别法

- (1) 大多数的胺（铵）类药物、酰脲类药物以及某些酰胺类药物，可经强碱处理后，加热，产生氨（胺）气。
- (2) 化学结构中含硫的药物，可经强酸处理后，加热，发生硫化氢气体。
- (3) 含碘有机药物，经直火加热，可生成紫色碘蒸气；含醋酸酯和乙酰胺类药物，经硫酸水解后，加乙醇可产生醋酸乙酯的香味。



## 二、光谱鉴别法

### 1. 紫外-可见光谱鉴别法

(1) 紫外光谱(ultraviolet spectrophotometry, 缩写: **UV**)

含有**芳环**或**共轭双键**的药物在**紫外光区**有特征吸收, 含有**生色团**和**助色团**的药物在**可见光区**有特征吸收。它们都可用紫外 - 可见分光光度法进行鉴别。

注意: **波长范围**: 200nm~400nm (紫外)

400nm~800nm (可见)

800nm~... (红外)

**测定范围**: 含芳环或共轭双键、有色的物质



## 二、光谱鉴别法

### 2. 紫外光谱鉴别方法：

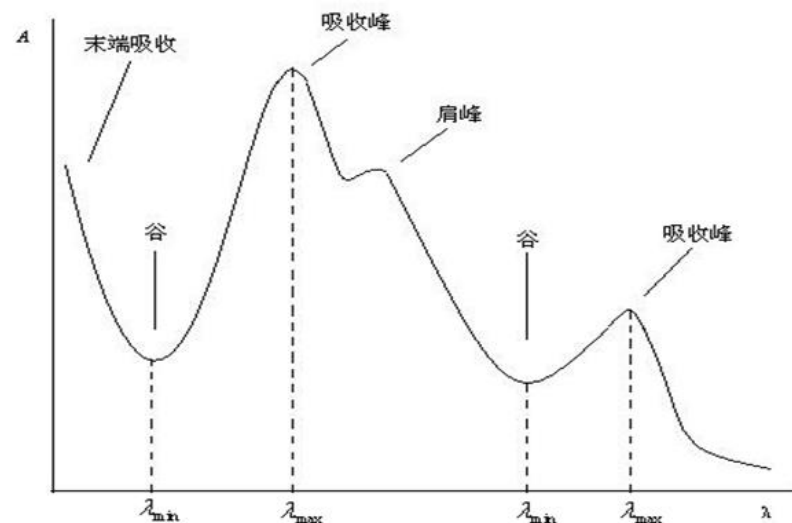
#### (1) 比较光谱的一致性

峰位、峰形、峰的相对强度

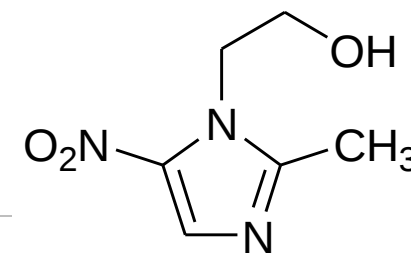
#### (2) 比较最大吸收波长及吸收系数的一致性

#### (3) 比较吸收度或吸收系数比值的一致性

#### (4) 比较最大吸收波长的一致性或比较最大、最小吸收波长的一致性



## 例：甲硝唑的鉴别



(1) 取本品约10mg，加氢氧化钠试液2ml，温热，即得紫红色溶液；滴加稀盐酸使成酸性后即变成黄色，再滴加过量氢氧化钠试液则变成橙红色。

(2) 取本品约0.1g，加硫酸溶液(3→100)4ml，应能溶解；加三硝基苯酚试液10ml 放置后即生成黄色沉淀。

(3) 取吸收系数项下的溶液，照分光光度法（通则0401）测定，在277nm的波长处有**最大吸收**，在241nm 的波长处有**最小吸收**。

(4) 本品的红外光吸收图谱应与对照的图谱（光谱集112 图）一致



# 例：甲硝唑的鉴别实验《中国药典》（现行版）



取本品约13 mg，用万分之一电子天平精密称定，记录重量。置500 ml烧杯中，加溶解，转移置1000 ml 量瓶中，再加盐酸溶液(9→1000)稀释至刻度，摇匀。按照紫外分光光度计标准操作规程进行药物紫外光谱图的测定，记录**最大吸收波长**、**最小吸收波长**。按下面公式计算277 nm 波长处**吸收系数**。

