

B 一般試験法

下線部分は第7版公定書への追加部分、取消線部分は第7版公定書からの削除部分を示す。

B 一般試験法

1. 亜硫酸塩定量法

亜硫酸塩定量法は、亜硫酸塩類をヨウ素と反応させた後、過量のヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで逆滴定し、反応に要したヨウ素の量から亜硫酸塩を定量する方法である。

操作法

別に規定するもののほか、次の方法による。

別に規定する試料の量を精密に量り、あらかじめ0.05mol/lヨウ素溶液50mlを正確に量って入れた共栓フラスコに入れて溶かし、栓をして5分間放置した後、塩酸（2→3）2mlを加える。次に過量のヨウ素を0.1mol/lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する（指示薬 デンプン試液）。

2. イオンクロマトグラフィー

イオンクロマトグラフィーは、イオン交換体などを固定相としたカラム中に、移動相として溶離液を流すことにより、カラムに注入された混合物をイオン交換能の差を利用してそれぞれの成分に分離し、分析する方法であり、液体試料又は溶液にできる試料に適用でき、確認試験、純度試験、定量法等に用いる。

装置

通例、移動相溶離液送液用ポンプ、試料導入部装置、カラム、検出器及び記録装置からなり、カラムは恒温槽等により恒温に保たれる。ポンプは、カラム、連結チューブ等の中を一定流量で移動相溶離液を送液できるものである。

検出器は、通例、電気伝導度計、紫外吸光光度計等が用いられ、移動相溶離液とは異なる性質の成分を検出するものであり、通例、数 μ g以下の物質に対して濃度に比例した信号を出すものである。記録装置は、検出器によって得られる信号の強さを記録するものである。なお、検出器として電気伝導度計を用いる場合、サプレッサを電気伝導度計の前に設けてもよい。サプレッサは移動相溶離液の電気伝導度を低減し、信号とノイズの比を大きくするためのものである。

操作法

装置をあらかじめ調整した後、別に規定する操作条件に移動相溶離液、カラム、検出器及び移動相溶離液流量を設定し、カラムを規定の温度で平衡にした後、別に規定する方法で調製した検液又は標準液若しくは比較液をマイクロシリンジ又は試料バルブを用いて試料導入部から導入する。分離された成分を検出器により検出し、記録装置を用いてクロマトグラムを記録させる。物質の確認は、標準試料と保持時間（検液を注入してから成分のピークの頂点が現われるまでの時間をいう。以下同じ。）が一致すること又は標準試料を添加しても保持時間が変化せずピークの幅が広がらないことで行う。定量は、ピーク高さ又はピーク面積を用いて行い、通例、次のいずれかの方法による。

(1) 内標準法 別に規定する内標準物質の一定量に対して標準被検成分を段階的に加えた標準液を数種類調製する。標準液を一定量ずつ注入して得られたクロマトグラムから、標準被検成分のピーク高さ又はピーク面積と内標準物質のピーク高さ又はピーク面積との比を求める。この比を縦軸に、標準被検成分量と内標準物質質量との比又は標準被検成分量を横軸にとり、検量線を作成する。こ

の検量線は、通例、原点を通る直線となる。次に同量の内標準物質を加えた検液を別に規定する方法で調製し、検量線を作成したときと同一条件でクロマトグラムを記録させ、被検成分のピーク高さ又はピーク面積と内標準物質のピーク高さ又はピーク面積との比を求め、検量線を用いて定量を行う。

- (2) 絶対検量線法 標準被検成分を段階的にとり、標準液を調製し、~~この~~一定量ずつを正確に量りて注入する。得られたクロマトグラムから求めた標準被検成分のピーク高さ又はピーク面積を縦軸に、標準被検分量を横軸にとり、検量線を作成する。この検量線は、通例、原点を通る直線となる。次に別に規定する方法で検液を調製し、検量線を作成したときと同一条件でクロマトグラムを記録させ、被検成分のピーク高さ又はピーク面積を測定し、検量線を用いて定量を行う。

なお、特に支障のない限り、陰イオン標準液を調製する場合には、ナトリウム塩又はカリウム塩を、陽イオン標準液を調製する場合には、塩化物又は硝酸塩を使用する。

また、いずれの方法の場合にもピーク高さ又はピーク面積は、通例、次の方法を用いて測定する。

- (1) ピーク高さによる場合

次のいずれかの方法を用いる。

- 1) ピーク高さ法 ピークの頂点から記録紙の横軸へ下ろした垂線とピークの両すそを結ぶ接線との交点から頂点までの長さを測定する。
- 2) 自動ピーク高さ法 検出器からの信号をデータ処理装置を用いてピーク高さとして測定する。

- (2) ピーク面積による場合

次のいずれかの方法を用いる。

- 1) 半値幅法 ピーク高さの midpoint におけるピーク幅にピーク高さを乗じる。
- 2) 自動積分法 検出器からの信号をデータ処理装置を用いてピーク面積として測定する。

3. 液体クロマトグラフィー

液体クロマトグラフィーは、固定相として適当な充てん剤を詰めたカラム中に、移動相として液体をポンプなどで加圧して流すことにより、カラムに注入された混合物を固定相に対する保持力の差を利用してそれぞれの成分に分離し、分析する方法であり、液体試料又は溶液にできる試料に適用でき、確認試験、純度試験、定量法等に用いる。

装 置

通例、移動相送液用ポンプ、試料導入部、カラム、検出器及び記録装置からなり、必要に応じてカラムは、恒温槽等により恒温に保たれる。ポンプは、カラム、連結チューブ等の中を一定流量で移動相を送液できるものである。

検出器は、通例、紫外及び可視の吸光光度計、示差屈折計、蛍光光度計等が用いられ、移動相とは異なる性質の成分を検出するものであり、通例、数 μg 以下の物質に対して濃度に比例した信号を出すものである。記録装置は、検出器によって得られる信号の強さを記録するものである。

操 作 法

装置をあらかじめ調整した後、別に規定する操作条件に移動相、カラム、検出器及び移動相流量を設定し、カラムを規定の温度で平衡にした後、別に規定する方法で調製した検液又は標準液若しくは比較液をマイクロシリンジ又は試料バルブを用いて試料導入部から導入する。分離された成分を検出器によ

