

パギイ法

写真用ゼラチン試験法

第10版(2006年版)

初 版	1956. 06
第 2 版	1957. 07
第 3 版	1961. 09
第 4 版	1970. 09
第 5 版	1982. 10
第 6 版	1987. 10
第 7 版	1992. 10
第 8 版	1997. 11
第 9 版	2002. 10
第 10 版	2006. 11

写真用ゼラチン試験法合同審議会

目 次

写真用ゼラチン試験法合同審議会委員名簿

巻頭言

1. 共通規定
2. 水分
3. 融点
4. 凝固点
5. 粘度
6. ゼリー強度(2)
7. pH 値
8. 等イオン点
9. 電気伝導率
10. 起泡率
11. 透過率
- 12-1. 物理抑制度(1)
- 12-2. 物理抑制度(2)
13. フォーゲル反応値
14. ヨードアジド反応値
15. カルシウム含量
16. 亜硫酸含量
17. チオ硫酸イオン含量
18. 金属含量(Cu, Zn, Fe, Mn, Ca)
19. アデニン、グアニン含量
- 20-1. 分子量分布
- 20-2. 平均分子量
21. 油脂分含量
22. 溶出タンパク質含量
23. 溶出アニオン含量
24. 金還元性
25. アルデヒド含量
26. 銀コロイド生成度
27. 修飾率

解説

年表

写真用ゼラチン試験法合同審議会会員会社名簿

写真用ゼラチン試験法合同審議会委員名簿

会長	小板橋 洸夫(コニカミノルタ株式会社)
コニカミノルタ株式会社	高田 峻、○小野寺章次
ゼライス株式会社	稲井謙一、本郷孝博、○小林 隆
新田ゼラチン株式会社	村木信男、西尾敏一、○高橋真哉
株式会社ニッピ	谷 威広、百瀬好樹、○谷 貞子
富士フイルム株式会社	森内成典、○澤田 悟
三菱製紙株式会社	山田元茂、○茨木一彦
事務局(写真感光材料工業会)	栗田 泰、甘利孝三

○印は審議会小委員会委員
(社名 五十音順、敬称略)

パギイ法(PAGI法)とは、写真用ゼラチン試験法合同審議会で定める写真用ゼラチンの試験法である。
「PAGI」とは、Photographic and Gelatin Industries の頭文字の組み合わせである。

写真用ゼラチン試験法第10版(2006年、最終版)の刊行に当たって

写真用ゼラチン試験法合同審議会会長 小坂橋 洸夫

ハロゲン化銀写真システムは前世紀、20世紀に大きく発展し、人類の生活水準向上や文化の発展に貢献した。しかしながら今世紀に入り、代替技術のデジタル技術やそれを支える半導体技術の進歩により、その役割を終えようとしている。それに伴い、初代会長西村龍介氏の発案により発足した写真用ゼラチン試験法(パギイ法)合同審議会も54年間の活動を終息する時を迎えた。

この間、パギイ法合同審議会ではハロゲン化銀感光材料の技術進歩に適合する写真用ゼラチンの品質保証技術を確立する目的で、感光材料メーカーとゼラチンメーカーが協調して地道な活動を続けてきた。ゼラチンは天然素材で一定の品質を維持する事が難しい上に感光材料の性能に影響を及ぼす為、いわゆる乳剤テストを経ないと使用可能かどうかの判断が出来ずゼラチンメーカーとしては生産の制御ポイントと結び付けるのが難しかった。パギイ法合同審議会によってお互いの理解が進みハロゲン化銀感光材料の品質向上や安定化に寄与した事は明らかである。ここに最後の活動の成果として最終版としての第10版を発刊することを決定した。

2002年度刊行の第9版からの改訂項目は以下の通りである。

- (1) 新規設定項目
 - イ. 平均分子量
 - ロ. 銀コロイド生成度
 - ハ. 修飾率
- (2) 改訂項目
 - イ. 等イオン点
 - ロ. 金属含量

この中で2005年品質工学研究発表会において「銀コロイド生成度」が金賞を獲得するという対外発表での成果もあった。受賞理由はパギイ法合同審議会のユニークな活動に品質工学の手法を応用した点が評価された。大会参加の他の業界の人からも高く評価されたという。

本審議会が終息の時期を迎えるにあたって、特に会を支えて活発に活動されてきた小委員会委員の方々のこれまでのご努力に心からの敬意と御礼を申し上げたい。

2006年11月

1. 共通規定

- (1) この試験法は、写真用ゼラチンの試験に適用する。
- (2) 試料ゼラチンは、水分 12.0%を含むものを基準とする。
- (3) 試料ゼラチンは、次式によって水分 12.0%のゼラチンに換算する。

$$W = A \times \frac{88}{100-M}$$

ここに、 W：水分M%の試料ゼラチンの重量（g）
 A：水分 12.0%に換算したゼラチンの重量（g）
 M：試料ゼラチンの水分（%）……… 2. 水分参照

- (4) この試験法で用いる水は、電気伝導率が 2 μS / cm (25℃) 以下の蒸留水またはイオン交換水とする。
- (5) この試験法で「ゼラチン溶液」とは、すべて「ゼラチン水溶液」を指す。
- (6) 検液の調製法の規定がない場合、試料ゼラチンの検液は、次の手順で調製する。
 - a) 試料ゼラチンを十分に混合した後、一定量（5 g 以上）を 1%の精度で量り取る。
 - b) 所定の水量の約 2/3 の水を加えて、約 20℃で 1～2 時間放置して膨潤させた後、40℃～50℃の湯浴中で加温しながら攪拌して溶かす。
 - c) 温水を加えて所定の重量に仕上げる。
- (7) 数値の丸め方は、JIS Z8401 による。
- (8) この試験法で用いる試薬は、特に記述していない場合、JIS で規定された試薬を用いる。

表1 JIS試薬一覧表

薬品名	JIS番号	該当項目	薬品名	JIS番号	該当項目
亜鉛	K8012	15	チオ硫酸ナトリウム	K8638	16, 17
アジ化ナトリウム	K9501	14	でんぷん(溶性)	K8659	16, 17
アセトン	K 8034	25	フェノールフタレイン	K8799	8
アンモニア水	K8085	13	ヘキサン	K8848	21
3-メチル-1-ブタノール	K8051	16	ほう酸	K8863	27
エチレンジアミン四酢酸 二水素二ナトリウム二水 和物	K8107	15	四ほう酸ナトリウム十水和物	K8866	14
			ホルムアルデヒド液	K8872	17
塩化カリウム	K8121	9	メタノール	K8891	25
塩化カルシウム二水和物	K8122	19	よう化カリウム	K8913	14, 16, 17
塩化ナトリウム	K8150	12-1,12-2, 17	よう素	K8920	14, 16, 17
塩酸	K8180	14, 16, 17, 19, 21, 24, 25	よう素酸カリウム	K8922	16
酢酸	K8355	17, 27	硫酸	K8951	12-1,19, 22
酢酸ナトリウム三水和物	K8371	19	りん酸	K9005	16, 27
臭化カリウム	K 8506	24	りん酸水素二ナトリウム	K9020	20-1, 20-2
硝酸	K8541	12-2, 18, 26	りん酸二水素カリウム	K9007	20-1, 20-2

硝酸銀	K8550	12-1, 12-2, 13, 17, 19, 26	硫酸銅(Ⅱ)五水和物	K8983	22
水酸化カリウム	K8574	15	2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸	K8776	15
水酸化ナトリウム	K8576	12-2, 22, 27			
炭酸ナトリウム	K8625	16			

(9) 規定液の標定法は、**JIS K8001** に準ずる。

(10) この試験法で示した単位は、国際単位 (**SI**) によるものである。

2. 水分

試料を乾燥させ、減量を測定する。

2.1 器具

- (1) 平形はかり瓶、ガラス製、外径 50 mm、高さ 30 mm (JIS R3503)
- (2) はかり 感量 1 mg

2.2 測定操作

- (1) 平形はかり瓶を、105℃～110℃で加熱して恒量とする。
- (2) 試料ゼラチンをよく混合した後、約 5 g を 1 mg 単位まで正確に量り取り、瓶底に平らに拡げる。
- (3) 105℃で 17 時間加熱し、デシケーター中で 30 分間放冷した後、その重量を 1 mg 単位まで正確に量る。
- (4) 次式によって水分を算出する。

$$M = \frac{A-B}{A} \times 100$$

ここに、M：水分(%)

A：乾燥前の試料ゼラチンの重量(g)

B：乾燥後の試料ゼラチンの重量(g)

- (5) 測定値は小数点以下 1 位に丸める。

2.3 注意事項

粒度によって測定値が異なる場合があるので、試料ゼラチンは試験用ふるい (JIS Z 8801) 4.75 mm を通過する粒度にする。

2.4 付記

- (1) 測定容器は、アルミニウムまたはステンレス製の容器を使用してもよい。
- (2) 測定を急ぐ場合は、110℃で 5 時間加熱の測定条件を採用してもよい。この場合は、測定結果に測定条件を付記する。
- (3) 別法として、赤外水分計を使用してもよい。この場合、上記測定法と同じ値の得られる温度及び時間を設定して使用する。

3. 融点

融点測定装置を用い、ゲルの融ける温度を測定する。

3.1 装置及び器具

- (1) 融点測定管 ガラス製 (図 3.1 参照)
- (2) 水槽 ガラス製、容量1リットル以上
- (3) 恒温水槽 (2)の水槽の水温を、1分間に1℃の割合で上昇させる加温装置を備えたもの
- (4) 温度計 50℃、0.1℃目盛

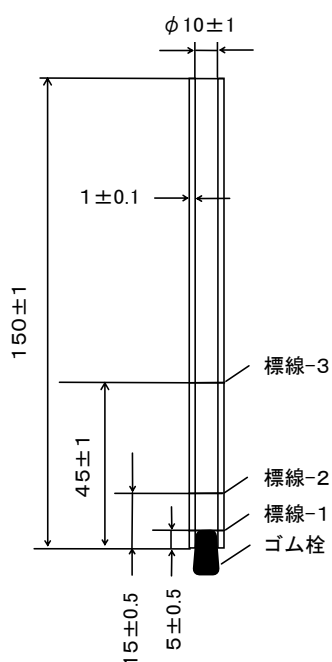


図 3.1 融点測定管(単位 mm)

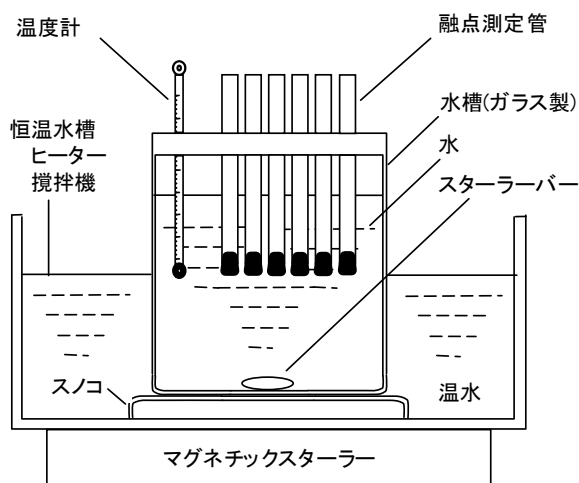


図 3.2 融点測定装置

3.2 検液

試料ゼラチンの10%溶液

3.3 測定操作

- (1) 挿入端の表面にワセリンを薄く塗ったゴム栓を、測定管の下端から標線—1 の位置まで差し込む。
- (2) 管の上部から標線—2 の位置まで検液を入れ、直ちに氷水中に直立させて、30 分間冷却して凝固させる。
- (3) ゴム栓を抜き取り、20℃の水を入れた水槽に、最下部に空気が入った状態で標線—3 の位置まで浸して垂直に固定し、水槽内の水温が1分間に1℃ずつ上昇するように加温する。
- (4) 測定管の最下部にある気泡が上がって、その上面が標線—2 に達したときの水槽の水の温度(℃)を小数点以下1位まで読み取り、これを融点とする。