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{CL}$$

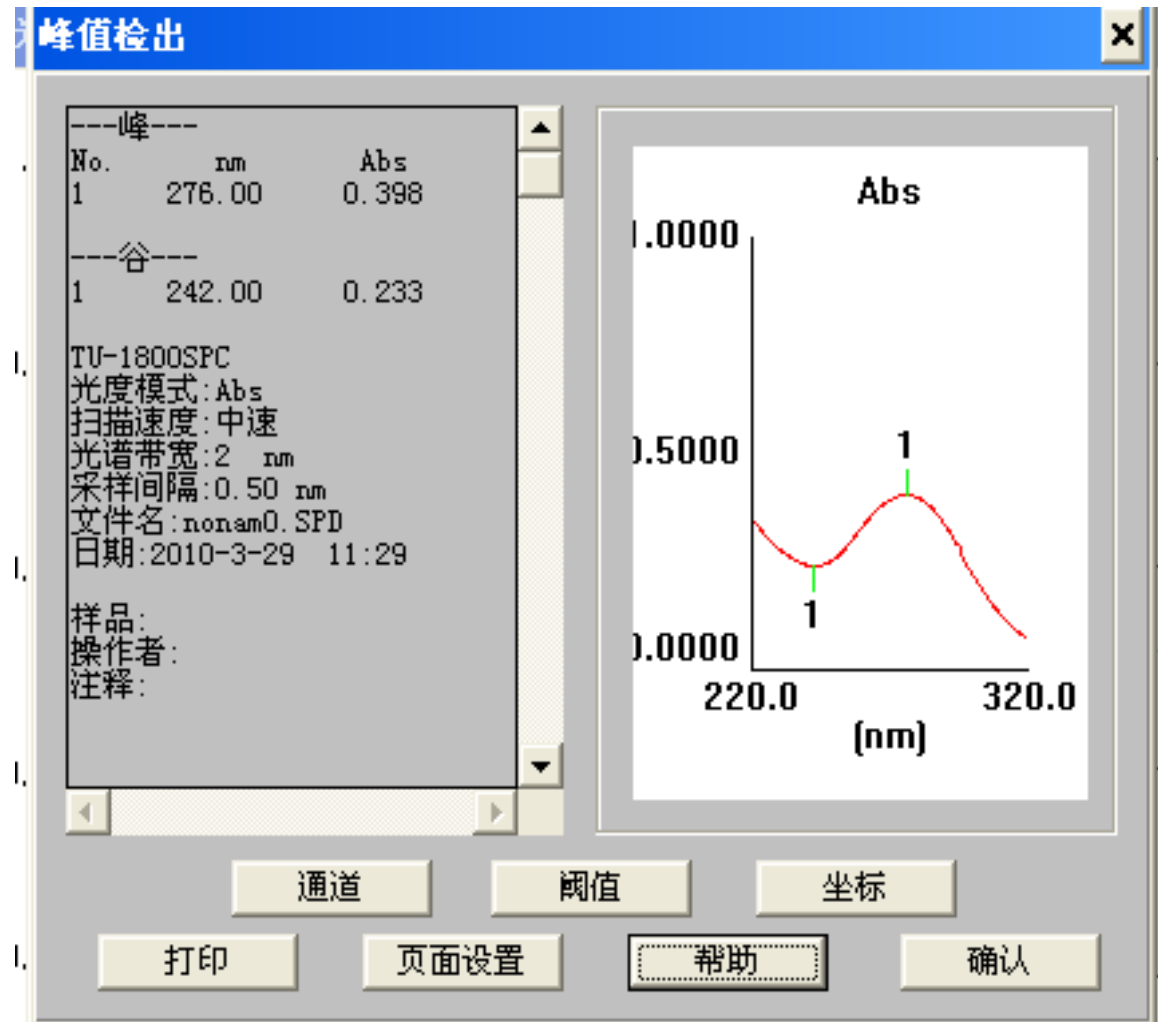
A：吸收度；C：质量浓度，单位**g/100ml**；L：比色池厚度，单位为cm



| 检验项目    | 标准规定                             | 检验结果 |
|---------|----------------------------------|------|
| 甲硝唑     |                                  |      |
| 性状 吸收系数 | 吸收系数为365~389。                    |      |
| 鉴别（3）   | 在277 nm波长处有最大吸收，在241 nm波长处有最小吸收。 |      |



# 甲硝唑的紫外光谱图



## 二、光谱鉴别法

### 2. 红外光谱 (Infrared spectrophotometry, 缩写: IR) 鉴别法

#### (1) 红外光谱

#### 红外光谱

所产生的吸收光谱

波长范围:

| 名称  | 波长/ $\mu\text{m}$ | 波数/ $\text{cm}^{-1}$ | 能级跃迁类型                |
|-----|-------------------|----------------------|-----------------------|
| 近红外 | 0.76~2.5          | 13158~4000           | O-H, N-H 及 C-H 键的倍频吸收 |
| 中红外 | 2.5~25            | 4000~400             | 分子中原子的振动及分子转动         |
| 远红外 | 25~1000           | 400~10               | 分子转动, 晶格振动            |

测定范围: 所有有机化合物



## 二、光谱鉴别法

### 2. 红外光谱 ( Infrared spectrophotometry ,缩写 : IR)鉴别法

#### ( 2 ) 红外光谱表示方法

用T- $\sigma$ 曲线或T- $\lambda$ 曲线表示，即以**波数 $\sigma$**  (  $\text{cm}^{-1}$  , 波长的倒数 ) 或**波长 $\lambda$**  (  $\mu\text{m}$  ) 为横坐标，表示吸收峰的位置，以**百分透光率 ( T% )** 为纵坐标，表示吸收峰的强度。目前红外光谱图最常用的波数等距离绘制的T- $\sigma$ 曲线，其吸收峰是向下的“谷”，吸收峰多而尖锐，图谱复杂。