り検出し、記録装置を用いてクロマトグラムを記録させる。物質の確認は、標準試料と保持時間が一致すること又は標準試料を添加しても保持時間が変化せずピークの幅が広がらないことで行う。定量は、ピーク高さ又はピーク面積を用いて行い、通例、次のいずれかの方法による。

- (1) 内標準法 別に規定する内標準物質の一定量に対して標準被検成分を段階的に加えた標準液を数種類調製する。~~この標準液を一定量ずつを~~注入して得られたクロマトグラムから、標準被検成分のピーク高さ又はピーク面積と内標準物質のピーク高さ又はピーク面積との比を求める。この比を縦軸に、標準被検成分量と内標準物質との比又は標準被検成分量を横軸にとり、検量線を作成する。この検量線は、通例、原点を通る直線となる。次に同量の内標準物質を加えた検液を別に規定する方法で調製し、検量線を作成したときと同一条件でクロマトグラムを記録させ、被検成分のピーク高さ又はピーク面積と内標準物質のピーク高さ又はピーク面積との比を求め、検量線を用いて定量を行う。
- (2) 絶対検量線法 標準被検成分を段階的にとり、標準液を調製し、~~この一定量ずつを正確に量り~~注入する。得られたクロマトグラムから求めた標準被検成分のピーク高さ又はピーク面積を縦軸に、標準被検成分量を横軸にとり、検量線を作成する。この検量線は、通例、原点を通る直線となる。次に別に規定する方法で検液を調製し、検量線を作成したときと同一条件でクロマトグラムを記録させ、被検成分のピーク高さ又はピーク面積を測定し、検量線を用いて定量を行う。

なお、いずれの方法の場合にもピーク高さ又はピーク面積は、通例、次の方法を用いて測定する。

- (1) ピーク高さによる場合
次のいずれかの方法を用いる。
 - 1) ピーク高さ法 ピークの頂点から記録紙の横軸へ下ろした垂線とピークの両すそを結ぶ接線との交点から頂点までの長さを測定する。
 - 2) 自動ピーク高さ法 検出器からの信号をデータ処理装置を用いてピーク高さとして測定する。
- (2) ピーク面積による場合
次のいずれかの方法を用いる。
 - 1) 半値幅法 ピーク高さの midpoint におけるピーク幅にピーク高さを乗じる。
 - 2) 自動積分法 検出器からの信号をデータ処理装置を用いてピーク面積として測定する。

4. 塩化物試験法

塩化物試験法は、試料中に混在する塩化物の許容限度量を試験する方法である。

以下、本試験法を用いる場合において、例えば、「Clとして0.041%以下(0.30g, 比較液0.01mol/L塩酸0.35ml)」とあるのは、本品0.30gを量り、試料とし、比較液には、0.01mol/L塩酸0.35mlを用い、試験を行うとき、塩化物が、Clとして0.041%以下であることを示す。

操作法

(1) 検液及び比較液の調製

別に規定するもののほか、次の方法による。

試料の量のみを規定する場合は、規定する量の試料を量り、ネスラー管に入れ、水約30mlを加えて溶かし、液がアルカリ性の場合は、硝酸(1→10)を加えて中和し、更に硝酸(1→10)6ml及び水を加えて50mlとし、検液とする。また、試料液を調製する場合は、試料液をネスラー管に入れ、硝酸(1→10)6ml及び水を加えて50mlとし、検液とする。別のネスラー管に別に規定する量の0.01mol/L

塩酸を量って入れ、硝酸（1→10）6 ml及び水を加えて50mlとし、比較液とする。検液が澄明でない場合は、両液を同じ条件でろ過する。

(2) 試験

別に規定するもののほか、検液及び比較液に硝酸銀溶液（1→50）1 mlずつを加えてよく混和し、直射日光を避け、5分間放置した後、両ネスラー管を黒色を背景とし、側方及び上方から観察して濁度を比較するとき、検液の呈する濁度は、比較液の呈する濁度より濃くない。

5. 炎色反応試験法

炎色反応試験法は、ある種の元素がブンゼンバーナーの無色炎をそれぞれ固有の色に染める性質を利用して、その元素の定性を行う方法である。

操作法

試験に用いる白金線は、径約0.8mmで、先端は直線のままで用いる。試料が固体の場合は、塩酸少量を加えてかゆ状とし、その少量を白金線の先端から約5mmまでの部分に付け、直ちに図に示すように、ほとんど水平に保って無色炎中に入れて試験する。また、試料が液体の場合は、白金線の先端を試料中に約5mm浸し、静かに引き上げて、以下固体の場合と同様に試験する。

炎色反応が持続するとは、その反応が約4秒間持続することをいう。

—図 略—

6. 灰分及び酸不溶性灰分試験法

1. 灰分

灰分試験法は、試料を規定された条件で強熱するとき、残留する物質の量を測定する方法である。

操作法

あらかじめ白金製、石英製又は磁製のろつぼを500～550℃で1時間強熱し、デシケーター中で放冷した後、その重量を精密に量る。別に規定するもののほか、分析用試料2～4gを採取し、先のろつぼに入れ、その重量を精密に量る。必要ならばろつぼのふたをとり、又はずらし、初めは弱く加熱し、徐々に温度を上げて500～550℃で4時間以上強熱して、炭化物が残らなくなるまで灰化し、デシケーター中で放冷した後、その重量を精密に量る。再び残留物を恒量になるまで灰化し、デシケーター中で放冷した後、その重量を精密に量る。

この方法で、なお炭化物が残り、恒量にならないときには、熱湯を加えて浸出し、定量分析用ろ紙を用いてろ過し、残留物はろ紙及びろ紙上の不溶物とともに炭化物がなくなるまで500～550℃で強熱する。これにろ液を加えた後、蒸発乾固し、500～550℃で強熱し、デシケーター中で放冷した後、重量を精密に量る。この方法でも炭化物が残るときは、エタノール少量を加えて潤し、ガラス棒で炭化物を砕き、ガラス棒をエタノール少量で洗い、エタノールを注意して蒸発した後、前と同様に操作して重量を精密に量る。

