

分光光度計を用い、水を対照とし、層長 10 mm で波長 λ_1 及び λ_2 におけるそれぞれの吸光度 A_1 及び A_2 を、別に規定するもののほかは常温で測定し、 r の値を求める。ここで得た r の値と医薬品各条に記載の $x - r$ の関係表に基づいて作成した $x - r$ 曲線からの x の値を求め、採取した試料中の化学的純物質の量 (g) を算出する。

14. 凝固点測定法

凝固点は、次の方法で測定する。

裝 置

図 14-1 に示すものを用いる。

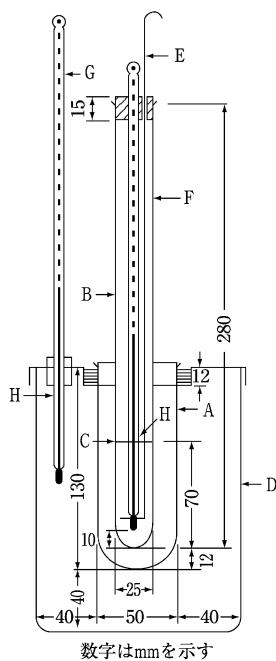


图 14-1

操作法

試料を試料容器 B の標線 C まで入れる。試料が固体の場合には、予想した凝固点よりも 20°C 以上高くならないように注意して加温して溶かし、B に入れる。ガラス製又はプラスチック製浴 D に予想した凝固点よりも 5°C 低い温度の水をほぼ全満する。試料が常温で液体の場合には、D の水を予想した凝固点より $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 低くする。

試料を B に入れ、A 中にさし込み、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、試料の温度が予想した凝固点よりも 5°C 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 秒ごとに温度を読む。温度は徐々に下がるが、結晶を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、温度上昇の後にしばらく維持された最高温度 (F の示度) を読みとる。温度上昇の起こらない場合には、しばらく静止した温度を読みとる。連続 4 回以上の読みとり温度の範囲が 0.2°C 以内のとき、その平均値をとり、凝固点とする。

注意：過冷の状態が予想されるときは、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。

15. 強熱減量試驗法

強熱減量試験法は、試料を医薬品各条に規定する条件で強熱し、その減量を測定する方法である。この方法は、強熱することによって、その構成成分の一部又は混在物を失う無機薬品について用いる。

医薬品各条に、例えば 40.0 ~ 52.0 % (1 g, 450 ~ 550 °C, 3 時間) と規定するものは、本品約 1 g を精密に量り、450 ~ 550 °C で 3 時間強熱するとき、その減量が本品 1 g につき 400 ~ 520 mg であることを示す。

操作法

あらかじめ、白金製、石英製又は磁製のるっぽ又は皿を医薬品各条に規定する温度で恒量になるまで強熱し、放冷後、その質量を精密に量る。

試料は医薬品各条に規定する量の ± 10 % の範囲内で採取し、前記の容器に入れ、その質量を精密に量る。これを医薬品各条に規定する条件で強熱し、放冷後、その質量を精密に量る。放冷はデシケーター（シリカゲル）で行う。

16. 強熱殘分試驗法

強熱残分試験法は、試料を次の操作法によって強熱するとき、揮発せずに残留する物質の量を測定する方法である。この方法は、通例、有機物中に不純物として含まれる無機物の含量を知るために用いるが、場合によっては、有機物中に構成成分として含まれる無機物又は熱時揮発する無機物中に含まれる不純物の量を測定するために用いる。

医薬品各条に、例えは 0.10 % 以下 (1 g) と規定するものは、本品約 1 g を精密に量り、次の操作法によって強熱するとき、その残分が本品 1 g につき 1.0 mg 以下であることを示す。また、乾燥後とあるときは、乾燥減量の項の条件で乾燥した後、試料を採取する。

操作法

あらかじめ、白金製、石英製又は磁製のるっぽを 450 ~ 550°C で恒量になるまで強熱し、放冷後、その質量を精密に量る。

試料は医薬品各条に規定する量の ± 10 % の範囲内で採取し、前記の容器に入れ、その質量を精密に量る。ただし、採取量が容量で示されているときは医薬品各条に規定する量を正確に量り、前記の容器に入れる。蒸発後と規定されているものは、