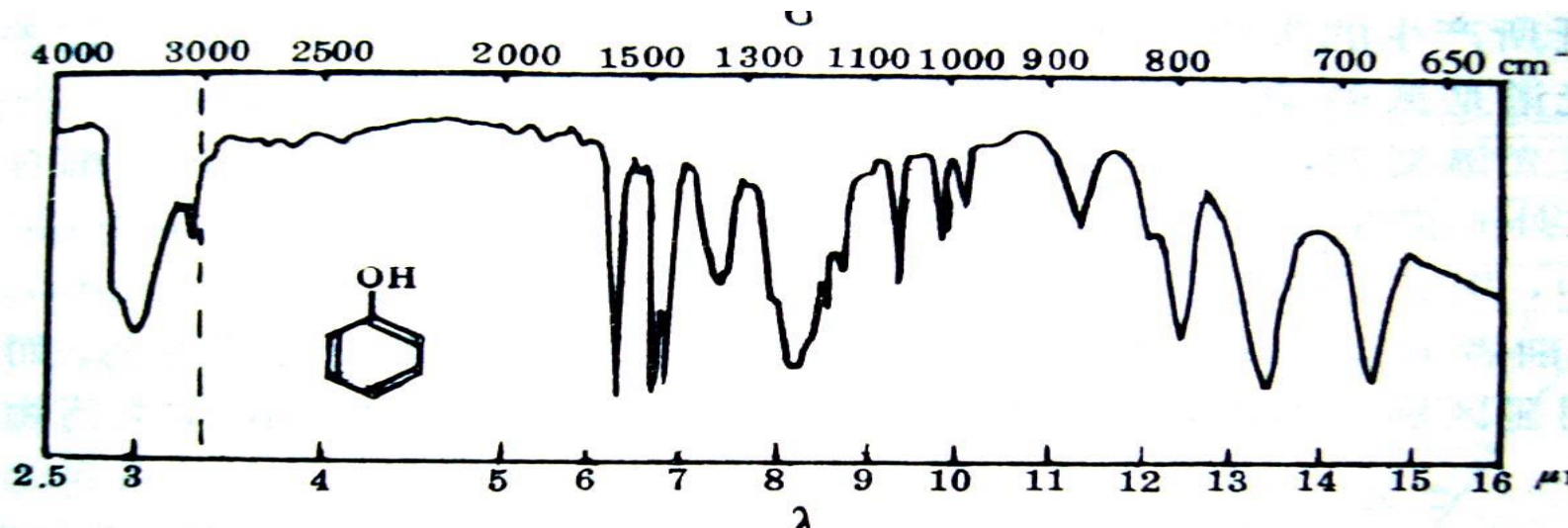
$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}$$