2. 酸不溶性灰分

酸不溶性灰分試験法は、塩酸（1→4）に不溶の灰分の量を測定する方法である。

操作法

灰分に塩酸（1→4）25mlを注意して加え、5分間穏やかに煮沸し、不溶物を定量分析用紙を用いてろ取し、熱湯でよく洗い、残留物をろ紙とともに乾燥した後、灰分の項と同様に操作した重量既知の白金製、石英製又は磁製のるつぼ中で3時間強熱し、デシケーター中で放冷した後、その重量を精密に量る。得られた値が規定の値より大きい場合は、恒量になるまで強熱する。

7. ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーは、適当な固定相を用いて作られたカラムに、移動相として気体（キャリアーガス）を流すことにより、カラムに注入された混合物を気体状態で展開させ、固定相に対する保持力の差を利用してそれぞれの成分に分離し、分析する方法であり、気体、液体又は気化できる試料に適用でき、確認試験、純度試験、定量法などに用いる。

装 置

通例、キャリアーガス導入部、試料導入部、恒温槽に内蔵されたカラム、検出器及び記録装置からなり、必要ならば燃焼ガス、助燃ガス及び付加ガスなどの導入装置並びに流量制御装置、ヘッドスペース用試料導入装置などを用いる。キャリアーガス導入部は、キャリアーガスを一定流量でカラム中に送るものである。検出器には、通例、熱伝導度検出器、水素炎イオン化検出器、電子捕獲検出器、窒素リン検出器、蛍光光度検出器等が用いられ、キャリアーガスとは異なる性質の成分を検出するものである。記録装置は、検出器によって得られる信号の強さを記録するものである。

操 作 法

別に規定するもののほか、次の方法による。

装置をあらかじめ調整した後、別に規定する操作条件に検出器、カラム、温度及びキャリアーガス流量を設定し、別に規定する方法で調製した検液又は標準液若しくは比較液をマイクロシリンジを用いて試料導入部から導入する。分離された成分を検出器により検出し、記録装置を用いてクロマトグラムを記録させる。物質の確認は、標準試料と保持時間が一致すること又は標準試料を添加しても保持時間が変化せずピークの幅も広がらないことで行う。

定量は、ピーク高さ又はピーク面積を用いて行い、通例、次のいずれかの方法による。

- (1) 内標準法 別に規定する内標準物質の一定量に対して標準被検成分を段階的に加えた標準液を数種類調製する。標準液を一定量ずつ注入して得られたクロマトグラムから、標準被検成分のピーク高さ又はピーク面積と内標準物質のピーク高さ又はピーク面積との比を求める。この比を縦軸に、標準被検成分量と内標準物質との比又は標準被検成分量を横軸にとり、検量線を作成する。この検量線は、通例、原点を通る直線となる。次に同量の内標準物質を加えた検液を別に規定する方法で調製し、検量線を作成したときと同一条件でクロマトグラムを記録させ、被検成分のピーク高さ又はピーク面積と内標準物質のピーク高さ又はピーク面積との比を求め、検量線を用いて定量を行う。
- (2) 絶対検量線法 標準被検成分を段階的にとり、標準液を調製し、一定量ずつを正確に量り注入する。得られたクロマトグラムから求めた標準被検成分のピーク高さ又はピーク面積を縦軸に、標準被検成分量を横軸にとり、検量線を作成する。この検量線は、通例、原点を通る直線となる。次に別に規定する方法で検液を調製し、検量線を作成したときと同一条件でクロマトグラムを記録させ、被検成分のピーク高さ又はピーク面積を測定し、検量線を用いて定量を行う。
- (3) 標準添加法 試料の溶液から4個以上の一定量の液を正確にとる。このうちの1個を除き、採取した液に被検成分の標準液を被検成分の濃度が段階的に異なるように正確に加える。これらの液及び先

に除いた1個の液をそれぞれ正確に一定量に希釈し、それぞれ検液とする。検液をそれぞれ一定量ずつ再現性よく注入して得られたクロマトグラムから、それぞれのピーク面積を求める。それぞれの検液に加えられた被験成分の濃度を算出し、標準液の添加による被験成分の増加量を横軸に、ピーク面積を縦軸にとり、グラフにそれぞれの値をプロットし、関係線を作成する。関係線の横軸との交点と原点との距離から被験分量を求める。通例、標準液などの規定量を繰り返し注入し、得られたそれぞれのクロマトグラムから標準被験成分のピーク面積を求め、その相対標準偏差（変動係数）を求めて再現性を確かめる。なお、本法は、絶対検量線法で被験成分の検量線を作成するとき、検量線が、原点を通る直線であるときに適用できる。また、全測定操作を厳密に一定の条件に保って行う。

なお、いずれの方法の場合にもピーク高さ又はピーク面積は、通例、次の方法を用いて測定する。

(1) ピーク高さによる場合

次のいずれかの方法を用いる。

- 1) ピーク高さ法 ピークの頂点から記録紙の横軸へ下ろした垂線とピークの両すそを結ぶ接線との交点から頂点までの長さを測定する。
- 2) 自動ピーク高さ法 検出器からの信号をデータ処理装置を用いてピーク高さとして測定する。

(2) ピーク面積による場合

次のいずれかの方法を用いる。

- 1) 半値幅法 ピーク高さの midpoint におけるピーク幅にピーク高さを乗じる。
- 2) 自動積分法 検出器からの信号をデータ処理装置を用いてピーク面積として測定する。

8. カルシウム塩定量法

カルシウム塩定量法は、カルシウム塩類の含量を、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) を用いて定量する方法で、EDTA溶液による直接滴定法 (第1法) と、過量のEDTAを加えた後、酢酸亜鉛溶液で滴定する逆滴定法 (第2法) がある。

操作法

別に規定するもののほか、次のいずれかの方法による。

第1法 別に規定する検液10mlを正確に量り、水50mlを加え、水酸化カリウム溶液 (1→10) 10mlを加えて約1分間放置した後、NN指示薬約0.1gを加え、直ちに0.05mol/l EDTA溶液で滴定する。終点は、液の赤紫色が完全に消失して青色となるときとする。

