

以下である。

融封できる容器	0.30 mL
融封できない容器（容器として用いる注射筒を含む）	2.00 mL

(ii) 第2法 融封できない内容 100 mL 以上の輸液用容器はこの方法による。

容器の内外をよく水で洗い、乾燥する。容器の実容積の90 % に対応する容量の水を加え、硬質小ビーカーでふたをするか、又は適当な栓で密封した後、高圧蒸気滅菌器を用いて121 °C で1時間加熱し、常温になるまで放置する。この液 100 mL を正確に量り、250 mL の硬質三角フラスコに入れ、ブロモクレゾールグリシン・メチルレッド試液 5 滴を加え、0.01 mol/L 硫酸で滴定する。ただし、滴定の終点は液の緑色が微灰青色を経て微灰赤紫色に変わるとする。別に水 100 mL を正確に量り、250 mL の硬質三角フラスコに入れ、以下同様の方法で滴定して空試験を行い、補正するとき、0.01 mol/L 硫酸の消費量は 0.10 mL 以下である。

(4) 着色容器の鉄溶出試験 着色容器 5 個以上をとり、水でよく洗い、105 °C で 30 分間乾燥し、表示された内容量の 0.01 mol/L 塩酸を入れ、融封できる容器は融封し、融封できない容器は、硬質小ビーカー又は硬質時計皿でふたをして、105 °C で 1 時間加熱する。冷後、この液 40.0 mL をとり、鉄試験法の第1法により検液を調製し、B 法により試験を行う。比較液には鉄標準液 2.0 mL を加える。

(5) 着色容器の遮光性試験 着色容器 5 個をとり、それぞれできるだけ湾曲の少ない切片に切断する。切片の表面を清浄にした後、分光光度計を用い、切片の中心部を光が垂直に透過するように切片をセルホルダーに固定し、空気を対照とし、波長 290 ~ 450 nm 及び 590 ~ 610 nm における透過度を 20 nm の間隔で測定する。その透過率は波長 290 ~ 450 nm でそれぞれ 50 % 以下、波長 590 ~ 610 nm でそれぞれ 60 % 以上である。ただし、融封できない容器で器壁の厚さ 1.0 mm 以上のものにあっては波長 590 ~ 610 nm でそれぞれ 45 % 以上とする。

## 40. 定性反応

定性反応は、薬品の確認試験に用い、通例、医薬品各条に規定する液 2 ~ 5 mL をとり、試験を行う。

### 亜鉛塩

(1) 亜鉛塩の中性～アルカリ性溶液に硫化アンモニウム試液又は硫化ナトリウム試液を加えるとき、帶白色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、これに希酢酸を加えて溶けないが、希塩酸を追加するとき、溶ける。

(2) 亜鉛塩の溶液にヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、この一部に希塩酸を追加しても沈殿は溶けない。また、他の一部に水酸化ナトリウム試液を追加するとき、溶ける。

(3) 亜鉛塩の中性～弱酸性溶液にビリジン 1 ~ 2 滴及びチオシアン酸カリウム試液 1 mL を加えるとき、白色の沈殿を生じる。

### 亜硝酸塩

(1) 亜硝酸塩の溶液に希硫酸を加えて酸性とするとき、特異においのある黄褐色のガスを発生し、少量の硫酸鉄(II)七水和物の結晶を追加するとき、液は暗褐色を呈する。

(2) 亜硝酸塩の溶液にヨウ化カリウム試液 2 ~ 3 滴を加え、希硫酸を滴加するとき、液は黄褐色となり、次に黒紫色の沈殿を生じ、クロロホルム 2 mL を加えて振り混ぜると、クロロホルム層は紫色を呈する。

(3) 亜硝酸塩の溶液にチオ尿素試液を加え、希硫酸を加えて酸性とし、塩化鉄(III)試液を滴加するとき、液は暗赤色を呈し、ジエチルエーテル 2 mL を加えて振り混ぜると、ジエチルエーテル層は赤色を呈する。

### 亜ヒ酸塩

(1) 亜ヒ酸塩の塩酸酸性溶液に硫化ナトリウム試液 1 ~ 2 滴を加えるとき、黄色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に塩酸を加えても溶けない。また、他の一部に炭酸アンモニウム試液を加えるとき、溶ける。

(2) 亜ヒ酸塩の微アルカリ性溶液に硝酸銀試液を加えるとき、黄白色の沈殿を生じ、この一部にアンモニア試液を、また、他の一部に希硝酸を追加するとき、いずれも沈殿は溶ける。

(3) 亜ヒ酸塩の微アルカリ性溶液に硫酸銅(II)試液を加えるとき、緑色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、これに水酸化ナトリウム試液を加えて煮沸するとき、赤褐色に変わる。

### 亜硫酸塩及び亜硫酸水素塩

(1) 亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩の酢酸酸性溶液にヨウ素試液を滴加するとき、試液の色は消える。