3.4 注意事項

ゴム栓を抜くとき、管内のゼリーを引き剥がさないようにする。

3.5 付記

装置の組立ては、**図 3.2**を参考にすると良い。

4. 凝固点

凝固点測定装置を用い、検液がゲル化する温度を測定する。

4.1 装置及び器具

- (1) 凝固点測定管 ガラス製 (図4参照)
外壁にV字形通気溝1本を刻んだゴム栓で、内管と外管を固定したもの
- (2) 水槽 ガラス製、深さ230 mm以上、容量5リットル以上
- (3) 温度計 50℃、0.1℃目盛

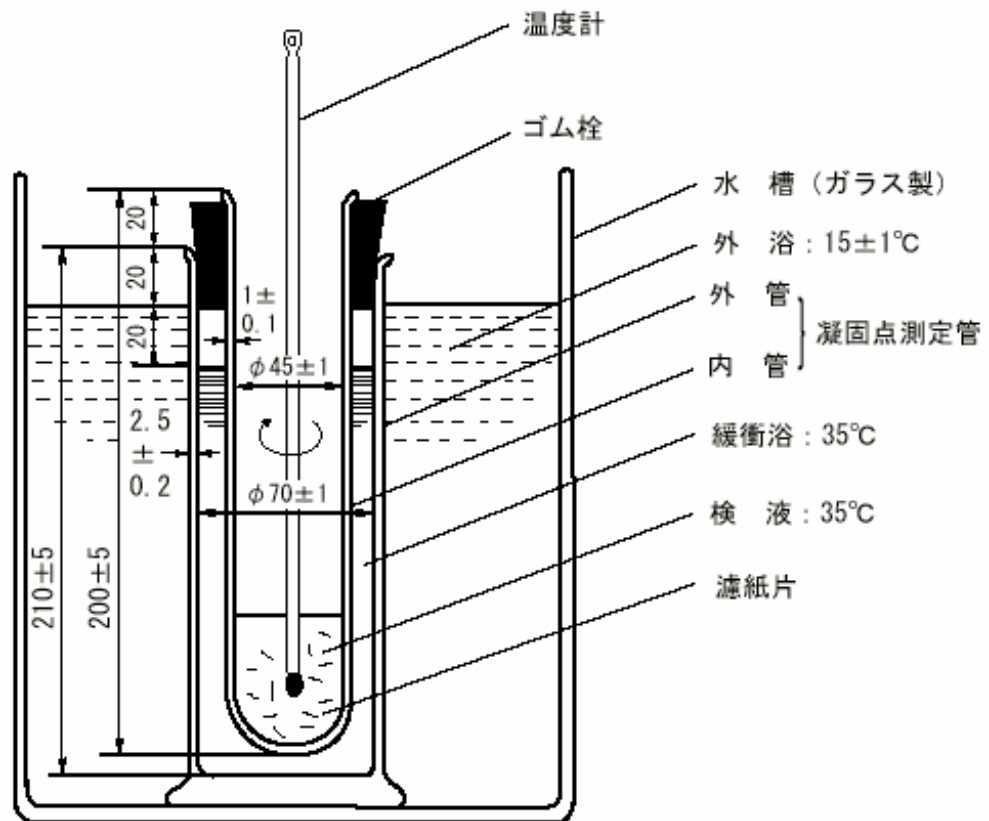


図4 凝固点測定装置 (単位 mm)

4.2 検液

試料ゼラチンの10%溶液

4.3 測定操作

- (1) 35℃の検液 50 ml を入れた内管を、約 35℃の水を入れた管にセットする。
- (2) 検液中に、濾紙片を入れる。
- (3) セットした凝固点測定管を 15℃±1℃の外浴中に図 4 のように置く。
- (4) 検液を温度計で小円を描くようにゆっくりと攪拌し、時々温度計を止めて検液の流動状態を観察する。
- (5) 戻り現象が現われた時の検液の温度(℃)を小数点以下 1 位まで読み取り、これを凝固点とする。

4.4 注意事項

温度計での攪拌は、戻り現象を観察するのが目的であるので、連続的に激しく行わずに時々止める。停止点に近づいてからは、一回転ごとに温度計を止めて注意深く観察する。

4.5 付記

検液の状態は、温度の変化に伴い次の順に変化する。

- a) 流動状態 温度計による攪拌を止めても、ゾルが慣性により流動する。
- b) 停止点 攪拌を止めると、ゾルも停止する。
- c) 戻り現象 攪拌を止めると、ゾルが逆方向に戻る。
- d) 凝固 ゲル状態

5. 粘度

粘度測定装置を用い、検液の流下時間を測定し、粘度を算出する。

5.1 装置及び器具

- (1) ピペット形粘度計 ガラス製 (図 5.1 参照)
- (2) 恒温水槽 ガラス製、 $40^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ に調節できるもの (図 5.2 参照)
- (3) 温度計 50°C 、 0.1°C 目盛り
- (4) ストップウォッチ 最小目盛 0.1 秒

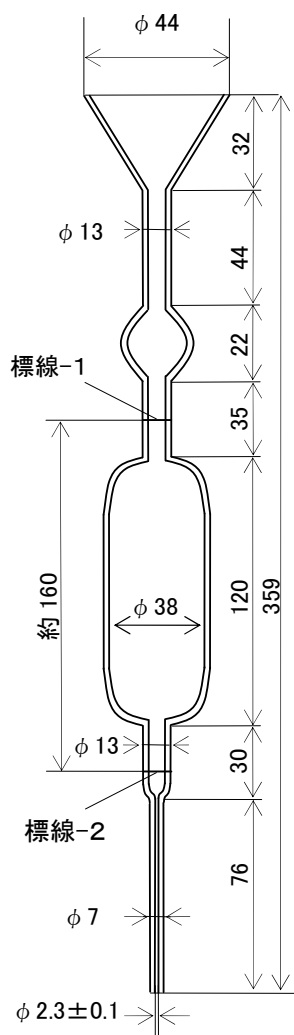


図 5.1 ピペット形粘度計 (単位 mm)

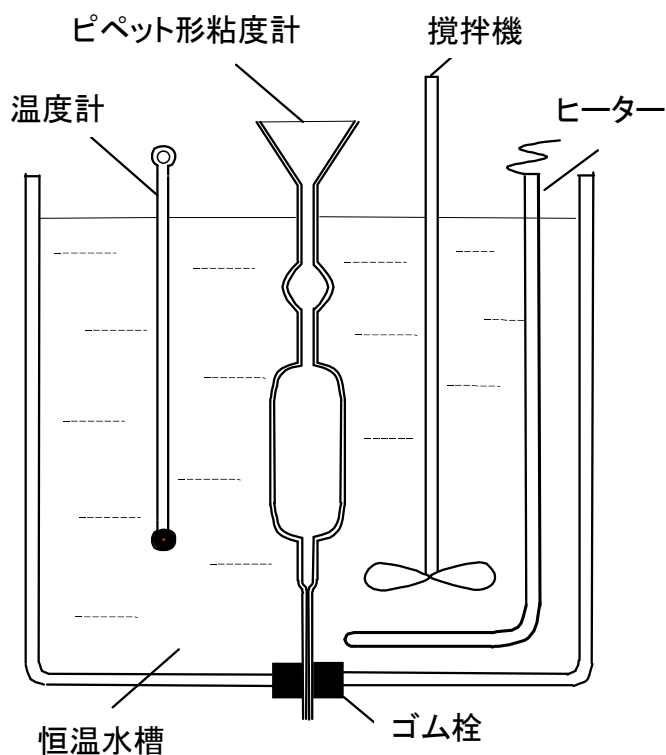


図 5.2 粘度測定装置

5.2 検液

試料ゼラチンの 6²/₃%溶液

5.3 測定操作

- (1) 恒温水槽中に垂直に取り付けた粘度計に約 40℃とした検液を入れる。検液は、粘度計の下端を指で押さえながら、標線-1 の約 10 mm 上まで入れる。
- (2) 温度計を粘度計に挿入し、検液の温度を 40℃に合わせた後、温度計を抜き取り、気泡がなくなるまで待つ。
- (3) 粘度計の下端に当てた指を外して検液を流下させ、検液面が標線-1 と標線-2 の間を通過する時間をストップウォッチで測り、0.1 秒単位まで読み取る。
- (4) 次式によって絶対粘度を算出する。

$$\frac{\eta}{d} = A \times t - \frac{B}{t}$$

ここに、 η : 絶対粘度(mPa·s)

d : 密度(g/cm³) $d=1.01$

t : 落下時間(秒)

A, B : 粘度計固有の恒数 …………… 5.4 参照

η/d : 動粘度

B/t : 運動エネルギー補正值

- (5) 測定値は、小数点以下 1 位に丸める。

5.4 注意事項

- (1) 粘度計の恒数 A 及び B は、粘度計校正用標準液(JIS Z8809)の JS 10 と JS 50 の 40℃における落下時間(秒)を測定し、5.3(4)に示した式によって求める。
- (2) 検液中に不溶解物がある場合は、2号ガラスフィルターまたはこれに準ずるもので濾過する。
- (3) 検液中に気泡が存在しないようにする。
- (4) 粘度計の下端がゴム栓から突き出ている部分は、2 mm～5 mm とする。

6. ゼリー強度 (2)

テクスチャーアナライザー、レオメーター等の物性測定器を用いて、冷却したゲルのゼリー強度を測定する。

6.1 装置及び器具

- (1) テクスチャーアナライザー、レオメーター等の物性測定器。 図 6.1 のような 12.7 mm 径で底面の周縁が直角に切り立った円筒形プローブ(プランジャーとも呼ばれている)を利用する。
- (2) ゼリーカップ ガラス製(図 6.2 参照)
- (3) 恒温水槽 10.0°C±0.1°Cに調節できるもの。

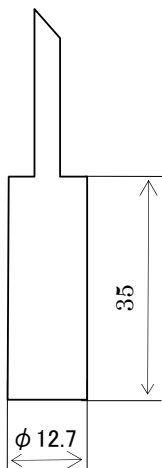


図 6.1 プローブ(単位 : mm)

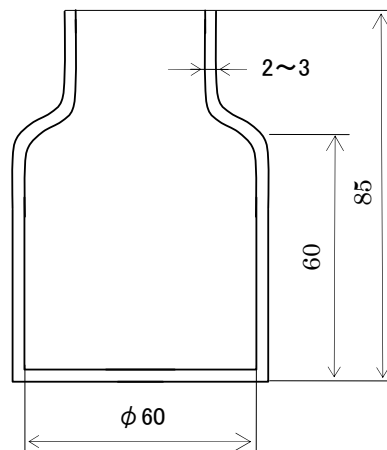


図 6.2 ゼリーカップ(単位 : mm)

6.2 検液

試料ゼラチンの 6 2/3% 溶液

6.3 測定操作

- (1) 溶解を終えた検液 120 ml をゼリーカップに入れ、室温に放置して約 35°C になるまで放冷する。
- (2) ゼリーカップを 10.0°C±0.1°C の恒温水槽に入れ、17 時間±1 時間冷却する。
- (3) 物性測定器の測定条件を、侵入距離 4 mm、侵入速度 1 mm/s に設定する。物性測定器の細部の取り扱い方法はそれぞれのマニュアルを参照すること。
- (4) ゼリーカップを物性測定器のテーブルの上に置く。プローブの先端とゼリー表面との間隔が 10 mm 程度になるようテーブル高さを調整した後、測定を開始する。
- (5) 測定が終了したら、物性測定器が示した応力数値(g)を読みとり、これをゼリー強度(g)とする。

6.4 注意事項

- (1) 測定は、原則として 20℃内外の室温で速やかに行う。
- (2) 検液を冷却してゲル化するとき、ゼリーの表面がゼリーカップの底面に対して平行となるようにする。
- (3) 測定の際は、冷却されたゼリーの表面に結露しないようにする。