そのまま適度に加熱して、液を蒸発させる。

次にこれに硫酸少量を加えて潤し、徐々に加熱してなるべく低温でほとんど灰化又は揮散した後、いったん放冷し、更に硫酸少量で潤して徐々に加熱し、白煙が生じなくなった後、450～550°Cで強熱し、残留物を完全に灰化し、放冷後、その質量を精密に量る。放冷はデシケーター（シリカゲル）で行う。

医薬品各条における強熱残分の規定が%以下又はmg以下で示されていて、上記の操作によって得た値がこの値より大きい場合、又は強熱残分の規定が一定の範囲をもって示されている場合は、恒量になるまで強熱を行う。

17. 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。一般に、光が一つの媒質から他の媒質に進むとき、その境界面で進行方向を変える。この現象を屈折といふ。光が等方性の第1の媒質から第2の媒質に入るとき、入射角*i*の正弦と屈折角*r*の正弦との比は、入射角によらずに、この二つの媒質間では一定で、これを第2の媒質の第1の媒質に対する屈折率又は相対屈折率といい、*n*で表す。

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

第1の媒質が特に真空である場合の屈折率を第2の媒質の絶対屈折率といい、*N*で表す。

等方性の物質において、波長、温度及び圧力が一定のとき、その屈折率は物質に固有の定数である。したがって、物質の純度の試験又は均質な2物質の混合物の組成の決定などに用いられる。

通例、温度は、20°C、光線はナトリウムスペクトルのD線を用い、*n_D*で表す。

操作法

屈折率の測定には、通例、アッペ屈折計を用い、医薬品各条に規定する温度の±0.2°Cの範囲内で行う。アッペ屈折計では、白色光を用いて*n_D*を直接読むことができ、測定できる*n_D*の範囲は1.3～1.7、精密度は0.0002である。

18. 蛍光光度法

蛍光光度法は、蛍光物質の溶液に特定波長域の励起光を照射するとき、放射される蛍光の強度を測定する方法である。この方法はリン光物質にも適用される。

蛍光強度*F*は、希薄溶液では、溶液中の蛍光物質の濃度*c*及び層長*l*に比例する。

$$F = kI_0\phi\epsilon cl$$

k：比例定数

I₀：励起光の強さ

ϕ：蛍光又はリン光の量子収率

$$\text{量子収率 } \phi = \frac{\text{発光した蛍光又はリン光量子の数}}{\text{吸収した励起光量子の数}}$$

ε：励起光の波長におけるモル吸光係数

装 置

通例、蛍光分光光度計を用いる。

光源としてはキセノンランプ、レーザー、アルカリハライドランプなど励起光を安定に放射するものを用いる。蛍光測定には、通例、層長1cm×1cmの四面透明で無蛍光の石英製セルを用いる。

操 作 法

励起スペクトルは、蛍光分光光度計の蛍光波長を適切な波長に固定しておき、励起波長を変化させて試料溶液の蛍光強度を測定し、励起波長と蛍光強度との関係を示す曲線を描くことによって得られる。また、蛍光スペクトルは、適切な波長に固定した励起光を蛍光物質の希薄溶液に照射して得られる蛍光を、少しずつ異なる波長で測定し、波長と蛍光強度との関係を示す曲線を描くことによって得られる。必要ならば、装置の分光特性を加味したスペクトルの補正を行う。

蛍光強度は、通例、蛍光物質の励起及び蛍光スペクトルの極大波長付近において測定するが、蛍光強度はわずかな条件の変化に影響されるので比較となる標準の溶液を用いる。

別に規定するもののほか、医薬品各条に規定する方法で調製した標準溶液及び試料溶液並びに対照溶液につき、次の操作を行う。励起光及び蛍光波長を規定する測定波長に固定し、次にゼロ点を合わせた後、標準溶液を入れた石英セルを試料室の光路に置き、蛍光強度が60～80%目盛りを示すように調整する。次に、試料溶液及び対照溶液の蛍光強度(%目盛り)を同じ条件で測定する。波長幅は、特に規定するもののほか適当に定める。

注意：蛍光強度は溶液の濃度、温度、pH、溶媒又は試薬の種類及びそれらの純度などによって影響されることが多い。

19. 原子吸光光度法

原子吸光光度法は、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などを用いる。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、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など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、記録装置などがある。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。

その他の特殊な装置として、水素化物発生装置及び加熱吸収セルがあり、セレンなどの分析に用いることができる。水素化物発生装置には、貯留式又は連続式があり、加熱吸収セルには、フレームによる加熱用又は電気炉による加熱用のものがある。