(2) 亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩の溶液に等容量の希塩酸を加えるとき、二酸化イオウのにおいを発し、液は混濁しない(チオ硫酸塩との区別)。これに硫化ナトリウム試液 1 滴を追加するとき、液は直ちに白濁し、白濁は徐々に淡黄色の沈殿に変わる。

### アルミニウム塩

(1) アルミニウム塩の溶液に塩化アンモニウム試液及びアンモニア試液を加えるとき、白色のゲル状の沈殿を生じ、過量のアンモニア試液を追加しても沈殿は溶けない。

(2) アルミニウム塩の溶液に水酸化ナトリウム試液を加えるとき、白色のゲル状の沈殿を生じ、過量の水酸化ナトリウム試液を追加するとき、沈殿は溶ける。

(3) アルミニウム塩の溶液に硫化ナトリウム試液を加えるとき、白色のゲル状の沈殿を生じ、過量の硫化ナトリウム試液を追加するとき、沈殿は溶ける。

(4) アルミニウム塩の溶液に白色のゲル状の沈殿を生じるまでアンモニア試液を加え、アリザリンレッド S 試液 5 滴を追加するとき、沈殿は赤色に変わる。

### 安息香酸塩

(1) 安息香酸塩の濃溶液に希塩酸を加えるとき、白色の結晶性の沈殿を生じる。沈殿を分取し、冷水でよく洗い、乾燥するとき、その融点は 120 ~ 124 °C である。

(2) 安息香酸塩の中性溶液に塩化鉄(III)試液を滴加するとき、淡黄赤色の沈殿を生じ、希塩酸を追加するとき、白色の沈殿に変わる。

**アンチモン塩、第一**

- (1) 第一アンチモン塩をなるべく少量の塩酸に溶かし、水を加えて薄めるとき、白濁する。硫化ナトリウム試液1～2滴を追加するとき、だいだい色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に硫化ナトリウム試液を、また、他の一部に水酸化ナトリウム試液を加えるとき、いずれも溶ける。
- (2) 第一アンチモン塩の塩酸酸性溶液にわずかに沈殿を生じるまで水を加え、チオ硫酸ナトリウム試液を追加するとき、沈殿は溶ける。この溶液を加熱するとき、赤色の沈殿を生じる。

**アンモニウム塩**

アンモニウム塩に過量の水酸化ナトリウム試液を加えて加温するとき、アンモニアのにおいを発し、このガスは潤した赤色リトマス紙を青変する。

**塩化物**

- (1) 塩化物の溶液に硫酸及び過マンガン酸カリウムを加えて加熱するとき、塩素ガスを発し、このガスは潤したヨウ化カリウムデンプン紙を青変する。
- (2) 塩化物の溶液に硝酸銀試液を加えるとき、白色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に希硝酸を加えて溶けない。また、他の一部に過量のアンモニア試液を加えるとき、溶ける。

**塩素酸塩**

- (1) 塩素酸塩の溶液に硝酸銀試液を加えても、沈殿を生じないが、亜硝酸ナトリウム試液2～3滴及び希硝酸を追加するとき、徐々に白色の沈殿を生じ、更にアンモニア試液を追加するとき、沈殿は溶ける。
- (2) 塩素酸塩の中性溶液にインジゴカルミン試液を液が淡青色を呈するまで滴加し、希硫酸を加えて酸性とし、更に亜硫酸水素ナトリウム試液を滴加するとき、速やかに青色は消える。

**過酸化物**

- (1) 過酸化物の溶液に等容量の酢酸エチル及び二クロム酸カリウム試液1～2滴を加え、更に希硫酸を加えて酸性とし、直ちに振り混ぜて放置するとき、酢酸エチル層は青色を呈する。
- (2) 過酸化物の硫酸酸性溶液に過マンガン酸カリウム試液を滴加するとき、試液の色は消え、泡立ってガスを発する。

**過マンガン酸塩**

- (1) 過マンガン酸塩の溶液は赤紫色を呈する。
- (2) 過マンガン酸塩の硫酸酸性溶液に過量の過酸化水素試液を加えるとき、泡立って脱色する。
- (3) 過マンガン酸塩の硫酸酸性溶液に過量のシュウ酸試液を加えて加温するとき、脱色する。

**カリウム塩**

- (1) カリウム塩につき、炎色反応試験(1)を行うとき、淡紫色を呈する。炎が黄色のときは、コバルトガラスを通して観察すると赤紫色に見える。
- (2) カリウム塩の中性溶液に酒石酸水素ナトリウム試液を加えるとき、白色の結晶性の沈殿を生じる。沈殿の生成を速くするには、ガラス棒で試験管の内壁をこする。沈殿を分取し、これにアンモニア試液、水酸化ナトリウム試液又は炭酸ナトリウム試液を加えるとき、いずれも溶ける。