7. pH値

pH計を用い、検液の水素イオン濃度を測定する。

7.1 装置

pH計 形式0(JIS Z 8802 繰り返し性 ± 0.005)と同等の性能を有するもの

7.2 検液

試料ゼラチンの5%溶液

7.3 測定操作

- (1) 検液の温度を35℃とし、pH計で測定する。
- (2) 測定値は、小数点以下2位に丸める。

7.4 注意事項

- (1) pH計の調整には、JIS Z 8802(pH測定方法)を適用する。
- (2) pH計の電極は、測定ごとの温水で十分に洗浄する。

8. 等イオン点

pH 計を用い、イオン交換樹脂により脱塩した検液の水素イオン濃度を測定する。

8.1 試薬

- (1) 強酸性陽イオン交換樹脂 --- (H 形)
- (2) 強塩基性陰イオン交換樹脂 (I 形) --- (OH 形)

8.2 装置及び器具

- (1) pH 計 形式 0 (JIS Z 8802 繰り返し性 ± 0.005)と同等の性能を有するもの

8.3 検液

試料ゼラチンの 1%溶液

8.4 測定操作

- (1) 強酸性陽イオン交換樹脂 5 ml と強塩基性陰イオン交換樹脂(I 形)10 ml を混合する。
- (2) 混合した樹脂を純水で 2 回洗浄後、純水を入れ 35℃に保温する。
- (3) 保温した樹脂の水を切り、検液 100 ml を加え、35℃で 20 分以上攪拌する。
- (4) デカンテーション法により検液からイオン交換樹脂を除去する。
- (5) 検液の液温を 35℃にして pH を測定する。得られた pH 値を等イオン点とする。
- (6) 測定値は、小数点以下 2 位に丸める。

8.5 注意事項

- (1) イオン交換樹脂共存下での検液の攪拌は最低 20 分以上行う必要がある。
- (2) デカンテーション法により樹脂除去した後の検液の pH は変わりやすいため、迅速に測定する。

8.6 付記

本試験法の制定にあたっては、強酸性陽イオン交換樹脂はアンバーライト IR-120B を、強塩基性陰イオン交換樹脂(I 形)はアンバーライト IRA-401 を採用したが、イオン交換樹脂は、これ等と同等の性能を有するものであれば、これに限定しない。

また、市販の混合（混床）樹脂の使用も可能である。

9. 電気伝導率

電気伝導率計を用い、検液の電気伝導率を測定する。

9.1 装置及び器具

- (1) 電気伝導率計 温度補償機能を有するもの
- (2) セル セル定数が約1のもの

9.2 検液

試料ゼラチンの2%溶液

9.3 測定操作

- (1) 検液を25℃～35℃に保ち、電気伝導率計で測定する。
- (2) 測定値 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) は、25℃の値に換算して整数位に丸める。

9.4 注意事項

- (1) 測定の際、セルを完全に検液中に浸し、気泡を付けないようにする。
- (2) 電気伝導率計は、月に1回以上0.001 mol/l 塩化カリウム標準液で調整する。
0.001 mol/l 塩化カリウム標準液は、0.01 mol/l 塩化カリウム溶液100 mlを水で1000 mlに希釈して調製する。溶液は、硬質ガラス瓶またはポリエチレン瓶に保存する。
0.01 mol/l 塩化カリウム溶液は、塩化カリウムを105℃で2時間乾燥後、デシケーター内で放冷したもの0.744 gを水に溶かし、1000 mlとする。

表9 塩化カリウム溶液の電気伝導率(25℃)

濃度 (mol/l)	電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0.001	147
0.01	1409

10. 起泡率

起泡率試験機で泡を発生させ、泡を含む全体積をメスシリンダーを用いて測定する。

10.1 装置及び器具

- (1) 起泡率試験機 振幅 300 mm、振動数 145 回/分 (図 10.1 参照)
- (2) メスシリンダー 硬質ガラス製、容量 150 ml で 1 ml 目盛のもの、ゴムキャップ付き (図 10.2 参照)
- (3) 恒温水槽 ガラス製、50.0°C ± 0.5°C に調節できるもの

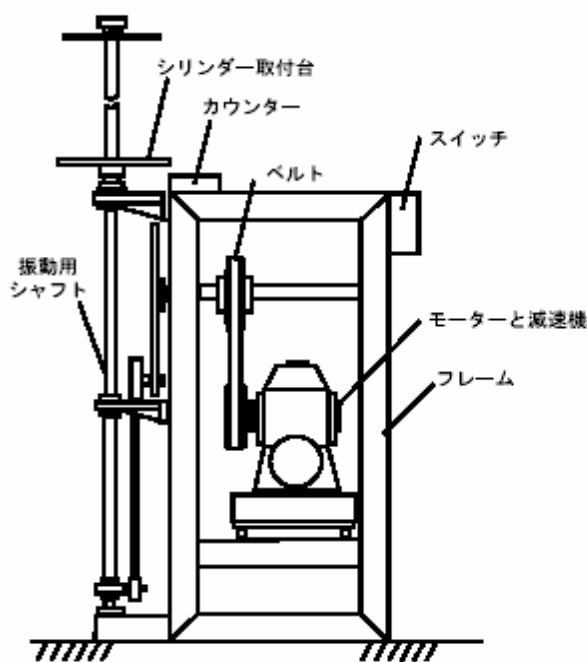


図 10.1 起泡率試験機

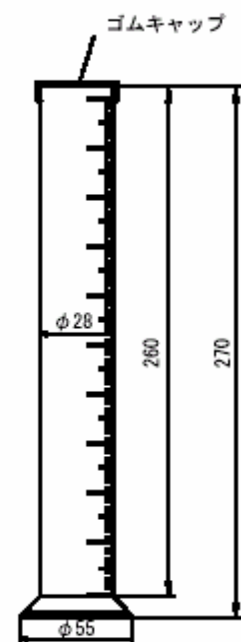


図 10.2 起泡率試験用メスシリンダー(単位 mm)

10.2 検液

試料ゼラチンの 10% 溶液

10.3 測定操作

- (1) 検液 50 ml を入れたメスシリンダーを恒温水槽に入れ、液温を 50°C にする。
- (2) メスシリンダーにゴムキャップをかぶせ、試験機にセットする。
- (3) 1 分間振動させた後、シリンダーを外して、手早く 50°C の恒温水槽に移す。
- (4) 振動停止から 3 分後に、泡を含む全体積 (ml) を読みとる。
- (5) 次式によって起泡率を算出する。

$$R = \frac{V_1}{V_0}$$

ここに、R : 起泡率

V_1 : 泡を含む全体積(ml)

V_0 : 検液の元の体積(ml)

(6) 測定値は、小数点以下2位に丸める。

10.4 注意事項

泡層の上面が平らでないときは、メスシリンダーの上部に不連続についた泡は無視して、メニスカスの下部で読み取る。

11. 透過率

分光光度計を用い、検液の透過率を測定する。

11.1 装置及び器具

- (1) 分光光度計
- (2) セル 厚さ 10 mm

11.2 検液

試料ゼラチンの10%溶液

11.3 測定操作

- (1) 分光光度計の波長を 570 nm に設定する。
- (2) 所定のセルに水および検液を入れ、セルホルダーに載せる。
- (3) 水を入れたセルを測定位置に置き、水の透過率が 100%となるように調整する。
- (4) 検液を入れたセルを測定位置に置き、透過率(%)を測定する。
- (5) 測定値は、整数位に丸める。

12—1. 物理抑制度(1)

ハロゲン化銀の粒子成長に対するゼラチンの抑制効果を推定することを目的とする。

ゼラチン水溶液中で塩化銀結晶を作り、この液の透過率を測定し、これを検体ゼラチンの抑制効果の尺度とする。

値が大きいゼラチンほど物理抑制度が高い。

12-1.1 試薬

- (1) A 液 塩化ナトリウム 17.6g を水に溶かし、0.5 mol/l 硫酸 100 ml と水を加えて 1000 ml とする。
- (2) B 液 硝酸銀 17.0 g を水に溶かし、1000 ml とする。

12-1.2 装置及び器具

- (1) 分光光度計
- (2) セル 厚さ 10 mm
- (3) 恒温水槽 60.0°C±0.5°Cに調節できるもの

12-1.3 検液の調製

- (1) 試料ゼラチン 30 g を水 300 ml に溶かす。このゼラチン溶液 100 ml に A 液 20 ml を加え、60.0°C±0.5°Cに加熱する。
- (2) 攪拌しながら、60.0°C±0.5°Cに温めた B 液 20 ml を 2～3 秒間で加える。
- (3) この塩化銀乳剤を、60.0°C±0.5°Cの恒温水槽中で 20 分間熟成する。この間、10 分後と熟成終了直前にガラス棒で 20 回ずつ攪拌する。
- (4) この乳剤 5 ml をピペットで取り、30 ml の水に加え、攪拌して検液とする。

12-1.4 測定操作

- (1) 分光光度計の波長を 600 nm に設定する。
- (2) 所定のセルに水及び検液を入れ、セルホルダーに載せる。
- (3) 水を入れたセルを測定位置に置き、水の透過率が 100%となるように調整する。
- (4) 検液を入れたセルを測定位置に置き、透過率(%)を小数点以下 1 位まで読み取り、この値を物理抑制度とする。

12—2. 物理抑制度(2)

ハロゲン化銀の粒子成長に対するゼラチンの抑制効果を推定することを目的とする。

本方法と 12-1. 物理抑制度(1)との相違点は、任意の pH で抑制性能を評価できる点、かつ、検出感度が向上している点である。

ゼラチン水溶液中で塩化銀結晶を作り、この液の吸光度を測定し、これを検体ゼラチンの抑制効果の尺度とする。吸光度が小さいゼラチンほど物理抑制度が高い。

12-2.1 試薬

- (1) 1 mol/l 硝酸
- (2) 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶液
- (3) 0.1 mol/l 塩化ナトリウム溶液
- (4) 0.1 mol/l 硝酸銀溶液

12-2.2 装置及び器具

- (1) 分光光度計
- (2) 恒温水槽 60.0°C±0.5°Cに調整できるもの
- (3) 共栓付き三角フラスコ 100 ml
- (4) マグネチックスタラー 800 rpm 以上の回転数が得られるもの
- (5) スタラーバー 40 mm×8 mm(全長×径)で四フッ化エチレン樹脂で被覆したもの
- (6) セル 厚さ 10 mm
- (7) ホールピペット 1.0 ml

12-2.3 測定操作

- (1) 試料ゼラチン 5.00 g を水 80 ml に溶解する。
- (2) このゼラチン溶液に 35°C で 1 mol/l 硝酸または 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶液を加えてよく攪拌し、pH 4～pH 9 の範囲内で所定の pH に調整する。
- (3) 水を加えて 100 g とし、よく攪拌して 50°C まで加温し、共栓付き三角フラスコに 30.00 g を分注する。
- (4) 水 67.5 ml、0.1 mol/l 塩化ナトリウム溶液 1.50 ml を加え栓をし、60°C に加温する。
- (5) 検液が 60°C になったら、渦が下部(スタラーバー)に到達する程度まで強く攪拌する(回転数の目安は 800 rpm とする)。
- (6) 栓を開け攪拌しながら 0.1 mol/l 硝酸銀溶液 1.00 ml を 1 ml ホールピペットにて添加する。硝酸銀添加位置は中心付近とする。添加は恒温水槽の中で行う。添加後速やかに栓をし、添加開始から 30 秒で攪拌を停止する。
- (7) 硝酸銀添加開始から 16 分後、冷氷水で冷却し 30 秒間攪拌する。
- (8) 冷却後直ちに、検液を分光光度計で波長 700 nm にて測定し、その吸光度(OD)を物理抑制度とする。表記法は「OD 値(設定 pH)」とする。
- (9) 熟成後の残液を 35°C に調温して pH を測定し、熟成後 pH とする。

12-2.4 注意事項

- (1) ホールピペットは連続流下時間が約4秒～6秒になるホールピペットを選定して使用する。
- (2) ホールピペットからの液添加は自然落下のみとし、残液は特に手を加えない(添加努力をしない)。
- (3) 得られる結果は攪拌状態によって影響されるので、硝酸銀溶液添加時はスタラーバーの回転が正常になるように維持すること。