第2法 別に規定する検液20mlを正確に量り、0.02mol/l EDTA溶液25mlを正確に量って加え、次に水50ml及びアンモニア・塩化アンモニウム緩衝液 (pH10.7) 5mlを加えて約1分間放置した後、エリオクロムブラックT・塩化ナトリウム指示薬0.025gを加え、直ちに過量のEDTAを0.02mol/l 酢酸亜鉛溶液で滴定する。終点は、液の青色が青紫色となるときとする。別に空試験を行う。

9. 乾燥減量試験法

乾燥減量試験法は、試料を規定された条件で乾燥するとき失われる水分及び揮発性物質の量を測定する方法である。

以下、本試験法を用いる場合において、~~「例えば、~~「0.50%以下 (105℃, 3時間)」とあるのは、試料1~2gを精密に量り、105℃で3時間乾燥するとき、その減量が試料の採取量に対して0.50%以下であることを示し、また、「0.50%以下 (0.5g, 1.3kPa以下, 24時間)」とあるのは、試料約0.5gを精密に量り、シリカゲルを乾燥剤としたデシケーターに入れ、1.3kPa以下の減圧下で24時間乾燥するとき、その減量が試料の採取量に対して0.50%以下であることを示す。

操作法

あらかじめひょう量瓶を別に規定する乾燥条件に準じて約30分間乾燥し、加熱した場合はデシケーター中で放冷した後、その重量を精密に量る。試料が大きな結晶又は塊の場合は、速やかに粉碎して径約2mm以下の大きさとし、別に規定するもののほか、その1~2gを先のひょう量瓶に入れ、厚さ5mm以下の層となるように広げた後、その重量を精密に量る。次にこれを乾燥器に入れ、栓をとってそばに置き、別に規定する条件で乾燥した後、栓をして乾燥器から取り出してその重量を精密に量る。加熱した場合は、別に規定するもののほか、デシケーター中で放冷した後、その重量を精密に量る。なお、試料が規定の乾燥温度より低い温度で融解する場合は、その融解温度より5~10℃低い温度で1~2時間乾燥した後、別に規定する乾燥条件で乾燥する。

10. 吸光度測定法

~~吸光度測定法は、試料が一定の狭い波長範囲の光を吸収する度合を測定する方法である。物質の液の可視及び紫外吸収スペクトルは、その物質の化学構造によって定まる。したがって種々の波長における吸収を測定して物質を確認することができる。通例、吸収の極大波長 (λ_{max}) 又は極小波長 (λ_{min}) における一定濃度の液の吸光度を測定して、確認試験、純度試験及び定量法に用いる。~~

~~単色光がある物質の液を通過するとき、透過光の強さ (I) と入射光の強さ (I_0) との比を透過度 (T) といふ。透過度の逆数の常用対数を吸光度 (A) といふ。~~

~~$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$$~~

~~吸光度 (A) は、液の濃度 (c) 及び液層の長さ (l) に比例する。~~

~~$$A = kcl \quad (k \text{ は定数})$$~~

~~l を1cm、 c を1%溶液に換算したときの吸光度を比吸光度 ($E_{1\%}^{1cm}$)、 l を1cm、 c を1mol/lに換算したときの吸光度を分子吸光係数 (ϵ) という。~~

~~吸収の極大波長における分子吸光係数は $E_{\lambda_{max}}^{1\%}$ で表す。~~

~~吸光度測定は、規定の溶媒を用いた液に於いて行ふ。~~

~~液の濃度は、測定で得た吸光度が0.2~0.7の範囲となるものが適当で、液の吸光度がこれより高い値を示す場合は、適当な濃度まで溶媒で薄めた後、測定する。~~

~~$E_{\lambda_{max}}^{1\%}$ 又は ϵ を求める場合は、次式による。~~

~~$$E_{\lambda_{max}}^{1\%} = \frac{A}{c \cdot l} \quad \epsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$~~

~~ただし、 l は液層の長さ (cm)~~

~~a は測定で得た吸光度~~

~~— c (％) : 液の濃度 (w/v%) —~~

~~— c (mol/l) : 液の濃度 (mol/l) —~~

~~— 以下、本試験法を用いる場合において、例えば、 $E_{265}^{1\%1\text{cm}}$ (265nm) = 145 ~ 485 と規定する場合は、波長265nmにおいて別に規定する方法により、吸光度を測定するとき、 $E_{265}^{1\%1\text{cm}}$ が145 ~ 485であることを示す。~~

装置及び操作法

~~— 測定装置として光電分光光度計を用いる。光電分光光度計は、モノクロメータと光電光度計を備えたもので、光源としては、可視吸収測定にはタンダムランプ、紫外吸収測定には重水素放電管を用いる。なお、可視吸収測定にはガラス製又は石英製、紫外吸収測定には石英製を用い、別に規定するもののほか、層長は、1 cmのものを用いる。~~

~~— 通例、まず波長目盛りを別に規定する測定波長に合わせ、対照液を光路に入れ、調整して吸光度0を示すようにする。対照液には、別に規定するもののほか、測定する液の溶媒を用いる。次に測定する液を光路に入れ換えて、このとき示す吸光度を読み取る。~~

波長及び吸光度目盛りの校正

~~— 波長目盛りは、通例、石英水銀アーク灯若しくはガラス水銀アーク灯の239.95nm、253.65nm、302.45nm、313.16nm、334.15nm、365.48nm、404.66nm、435.83nm、546.10nmの波長又は重水素放電管の486.00nm、656.10nmの波長を用いて校正する。~~

~~— 吸光度目盛りは、重クロム酸カリウム (標準試薬) を粉末とし、100 ~ 110°Cで3 ~ 4時間乾燥した後、その約0.06gを精密に量り、0.005mol/l硫酸を加えて溶かし、正確に1.000mlとした液を用いて校正する。~~

~~この液の $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 、波長235nm (極小)、257nm (極大)、310nm (極小) 及び350nm (極大) において、それぞれ122.9 ~ 126.2 (基準値124.5)、142.4 ~ 145.7 (基準値144.0)、47.0 ~ 50.3 (基準値48.6) 及び104.0 ~ 108.2 (基準値106.6) である。~~