- (3) カリウム塩の酢酸酸性溶液にヘキサニトロコバルト(III)酸ナトリウム試液を加えるとき、黄色の沈殿を生じる。

- (4) カリウム塩に過量の水酸化ナトリウム試液を加えて加温しても、アンモニアのにおいを発しない(アンモニウム塩との区別)。

**カルシウム塩**

- (1) カルシウム塩につき、炎色反応試験(1)を行うとき、黄赤色を呈する。
- (2) カルシウム塩の溶液に炭酸アンモニウム試液を加えるとき、白色の沈殿を生じる。
- (3) カルシウム塩の溶液にシュウ酸アンモニウム試液を加えるとき、白色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、これに希酢酸を加えても溶けないが、希塩酸を追加するとき、溶ける。
- (4) カルシウム塩の中性溶液にクロム酸カリウム試液10滴を加え、加熱しても沈殿を生じない(ストロンチウム塩との区別)。

**銀 塩**

- (1) 銀塩の溶液に希塩酸を加えるとき、白色の沈殿を生じ、この一部に希硝酸を追加しても沈殿は溶けない。また、他の一部に過量のアンモニア試液を追加するとき、沈殿は溶ける。
- (2) 銀塩の溶液にクロム酸カリウム試液を加えるとき、赤色の沈殿を生じ、希硝酸を追加するとき、沈殿は溶ける。
- (3) 銀塩の溶液にアンモニア試液を滴加するとき、灰褐色の沈殿を生じる。更にアンモニア試液を滴加して沈殿を溶かし、ホルムアルデヒド液1～2滴を加えて加温するとき、器壁に銀鏡を生じる。

**クエン酸塩**

- (1) クエン酸塩の溶液1～2滴にピリジン/無水酢酸混液(3:1)20mLを加え、2～3分間放置するとき、赤褐色を呈する。
- (2) クエン酸塩の中性溶液に等容量の希硫酸を加え、その $\frac{2}{3}$ 容量の過マンガン酸カリウム試液を加え、試液の色が消えるまで加熱した後、全量の $\frac{1}{10}$ 容量の臭素試液を滴加するとき、白色の沈殿を生じる。
- (3) クエン酸塩の中性溶液に過量の塩化カルシウム試液を加えて煮沸するとき、白色の結晶性の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に水酸化ナトリウム試液を加えて溶けない。また、他の一部に希塩酸を加えるとき、溶ける。

**グリセロリン酸塩**

- (1) グリセロリン酸塩の溶液に塩化カルシウム試液を加えるとき、変化しないが、煮沸するとき、沈殿を生じる。
- (2) グリセロリン酸塩の溶液に七モリブデン酸六アンモニウム試液を加えるとき、冷時沈殿を生じないが、長く煮沸するとき、黄色の沈殿を生じる。
- (3) グリセロリン酸塩に等量の硫酸水素カリウムの粉末を混ぜ、直火で穏やかに加熱するとき、アクロレインの刺激臭を発する。

**クロム酸塩**

- (1) クロム酸塩の溶液は黄色を呈する。
- (2) クロム酸塩の溶液に酢酸鉛(II)試液を加えるとき、黄色の沈殿を生じ、この一部に酢酸を追加しても沈殿は溶けない。また、他の一部に希硝酸を追加するとき、沈殿は溶け

る。

- (3) クロム酸塩の硫酸酸性溶液に等容量の酢酸エチル及び過酸化水素試液 1 ~ 2 滴を加え、直ちに振り混ぜて放置するとき、酢酸エチル層は青色を呈する。

#### 酢酸塩

- (1) 酢酸塩に薄めた硫酸 (1 → 2) を加えて加温するとき、酢酸のにおいを発する。

- (2) 酢酸塩に硫酸及び少量のエタノール (95) を加えて加熱するとき、酢酸エチルのにおいを発する。

- (3) 酢酸塩の中性溶液に塩化鉄 (III) 試液を加えるとき、液は赤褐色を呈し、煮沸するとき、赤褐色の沈殿を生じる。これに塩酸を追加するとき、沈殿は溶け、液の色は黄色に変わる。

#### サリチル酸塩

- (1) サリチル酸塩を過量のソーダ石灰と混ぜて加熱するとき、フェノールのにおいを発する。

- (2) サリチル酸塩の濃溶液に希塩酸を加えるとき、白色の結晶性の沈殿を生じる。沈殿を分取し、冷水でよく洗い、乾燥するとき、その融点は約 159 °C である。

- (3) サリチル酸塩の中性溶液に希塩化鉄 (III) 試液 5 ~ 6 滴を加えるとき、液は赤色を呈し、希塩酸を滴加していくとき、液の色は初め紫色に変わり、次に消える。

#### シアノ化物

- (1) シアノ化物の溶液に過量の硝酸銀試液を加えるとき、白色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に希硝酸を加えて溶けない。また、他の一部にアンモニア試液を加えるとき、溶ける。