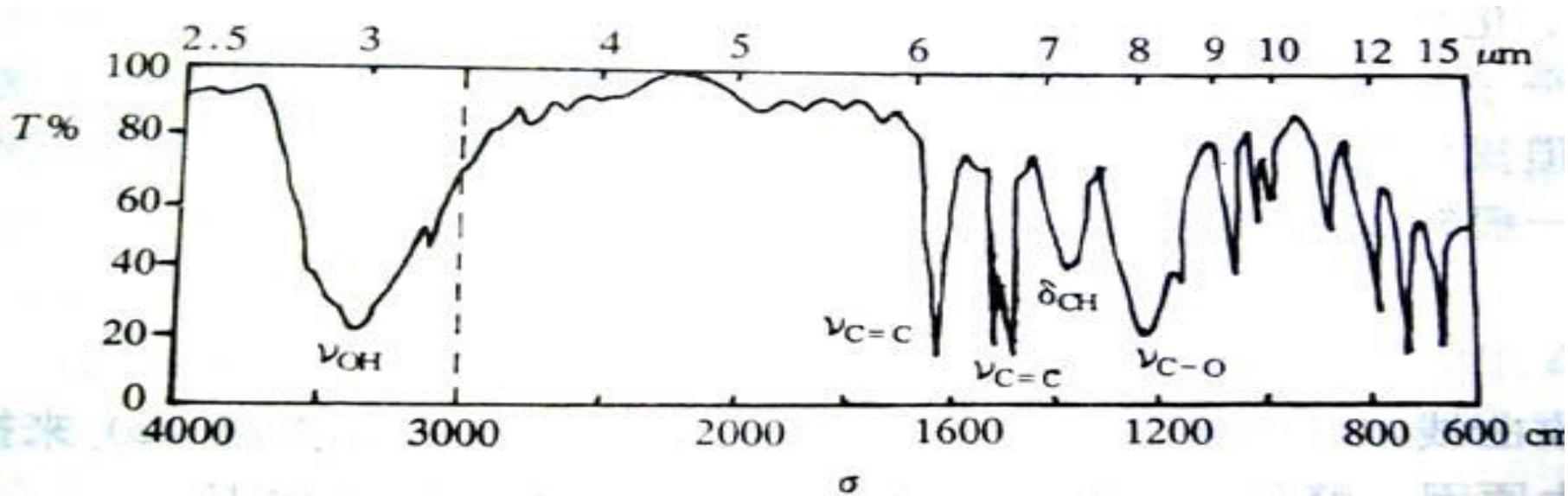
# 红外吸收光谱的表示方法



T%



$\lambda$



$\sigma$



## 二、光谱鉴别法

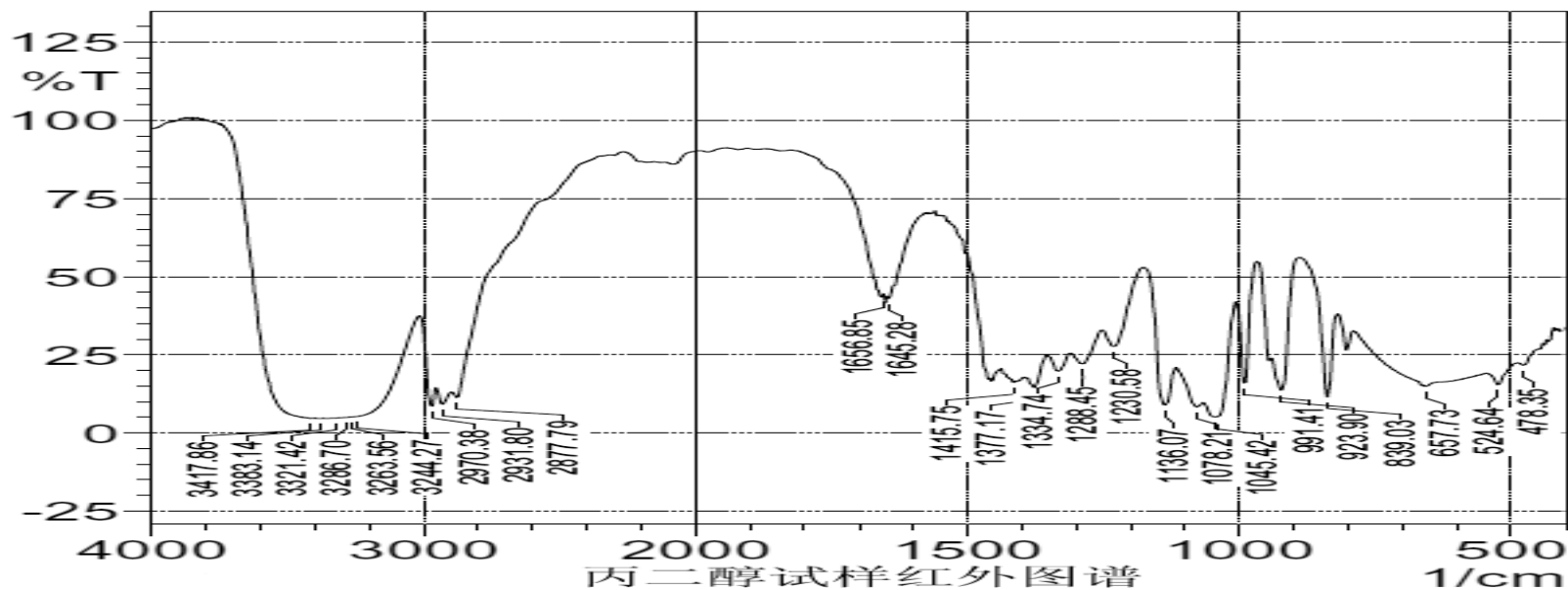
### (3) 红外光谱鉴别方法：

比较供试品光谱与标准图谱的一致性。

一般是按指定条件绘制供试品的红外光吸收图谱，与《药品红外光谱集》中的相应标准图谱对比，如果**峰位、峰形、相对强度**都一致时，即为同一药物。

