

その試料容器を減圧下で脱気することもある。前処理が終われば、その試料容器の質量を精密に量り、前に量った試料容器のみの質量を差し引くことで、粉末試料の質量を得る。脱気処理中に、気体混合部と気体流量調節器を操作し、所定の混合比の混合気体を装置に流す。約 1 mL の体積既知の純粋な吸着気体を流し、その時の気体濃度検出器の出力を記録し、ピーク面積を積分しておく。その後、試料容器を気体濃度検出器に装着し、再び混合気体を装置に流通させる。試料容器が液体窒素に浸るようにデューワー瓶を設置し、吸着に伴う出力を記録し、ピーク面積を積分する。2つの積分値の比較より、吸着量を計算する。次に、試料容器からデューワー瓶をはずし、速やかに試料容器を常温に保つ。この時認められるピークは、吸着した気体の脱着によるものであり、その積分値を求めることにより、脱離量を計算する。

更に、気体混合部を操作して、混合気体の混合比を変えて少なくとも 3 種類の混合比で測定を行う。流動法の場合、この混合比が表面積計算における相対圧となる。通例、吸着した気体の量としては脱離量を用いる。

第2法 容量法

容量法は、容積既知の容器に粉末試料を入れ、試料表面における気体の吸着に伴う圧力変化から吸着量を求める方法である。吸着気体として、通例、窒素を用いるが、小さな比表面積をもつ試料の測定には、クリプトンなどを用いる。

装置

本装置は、通例、ガス供給部、試料容器、校正された容積部分、真空ポンプ、圧力計、真空計、デューワー瓶を備えた基本的な構成を有している。試料容器はガラス製で、本体装置との脱着が簡単に行え、試料の前処理が容易にできる構造である。デューワー瓶は、試料容器を冷却するための液体窒素を保存するのに用いる。なお、死容積は、試料を容器内に入れた後、吸着気体が、試料容器、圧力計及びそれらを連結して結ぶ系内で占める全空間を示し、吸着量の測定精度を高めるために小さいことが望ましい。

操作法

あらかじめ空の試料容器の質量を精密に量る。粉末試料の全表面積が少なくとも 1 m^2 となるように採取し、試料容器に入れる。試料表面に物理的に吸着している気体物質を取り除くため、試料容器を減圧下で脱気することにより前処理を行う。また試料の物理的又は化学的特性に影響のない程度に熱を加えることもある。前処理後の試料容器を再び秤量し、試料容器の空質量を差し引くことにより、試料の質量を得る。

一定量の吸着気体を採取し、液体窒素により冷却された試料容器に導入する。吸着気体が試料に吸着し、新たな固-気吸着平衡に達するまで圧力は低下する。吸着気体量は、導入気体量と死容積中の非吸着気体量との差から計算する。死容積は吸着測定前又は測定後に、ヘリウムを使って測定する。

BET 多点法では、吸着気体の平衡相対圧が 0.05 ~ 0.30 の範囲内で吸着量を 3 点以上測定し、BET 一点法では相対圧 0.30 付近における吸着量を 1 点測定し、比表面積を計算する。

装置の校正

装置の校正は、比表面積測定用 α -アルミナを用いて行う。操作法に規定された方法で比表面積測定用 α -アルミナの比表面積を測定するとき、その比表面積は、それぞれの比表面積測

定用 α -アルミナに規定された範囲内にあること。ただし、比表面積測定用 α -アルミナは、指定された方法で前処理しておく必要がある。

54. 沸点測定法及び蒸留試験法

沸点の測定及び蒸留試験は、別に規定するもののほか、次の第 1 法又は第 2 法による。沸点は、最初の留液 5 滴が冷却器の先端から留出したときから、最後の液がフラスコの底部から蒸発するときまでの温度とする。また、蒸留試験は規定の温度範囲の留分の容量を量るものである。