104. 凝固点測定法

凝固点は、次の方法で測定する。

装置

概略は、第1図による。

— 第1図 略 —

A : ガラス製円筒 (内外の両壁に曇り止めのためシリコン油を塗る。)

B : 試料容器 (硬質ガラス製試験管で、必要があれば筒の両壁に曇り止めのためシリコン油を塗る。ただし、内壁の試料に接する部分には塗らない。A中に差し込み、コルク栓で固定する。)

C : 標線

D : ガラス製又はプラスチック製冷却浴

E : ガラス製又はステンレス製かき混ぜ棒 (径3mm、下端を外径18mmの輪状にしたもの)

F : 浸線付温度計 (棒状)

G : 補助温度計

H : 浸線

操作法

ガラス製又はプラスチック製冷却浴Dに予想される凝固点よりも5℃低い温度の水をほぼ全満する。試料が常温で液体の場合は、Dの水を予想した凝固点より10～15℃低くする。試料を試料容器Bの標線Cまで入れる。試料が固体の場合は、予想される凝固点よりも20℃以上高くないように注意して加温して溶かし、Bに入れる。Bをガラス製円筒A中に差し込み、浸線付温度計Fの浸線Hを試料のメニスカスに合わせた後、試料の温度が予想される凝固点よりも5℃高い温度まで冷却されたとき、かき混ぜ棒Eを毎分60～80回の割合で上下に動かし、30秒間ごとに温度を読む。温度は、徐々に下がるが、結晶が析出し始めて温度が一定になるか、又はやや上がり始めたとき、かき混ぜをやめる。

通例、温度は、上昇の後にしばらく一定になる。この維持された最高温度（Fの示度）を読み取る（第2図）。温度上昇の起こらない場合は、しばらく静止した温度を読み取る（第3図）。連続4回以上の読み取り温度の範囲が0.2℃以内のとき、その平均値をとり、凝固点とする。

なお試料中に混在する不純物が多い場合は、凝固点曲線は、第2図のようにはならず、第3図、第4図又は第5図のようになる。第4図と第5図の場合は、固相と液相の延長線の交点をグラフから求めて凝固点とし、第3図の場合は、第2図に準ずる。

—第2～5図 略—

注意：過冷の状態が予想される場合は、Bの内壁をこするか、温度が予想される凝固点に近づいたとき、固体試料の小片を投入して凝固を促進させる。

119. 強熱減量試験法

強熱減量試験法は、試料を規定された条件で強熱するとき失われる水分その他の混在物の量を測定する方法である。

以下、本試験法を用いる場合において、例えば、「18.0～24.0%」とあるのは、試料1～2gを精密に量り、450～550℃で3時間強熱するとき、その減量が試料の採取量に対して18.0～24.0%であることを示す。「10%以下（0.5g, 1,000℃, 30分間）」とあるのは、試料約0.5gを精密に量り、1,000℃で30分間強熱するとき、その減量が試料の採取量の10%以下であることを示す。また、成分規格・保存基準各条において乾燥物とある場合は、それぞれの成分規格・保存基準各条において規定する乾燥減量の条件で乾燥したものを試料として試験を行う。

操作法

あらかじめ白金製、石英製又は磁製のるつぼを別に規定する強熱条件に準じて約30分間強熱し、デシケーター中で放冷した後、その垂質量を精密に量る。

試料が大きな結晶又は塊の場合は、速やかに粉碎して径約2mm以下の大きさとし、別に規定するもののほか、その1～2gを先のるつぼに入れ、その垂質量を精密に量る。これを電気炉に入れ、別に規定するもののほか、450～550℃で3時間強熱し、デシケーター中で放冷した後、その垂質量を精密に量る。

120. 強熱残分試験法

強熱残分試験法は、試料に硫酸を加えて強熱するとき残留する物質の量を測定する方法である。

以下、本試験法を用いる場合において、例えば、「0.10%以下」とあるのは、試料1～2gを精密に量り、硫酸を加え、450～550℃で3時間強熱するとき、その残分が試料の採取量に対して0.10%以下であることを示す。「0.02%以下（5g, 850℃, 30分間）」とあるのは、試料約5gを精密に量り、硫酸を加え、850℃で30分間強熱するとき、その残分が試料の採取量に対して0.02%以下であることを示す。また、成分規格・保存基準各条において乾燥物とある場合は、それぞれの成分規格・保存基準各条において規定する乾燥減量の条件で乾燥したものを試料として試験を行う。

操作法

あらかじめ白金製、石英製又は磁製のるつぼを別に規定する強熱条件に準じて約30分間強熱し、デシケーター中で放冷した後、その重量を精密に量る。

試料が大きな結晶又は塊の場合は、速やかに粉碎して径約2mm以下の大きさとする。別に規定するもののほか、その1～2gを先のるつぼに入れ、その重量を精密に量り、硫酸少量を加えて潤し、徐々に加熱してできるだけ低温でほとんど灰化した後、放冷する。さらに硫酸1mlを加え、徐々に加熱して硫酸の蒸気がほとんど発生しなくなった後、電気炉に入れ、別に規定するもののほか、450～550℃で3時間強熱する。次にるつぼをデシケーター中で放冷し、その重量を精密に量る。ただし、得られた値が規定値に適合していない場合は、残留物が恒量になるまで強熱する。

134. 屈折率測定法

屈折率測定法は、試料の空気に対する屈折率を測定する方法である。等方性の物質の場合、光の波長、温度及び圧力が一定のとき、屈折率は、物質に固有の定数であり、純度試験に用いる。

屈折率 n_D^t とは、光線としてナトリウムスペクトル中のD線を用い、温度 t ℃で測定したときの空気に対する屈折率を意味する。屈折率の測定は、別に規定するもののほか、アッペ屈折計を用い、規定温度の ± 0.2 ℃の範囲内で行う。