12-2.5 付記

- (1) 測定(6)～(9)は赤灯下暗室で熟成、測定する。
- (2) この測定法の制定に当たって、アルカリ処理オセインゼラチン(脱塩タイプ)ではpH5付近で測定結果にばらつきが見られた。したがって試料ゼラチンによっては再現性の低いpH領域があり得るので、その場合は繰り返し測定を行って確認する必要がある。

13. フォーゲル反応値

写真乳剤の感度やカブリ値に影響を与えるゼラチンの還元性の程度を推定することを目的とする。
アンモニア性硝酸銀とゼラチンを反応させ、生成する還元銀による液の透過率の変化を測定し、これを検体ゼラチンの還元性の尺度とする。

透過率の低下が大きいゼラチンほど還元性が高い。

13.1 試薬

- (1) フォーゲル反応試薬 硝酸銀 60 g を約 500 ml の水に溶かし、これに濃アンモニア水を加える
濃アンモニア水は、生ずる褐色の沈殿が完全に溶解するまで加える。次に水を加え 1000 ml とし、褐色瓶に貯蔵する。(濃アンモニア水は過剰に加えてはならない。比重 0.91 のアンモニア水では約 53 ml を要する。)

13.2 装置及び器具

- (1) 反応瓶 褐色ガラス製、容量 100 ml で共栓付きのもの
(2) 分光光度計
(3) セル 厚さ 10 mm
(4) 恒温水槽 60.0°C±0.5°Cに調節できるもの

13.3 検液

試料ゼラチンの 2%溶液

13.4 測定操作

- (1) 分光光度計の波長を 600 nm に設定する。
(2) 所定のセルに水及び検液を入れ、セルホルダーに載せる。
(3) 水を入れたセルを測定位置に置き、水の透過率が 100%となるように調整する。
(4) 検液を入れたセルを測定位置に置き、透過率 (%) を測定する。この値を T_G とする。
(5) 反応瓶に検液 50 ml を入れ、これにフォーゲル反応試薬 50 ml を加えて攪拌混合する。混合直後の透過率を同様の方法で測定し、この値を T_0 とする。
(6) 反応瓶を 60.0°C±0.5°Cの恒温水槽中に 3 時間放置した後、反応液の透過率 (%) を測定し、この値を T_V とする。
(7) 次式によってフォーゲル反応値を算出する。

$$V = T_G - T_V$$

ここに、 V : フォーゲル反応値
 T_G : 検液の透過率の値
 T_V : 反応後の透過率の値

但し、 $T_G - T_0$ が 3 以上の場合は、この値を () 内に入れて付記する。

(8) 測定値は、整数位に丸める。

13.5 注意事項

この反応は強い光に影響されるので、遮光に留意する。恒温水槽は暗室内に置く。

14. ヨードアジド反応値

写真乳剤の感度やカブリ値に影響を与えるゼラチン中の活性硫黄化合物(チオ硫酸塩、硫化物等)の含量を推定することを目的とする。

ファイグル試薬とゼラチンを反応させ、発生する窒素ガスを測定し、これを検体ゼラチン中の活性硫黄化合物の含量の尺度とする。

発生窒素ガス量が多いゼラチンほど活性硫黄化合物の含量が多い。

14.1 試薬

- (1) 0.1%四ほう酸ナトリウム溶液 四ほう酸ナトリウム十水和物 1 g を沸騰後冷却した水に溶かし、1000 ml とする。
- (2) 0.05 mol/l よう素溶液 よう素 13 g をよう化カリウム 40 g と共に約 100 ml の水に溶かし、水を加えて 1000 ml とする。濃塩酸 3 滴を加え、褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。
- (3) ファイグル試薬 アジ化ナトリウム 3 g を 0.05 mol/l よう素溶液 100 ml に溶かす。この試薬は使用時に調製し、55°C~60°Cで約 30 分間加熱後、冷却してから使用する。

14.2 装置及び器具

- (1) ヨードアジド反応測定器 ガラス製 (図 14 参照)
反応管は、誘導管を外した時の容量が 25.0 ml±0.5 ml、目盛部の容量が 2.5 ml のもの (1 目盛は 0.1 ml)
- (2) ガラス球 直径約 5 mm
- (3) 恒温水槽 ガラス製、水深 170 mm 以上のもので、55.0°C±0.5°Cに調節できるもの

14.3 検液の調整

試料ゼラチン 5.0 g に 0.1%四ほう酸ナトリウム溶液を加えて 1 時間膨潤した後、50°Cに加熱して溶かし、100 ml とする。

14.4 測定操作

- (1) 反応管に検液 10 ml をピペットで取り、冷水中で凝固させる。
- (2) これにファイグル試薬を満たし、攪拌用としてガラス球を 1 個入れ、直ちに誘導管に差し込む。
- (3) 反応管の目盛部が上になるようにして、55.0°C±0.5°Cの恒温水槽内に懸垂し、10 分後に攪拌する。
- (4) 1 時間後及び 2 時間後に攪拌する。3 時間後に測定器を恒温水槽内に懸垂したまま、発生ガスを 0.5 目盛単位で読み取り、これをヨードアジド反応値とする。

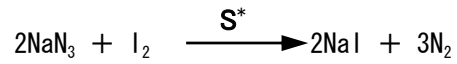
14.5 注意事項

- (1) アジ化ナトリウムは爆発物なので、火気を避け、酸や重金属と隔離して貯蔵する。また、有毒なので取り扱いにあたっては、皮膚や粘膜に付着しないようにする。
- (2) ファイグル試薬を反応管に満たす際、気泡が出来ないようにする。
- (3) 反応中は誘導管のガラス栓を外しておく。

- (4) 攪拌は、測定器を恒温水槽から取り出し、誘導管にガラス栓をしてから、反応管と誘導管の摺合わせを外さないようにして、10 回上下に反転させて行う。
- (5) 不溶物を生じたり、発生ガス量が 25 の目盛を超えたりして測定に支障をきたすときは、検液を 0.1% 四ほう酸ナトリウム溶液で希釈して行う。この場合には測定値に希釈倍数を乗ずる。

14.6 付記

ヨードアジド反応とは、次の反応を言う。



S* : ゼラチン中の活性硫黄 (チオ硫酸塩、硫化物等の S)

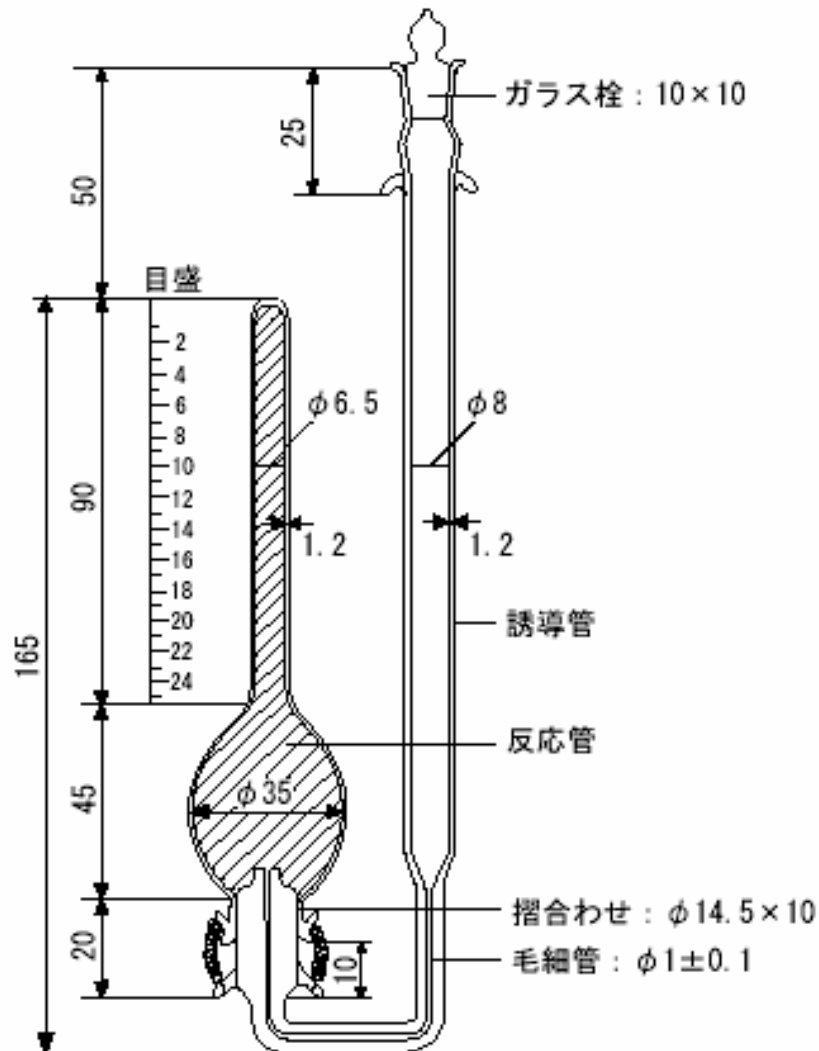


図 14 ヨードアジド反応測定器 (単位 mm)

15. カルシウム含量

HSNN 指示薬を用い、EDTA 溶液でキレート滴定する。

15.1 試薬

- (1) 4 mol/l 水酸化カリウム溶液 水酸化カリウム 26 g を水に溶かし、100 ml とする。
- (2) HSNN 指示薬 2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ) -3-ナフトエ酸
- (3) 0.01 mol/l EDTA 溶液 エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 3.7 g を水に溶かして 1000 ml とし、ポリエチレン瓶に入れて保存する。標定は 0.01 mol/l 亜鉛溶液で行う。

15.2 検液

試料ゼラチンの 1% 溶液

15.3 測定操作

- (1) 検液 200 ml をビーカーに量り取り、4 mol/l 水酸化カリウム溶液 12 ml と HSNN 指示薬 5 滴を加えて攪拌する。
- (2) 赤色になった検液を、0.01 mol/l EDTA 溶液で液の色が青色になるまで滴定する。
- (3) 次式によってゼラチン中のカルシウム含量を算出する。

$$C = A \times f \times 200$$

ここに、C : カルシウム含量 (ppm)

A : 滴定に要した 0.01 mol/l EDTA 溶液 (ml)

F : 0.01 mol/l EDTA 溶液のファクター

0.01 mol/l EDTA 溶液 1ml は、カルシウム 0.4 mg に相当する。

- (4) 測定値は、10 位に丸める。

15.4 注意事項

本測定法は 200 ppm 以上の場合に適用する。200 ppm 以下の場合は、18. 金属含量の原子吸光分析法を用いる。

16. 亜硫酸含量

写真乳剤の感度やカブリ値に影響を与えるゼラチン中の亜硫酸の含量を測定することを目的とする。

ゼラチン水溶液を酸性条件下で蒸留し、発生する亜硫酸ガスをよう素溶液に吸収させ、これをチオ硫酸ナトリウムで逆滴定し、検体ゼラチン中の亜硫酸含量を測定する。

値が大きいゼラチンほど還元性が高い。

16.1 試薬

- (1) 0.05 mol/l よう素溶液 よう素 13 g をよう化カリウム 40 g と共に約 100 ml の水に溶かし、水を加えて 1000 ml とする。濃塩酸 3 滴を加え、褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。
- (2) 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液 チオ硫酸ナトリウム 26 g 及び炭酸ナトリウム 0.2 g に炭酸を含まない水 1000 ml を加えて溶かし、3-メチル-1-ブタノール 10 ml を加えて 2 日間放置する。標定は、よう素酸カリウム標準溶液で行う。
- (3) 10%よう化カリウム溶液 よう化カリウム 50 g を水 450 ml に溶かす。
- (4) シリコン系消泡剤
- (5) りん酸
- (6) 1%でんぷん溶液 でんぷん(溶性)1 g を水約 10 ml に混ぜ、熱水 90 ml 中にかき混ぜながら加え、1 分間煮沸した後、冷却する。この溶液は、使用時に調整する。
- (7) 炭酸ガスまたは窒素ガス