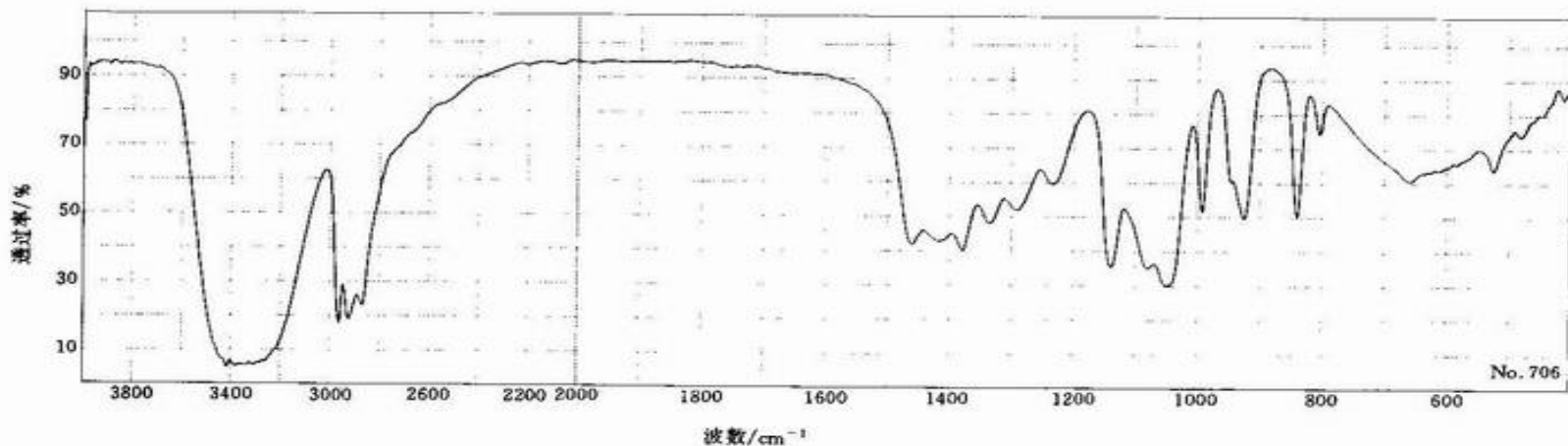


# 举例



丙二醇  
样品

试样制备: 膜法



丙二醇  
标准图  
谱



## 举例---阿司匹林【鉴别】

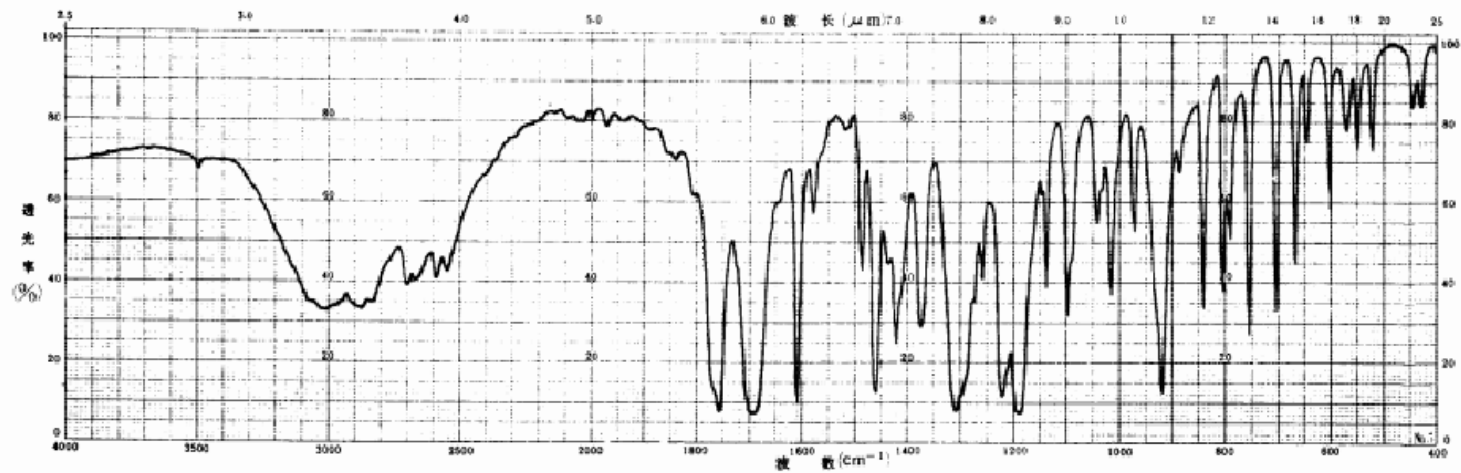
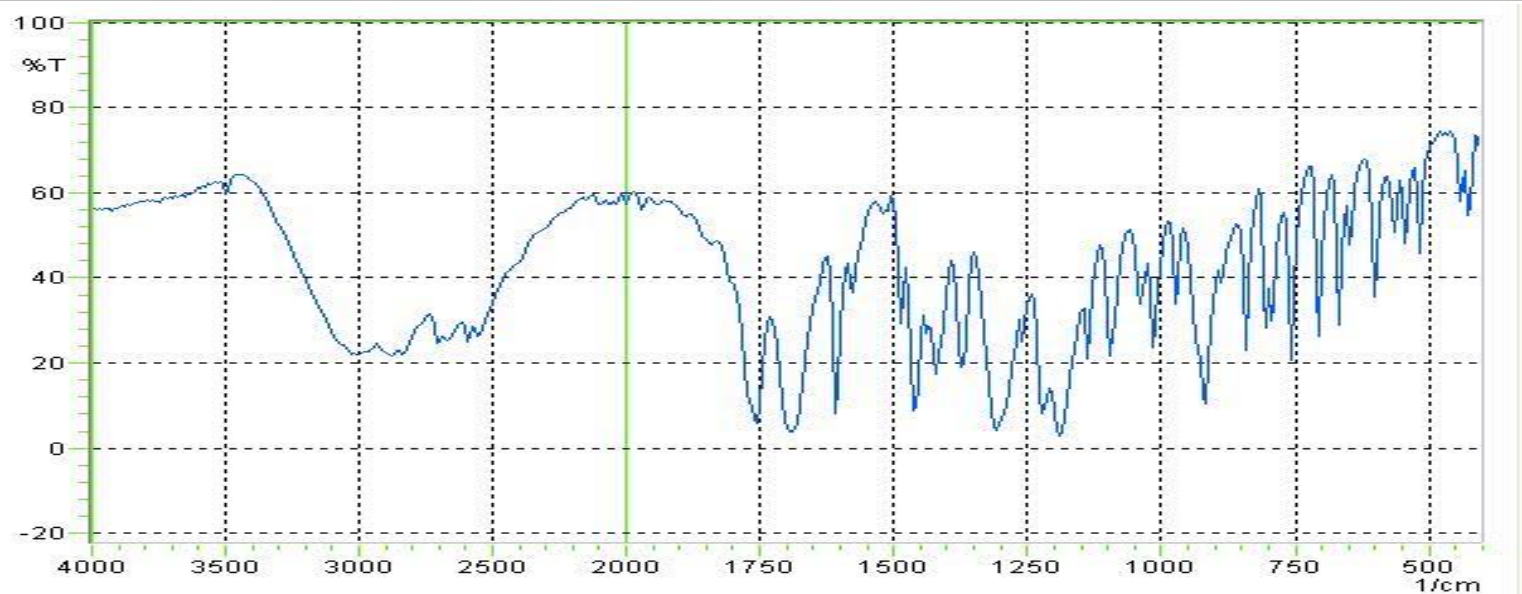
(1)取本品约0.1g，加水10ml，煮沸，放冷，加三氯化铁试液1滴，即显紫堇色。