145. 原子吸光度測定法

原子吸光度測定法は、光が原子蒸気層を通過するとき、基底状態の原子が特有波長の光を吸収する現象を利用し、試料中の被検元素量（濃度）を測定する方法である。

装置

通例、光源部、試料原子化部、分光部、測光部及び表示記録部からなる。また、バックグラウンド補正部を備えたものもある。光源部には中空陰極ランプ又は放電ランプ等を用いる。試料原子化部はフレーム方式、電気加熱方式及び冷蒸気方式があり、冷蒸気方式は、更に還元気化法及び加熱気化法に分けられる。フレーム方式は、バーナー及びガス流量調節器、電気加熱方式は、電気加熱炉及び電源部、冷蒸気方式は、還元気化器や加熱気化器等の水銀発生部及び吸収セルからなる。分光部には回折格子又は干渉フィルターを用いる。測光部は、検出器及び信号処理系からなる。表示記録部には、ディスプレイ、記録装置等がある。バックグラウンド補正部はバックグラウンドを補正するためのもので、方式には連

続スペクトル光源方式，ゼーマン方式，非共鳴近接線方式，自己反転方式がある。

操作法

別に規定するもののほか，次のいずれかの方法による。

- (1) フレーム方式 別に規定する光源ランプを装てんし，測光部に通電する。光源ランプを点灯し，分光器を別に規定する分析線波長に合わせた後，適当な電流値とスリット幅に設定する。次に別に規定する支燃性ガス及び可燃性ガスを用い，これらの混合ガスに点火してガス流量及び圧力を調節し，溶媒をフレーム中に噴霧してゼロ合わせを行う。別に規定する方法で調製した検液又は標準液若しくは比較液をフレーム中に噴霧し，その吸光度を測定する。
- (2) 電気加熱方式 別に規定する光源ランプを装てんし，測光部に通電する。光源ランプを点灯し，分光器を別に規定する分析線波長に合わせた後，適当な電流値とスリット幅に設定する。次に別に規定する方法で調製した検液又は標準液若しくは比較液の一定量を電気加熱炉に注入し，適当な流量のフローガスを流し，適当な温度，時間，加熱モードで，乾燥させ，灰化させ，原子化させ，その吸光度を測定する。
- (3) 冷蒸気方式 別に規定する光源ランプを装てんし，測光部に通電する。光源ランプを点灯し，分光器を別に規定する分析線波長に合わせた後，適当な電流値とスリット幅に設定する。次に還元気化法では検液又は標準液若しくは比較液を密閉器に採り，適当な還元剤を加えて元素になるまで還元した後，気化させる。また，加熱気化法では試料を加熱して気化させる。これらの方法によって生じた原子蒸気の吸光度を測定する。

定量は，通例，次のいずれかの方法による。なお，定量に際しては，干渉及びバックグラウンドを考慮する必要がある。

- (1) 検量線法 3種以上の濃度の異なる標準液を調製し，それぞれの標準液につき，その吸光度を測定し，得られた値から検量線を作成する。次に測定可能な濃度範囲に調製した検液の吸光度を測定した後，検量線から被検元素量（濃度）を求める。
- (2) 標準添加法 同量の検液3個以上を採り，それぞれに被検元素が段階的に含まれるように標準液を添加し，更に溶媒を加えて一定容量とする。それぞれの溶液につき，吸光度を測定し，横軸に添加した標準被検元素量（濃度），縦軸に吸光度をとり，グラフにそれぞれの値をプロットする。プロットから得られた回帰線を延長し，横軸との交点と原点との距離から被検元素量（濃度）を求める。ただし，この方法は，(1)による検量線が原点を通る直線の場合のみに適用できる。
- (3) 内標準法 内標準元素の一定量に対して標準被検元素を段階的に加えた標準液を数種類調製する。それぞれの液につき，各元素の分析線波長で標準被検元素による吸光度及び内標準元素による吸光度を同一条件で測定し，標準被検元素による吸光度と内標準元素による吸光度との比を求める。横軸に標準被検元素量（濃度），縦軸に吸光度の比をとり，検量線を作成する。次に検液の調製には，あらかじめ標準液の場合と同量の内標準元素を加えた検液を調製し，~~る。~~次に検量線を作成したときと同一条件で得た被検元素による吸光度と内標準元素による吸光度との比を求め，検量線から被検元素量（濃度）を求める。

注意：試験に用いる試薬・試液は，測定の妨げとならないものを用いる。

156. 香料試験法

1. アルコール類含量

アルコール類含量とは、試料中に含まれるアルコール類の含量である。

操作法

別に規定するもののほか、次のいずれかの方法による。

第1法

試料10mlを正確に量り、100mlのフラスコに入れ、無水酢酸10ml及び無水酢酸ナトリウム1gを加え、空気冷却器を付けてホットプレートで1時間穏やかに煮沸する。次に15分間放冷した後、水50mlを加え、時々振り混ぜながら水浴中で15分間加熱する。冷後、内容物を分液漏斗に移し、水層を分離する。油層は、無水炭酸ナトリウム溶液（1→8）で洗液がアルカリ性となるまで洗い、更に塩化ナトリウム溶液（1→10）で洗液が中性となるまで洗い、乾燥した容器に入れ、無水硫酸ナトリウム約2gを加えてよく振り混ぜ、約30分間放置した後、ろ過する。ここに得たアセチル化油について別に規定する量を精密に量り、香料試験法中のエステル価の試験を行う。このエステル価をアセチル価と呼び、次式により求める。

$$\text{アセチル価} = \frac{(a - b) \times 28.05}{\text{アセチル化油の採取量 (g)}}$$

$$\begin{aligned} \text{アルコール類含量} &= \frac{\text{アルコールの分子量} \times (a - b) \times 0.5}{[\text{アセチル化油の採取量 (g)} - 0.02102 (a - b)] \times 1,000} \times 100 (\%) \\ &= \frac{\text{アセチル価} \times \text{アルコールの分子量}}{561.1 - (0.4204 \times \text{アセチル価})} (\%) \end{aligned}$$

ただし、a：空試験における0.5mol/l塩酸の消費量 (ml)

b：本試験における0.5mol/l塩酸の消費量 (ml)