第1法 規定の温度範囲が 5°C 未満のとき

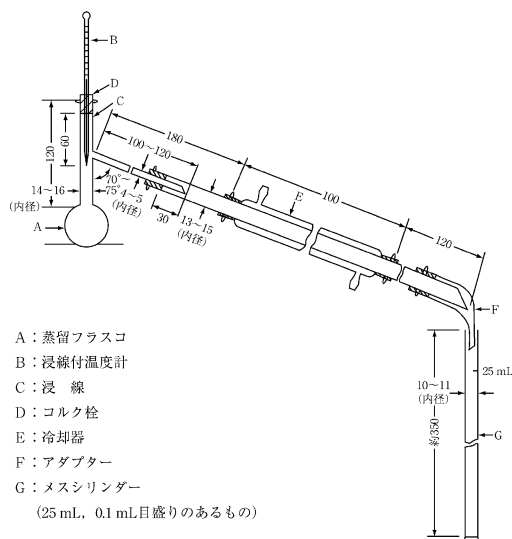
(1) 装置

図 54-1 に示すものを用いる。

(2) 操作法

あらかじめ液温を測定した試料 25 mL を 0.1 mL の目盛りのあるメスシリンダー G を用いて量り、内容 50 ~ 60 mL の蒸留フラスコ A に入れ、このメスシリンダーを洗わずに受器とし、A に沸騰石を入れ、浸線付温度計 B は浸線 C がコルク栓 D の下端にくるように、また、水銀球の上端が留出口の中央部にくるように付け、A に冷却器 E を連結し、E にはアダプター F を接続し、F の先端は受器のメスシリンダー G の口にわずかに空気が流通するようにしてさし込む。A を覆う高さの風よけを付け、適当な熱源を用いて A を加熱する。ただし、直火で加熱するときは、A を石綿板 (150 mm × 150 mm の金網に厚さ 6 mm の石綿を固着し、中央部に直径 30 mm の円形の穴をあけたもの) の穴にのせて加熱する。

別に規定するもののほか、測定温度 200°C 未満のものは 1 分間 4 ~ 5 mL、 200°C 以上のものは 1 分間 3 ~ 4 mL の留出速度で蒸留し、沸点を読み取り、また、蒸留試験では留液の温度を初めの試料の液温と等しくし、留分の容量を量る。



数字はmmを示す

図 54-1

80℃以下で蒸留し始める液では、あらかじめ試料を10～15℃に冷却してその容量を量り、蒸留中はメスシリンダーの上部から25 mm以下を氷冷する。

気圧に対する温度の補正は0.36 kPaにつき0.1℃とし、気圧101.3 kPa未満のときはこれに加え、101.3 kPaを超えるときはこれを減じる。

第2法 規定の温度範囲が5℃以上のとき

(1) 装置

第1法と同様の装置を用いる。ただし、蒸留フラスコAは内容200 mL、首の内径18～24 mmで内径5～6 mmの留出管が付いているものを用いる。また、直火で加熱するとき用いる石綿板は中央部に直径50 mmの円形の穴をあけたものとする。

(2) 操作法

あらかじめ液温を測定した試料100 mLを1 mLの目盛りのあるメスシリンダーを用いて量り、第1法と同様に操作する。

55. プラスチック製医薬品容器試験法

本試験法は、プラスチック製医薬品容器の設計及び品質評価に用いることができる。常に、どのような医薬品容器についても、ここに記述したすべての試験を行うことが必要なわけではない。他方、本試験法はプラスチック製医薬品容器の設計・品質評価に必要なすべての試験方法を示すものではない。したがって、必要に応じて他の試験を追加すべきである。