- (2) シアノ化物の溶液に硫酸鉄 (II) 試液 2 ~ 3 滴、希塩化鉄 (III) 試液 2 ~ 3 滴及び水酸化ナトリウム試液 1 mL を加えて振り混ぜた後、希硫酸を加えて酸性にするとき、青色の沈殿を生じる。

#### 臭化物

- (1) 臭化物の溶液に硝酸銀試液を加えるとき、淡黄色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に希硝酸を加えて溶けない。また、他の一部にアンモニア水 (28) を加えて振り混ぜた後、分離した液に希硝酸を加えて酸性になると白濁する。

- (2) 臭化物の溶液に塩素試液を加えるとき、黄褐色を呈する。これを二分し、この一部にクロロホルムを追加して振り混ぜると、クロロホルム層は黄褐色～赤褐色を呈する。また、他の一部にフェノールを追加するとき、白色の沈殿を生じる。

#### 重クロム酸塩

- (1) 重クロム酸塩の溶液は黄赤色を呈する。
- (2) 重クロム酸塩の溶液に酢酸鉛 (II) 試液を加えるとき、黄色の沈殿を生じ、この一部に酢酸 (31) を追加しても沈殿は溶けない。また、他の一部に希硝酸を追加するとき、沈殿は溶ける。
- (3) 重クロム酸塩の硫酸酸性溶液に等容量の酢酸エチル及び過酸化水素試液 1 ~ 2 滴を加え、直ちに振り混ぜて放置するとき、酢酸エチル層は青色を呈する。

#### ショウ酸塩

- (1) シュウ酸塩の硫酸酸性溶液に温時過マンガン酸カリウム試液を滴加するとき、試液の色は消える。

- (2) シュウ酸塩の溶液に塩化カルシウム試液を加えるとき、白色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、これに希酢酸を加えても溶けないが、希塩酸を追加するとき、溶ける。

#### 酒石酸塩

- (1) 酒石酸塩の中性溶液に硝酸銀試液を加えるとき、白色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に硝酸を加えるとき、溶ける。また、他の一部にアンモニア試液を加えて加温するとき、溶け、徐々に器壁に銀鏡を生じる。

- (2) 酒石酸塩の溶液に酢酸 (31) 2 滴、硫酸鉄 (II) 試液 1 滴及び過酸化水素試液 2 ~ 3 滴を加え、更に過量の水酸化ナトリウム試液を加えるとき、赤紫色～紫色を呈する。

- (3) 酒石酸塩の溶液 2 ~ 3 滴に、あらかじめ硫酸 5 mL にレソルシノール溶液 (1 → 50) 2 ~ 3 滴及び臭化カリウム溶液 (1 → 10) 2 ~ 3 滴を加えた液を加え、水浴上で 5 ~ 10 分間加熱するとき、濃青色を呈する。これを冷却して水 3 mL に加えるとき、液は赤色～赤だいだい色を呈する。

#### 臭素酸塩

- (1) 臭素酸塩の硝酸酸性溶液に硝酸銀試液 2 ~ 3 滴を加えるとき、白色の結晶性の沈殿を生じ、加熱するとき、沈殿は溶ける。これに亜硝酸ナトリウム試液 1 滴を追加するとき、淡黄色の沈殿を生じる。

- (2) 臭素酸塩の硝酸酸性溶液に亜硝酸ナトリウム試液 5 ~ 6 滴を加えるとき、液は黄色～赤褐色を呈し、これにクロロホルム 1 mL を加えて振り混ぜると、クロロホルム層は黄色～赤褐色を呈する。

#### 硝酸塩

- (1) 硝酸塩の溶液に等容量の硫酸を混和し、冷却した後、硫酸鉄 (II) 試液を層積するとき、接界面に暗褐色の輪帯を生じる。

- (2) 硝酸塩の溶液にジフェニルアミン試液を加えるとき、液は青色を呈する。

- (3) 硝酸塩の硫酸酸性溶液に過マンガン酸カリウム試液を加えても、試液の赤紫色は退色しない (亜硝酸塩との区別)。

#### 水銀塩、第一

- (1) 第一水銀塩の溶液に板状の銅を浸して放置した後、これを取り出して水で洗い、紙又は布でこするとき、銀白色に輝く (第二水銀塩と共に)。

- (2) 第一水銀塩又はその溶液に水酸化ナトリウム試液を加えるとき、黒色を呈する。

- (3) 第一水銀塩の溶液に希塩酸を加えるとき、白色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、これにアンモニア試液を加えるとき、黒色に変わる。

- (4) 第一水銀塩の溶液にヨウ化カリウム試液を加えるとき、黄色の沈殿を生じる。放置するとき、沈殿は緑色に変わり、過量のヨウ化カリウム試液を追加するとき、黒色に変わる。

#### 水銀塩、第二

- (1) 第二水銀塩の溶液に板状の銅を浸して放置した後、これを取り出して水で洗い、紙又は布でこするとき、銀白色に輝く (第一水銀塩と共に)。

- (2) 第二水銀塩の溶液に少量の硫化ナトリウム試液を加えるとき、黒色の沈殿を生じ、過量の硫化ナトリウム試液を追加するとき、溶ける。この液に塩化アンモニウム試液を追加