16.2 装置及び器具

- (1) 蒸留装置(図 16 参照)
- (2) ミクロビューレット 容量 5 ml

16.3 測定操作

- (1) 試料ゼラチン 20.0 g を蒸留フラスコに量り取り、水 200 ml 及びシリコン系消泡剤 1~2 滴を加える。
- (2) りん酸 10 ml を入れた滴下ロート及びガス吹き込み管を、蒸留フラスコにとり付ける。ガス吹き込み管から炭酸ガスまたは窒素ガスを吹き込み、蒸留フラスコ内の空気と置換する。約 2 秒間に 1 個の気泡が出るようにガスの吹き込む速さを調整する。
- (3) 30 分後に、アダプター、冷却器、受器及びよう素捕集瓶を図 16 のように組み立て、蒸留フラスコに連結する。受器には 0.05 mol/l よう素溶液 10 ml を、また、よう素捕集瓶には 10%よう化カリウム溶液 15 ml を正確に入れておく。
- (4) 滴下ロートからりん酸 10 ml を滴下した後、ヒーターでフラスコを加熱し、約 180 ml の蒸留液を得るまで蒸留する。
- (5) 受器の蒸留液とよう素捕集瓶の液を合わせて 250 ml メスフラスコに入れ、水を標線まで加える。
- (6) その 100 ml を取り、指示薬として 1%でんぷん溶液約 1 ml を加えた後、0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液で青紫色が消えるまで滴定する。
- (7) 同様にして空試験を行う。
- (8) 次式によってゼラチン中の亜硫酸(SO₂)含量を計算する。

$$S = (B - A) \times f \times 400$$

ここに、S: 亜硫酸(SO₂)含量(ppm)

A: 滴定に要した 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液(ml)

B: 空試験の滴定に要した 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液(ml)

f: 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml は、亜硫酸(SO₂) 8.0 mg に相当する。

(9) 測定値は、10 位に丸める。

16.4 注意事項

本測定法は、40 ppm 以上の場合に適用する。

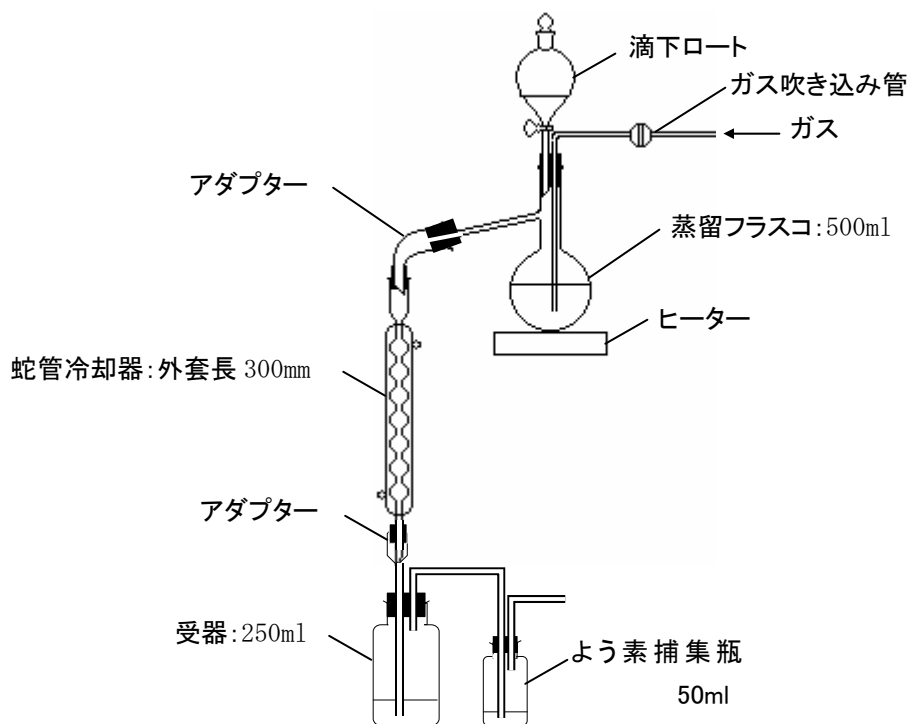


図16 蒸留装置

17. チオ硫酸イオン含量

写真乳剤の感度やカブリ値に影響を与えるゼラチン中のチオ硫酸イオンの含量を測定することを目的とする。

酵素分解したゼラチンの水溶液を、強塩基性陰イオン交換樹脂(Ⅱ形)に通してチオ硫酸イオンを吸着させ、次いで塩化ナトリウム溶液で溶出した後、よう素溶液で滴定し、検体ゼラチン中のチオ硫酸イオン含量を測定する。

値が大きいゼラチンほど写真活性が高い。

17.1 試薬

- (1) 20%塩化ナトリウム溶液 塩化ナトリウム 200 g を水 800 ml に溶かす。
- (2) 35%ホルムアルデヒド液
- (3) 30%酢酸 酢酸 30 ml に水 70 ml を加える。
- (4) 0.01mol/l よう素溶液 よう素溶液 25.4 g をよう化カリウム 80 g と共に約 500 ml の水に溶かし、水を加えて 1000 ml とする。塩酸 3 滴を加え、褐色瓶に入れ冷暗所に保存する。標定は 0.2 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液で行う。この溶液を正確に 10 倍に希釈する。
- (5) 1%でんぷん溶液 でんぷん(溶性) 1 g を水約 10 ml に混ぜ、熱水 90 ml 中にかき混ぜながら加え、1 分間煮沸した後、冷却する。この溶液は、使用時に調製する。
- (6) タンパク質分解酵素 中性プロテアーゼ
- (7) 強塩基性陰イオン交換樹脂(Ⅱ形) 樹脂をカラムに詰め、樹脂の 2 倍量の 20%塩化ナトリウム溶液を空間速度 3 (1 時間に樹脂の 3 倍量を通す流速) で通した後、空間速度 10 で水洗する。水洗は、流出液が硝酸銀溶液で白濁しなくなるまで行う。

17.2 器具

- (1) イオン交換樹脂カラム ガラス製、内径 10 mm、長さ 400 mm
- (2) ミクロビューレット 容量 5 ml

17.3 検液の調製

試料ゼラチン 40.0 g に水 120 ml 及びタンパク質分解酵素少量(0.01 g ~ 0.1 g)を加え、1 時間膨潤させた後、50℃に加温して溶かし、1 時間放置したものを検液とする。

17.4 測定操作

- (1) 検液全量を、強塩基性陰イオン交換樹脂(Ⅱ形) 15 ml を詰めたカラムに約 2 時間かけて通す。
- (2) 50℃の温水 200 ml を、約 10 分間でカラムに通し、樹脂を洗う。
- (3) 20%塩化ナトリウム溶液 100 ml を、約 1 時間かけてカラムに通す。
- (4) 溶出液に、35%ホルムアルデヒド液 4 ml、30%酢酸 1 ml 及び 1%でんぷん溶液 2.5 ml を加える。
- (5) 0.01 mol/l よう素溶液で素早く滴定する。溶液がわずかに赤紫色を呈し、その色が約 20 秒間消えずに残る点を終点とする。
- (6) 別に同様にして空試験を行う。
- (7) 次式によってゼラチン中のチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) 含量を算出する。

$$T = (A - B) \times f \times 56$$

ここに、T：チオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) 含量 (ppm)

A：滴定に要した 0.01 mol/l よう素溶液 (ml)

B：空試験の滴定に要した 0.01 mol/l よう素溶液 (ml)

f：0.01 mol/l よう素溶液のファクター

0.01 mol/l よう素溶液 1 ml はチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) 2.24 mg に相当する。

(8) 測定値は、整数位に丸める。

17.5 付記

本測定法の制定にあたっては、強塩基性陰イオン交換樹脂 (Ⅱ形) として、ダイヤイオン SA20AP を採用した。

18. 金属含量(Cu, Zn, Fe, Mn, Ca)

フレーム型原子吸光装置を用い、硝酸分解した検液中の金属を定量する。

18.1 試薬

- (1) 硝酸
- (2) 0.05%金属標準溶液 (Cu, Zn, Fe, Mn, Ca)

18.2 装置及び器具

- (1) フレーム型原子吸光分析装置
- (2) 中空陰極ランプ (Cu, Zn, Fe, Mn, Ca)

18.3 測定操作

- (1) 試料ゼラチン 20.0 g を 300 ml 三角フラスコに量り取り、水 140 ml 及び硝酸 10 ml を加えて 1 時間膨潤させた後、沸騰水浴中で 4 時間加熱して分解する。
- (2) 定性分析用濾紙で濾過し、水を加えて正確に 250 ml とする。
- (3) 同様にして、試料ゼラチン 20.0 g に 0.05%金属標準溶液 1 ml を添加したものの分解液を調製する。
- (4) これらをそれぞれの金属測定用の中空陰極ランプを装着した原子吸光分析装置で、各金属ごとに吸光度を測定する。
- (5) 次式によってゼラチン中の各金属含量を算出する。

$$M = 25 \times \frac{A}{B-A}$$

ここに、M : 金属含量(ppm)

A : 試料検液の吸光度

B : 金属標準溶液を添加した検液の吸光度

- (6) 測定値は、小数点以下 1 位に丸める。

18.4 注意事項

- (1) 金属標準溶液の調製は、JIS K8001(試薬試験方法通則)による。
- (2) カルシウム含量を測定する際、本測定法は 200 ppm 以下の場合に適用する。200 ppm を超える試料の場合は、含量に応じて分解液を希釈して行うか、または 15. カルシウム含量のキレート滴定法を用いる。
- (3) 分解液は経時変化することがあるので、調製した当日中に測定する。
- (4) 装置は、フレーム型原子吸光装置に限らず、グラファイト炉原子吸光装置又は ICP 発光分析装置を使用しても良い。その場合、それに適した標準溶液・操作にする。

19. アデニン、グアニン含量

写真乳剤調製時の物理熟成や化学熟成過程において、抑制作用のあるゼラチン中の核酸類の量を推定するため、核酸の一部としてアデニンとグアニンの総量を測定することを目的とする。

ゼラチンを硫酸で分解し、核酸塩基を銀塩として沈殿分離し、これを酸で再溶解した後、液体クロマトグラフでアデニンとグアニンの総量を定量する。

値が大きいゼラチンほど抑制性が高い。

19.1 試薬

- (1) 1 mol/l 硫酸 硫酸 60 ml を水 1000 ml 中にかき混ぜながら徐々に加えた後、放冷する。
- (2) 2%塩化カルシウム溶液 塩化カルシウム二水和物 26.5 g を、水に溶かし、1000 ml とする。
- (3) 20%硝酸銀溶液 硝酸銀 100 g を水に溶かし、500 ml とする。
- (4) 1 mol/l 塩酸 塩酸 90 ml に加えて 1000 ml とする。
- (5) 2 mol/l 酢酸ナトリウム溶液 酢酸ナトリウム三水和物 27.2 g を水に溶かし、100 ml とする。
- (6) アデニン
- (7) グアニン

19.2 装置及び器具

- (1) 高速液体クロマトグラフ
- (2) ODS カラム
- (3) 紫外吸光検出器
- (4) メンブランフィルター 孔径 0.45 μm
- (5) 遠心分離機 16,000 G をかけられるもの

19.3 検液の調製

- (1) 試料ゼラチン 10.0 g を 100 ml 三角フラスコに量り取り、1 mol/l 硫酸 30 ml を加え、室温で 30 分間静置する。
- (2) 沸騰水浴中で 2 時間加熱し、加水分解を行う。この間 30 分毎に攪拌する。
- (3) 室温まで冷却した後、2%塩化カルシウム溶液 2 ml を加え、更に攪拌しながら 20%硝酸銀溶液 2.5 ml を加える。
- (4) 0°C~8°C で 18 時間以上静置する。
- (5) 生成した沈殿物をガラス棒で攪拌して分散させ、遠沈管に移し、遠心分離する。
- (6) 上澄液を捨てた後、三角フラスコを氷冷した蒸留水 5 ml ずつで 3 回すすぎ、遠沈管に加える。
- (7) 遠心分離して、上澄液を捨てる。
- (8) 遠沈管に 1 mol/l 塩酸 5 ml を加え、ガラス棒で沈殿物をほぐし、分散させる。
- (9) 2 分毎にガラス棒で攪拌しながら、沸騰水浴中で 5 分間加熱する。
- (10) 冷水で 2 分~3 分間冷却し、氷水中に 5 分間静置して冷却後、遠心分離する。
- (11) 上澄液の全量を 25 ml メスフラスコに移す。
- (12) (8)~(11) の操作を繰り返す。
- (13) 2 mol/l 酢酸ナトリウム溶液を標線まで加える。