(2)取本品约0.5g，加碳酸钠试液10ml，煮沸2 分钟后，放冷，加过量的稀硫酸，即析出白色沉淀，并发生醋酸的臭气，

(3)本品的红外光吸收图谱应与对照的图谱（光谱集5图）一致。



# 举例



## 二、光谱鉴别法

### (4) 红外光谱测定方法

制样技术： 

固体样品：压片法（KBr压片）、糊法、薄膜法；

液体样品：夹片法、涂片法、液体池法、气体吸收池法等

供试品的测定：原料药鉴定，制剂鉴定，晶型、异构体限度检查或含量测定

结果判断：比较光谱图的一致性



# 标准图谱

1、红外光谱集

2、网上下载：药智网<http://www.yaozh.com/> 色谱图

可以免费注册和下载（在药智数据的生产检验中）

以下为下载图谱的例子。



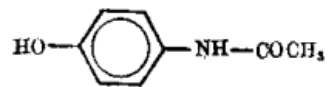
# 举例



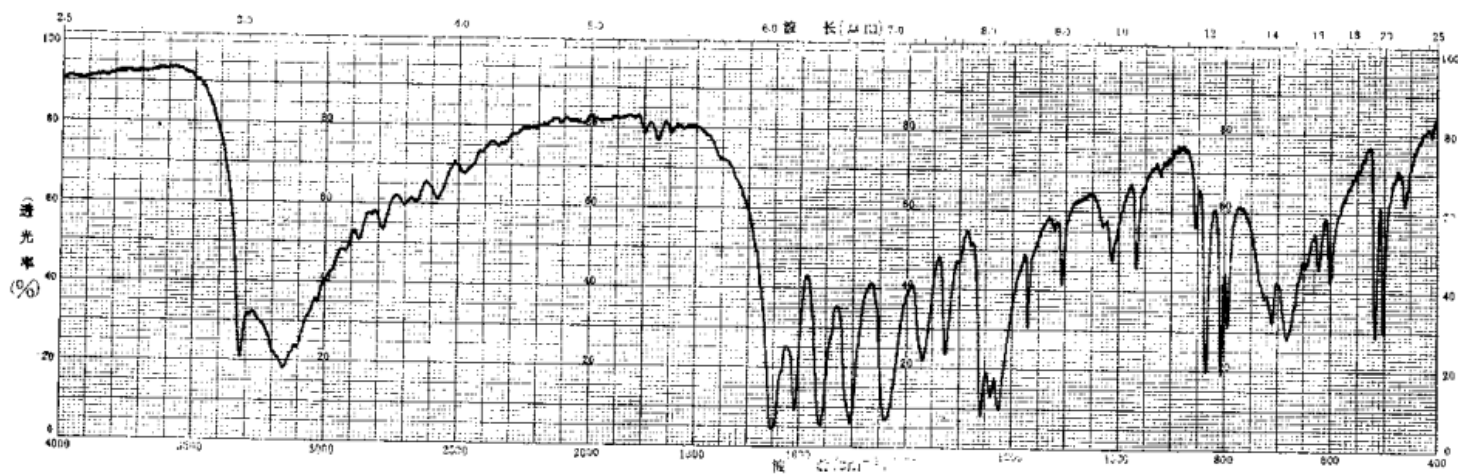
中文名：对乙酰氨基酚  
(扑热息痛)

拉丁名：Paracetamolum

分子式： $C_8H_9NO_2$



试样制备：KBr压片法



光谱号 131



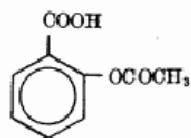
# 举例



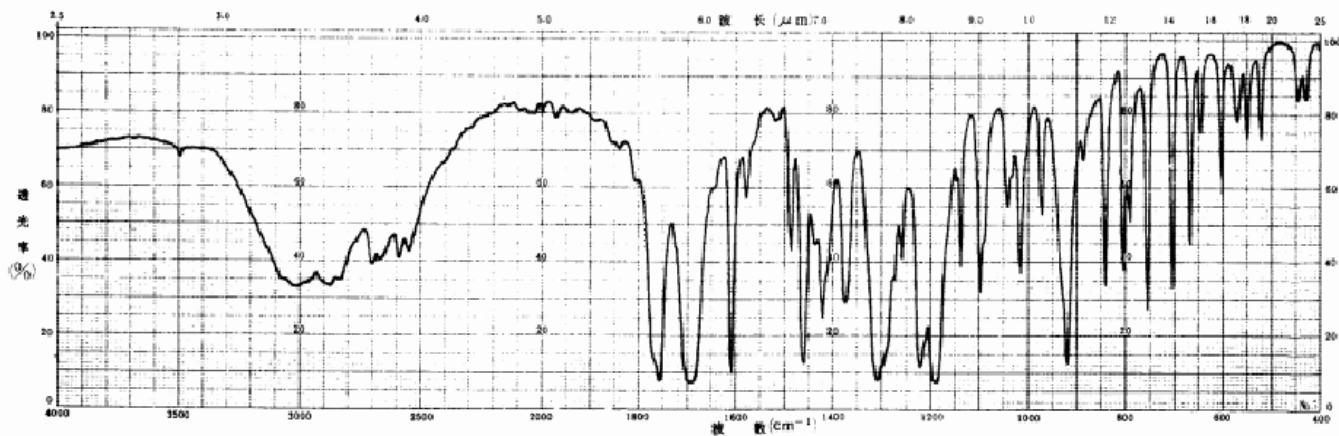
中文名:阿司匹林

英文名:Aspirin  
(Acetylsalicylic Acid)