するとき、再び黒色の沈殿を生じる。

(3) 第二水銀塩の中性溶液にヨウ化カリウム試液を滴加するとき、赤色の沈殿を生じ、過量のヨウ化カリウム試液を追加するとき、沈殿は溶ける。

(4) 第二水銀塩の塩酸酸性溶液に少量の塩化スズ(II)試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、過量の塩化スズ(II)試液を追加するとき、沈殿は灰黒色に変わる。

#### スズ塩、第一

(1) 第一スズ塩の塩酸酸性溶液を、水を入れた試験管の外側底部に付着させ、これをブンゼンバーナーの無色炎中に入れるとき、試験管の底が青色の炎で包まれる(第二スズ塩と共通)。

(2) 第一スズ塩の塩酸酸性溶液に粒状の亜鉛を浸すとき、その表面に灰色の海綿状の物質が析出する(第二スズ塩と共通)。

(3) 第一スズ塩の溶液にヨウ素・デンプン試液を滴加するとき、試液の色は消える。

(4) 第一スズ塩の塩酸酸性溶液に、わずかに沈殿を生じるまでアンモニア試液を滴加し、硫化ナトリウム試液2~3滴を追加するとき、暗褐色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に硫化ナトリウム試液を加えても溶けない。また、他の一部に多硫化アンモニウム試液を加えるとき、溶ける。

#### スズ塩、第二

(1) 第二スズ塩の塩酸酸性溶液を、水を入れた試験管の外側底部に付着させ、これをブンゼンバーナーの無色炎中に入れるとき、試験管の底が青色の炎で包まれる(第一スズ塩と共通)。

(2) 第二スズ塩の塩酸酸性溶液に粒状の亜鉛を浸すとき、その表面に灰色の海綿状の物質が析出する(第一スズ塩と共通)。

(3) 第二スズ塩の塩酸酸性溶液に鉄粉を加えて放置した後、ろ過する。ろ液にヨウ素・デンプン試液を滴加するとき、試液の色は消える。

(4) 第二スズ塩の塩酸酸性溶液にわずかに沈殿を生じるまでアンモニア試液を滴加し、硫化ナトリウム試液2~3滴を追加するとき、淡黄色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、これに硫化ナトリウム試液を加えるとき、溶け、更に塩酸を追加するとき、再び淡黄色の沈殿を生じる。

#### セリウム塩

(1) セリウム塩に2.5倍量の酸化鉛(IV)を加え、更に硝酸を加えて煮沸するとき、液は黄色を呈する。

(2) セリウム塩の溶液に過酸化水素試液及びアンモニア試液を加えるとき、黄色~赤褐色の沈殿を生じる。

#### 炭酸塩

(1) 炭酸塩に希塩酸を加えるとき、泡立ってガスを発生する。このガスを水酸化カルシウム試液中に通じるとき、直ちに白色の沈殿を生じる(炭酸水素塩と共通)。

(2) 炭酸塩の溶液に硫酸マグネシウム試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、希酢酸を追加するとき、沈殿は溶ける。

(3) 炭酸塩の冷溶液にフェノールフタレン試液1滴を加えるとき、液は赤色を呈する(炭酸水素塩との区別)。

#### 炭酸水素塩

(1) 炭酸水素塩に希塩酸を加えるとき、泡立ってガスを発生する。このガスを水酸化カルシウム試液中に通じるとき、

直ちに白色の沈殿を生じる(炭酸塩と共通)。

(2) 炭酸水素塩の溶液に硫酸マグネシウム試液を加えるとき、沈殿を生じないが、煮沸するとき、白色の沈殿を生じる。

(3) 炭酸水素塩の冷溶液にフェノールフタレン試液1滴を加えるとき、液は赤色を呈しないか、又は赤色を呈しても極めてうすい(炭酸塩との区別)。

#### チオシアソ酸塩

(1) チオシアソ酸塩の溶液に過量の硝酸銀試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、この一部に希硝酸を追加しても沈殿は溶けない。また、他の一部にアンモニア水(28)を追加するとき、沈殿は溶ける。

(2) チオシアソ酸塩の溶液に塩化鉄(III)試液を加えるとき、液は赤色を呈し、この色は塩酸を追加しても消えない。

#### チオ硫酸塩

(1) チオ硫酸塩の酢酸酸性溶液にヨウ素試液を滴加するとき、試液の色は消える。

(2) チオ硫酸塩の溶液に等容量の希塩酸を加えるとき、二酸化イオウのにおいを発し、液は徐々に白濁し、この白濁は放置するとき、黄色に変わる。

(3) チオ硫酸塩の溶液に過量の硝酸銀試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、放置するとき、沈殿は黒色に変わる。