(14) 使用直前に孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過する。

19.4 測定操作

- (1) ODS カラムを装着した高速液体クロマトグラフに検液を注入し、検出波長 254 nm でアデニン、グアニン量を測定する。溶離液は緩衝液を用いる。
- (2) 濃度既知のアデニン、グアニン水溶液を用いて、あらかじめ求めておいた検量線から試料ゼラチン中のアデニン、グアニン量(ppm)を求める。
- (3) 測定値は、小数点以下 1 位に丸める。

19.5 注意事項

- (1) 遠心分離の条件は、16,000 G \times 5 分とする。これは遠心分離後に上澄液が濁らない条件である。
- (2) 測定精度は、使用した ODS カラム及び装置に依存する。従って各カラム、装置に最も適した溶離、測定条件を設定しなければならない。

(例) 紫外吸光検出器：ウォータース・モデル 440

ODS カラム：TSK-Gel ODS-80TM (内径 4.6 mm \times 長さ 150 mm)

溶離液：0.4 mol/l 酢酸ナトリウム溶液 980 ml にシアン化メタン 20 ml を加え、酢酸で pH6.0 に調整する。

流速：1.3 ml/分

サンプル液注入量：30 μl

溶離時間：アデニン 約 10 分

グアニン 約 4 分

- (3) 測定値を求めるとき、ピーク面積、高さのいずれを用いても良いが、ピーク高さを用いる方がやや精度が良い。
- (4) 本測定法は、1 ppm 以上の場合に適用する。

20—1. 分子量分布

写真材料の膜物性や、写真乳剤のハロゲン化銀結晶の粒子形成過程などに、大きな影響を与えるゼラチンの分子量分布を推定することを目的とする。

高速液体クロマトグラフを用いて、ゼラチン水溶液をゲル濾過法によってクロマトグラムを求め、分子量分布を推定する。

20-1.1 試薬

- (1) 0.1 mol/l りん酸二水素カリウム溶液 りん酸二水素カリウム 13.6 g を水に溶かし、1000 ml とする。調製後 3 日以内に使用する。
- (2) 0.1 mol/l りん酸水素二ナトリウム溶液 りん酸水素二ナトリウム 14.2 g を水に溶かし、1000 ml とする。調製後 3 日以内に使用する。
- (3) 溶離液 0.1 mol/l りん酸二水素カリウム溶液と 0.1 mol/l りん酸水素二ナトリウム溶液を等量混合し、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過する。使用直前に加熱攪拌しながら、真空ポンプまたはアスピレーターを用いて、約 30 分間減圧して脱気する。超音波洗浄機で脱気する場合は、5 分間行う。清浄なガラス瓶に入れて密栓し、冷暗所に保存する。調製後 3 日以内に使用する。

20-1.2 装置及び器具

- (1) 高速液体クロマトグラフ
- (2) カラム Shodex Asahipak GS 620 7G 2 本 (昭和電工社製)
- (3) 紫外吸光検出器
- (4) メンブランフィルター 孔径 0.45 μm
- (5) 真空ポンプ、アスピレーターまたは超音波洗浄機

20-1.3 検液の調製

- (1) 試料ゼラチン 2.0 g を 100 ml メスフラスコに量り取り、溶離液を加えて 1 時間膨潤させた後、40°C で約 60 分間加温して溶かす。室温まで冷却後、溶離液を標線まで加える。
- (2) この溶液を溶離液で正確に 10 倍に希釈し、検液とする。
- (3) 検液は、使用直前に孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過する。

20-1.4 測定操作

- (1) 下記の条件で、ゲル濾過法によってクロマトグラムを求める。

カラム	2 本を直列に装着する。
溶離液の流速	1.0 ml/分
カラムの温度	50°C
検液の注入量	100 μl
検出方法	測定波長 230 nm の吸光度
- (2) 保持時間を横軸にとり、対応した 230 nm の吸光度値を縦軸にして、試料ゼラチンの分子量分布曲線を作成する。

- (3) 評価は、分子量分布曲線の全体の形状で行う。

21-1.5 注意事項

- (1) 測定に使用するカラムは、ゼラチン専用が望ましい。検液の中には、吸着され易い物質が共存しないように配慮する。特にアニオン系ポリマーの測定に使用すると、カラムが破壊され、修復が不可能になることがある。
- (2) データをデジタル値で読み取る場合、保持時間が 0.4 分分画を超えると、精密な分布曲線が得られない。
- (3) 頻繁な連転と停止の繰り返しは、カラムの劣化を促進することがあるので、連続使用が望ましい。2、3 日間の短い停止の場合は、カラムに溶離液を満たし、機器に装着したまま室温で保管する。
- (4) カラムを機器から外して長時間保存する場合は、溶離液か、30%メタノール溶液または純水を満たし、密栓して室温で保管する。
- (5) 長時間保存した後のカラムを使用するときは、カラム内の液を純水で置換してから、溶離液を測定条件の流速で測定の前日から流した後、ゼラチンを含んだダミー液を 3 回以上通液してから、測定を開始する。
- (6) 運転停止の際は、溶離液または純水で約 2 時間通液しながら恒温槽の温度を室温まで低下させ、カラム部分を密栓してから停止する。
- (7) ポンプの流速は、1 日の測定開始前と測定終了後に実測し、確認する。
- (8) シャープな α ピークを持つゼラチンを、標品ゼラチンとして確保し、データの信頼性に懸念が生じたときは、標品ゼラチンを測定してみる。 α ピークの高さが 5%以上変動した場合は、カラムの劣化などの故障が起きているので、然るべき対策が必要である。
標品ゼラチンは、密栓して冷暗所に保管する。

21-1.6 付記

- (1) 測定結果がばらつくときは、カラム内を溶離液または有機溶媒を含んだ純水で逆方向に通液すると、カラムの性能が回復する場合がある。
- (2) レオダイン型インジェクターを使用する場合は、サンプル・ループ 100 μl に対して約 1 ml をオーバーフローさせると、データの再現性が向上する。
- (3) 本測定法では、測定結果が使用カラムに依存するのでカラムを規定したが、これと同等の結果を示すものであれば、これに限定しない。

20—2. 平均分子量

ゼラチンの重量平均分子量を求めることを目的とする。

下記に示す分子量分布の測定法で求めたクロマトグラムを用いて、プルラン換算の重量平均分子量値を算出する。

20-2.1 試薬

- (1) 0.1 mol/l リン酸二水素カリウム溶液 リン酸二水素カリウム 13.6 g を水に溶かし、1000 ml とする。調製後 3 日以内に使用する。
- (2) 0.1 mol/l リン酸水素二ナトリウム溶液 リン酸水素二ナトリウム 14.2 g を水に溶かし、1000 ml とする。調製後 3 日以内に使用する。
- (3) 溶離液 0.1 mol/l リン酸二水素カリウム溶液と 0.1 mol/l リン酸水素二ナトリウム溶液を等量混合し、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過する。使用直前に加熱攪拌しながら、真空ポンプ又はアスピレーターを用いて、約 30 分間減圧して脱気する。超音波洗浄機で脱気する場合は、5 分間行う。清浄なガラス瓶に入れて密栓し、冷暗所に保存する。調製後 3 日以内に使用する。
- (4) GFC (水系 GPC) 用標準試料 較正曲線を作成するために標準試料としてプルラン 8 種類を使用する。試薬名：Shodex STANDARD P-82。

20-2.2 装置及び器具

- (1) 高速液体クロマトグラフ データ処理機能を有するもの
- (2) カラム Shodex OHpakSB-805HQ 3 本、OHpakSB-804HQ 1 本。(カラム：昭和電工社製)
- (3) 紫外吸光検出器
- (4) メンブランフィルター 孔径 0.45 μm
- (5) 真空ポンプ、アスピレーター又は超音波洗浄機

20-2.3 検液の調製

- (1) 試料ゼラチン 2.0 g を 100 ml メスフラスコに量り取り、溶離液を加えて 1 時間膨潤させた後、40°C で約 60 分間加温して溶かす。室温まで冷却後、溶離液を標線まで加える。
- (2) この溶液を溶離液で正確に 10 倍に希釈し、検液とする。
- (3) 検液は、使用直前に孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過する。

20-2.4 標準試料 プルラン溶液の調製

- (1) プルラン必要量を量り、20-2.1 試薬(3)溶離液を所定の濃度となるように加えて膨潤させる。
- (2) 膨潤後、攪拌して溶解する。溶解は 40°C 以下で数分以内に行う。プルランが分解することのないように緩やかに攪拌する。
- (3) 均一な溶液になった後、0.45 μm のメンブランフィルターで濾過する。

20-2.5 測定操作

(1) 下記の条件で、ゲル濾過法によってクロマトグラムを求める。

カラム	4本を直列に装着する。(カラムは OHpakSB-805HQ3 本を前とし、OHpak SB-804 を最後方に接続する)
溶離液の流速	1.0 ml/分
カラムの温度	50°C
注入量	100 μ l
検出方法	測定波長 230 nm の吸光度

- (2) 保持時間を横軸にとり、対応した 230 nm の吸光度値を縦軸にして、試料ゼラチンの分子量分布曲線を作成する。
- (3) 同様の条件で、プルラン溶液 8 種類についてそれぞれ測定を行い、保持時間を求め、校正曲線を作成する。校正曲線は三次式で近似する。
- (4) 作成した校正曲線を用いて試料ゼラチンの重量平均分子量を算出する。

20-2.6 注意事項

- (1) プルラン溶液の調製法は昭和電工社の Shodex STANDARD P-82 の説明書に記載されている。20-2.4 の記載はこれに従って調製する手順を記載した。
- (2) 高分子のプルランを完全に膨潤させるには冷蔵庫に 1 日放置するとよい。
- (3) プルラン溶液は原則、用時調製が好ましい。調製後に保存するときは冷蔵庫で 1 週間程度は安定であるという知見がある。
- (4) プルラン溶液の濃度は 0.3%~0.5%程度で利用できる。

20-2.7 付記

- (1) 平均分子量算出に使用できる GPC データ処理ソフトとして、例えば、島津製 CLASS-VP やトソー製 GPC-8020 等が利用できる。また、データ処理装置で区間面積を求めて、平均分子量を算出してもよい。
- (2) この測定法でガードカラム Shodex OHpak SB-G を使用するとカラムの劣化予防に有効である。

21. 油脂分含量

ゼラチンを酸分解後、ヘキサンによって抽出される成分を油脂分として定量する。

21.1 試薬

- (1) 6 mol/l 塩酸 塩酸 540 ml に水を加えて 1000 ml とする。
- (2) ヘキサン

21.2 装置及び器具

- (1) マグネチックスターラー 800 rpm 以上の回転数が得られるもの
- (2) スターラーバー 全長 40 mm～50 mm×径 8 mm～9 mm で、四ふっ化エチレン樹脂で被覆したもの
- (3) ホットプレート
- (4) アルミニウムカップ 重量 1.5 g 以下