1. 灰化試験

1.1 強熱残分

容器の切片約5 gを精密に量り、強熱残分試験法により操作して、試験を行う。

1.2 重金属

容器の切片の適当量を磁製のつばにとり、重金属試験法第2法により操作し、試験を行う。比較液には鉛標準液2.0 mLを加える。

1.3 鉛

第1法：容器の切片2.0 gを白金製又は石英製のつばにとり、硫酸2 mLで潤し、徐々に加熱して乾固した後、450～500℃で灰化する。必要ならばこの操作を繰り返す。冷後、残留物を水で潤し、塩酸2～4 mLを加え、水浴上で蒸発乾固し、更に塩酸1～5 mLを加え、加熱して溶かす。次にクエン酸一水和物溶液(1→2)/塩酸混液(1:1)0.5～1 mL及び加熱した酢酸アンモニウム溶液(2→5)0.5～1 mLを加える。不溶物が残るときはガラスろ過器(G3)でろ過する。得られたろ液にクエン酸水素二アンモニウム溶液(1→4)10 mL及びプロモチモールブルー試液2滴を加え、液の色が黄色から緑色になるまでアンモニア試液を加える。これに硫酸アンモニウム溶液(2→5)10 mL及び水を加えて100 mLとする。次にN,N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物溶液(1→20)20 mLを加えて混和し、数分間放置した後、4-メチル-2-ペンタノン20.0 mLを加えて激しく振り混ぜる。これを静置して4-メチル-2-ペンタノン層を分取し、必要ならばろ過し、試料溶液とする。

別に鉛標準液2.0 mLをとり、水を加えて正確に10 mL

とし、この液1.0 mLにクエン酸水素二アンモニウム溶液(1→4)10 mL及びプロモチモールブルー試液2滴を加え、以下試料溶液と同様に操作し、標準溶液とする。

試料溶液及び標準溶液につき、次の条件で原子吸光度法により試験を行い、試料溶液中の鉛濃度を定量する。

使用ガス：

可燃性ガス アセチレン又は水素

支燃性ガス 空気

ランプ：鉛中空陰極ランプ

波長：283.3 nm

第2法：容器の切片を5 mm角以下に細断し、その2.0 gをビーカーにとり、2-ブタノン50 mL及び硝酸0.1 mLを加えて加温し、溶解する。これにメタノール96 mLを徐々に加えて樹脂分を沈殿させた後、吸引ろ過する。

ビーカー及び樹脂分をメタノール12 mL、次に水12 mLで洗い、洗液とろ液を合わせて減圧で約10 mLになるまで濃縮し、分液漏斗に移す。これに酢酸エチル10 mL及び水10 mLを加えて激しく振り混ぜた後、静置し、水層を分取し、これを蒸発乾固する。残留物に塩酸5 mLを加え、加温して溶かす。次にクエン酸一水和物溶液(1→2)/塩酸混液(1:1)1 mL及び加温した酢酸アンモニウム溶液(2→5)1 mLを加える。不溶物が残るときはガラスろ過器(G3)でろ過する。得られた液にクエン酸水素二アンモニウム溶液(1→4)10 mL及びプロモチモールブルー試液2滴を加え、液の色が黄色から緑色になるまでアンモニア試液を加える。これに硫酸アンモニウム溶液(2→5)10 mL及び水を加えて100 mLとする。次にN,N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物溶液(1→20)20 mLを加えて混和し、数分間放置した後、4-メチル-2-ペンタノン20.0 mLを加え、激しく振り混ぜる。これを静置して4-メチル-2-ペンタノン層を分取し、必要ならばろ過し、試料溶液とする。

別に鉛標準液5 mLを正確に量り、水を加えて正確に50 mLとする。この液2.0 mLをとり、クエン酸水素二アンモニウム溶液(1→4)10 mL及びプロモチモールブルー試液2滴を加え、以下試料溶液と同様に操作し、標準溶液とする。

試料溶液及び標準溶液につき、第1法と同じ条件で原子吸光度法により試験を行い、試料溶液中の鉛濃度を定量する。

1.4 カドミウム

第1法：カドミウム標準液2.0 mLにクエン酸アンモニウム溶液(1→4)10 mL及びプロモチモールブルー試液2滴を加え、以下1.3の第1法の試料溶液と同様に操作し、標準溶液とする。1.3の第1法の試料溶液及び標準溶液につき、次の条件で原子吸光度法により試験を行い、試料溶液中のカドミウム濃度を定量する。

使用ガス：

可燃性ガス アセチレン又は水素

支燃性ガス 空気

ランプ：カドミウム中空陰極ランプ

波長：228.8 nm

第2法：カドミウム標準液2.0 mLにクエン酸水素二アンモニウム溶液(1→4)10 mL及びプロモチモールブルー試液2滴を加え、以下1.3の第2法の試料溶液と同様に操作し、標準溶液とする。1.3の第2法の試料溶液及び標準溶液につき、第1法と同じ条件で原子吸光度法により試験を行