#### 鉄塩、第一

(1) 第一鉄塩の弱酸性溶液にヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム試液を加えるとき、青色の沈殿を生じ、希塩酸を追加しても沈殿は溶けない。

(2) 第一鉄塩の溶液に水酸化ナトリウム試液を加えるとき、灰緑色のゲル状の沈殿を生じ、硫化ナトリウム試液を追加するとき、黒色の沈殿に変わる。沈殿を分取し、これに希塩酸を加えるとき、溶ける。

(3) 第一鉄塩の中性又は弱酸性溶液に1,10-フェナントロリン-水和物のエタノール(95)溶液(1→50)を滴加するとき、濃赤色を呈する。

#### 鉄塩、第二

(1) 第二鉄塩の弱酸性溶液にヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム試液を加えるとき、青色の沈殿を生じ、希塩酸を追加しても沈殿は溶けない。

(2) 第二鉄塩の溶液に水酸化ナトリウム試液を加えるとき、赤褐色のゲル状の沈殿を生じ、硫化ナトリウム試液を追加するとき、黒色の沈殿に変わる。沈殿を分取し、これに希塩酸を加えるとき、溶け、液は白濁する。

(3) 第二鉄塩の弱酸性溶液にスルホサリチル酸試液を加えるとき、液は紫色を呈する。

#### 銅塩、第二

(1) 第二銅塩の塩酸酸性溶液によく磨いた板状の鉄を入れるとき、その表面に赤色の金属の膜を生じる。

(2) 第二銅塩の溶液に少量のアンモニア試液を加えるとき、淡青色の沈殿を生じ、過量のアンモニア試液を追加するとき、沈殿は溶け、液は濃青色を呈する。

(3) 第二銅塩の溶液にヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム試液を加えるとき、赤褐色の沈殿を生じ、この一部に希硝酸を追加しても沈殿は溶けない。また、他の一部にアンモニア試液を追加するとき、沈殿は溶け、液は濃青色を呈する。

(4) 第二銅塩の溶液に硫化ナトリウム試液を加えるとき、

黒色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に希塩酸、希硫酸又は水酸化ナトリウム試液を加えても溶けない。また、他の一部に熱希硝酸を加えるとき、溶ける。

#### ナトリウム塩

- (1) ナトリウム塩につき、炎色反応試験(1)を行うとき、黄色を呈する。
- (2) ナトリウム塩の中性又は弱アルカリ性濃溶液にヘキサヒドロキソアンチモン(V)酸カリウム試液を加えるとき、白色の結晶性の沈殿を生じる。沈殿の生成を速くするには、ガラス棒で試験管の内壁をこする。

#### 鉛 塩

- (1) 鉛塩の溶液に希硫酸を加えるとき、白色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、この一部に希硝酸を加えても溶けない。また、他の一部に水酸化ナトリウム試液を加えて加温するか、又は酢酸アンモニウム試液を加えるとき、溶ける。
- (2) 鉛塩の溶液に水酸化ナトリウム試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、過量の水酸化ナトリウム試液を追加するとき、沈殿は溶け、更に硫化ナトリウム試液を追加するとき、黒色の沈殿を生じる。
- (3) 鉛塩の希酢酸酸性溶液にクロム酸カリウム試液を加えるとき、黄色の沈殿を生じ、アンモニア試液を追加しても沈殿は溶けないが、更に水酸化ナトリウム試液を追加するとき、沈殿は溶ける。

#### 乳酸 塩

乳酸塩の硫酸酸性溶液に過マンガン酸カリウム試液を加えて加熱するとき、アセトアルデヒドのにおいを発する。

#### バリウム塩

- (1) バリウム塩につき、炎色反応試験(1)を行うとき、持続する黄緑色を呈する。
- (2) バリウム塩の溶液に希硫酸を加えるとき、白色の沈殿を生じ、希硝酸を追加しても沈殿は溶けない。
- (3) バリウム塩の酢酸酸性溶液にクロム酸カリウム試液を加えるとき、黄色の沈殿を生じ、希硝酸を追加するとき、沈殿は溶ける。

#### ヒ酸 塩

- (1) ヒ酸塩の中性溶液に硫化ナトリウム試液1～2滴を加えても沈殿を生じないが、塩酸を追加するとき、黄色の沈殿を生じる。沈殿を分取し、これに炭酸アンモニウム試液を加えるとき、溶ける。
- (2) ヒ酸塩の中性溶液に硝酸銀試液を加えるとき、暗赤褐色の沈殿を生じ、この一部に希硝酸を、また、他の一部にアンモニア試液を追加するとき、いずれも沈殿は溶ける。
- (3) ヒ酸塩の中性又はアンモニアアルカリ性溶液にマグネシア試液を加えるとき、白色の結晶性の沈殿を生じ、希塩酸を追加するとき、沈殿は溶ける。