21.3 測定操作

- (1) ゼラチン 40.0 g を 200 ml 共栓付き三角フラスコに量り取り、6 mol/l 塩酸 100 ml を加える。
- (2) 沸騰水浴中で 3 時間加熱して分解する。
- (3) 30℃以下に冷却した後、ヘキサン 50.0 ml を加える。
- (4) 20℃～30℃のウォーターバス中で、20 分間マグネチックスターラーで激しく攪拌する。
- (5) 約 30 分間静置して分解液が完全に二層に分解した後、上層の透明な部分をピペットで取り、濾紙 5 種 A で濾過する。
- (6) 105℃～110℃で加熱して恒量としたアルミニウムカップに、濾液 25.0 ml を取る。
- (7) 表面温度 80℃～100℃のホットプレートにアルミニウムカップを載せて、ヘキサンを蒸発させる。蒸発の完了を目視で確認してから、更に 5 分間加熱する。
- (8) デンメーター中で室温になるまで放冷した後、その残分を 1 mg 単位まで正確に量る。
- (9) 次式によってゼラチン中の油脂分含量を算出する。

$$F = A \times 0.05 \times 10^3$$

ここに、F：油脂分含量(ppm)

A：残分の重量(mg)

21.4 注意事項

- (1) 試料の分解を安定して行うには、以下の点に注意する。
 - a) 分解温度は、内温を 95℃以上とする。
 - b) 分解時間は、内温が 95℃となってから 3 時間とする。
 - c) 沸騰水浴の水位は、フラスコ内の液面より常に上方になるようにする。
- (2) 分解には水浴の代わりに油浴を使用してもよい。
- (3) 攪拌は、分解液とヘキサンが混濁状態となるように 800 rpm 以上で激しく行う。
- (4) ホットプレートでの加熱温度は、100℃を越えないようにする。

21.5 付記

- (1) 試料を分解中に振盪すると、抽出後の液分離が良化する場合がある。
- (2) 抽出後の液分離状態の良くないときは、軽く振盪すると分離を促進できる場合がある。

22. 溶出タンパク質含量

写真材料の現像処理過程において、ゼラチン膜から処理液中に溶出するタンパク質量は、より少ないことが望ましい。

その量を推定することを目的として、ゼラチンゲルから冷水中に溶出するタンパク質量をマイクロビウレット法で定量する。

22.1 試薬

- (1) 1%硫酸銅溶液 硫酸銅（Ⅱ）五水和物 1 g を水 99 ml に溶かす。
- (2) 30%水酸化ナトリウム溶液 水酸化ナトリウム 30 g を水 70 ml に溶かす。
- (3) ミクロビウレット試薬 30%水酸化ナトリウム溶液 400 ml に、1%硫酸銅溶液 100 ml をよく攪拌しながらゆっくり加える。冷所に保存する。

22.2 装置及び器具

- (1) 分光光度計
- (2) pH 計
- (3) 恒温水槽 18.0°C±0.2°Cに調節できるもの
- (4) ゼリーカップ ガラス製 (6. ゼリー強度 図 6.2 参照)

22.3 検液の調製

- (1) 試料ゼラチン 4.00 g に水 90 ml を加えて 1 時間膨潤した後、50°Cで 20 分間加熱して溶かす。
- (2) 35°Cにした後、水酸化ナトリウム溶液または硫酸で pH7.0±0.1 に調整する。
- (3) 水を加えて 100 g とした後、35°Cにする。これを検液とする。

22.4 測定操作

22.4.1 検量線の作成

- (1) 試料ゼラチンを、水に溶解して濃度既知の検量線作成用標準液を調製する。検量線作成用標準液は、濃度 0.05 mg/ml～8.0 mg/ml の範囲内で数点を調製する。
- (2) 検量線作成用標準液 4 ml にマイクロビウレット試薬 2 ml を加えて攪拌し、室温で 5 分以上放置した後、水 4 ml にマイクロビウレット試薬 2 ml を加えた液を対照として、310 nm の吸光度を測定する。この値を OD_Aとする。
- (3) ミクロビウレット試薬の代わりに 30%水酸化ナトリウム溶液を用いて同様に操作して得た値を OD_Bとする。
- (4) OD_Aから OD_Bを差し引いた値を OD_Cとし、OD_Cと検量線作成用標準液の濃度から、検量線を作成する。

22.4.2 測定操作

- (1) 35°Cにした重量既知 (W₀) のゼリーカップに検液約 15 g を量り取り、ゴム栓で密栓した後、18.0°C±0.2°Cの恒温水槽に 5 時間入れてゲル化させる。ゼリーカップは、水浴中に標線まで浸漬する。
- (2) ゲルを含むゼリーカップの重量 (W₁) を 1 mg 単位で正確に計量した後、18°Cの水 30.0 ml を加

えてゴム栓で密栓し、18.0℃±0.2℃の恒温水槽に 20 時間入れておき、低分子成分を溶出させる。ゼリーカップは、水浴中に標線まで浸漬する。

- (3) 溶出液をビーカーに移し取り、検量線作成用標準液の代わりに溶出液を用いて **22.4.1(2)**、**(3)**の操作を行い、検量線からタンパク質濃度を求める。
- (4) 次式によって溶出タンパク質含量を算出する。

$$T = \frac{\{(W_1 - W_0 - B) + 30 \times 10^{-3}\} \times A}{B} \times 100$$

ここに、

T：溶出タンパク質含量 (%)

W₀：ゼリーカップの重量(mg)

W₁：ゲルを含むゼリーカップの重量(mg)

A：溶出液のタンパク質濃度(mg/ml)

B：量り取った検液中のゼラチン量(mg)

B = 0.04 × (W₁ - W₀)

- (5) 値は、小数点以下 1 位に丸める。

22.5 注意事項

マイクロビレット試薬による発色は、温度の影響が生ずることがあるので、20℃～25℃で行う。

22.6 付記

マイクロビレット試薬による発色は、5 分以内に平衡に達し、少なくとも 2.5 時間は安定である。

23. 溶出アニオン含量

ゼラチン中の各種遊離アニオンは、写真感光材料の製造やその現像処理の過程等において、いろいろな影響を与える。

本方法は、粒状乾燥ゼラチンから定められた一定の条件下の冷水によって抽出される複数のアニオン(塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン等)について、イオンクロマトグラフを用いて同時に定量する。

23.1 試薬

- (1) 検量線作成用標準液 **JIS K 0127**(イオンクロマトグラフ分析通則)により、測定対象とするアニオンの標準液を調製する。
- (2) 溶離液 使用するイオンクロマトグラフとカラムに適した溶離液を調製する。

23.2 装置及び器具

- (1) イオンクロマトグラフ
- (2) アニオン分析用カラム
- (3) 電気伝導度検出器
- (4) メンブランフィルター 孔径 0.45 μm
- (5) 恒温水槽 $5^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ に調節できるもの

23.3 検液の調製

- (1) 試料ゼラチン 5.00 g を 200 ml 共栓付き三角フラスコに量り取る。
- (2) $5^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ に冷却した蒸留水 100 ml をホールピペットで加え、穏やかに攪拌した後、 $5^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の恒温水槽中に 18 時間放置して、アニオンを抽出する。
- (3) この間、1 時間後及び 17 時間後に、15 秒間ずつ振り混ぜる。
- (4) 18 時間後に振り混ぜ、抽出液を濾紙 5 種 A で素早く濾過する。
- (5) 濾液を更に孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過し、検液とする。

23.4 測定操作

- (1) 検量線作成用標準液を用いて、イオンクロマトグラフィーにより、電気伝導度検出器で電気伝導率を測定し、各種アニオンの検量線を作成する。検量線は、検液のアニオン含量に応じて、0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~ 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ または 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~ 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で作成する。
- (2) 検液を、検量線の範囲で検出できるように希釈する。
- (3) イオンクロマトグラフに検液を注入し、電気伝導度検出器を用いて、各種アニオンの電気伝導率を測定する。
- (4) 検量線から検液のアニオン含量を求め、希釈倍率を乗じて検体ゼラチンのアニオン含量(ppm)を算出する。

23.5 注意事項

- (1) 本測定法は、酸性法ゼラチンの測定には適用しない。
- (2) 検液の調製操作で、冷水の添加開始から濾過が完了するまでの間は、常に $5^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ に保つ。これ

は測定精度を上げるのに不可欠な要件の一つである。

- (3) ゼラチンから抽出されるアニオン量は、抽出系の pH により変化する場合があるので、**23.3 (5)**の残液の pH を記録しておく。

23.6 付記

- (1) 検量線作成用標準液の原液は、市販のアニオン標準液(イオンクロマト用)を使用してもよい。
- (2) 検量線作成用標準液は、複数のアニオンが共存するものを用いてもよい。
- (4) 測定精度は、アニオン含量が数百 ppm 以上の場合は、バラツキは±数%以内である。数十 ppm 程度の含量の場合は、バラツキが±15%前後となり、更に数 ppm 程度では、測定法の原理上バラツキが一層拡大することは避けられない。従って、数十 ppm 以下の場合は、参考データとして扱う。

24. 金還元性

ハロゲン化銀結晶の粒子形成過程などに大きな影響を与える、ゼラチン中のメチオニン含量を測定することを目的とする。

メチオニン含量の代用特性として、ゼラチンにより還元された臭化金の量を吸光度の変化により定量する。

24.1 試薬

- (1) 1 mol/l 塩酸
- (2) 0.004 mol/l 臭化金溶液 臭化カリウム 204 g を水 570 ml に溶かし、1 mol/l 塩酸を加えて pH1.0 に調製する。この液に臭化金 1.00 g を溶かす。
- (3) 2 mol/l 臭化カリウム溶液 臭化カリウム 238 g を水 700 ml に溶かし、1 mol/l 塩酸を加えて pH2.0 に調製してから、水を加えて 1000 ml とする。

24.2 器具と装置

- (1) 分光光度計
- (2) セル 厚さ 10 mm
- (3) 恒温水槽 50°C ± 0.5°C に調節できるもの
- (4) ホールピペット 容量 1 ml
- (5) ホールピペット 容量 20 ml
- (6) 試験管 ガラス製、容量 30 ml でスクリュウキャップ付きのもの

24.3 検液

試料ゼラチンの 2.0% 溶液

24.4 測定操作

- (1) スクリューキャップ付き試験管に 40°C に保温した 2 mol/l 臭化カリウム溶液 20 ml を量り取り、検液 1 ml を加えて混合する。
- (2) 0.004 mol/l 臭化金溶液 1 ml を加えて混合した後、40°C で 10 分間静置して反応させる。
- (3) セルに反応液を入れ、波長 381 nm における吸光度を測定し、OD_A とする。対照液には水を用いる。
- (4) 検液の代わりに水を用いて同様に操作して得た吸光度を OD_B とする。
- (5) OD_B から OD_A を差し引いた値を OD_C とし、次式によって金還元性値を計算する。

$$\begin{aligned}
 G &= 10^6 \div (\epsilon_{4840} [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}] \times 0.91 [\text{g}/\text{l}]) \times \text{OD}_C \\
 &= 227.05 \times \text{OD}_C \\
 &\text{ここに、} G : \text{金還元性 } (\mu\text{mol/g})
 \end{aligned}$$

24.5 注意事項

臭化金溶液を加えて混合する際は、試験管のキャップを閉めて十分に行う。

25. アルデヒド含量

カブリなどの写真特性に影響を及ぼすゼラチン中のアルデヒド類の含量を測定することを目的とする。

本方法は、ゼラチンと試薬 3-メチル-2-ベンゾチアゾロンヒドラゾン(MBTH)を反応させ、得られた値をグリセルアルデヒドの反応係数で換算してアルデヒド含量とする。

25.1 試薬

- (1) 0.8% MBTH・HCl 溶液 3-メチル-2-ベンゾチアゾロンヒドラゾン塩酸塩一水和物 (MBTH・HCl) を 0.40 g \pm 0.01 g 量り取る。蒸留水を加え 50.0 g \pm 0.1 g に合わせ、攪拌溶解する。
- (2) 1.2% 塩化第二鉄溶液 塩化第二鉄を 1.20 g \pm 0.01 g 量り取る。蒸留水を加え 100.0 g \pm 0.1 g に合わせ、攪拌溶解する。
- (3) 1:1 アセトン・メタノール溶液 等量のアセトンとメタノールを混合する。
- (4) 1000 ppm グリセルアルデヒド標準液 (保管用) グリセルアルデヒド (純度 97%以上) 0.10 g \pm 0.01 g を 100 ml メスフラスコに量り取る。蒸留水で溶解し、標線まで蒸留水を加える。
- (5) グリセルアルデヒド検量線作成用標準液 1000 ppm グリセルアルデヒド標準液から蒸留水で 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm の検量線作成用標準液を作成する。
- (6) 1 mol/l 塩酸