第2法

別に規定する量の試料を精密に量り、200mlの共栓フラスコに入れ、無水酢酸・ピリジン試液5mlを正確に量って加える。すり合せの部分に2～3滴のピリジンでぬらし、軽く栓をして水浴中で1時間加熱する。冷後、栓及びフラスコの内壁を洗うように水10mlを加える。栓をしてよく振り混ぜた後、常温まで冷却し、中和エタノール5mlですり合せ部分及びフラスコの内壁を洗い込み、0.5mol/lエタノール製水酸化カリウム溶液で滴定する。終点は指示薬（クレゾールレッド・チモールブルー試液2～3滴）又は電位差計を用いて確認する。別に空試験を行う。

$$\text{アルコール類含量} = \frac{\text{アルコールの分子量} \times (a - b) \times 0.5}{\text{試料の採取量 (g)} \times 1,000} \times 100 (\%)$$

ただし、a：空試験における0.5mol/lエタノール製水酸化カリウム溶液の消費量 (ml)

b：本試験における0.5mol/lエタノール製水酸化カリウム溶液の消費量 (ml)

2. アルデヒド類又はケトン類含量

アルデヒド類又はケトン類含量は、アルデヒド又はケトンがヒドロキシルアミン (NH₂OH) と反応する性質を利用し、求める。

操作法

別に規定するもののほか、次のいずれかの方法による。

第1法

別に規定する量の試料を精密に量り、0.5mol/L塩酸ヒドロキシルアミン溶液50mlを正確に量って加え、よく振り混ぜた後、別に規定する時間放置するか、又は還流冷却器を付けて水浴中で別に規定する時間穏やかに煮沸し、室温まで冷却する。次に遊離した酸を0.5mol/Lエタノール製水酸化カリウム溶液で滴定する。終点は、電位差計を用いるか、又は液が緑黄色となるときとする。別に空試験を行い補正し、次式により含量を求める。

アルデヒド類又はケトン類含量

$$= \frac{\text{アルデヒド又はケトンの分子量} \times (a - b) \times 0.5}{\text{試料の採取量 (g)} \times 1,000} \times 100 (\%)$$

ただし、a：本試験における0.5mol/Lエタノール製水酸化カリウム溶液の消費量 (ml)

b：空試験における0.5mol/Lエタノール製水酸化カリウム溶液の消費量 (ml)

第2法

別に規定する量の試料を精密に量り、ヒドロキシルアミン試液75mlを正確に量って加え、よく振り混ぜた後、別に規定する時間放置するか、又は還流冷却器を付けて水浴中で別に規定する時間穏やかに煮沸し、室温まで冷却する。次に、過量のヒドロキシルアミンを0.5mol/L塩酸で滴定する。終点は、電位差計を用いるか、又は液の紫色が緑黄色となるときとする。別に空試験を行い、次式により含量を求める。

アルデヒド類又はケトン類含量

$$= \frac{\text{アルデヒド又はケトンの分子量} \times (a - b) \times 0.5}{\text{試料の採取量 (g)} \times 1,000} \times 100 (\%)$$

ただし、a：空試験における0.5mol/L塩酸の消費量 (ml)

b：本試験における0.5mol/L塩酸の消費量 (ml)

3. エステル価

エステル価とは、試料1g中に含まれるエステルのけん化に要する水酸化カリウム (KOH) のmg数である。

以下、本試験法を用いる場合において、例えば、「3.0以下 (5g, 香料試験法)」とあるのは、本品約5gを量り、次の方法によるとき、エステル価が、3.0以下であることを示す。

操作法

別に規定するもののほか、次の方法による。

別に規定する量の試料を精密に量り、200mlのフラスコに入れ、エタノール10ml及びフェノールフタレイン試液3滴を加え、水酸化カリウム溶液 (1→250) で中和し、0.5mol/Lエタノール製水酸化カリウム溶液25mlを正確に量って加え、還流冷却器を付けて水浴中で1時間穏やかに煮沸する。冷後、過量の水酸化カリウムを0.5mol/L塩酸で滴定する (指示薬 フェノールフタレイン試液2～3滴) か、又は電位差計を用いて滴定する。別に空試験を行い、次式によりエステル価を求める。

$$\text{エステル価} = \frac{(a - b) \times 28.05}{\text{試料の採取量 (g)}}$$

ただし、 a : 空試験における0.5mol/L塩酸の消費量 (ml)

b : 本試験における0.5mol/L塩酸の消費量 (ml)

4. エステル含量

一塩基性酸のエステルの含量は、香料試験法中のエステル価の試験を行い、次式により求める。

$$\begin{aligned} \text{エステル含量} &= \frac{\text{エステルの分子量} \times (a - b) \times 0.5}{\text{試料の採取量 (g)} \times 1,000} \times 100 (\%) \\ &= \frac{\text{エステル価} \times \text{エステルの分子量}}{561.1} (\%) \end{aligned}$$

ただし、 a 及び b は、エステル価の a 及び b を用いる。

5. ハロゲン化合物

ハロゲン化銅の炎色反応を利用し、ハロゲン化合物の有無を試験する。

操作法

幅1.5cm、長さ5cm、網目約1mmの銅網を先端に巻きつけた銅線を用いる。この銅網をバーナーの無色炎中で炎に緑色を認めなくなるまでよく焼いた後、放冷し、更にこの操作を数回繰り返す。冷後、この銅網に試料2滴を付けて燃やし、この操作を3回繰り返した後、この銅網を約4cmの高さに調整した無色炎の外縁で焼く。このとき炎は、緑色を呈さない。

6. けん化価

けん化価とは、試料1g中に含まれるエステルのけん化及び遊離酸の中和に要する水酸化カリウム(KOH)のmg数である。

操作法

別に規定するもののほか、次の方法による。

別に規定する量の試料を精密に量り、200mlのフラスコに入れ、0.5mol/Lエタノール製水酸化カリウム溶液25mlを正確に量って加え、還流冷却器を付けて水浴中で1時間穏やかに煮沸する。冷後、過量のアルカリを0.5mol/L塩酸で滴定し(指示薬 フェノールフタレイン試液1ml)、又は電位差計を用いて滴定する。別に空試験を行い、次式によりけん化価を求める。

$$\text{けん化価} = \frac{(a - b) \times 28.05}{\text{試料の採取量 (g)}}$$

ただし、 a : 空試験における0.5mol/L塩酸の消費量 (ml)

b : 本試験における0.5mol/L塩酸の消費量 (ml)