分子式: $C_9H_8O_4$



试样制备:KBr 压片法



光谱号 5



# 举例

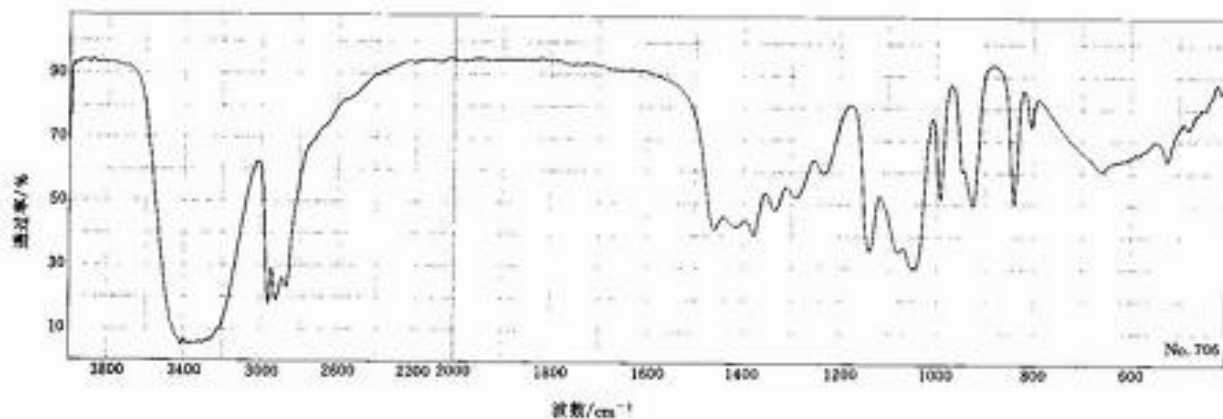
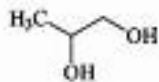