#### ビスマス塩

- (1) ビスマス塩をなるべく少量の塩酸に溶かし、水を加えて薄めるとき、白濁する。硫化ナトリウム試液1～2滴を追加するとき、暗褐色の沈殿を生じる。
- (2) ビスマス塩の塩酸酸性溶液にチオ尿素試液を加えるとき、液は黄色を呈する。
- (3) ビスマス塩の希硝酸溶液又は希硫酸溶液にヨウ化カリウム試液を滴加するとき、黒色の沈殿を生じ、ヨウ化カリウム試液を追加するとき、沈殿は溶け、だいだい色を呈する。

#### フェリシアン化物

- (1) フェリシアン化物の溶液は黄色を呈する。
- (2) フェリシアン化物の溶液に硫酸鉄(II)試液を加えるとき、青色の沈殿を生じ、希塩酸を追加しても沈殿は溶けない。

#### フェロシアン化物

- (1) フェロシアン化物の溶液に塩化鉄(III)試液を加えるとき、青色の沈殿を生じ、希塩酸を追加しても沈殿は溶けない。
- (2) フェロシアン化物の溶液に硫酸銅(II)試液を加えるとき、赤褐色の沈殿を生じ、希塩酸を追加しても沈殿は溶けない。

#### フッ化物

- (1) フッ化物の溶液をクロム酸・硫酸試液に加えて加熱するとき、液は試験管の内壁を一様にぬらさない。
- (2) フッ化物の中性又は弱酸性溶液にアリザリンコンプレキソン試液/pH 4.3の酢酸・酢酸カリウム緩衝液/硝酸セリウム(III)試液の混液(1:1:1)1.5mLを加えて放置するとき、液は青紫色を呈する。

#### 芳香族アミン、第一

芳香族第一アミンの酸性溶液に氷冷しながら亜硝酸ナトリウム試液3滴を加えて振り混ぜ、2分間放置し、次にアミド硫酸アンモニウム試液1mLを加えてよく振り混ぜ、1分間放置した後、シュウ酸N-(1-ナフチル)-N'-ジエチルエチレンジアミン試液1mLを加えるとき、液は赤紫色を呈する。

#### ホウ酸塩

- (1) ホウ酸塩に硫酸及びメタノールを混ぜて点火するとき、緑色の炎をあげて燃える。
- (2) ホウ酸塩の塩酸酸性溶液で潤したクルクマ紙を加温して乾燥するとき、赤色を呈し、これにアンモニア試液を滴加するとき、青色に変わる。

#### マグネシウム塩

- (1) マグネシウム塩の溶液に炭酸アンモニウム試液を加えて加温するとき、白色の沈殿を生じ、塩化アンモニウム試液を追加するとき、沈殿は溶ける。更にリン酸水素二ナトリウム試液を追加するとき、白色の結晶性の沈殿を生じる。
- (2) マグネシウム塩の溶液に水酸化ナトリウム試液を加えるとき、白色のゲル状の沈殿を生じ、この一部にヨウ素試液を加えるとき、沈殿は暗褐色に染まる。また、他の一部に過量の水酸化ナトリウム試液を加えても沈殿は溶けない。

#### マンガン塩

- (1) マンガン塩の溶液にアンモニア試液を加えるとき、白色の沈殿を生じる。この一部に硝酸銀試液を追加するとき、沈殿は黒色に変わる。また、他の一部を放置するとき、沈殿の上部が褐色を帯びてくる。
- (2) マンガン塩の希硝酸酸性溶液に少量の三酸化ナトリウムビスマスの粉末を加えるとき、液は赤紫色を呈する。

#### ヨウ化物

- (1) ヨウ化物の溶液に硝酸銀試液を加えるとき、黄色の沈殿を生じる。この一部に希硝酸を、また、他の一部にアンモニア水(28)を追加してもいずれも沈殿は溶けない。
- (2) ヨウ化物の酸性溶液に亜硝酸ナトリウム試液1～2滴を加えるとき、液は黄褐色を呈し、次に黒紫色の沈殿を生じる。デンプン試液を追加するとき、液は濃青色を呈する。

### リチウム塩

- (1) リチウム塩につき、炎色反応試験(1)を行うとき、持続する赤色を呈する。
- (2) リチウム塩の溶液にリン酸水素二ナトリウム試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、希塩酸を追加するととき、沈殿は溶ける。
- (3) リチウム塩の溶液に希硫酸を加えても沈殿は生じない(ストロンチウム塩との区別)。

### 硫化物

多くの硫化物は、希塩酸を加えるとき、硫化水素のにおいを発し、このガスは潤した酢酸鉛(II)紙を黒変する。

### 硫酸塩

- (1) 硫酸塩の溶液に塩化バリウム試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、希硝酸を追加しても沈殿は溶けない。
- (2) 硫酸塩の中性溶液に酢酸鉛(II)試液を加えるとき、白色の沈殿を生じ、酢酸アンモニウム試液を追加するととき、沈殿は溶ける。
- (3) 硫酸塩の溶液に等容量の希塩酸を加えても白濁しない(チオ硫酸塩との区別)。また、二酸化イオウのにおいを発しない(亜硫酸塩との区別)。