7. 酸 価

酸価とは、試料1gを中和するのに要する水酸化カリウム(KOH)のmg数である。

以下、本試験法を用いる場合において、例えば、6.0以下(香料試験法)と規定する場合は、次の方法によるとき、酸価が、6.0以下であることを示す。

操作法

別に規定するもののほか、次の方法による。

試料約10gを精密に量り、中和エタノール約50mlを加え、必要があれば加温で溶かし、フェノールフタレイン試液数滴を加え、しばしば振り混ぜながら、0.1mol/L水酸化カリウム溶液でマイクロビュレ

ットを用い、30秒間持続する淡紅色を呈するまで滴定し、又は電位差計を用いて滴定する。

$$\text{酸価} = \frac{0.1\text{mol/L} \times \text{水酸化カリウム溶液の消費量 (ml)} \times 5.611}{\text{試料の採取量 (g)}}$$

8. フェノール類含量

フェノール類含量は、試料中に含まれる水酸化アルカリ可溶物の含量である。

操作法

別に規定するもののほか、次の方法による。

試料10mlを正確に量り、150mlのカシアフラスコに入れ、よく振り混ぜながら1mol/L水酸化カリウム溶液75mlを3回に分けて加え、更に5分間よく振り混ぜる。30分間放置した後、1mol/L水酸化カリウム溶液を徐々に加え、不溶性の油分をカシアフラスコを目盛部に上昇させ、1時間放置した後、その油量(ml)を測定し、次式により含量を求める。

$$\text{フェノール類含量} = 10 \times [10 - \text{不溶性の油量 (ml)}] \quad (\text{vol}\%)$$

9. 香料のガスクロマトグラフィー

装置

一般試験法の項7. ガスクロマトグラフィーに準拠する。

操作法

別に規定するもののほか、次の方法による。なお、試料が固体の場合、別に規定する溶媒に溶解した後、同様に操作する。

面積百分率法

この方法は、保存により不揮発成分等を生成せず、すべての成分がクロマトグラム上で分離することが明らかな試料に用いる。検液注入後、0~40分の間に現れるすべての成分のピーク面積の総和を100とし、それに対する被検成分のピーク面積百分率を求め、含量とする。ただし、試料が固体で溶媒に溶解する場合は、別に、溶媒により同様に試験を行い、溶媒由来のピークを確認後、溶媒由来のピークを除いたピーク面積の総和を100とする。

操作条件(1)

沸点が150℃以上の試料に適用する。

検出器 水素炎イオン化検出器又は熱伝導度検出器

カラム 内径0.25~0.53mm、長さ30m~60mのケイ酸ガラス製の細管に、ジメチルポリシロキサンまたはポリエチレングリコール(極性カラム)を0.25~1μmの厚さで被覆したもの。

カラム温度 50℃から毎分5℃で昇温し、230℃に到達後、4分間保持する。

注入口温度 225~275℃

検出器温度 250~300℃

注入方式 スプリット(30:1~250:1)、ただし、いずれの成分もカラムの許容範囲を超えないように設定する。

キャリアーガス ヘリウム又は窒素を用いる

流量 被検成分のピークの保持時間が5~20分の間に現れるように調整する。

操作条件(2)

沸点が150℃未満の試料に適用する。

検出器 水素炎イオン化検出器又は熱伝導度検出器

カラム 内径 0.25~0.53mm, 長さ 30m~60m のケイ酸ガラス製の細管に, ジメチルポリシロキサン
またはポリエチレングリコールを 0.25~1 μm の厚さで被覆したもの。

カラム温度 50℃で5分間保持した後, その後毎分5℃で, 230℃まで昇温する。

注入口温度 125~175℃

検出器温度 250~300℃

注入方式 スプリット (30 : 1~250 : 1), ただし, いずれの成分もカラムの許容範囲を超えない
ように設定する。

キャリアガス ~~ヘリウム~~ ~~または窒素を用いる~~

流量 被検成分のピークの保持時間が 5~20 分間に現れるように調整する。

16. 紫外可視吸光度測定法

紫外可視吸光度測定法は, 試料が一定の狭い波長範囲の光を吸収する割合を測定する方法である。物質の液の可視及び紫外吸収スペクトルは, その物質の化学構造によって定まる。したがって種々の波長における吸収を測定して物質を確認することができる。通例, 吸収の極大波長 (λ_{max}) 又は極小波長 (λ_{min}) における一定濃度の液の吸光度を測定して, 確認試験, 純度試験及び定量法に用いる。

単色光がある物質の液を通過するとき, 透過光の強さ (I) と入射光の強さ (I_0) との比を透過度 (T) といひ, 透過度の逆数の常用対数を吸光度 (A) という。

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$$

吸光度 (A) は, 液の濃度 (c) 及び液層の長さ (l) に比例する。

$$A = kc l \quad (k \text{ は定数})$$

l を 1cm, c を 1w/v% 溶液に換算したときの吸光度を比吸光度 ($E_{1cm}^{1\%}$), l を 1cm, c を 1mol/l に換算したときの吸光度を分子吸光係数 (E) という。

吸収の極大波長における分子吸光係数は, E_{max} で表す。

吸光度測定は, 規定の溶媒を用いた液について行う。

液の濃度は, 測定で得た吸光度が 0.2~0.7 の範囲となるものが適当で, 液の吸光度がこれより高い値を示す場合は, 適当な濃度まで溶媒で薄めた後, 測定する。

$E_{1cm}^{1\%}$ 又は E を求める場合は, 次式による。

$$E_{1cm}^{1\%} = \frac{a}{c (\%) \cdot l} \quad E = \frac{a}{c (\text{モル}) \times l}$$

ただし, l : 液層の長さ (cm)

a : 測定で得た吸光度

$c (\%)$: 液の濃度 (w/v%)

$c (\text{モル})$: 液の濃度 (mol/l)

以下, 本試験法を用いる場合において, 例えば, $E_{1cm}^{1\%} (265nm) = 445 \sim 485$ と規定する場合は, 波長