中文名：丙二醇

英文名：Propylene Glycol

分子式：C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

试样制备：膜法



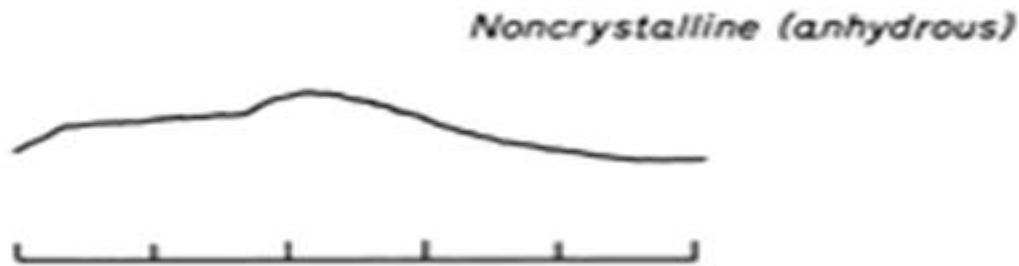
光谱号 706



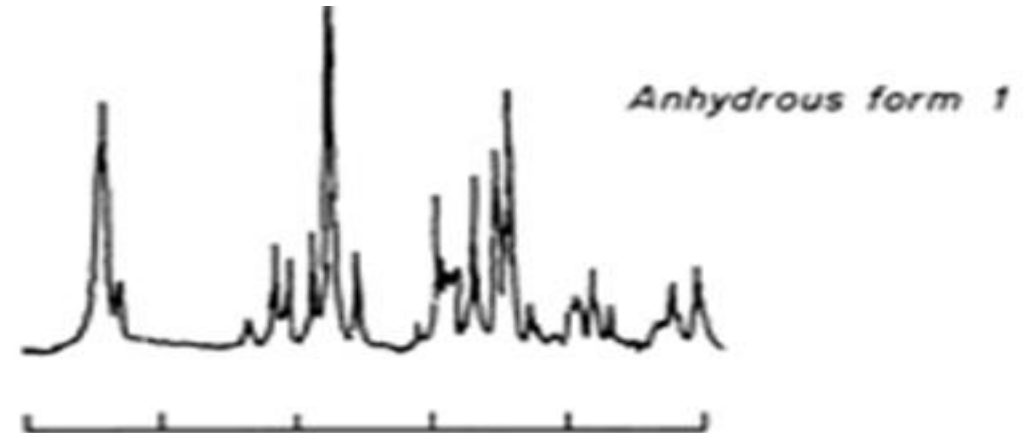
## 二、光谱鉴别法

### 3.其他光谱法：NIR NMR MS AAS x-ray etc

示例2-30 ( P83 ) 氨苄西林四种结晶态 粉末X-射线衍射鉴别

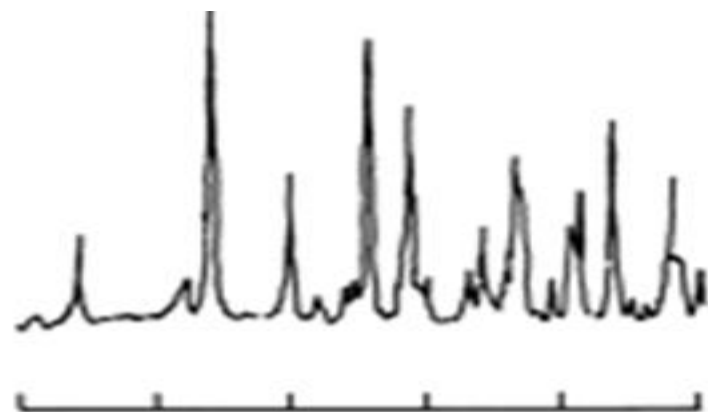


无定型（无水）

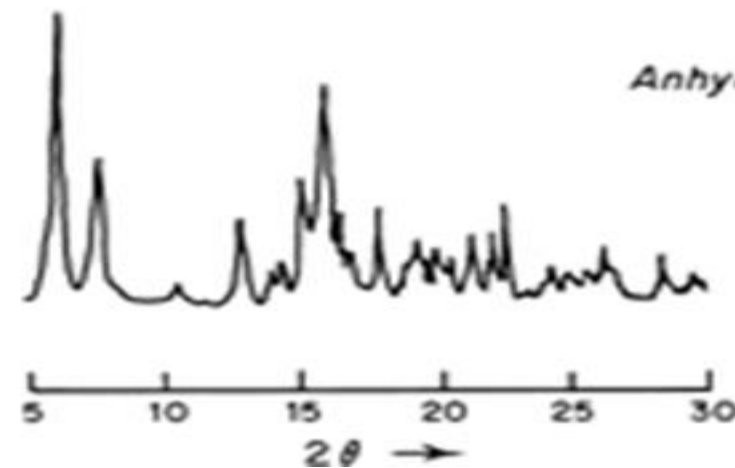


无水型1





Trihydrate



Anhydrous form 2

三水合物

无水型2

衍射角 ( $2\theta$ )、相对强度



## 三、色谱鉴别法

### 1. 薄层色谱(thin-layer chromatography, **TLC**)鉴别法

供试品和对照品**R<sub>f</sub>值**进行鉴别

### 2. 气相色谱(gas chromatography, **GC**)鉴别法 (略)

### 3. 高效液相色谱鉴别法 : (high pressure liquid chromatography, **HPLC**)

用供试品和对照品色谱峰的**保留时间**进行药物鉴别

一般在药物的“检查”或“含量测定”项下已采用了色谱法的情况下会采用色谱法进行鉴别(例: 头孢拉定的**鉴别**)



# 头孢拉定 《中国药典》

【鉴别】 (1) 取本品和头孢拉定对照品各适量，分别加水制成每1ml中含6mg的溶液。照**薄层色谱法**（通则0502）试验，吸取上述两种溶液各5  $\mu$ l，照有关物质项下的方法测定，供试品溶液所显主斑点的**位置**应与对照品溶液的主斑点相同。

(2) 取本品适量，照**含量测定项下**方法试验，供试品的主峰**保留时间**应与头孢拉定对照品主峰的保留时间一致。

(3) 取本品适量，溶于甲醇，于室温挥发至干，取残渣照红外分光光度法（通则0301）测定，本品的**红外光吸收图谱**应与对照的图谱（光谱集722图）一致。

以上(1)、(2)两项可选做一项。



1.红外光谱法主要用于药物的:

**D**

- A.含量测定
- B.杂质检查
- C.性状
- D.鉴别
- E.制剂检查

2.属于光谱鉴别的方法是 :

**A**

- A. 红外分光光度法
- B. 高效液相色谱法
- C. 薄层色谱法
- D. 气相色谱法
- E. 液相色谱法



## 第四节 鉴别试验的条件及方法验证



# 鉴别试验的条件及方法验证 ( P92-93 )

## 鉴别试验的条件：

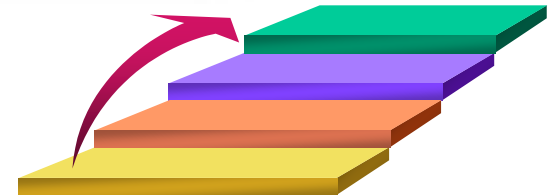
- 一、溶液的浓度
- 二、溶液的温度
- 三、溶液的酸碱度
- 四、试验时间



## 鉴别方法的验证：

方法要求（验证）：专属、耐用（P92）

和灵敏



## 1.反应灵敏度和空白试验

- 最低检出量（ minimum detectable quantity ）
- 最低检出浓度（ minimum detectable concentration ）
- 空白试验（ blank test ）：在与供试品鉴别试验完全相同的条件下，除不加供试品外，其他试剂均同样加入而进行的试验。



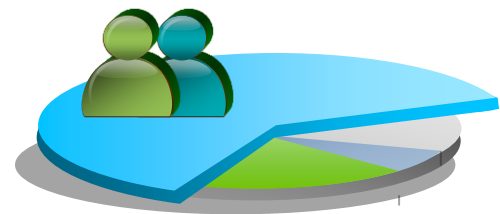
# 提高反应灵敏度的方法

## 1.加入与水互不相溶的有机溶剂提取浓集

- 在鉴别试验中，如生成物具有颜色并颜色很浅时，可利用加入少量与水互不相溶的有机溶剂，浓集有色生成物，使其在有机溶剂中颜色变深，易于观测。

## 2.改进观测方法

- 如将目视观测溶液的颜色，改为可见分光光度法；将观测生成沉淀改为比浊度法等。





隨身課堂

《药物分析》

# 药物的鉴别试验

敬请关注下一节内容

## 药物的杂质检查