### リン酸塩(正リン酸塩)

- (1) リン酸塩の中性溶液に硝酸銀試液を加えるとき、黄色の沈殿を生じ、希硝酸又はアンモニア試液を追加するととき、沈殿は溶ける。
- (2) リン酸塩の中性又は希硝酸酸性溶液に七モリブデン酸六アンモニウム試液を加えて加温するととき、黄色の沈殿を生じ、水酸化ナトリウム試液又はアンモニア試液を追加するととき、沈殿は溶ける。
- (3) リン酸塩の中性又はアンモニアアルカリ性溶液にマグネシア試液を加えるとき、白色の結晶性の沈殿を生じ、希塩酸を追加するととき、沈殿は溶ける。

## 41. 滴定終点検出法

滴定とは、容量分析を行うために用いられる方法又はその操作をいい、被滴定液と滴定液(容量分析用標準液)との間に生じる化学量論的な反応の種類又は現象の差異により、酸塩基滴定(中和滴定又はpH滴定)、沈殿滴定、錯滴定及び酸化還元滴定などがある。また、非水溶媒系で行われる滴定は一般に非水滴定と通称され、弱酸、弱塩基又はこれらの塩類の滴定にしばしば用いられる。反応の終点は、指示薬の色調の変化又は電気的信号(電位差又は電流)の変化により知ることができる。

指示薬法は、被滴定液中に溶解させた指示薬の色調が、当量点の近傍で劇的に変化する性質を利用して、滴定の終点を検出しようとする方法であり、通例、目視により行う。どのような指示薬を用い、どのような色調の変化をとらえて終点とするかは、医薬品各条において定めることとし、当量点の前後におけるpHなど、被滴定液の液性(物理化学的性質)のわずかな変化に鋭敏に反応して、その色調を変化させる指示薬を選択する必要がある。

電気的終点検出法には電位差法と電流法があり、これらの検出法が用いられる滴定法をそれぞれ電位差滴定法、電流滴定法といい、両者を総称して電気滴定法という。電位差滴定法にお

いては、通例、滴加量に対する起電力の変化が最大となる点をとらえ、滴定の終点を検出する。また、電流滴定法においては、別に規定するもののほか、定電圧分極電流滴定法が用いられ、滴定の進行に伴って変化する微小電流の変化をとらえ、滴定の終点を検出する。別に、化学反応の変化を電気的に追跡する手段として、電気量(電流×時間)が用いられることもあり、水分測定法2. 電量滴定法として規定されている。

なお、滴定系の構成(試料採取量、溶解溶媒、容量分析用標準液、終点検出法、標準液1mL当たりの被滴定物質の当量(mg))は、医薬品各条で規定される。容量分析用標準液の標定及び試料の滴定は、測定温度など同一条件の下で行うことが望ましい。両者の測定温度に著しい差がある場合、標準液の容量変化に対して適切な補正を行う必要がある。

### 指示薬法

医薬品各条又は容量分析用標準液のそれぞれで規定された量の試料を三角フラスコなど適切な容器に量り、規定量の溶媒を加えて溶かす。この液に規定された指示薬を加えて被滴定液とした後、ビュレットより容量分析用標準液を滴加して滴定を行う。終点の前後では0.1mL又はそれ以下の容量の滴定液を注意深く加え、色調の変化を観察する。滴定の開始から、医薬品各条又は容量分析用標準液のそれぞれで規定された色調変化が観察されるまでに要した滴定量をビュレットの目盛りより読み取る。通例、ビュレットからの容量分析用標準液の滴加は手動により行うが、自動ビュレットを用いることもできる。

医薬品各条又は容量分析用標準液のそれぞれで、「同様の方法で空試験を行い、補正する」とは、通例、次の方法による。

医薬品各条又は容量分析用標準液のそれぞれで規定する容量の溶媒を量り、これを試料溶液として試験を行い、規定された色調変化を与える点までの容量分析用標準液の滴加量を求め、これを空試験の量とする。ただし、空試験値が非常に小さく、正確に求められないときには、空試験値=0(mL)とみなすことができる。

### 電気的終点検出法

#### 1. 電位差滴定法

##### (1) 装置

試料を入れるビーカー、容量分析用標準液を滴加するビュレット、指示電極と参照電極、両電極間の電位差を測定する電位差計又は適当なpH計、記録装置及びビーカー内の溶液を穏やかにかき混ぜることのできるかき混ぜ機(かくはん装置)よりなる。なお、滴定に必要とされる装置及び部品又はデータ処理装置などを組み入れた自動滴定装置を用いることもできる。

本滴定法では別に規定するもののほか、滴定の種類により表41-1に示す指示電極を用いる。また、参照電極としては、通例、銀一塩化銀電極を用いる。ただし、参照電極及び指示電極は複合型のものを用いることができる。