25.2 装置及び器具

- (1) 100 ml ビーカー
- (2) 100 ml 共栓付き三角フラスコ
- (3) 100 ml メスシリンダー
- (4) 100 ml メスフラスコ
- (5) 20 ml メスフラスコ
- (6) スクリューキャップ付き試験管 (30 ml)
- (7) 恒温水槽 40.0 \pm 0.5 $^{\circ}$ Cに調節できるもの
- (8) オートピペット
- (9) 分光光度計

25.3 検液

試料ゼラチンの 4.0% 溶液

25.4 測定操作

- (1) 試料ゼラチン 4.0% 溶液、蒸留水 (ブランク)、グリセルアルデヒド検量線作成用標準液それぞれを 1.0 ml ずつ別のスクリューキャップ付き試験管に入れる。
- (2) それぞれのスクリューキャップ付き試験管に 0.8% MBTH・HCl 溶液を 1.0 ml 入れる。
- (3) それぞれの試験管に 1 mol/l 塩酸を 300 μ l 添加し、よく振り混ぜる。
- (4) 40 $^{\circ}$ C に設定した恒温槽に各試験管を固定し、60 分 \pm 5 分間反応させる。
- (5) 反応後、各試験管に 1.2% 塩化第二鉄溶液を 5.0 ml \pm 0.1 ml 加え、よく振り混ぜる。

- (6) さらに、恒温槽で 40℃, 40 分±5 分間反応させる。
- (7) 反応後、流水中で 5 分間冷却する。
- (8) 1:1 アセトン・メタノール溶液を各試験管に 13 ml ずつ加え混合する。これを検液とする。
- (9) 分光光度計を使用し、665 nm における検液（ゼラチン検液、ブランク検液、グリセルアルデヒド標準検液）の吸光度を測定する。
- (10) ブランク検液およびグリセルアルデヒド標準検液の吸光度から検量線を作成し、ゼラチン試料溶液のグリセルアルデヒド換算のアルデヒド含量を算出する。この値を 25 倍し、ゼラチン 1 g あたりのアルデヒド含量を求める。

25. 5 注意事項

試料によっては検液中に不溶解物が発生することがある。吸光度測定に影響を及ぼす可能性があるため、濾紙（JIS 5 種 A など）濾過を行うことが望ましい。

26. 銀コロイド生成度

写真乳剤の感度やカブリ値に影響を与えるゼラチンの還元性の程度を推定することを目的とする。

硝酸銀溶液とゼラチンを反応させ、生成する銀コロイドによる液の吸光度の変化を測定する。添加するゼラチン量を変化させ、ゼラチン量に対する吸光度の傾きの対数を銀コロイド生成度とし、検体ゼラチンの還元尺度とする。

また測定バラツキの指標としてSN比 (dB表示) を付記すること。

26.1 試薬

- (1) 2 mol/l 硝酸銀溶液 100 ml メスフラスコに硝酸銀 34.0 g を秤量し、60 ml の水で溶解後 100 ml にメスアップする。調液後は、アルミホイルで遮光か、褐色瓶に保管する。
- (2) 1 mol/l 硝酸

26.2 装置及び器具

- (1) 分光光度計
- (2) セル 厚さ 10 mm
- (3) 恒温水槽 60°C±0.5°Cに調整できるもの
- (4) トールビーカー (50 ml)
- (5) スターラーバス/スターラー
- (6) スクリューキャップ付き試験管
- (7) オートピペット/チップ (5 ml)

26.3 検液の調製

- (1) 試料ゼラチンの 10.0% 溶液 5.00 g の試料ゼラチンを 50 ml トールビーカーに量り取り、35 g の水を加え、30 分膨潤後、スターラーで攪拌しながら、40°C で 1 時間溶解し、1 mol/l 硝酸で、pH 5.0 に調製後、温水 (40°C) を加水し、総重量を 50.0 g とする。

26.4 測定操作

- (1) スクリューキャップ付き試験管を 60°C の恒温水槽に入れ、保温する。
- (2) ゼラチン溶液と水を下記表に従い、スクリューキャップ付き試験管にオートピペットにて添加する。
各水準を 2 本ずつ用意する。

水準	ゼラチン溶液 (ml)	水 (ml)
1	$m_1 = 0.6$	3.4
2	$m_2 = 1.0$	3.0
3	$m_3 = 2.0$	2.0
4	$m_4 = 3.0$	1.0

- (3) 上記ゼラチン溶液の 1 本に 2 mol/l 硝酸銀溶液 4 ml を添加する (この溶液を A とする)。もう 1 本に水 4 ml をオートピペットにて添加する (この溶液を B とする)。試験管を振り溶液を混合する。
- (4) 60°C 恒温水槽にて 1 時間反応させる。

- (5) 反応後、試験管を取り出し氷水で 30 秒間冷却する。冷却後、40℃程度に保温する。
- (6) 分光光度計にて、検液の 430 nm の吸光度を測定する。
- (7) 各水準の 吸光度差 (Y) = 吸光度 (A) - 吸光度 (B) を求める。

26.5 銀コロイド生成度, SN比の計算

以下の計算を行い、銀コロイド生成度, SN 比 (各 dB 表示) を求める。

$$S_T = Y_1^2 + Y_2^2 + Y_3^2 + Y_4^2$$

$$L = m_1 \times Y_1 + m_2 \times Y_2 + m_3 \times Y_3 + m_4 \times Y_4$$

$$r = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 + m_4^2$$

$$S_\beta = L^2 / r$$

$$S_e = S_T - S_\beta$$

$$V_e = S_e / 3$$

$$\text{銀コロイド生成度} = 10 \times \log\{ (S_\beta - V_e) / r \}$$

$$\text{SN 比} = 10 \times \log\{ (S_\beta - V_e) / (r \times V_e) \}$$

補足-1 計算結果の解釈

絶対値の大きさに関わらず、銀コロイド生成度が 20 変化すると還元性は 10 倍変化すると解釈できる。SN 比は測定バラツキの指標である。SN 比の差が 0 ならば、銀コロイド生成度の大きさと測定バラツキの分散が同程度であり、SN 比が 20 増加するごとに測定バラツキの分散が 1/10 になることを示す。

補足-2 測定水準を変化させた場合の計算方法

ゼラチン添加量水準を変化 (k 水準へ増加)、及び測定液を 1 日放置後再測定するなど、N を増加 (ここでは 2 水準の場合) した場合の計算方法を以下に記す。

	m_1	m_2	m_3	...	m_k
N_1	Y_{11}	Y_{12}	Y_{13}	...	Y_{1k}
N_2	Y_{21}	Y_{22}	Y_{23}	...	Y_{2k}

$$S_T = Y_{11}^2 + Y_{12}^2 + Y_{13}^2 + \dots + Y_{2k}^2 \quad \dots \text{データの全 2 乗和}$$

$$L_1 = m_1 \times Y_{11} + m_2 \times Y_{12} + m_3 \times Y_{13} + \dots + m_k \times Y_{1k} \quad \dots N_1 \text{ 条件での線形式}$$

$$L_2 = m_1 \times Y_{21} + m_2 \times Y_{22} + m_3 \times Y_{23} + \dots + m_k \times Y_{2k} \quad \dots N_2 \text{ 条件での線形式}$$

$$r = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 + \dots + m_k^2 \quad \dots \text{有効除数}$$

$$S_\beta = (L_1 + L_2)^2 / 2r \quad \dots \text{信号因子の効果の大きさ}$$

$$S_{N \times \beta} = (L_1^2 + L_2^2) / r - S_\beta$$

$$S_e = S_T - S_\beta - S_{N \times \beta}$$

$$V_e = S_e / (2k - 2) \quad \dots \text{読みの誤差分散}$$

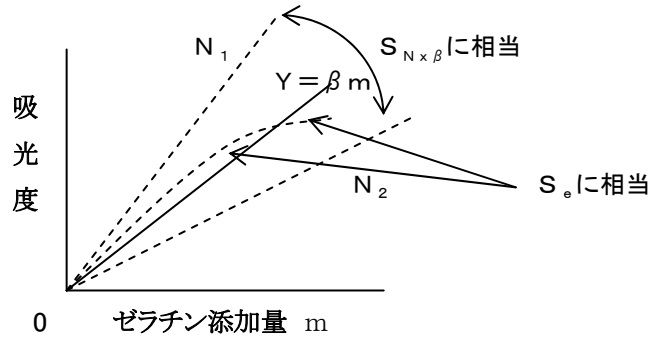
$$VN = (S_e + S_{N \times \beta}) / (2k - 1)$$

$$\text{銀コロイド生成度} = 10 \times \log \beta^2 = 10 \times \log\{ (S_\beta - V_e) / 2r \} \quad (\text{単位dB})$$

... β^2 は計測感度の 2 乗の推定値

$$\text{SN 比} = 10 \times \log(\beta^2 / \sigma^2) = 10 \times \log\{ (S_\beta - V_e) / (2r \times VN) \} \quad (\text{単位dB})$$

…計測誤差 σ^2/β^2 の逆数の対数の10倍



参考文献 JIS Z9090:1991 測定 - 校正方式通則

27. 修飾率

アミノ基を修飾したゼラチンの修飾率を測定することを目的とする。

本方法は、ゼラチン中のアミノ基とグルタルアルデヒドの反応による着色を利用し、修飾ゼラチンにおける着色の減少を修飾率とする。

27.1 試薬

- (1) pH10.0 緩衝液 ほう酸 2.47 g を水約 600 ml に溶かし、りん酸 2.7 ml、酢酸 2.3 ml 及び水を加えて 1000 ml とする。0.2 mol/l 水酸化ナトリウム溶液 800 ml と混和する。
- (2) 0.125%グルタルアルデヒド溶液 50%グルタルアルデヒド溶液を pH 10.0 緩衝液で希釈して、0.125%溶液を調製する。
- (3) 標準液 (修飾率 90%相当) 未修飾ゼラチンの 0.10% 溶液

27.2 装置及び器具

- (1) 25 ml 栓付き試験管 (標準液用 2 本、試料用 2 本)
- (2) 分光光度計

27.3 検液

試料ゼラチンの 1.0% 溶液

27.4 測定操作

- (1) 標準液、検液、それぞれ 10 ml を、別の栓付き試験管各 2 本に入れる。
- (2) それぞれの栓付き試験管 1 本に 0.125%グルタルアルデヒド溶液を 10 ml 入れる。
- (3) もう 1 本のそれぞれの栓付き試験管に pH10.0 緩衝液を 10 ml 入れる。
- (4) よく振り混ぜ、室温で 2 時間静置させる。
- (5) それぞれの液につき、水を対照に、457 nm の吸光度を測定する。
- (6) 次式によって修飾率を算出する。

$$M = 100 - 10 \times \frac{TA - TB}{SA - SB}$$

ここに、M：修飾率 (%)

TA：グルタルアルデヒド溶液を入れた検液の吸光度

TB：緩衝液を入れた検液の吸光度

SA：グルタルアルデヒド溶液を入れた標準液の吸光度

SB：緩衝液を入れた標準液の吸光度

- (7) 測定値は、整数位に丸める。

27.5 注意事項

本法は、修飾率 90%以上に適用する。90%以下の場合は標準液濃度を高くして測定する。未修飾ゼラチンの 1.0%溶液が修飾率 0%に相当する。

27.6 付記

本法は、“Colour reaction of glutaraldehyde with amino acids and its application to analyses related to gelatin” (I. Horie, S. Onda and K. Nagao, “Photographic gelatin II” edited by R. J. Cox, Academic Press, 1976, p.297) を参考にし、操作は“医薬品添加物規格 1998, コハク化ゼラチン”からの転用である。

解 説

第7版では、新規設定項目（分子量分布、塩素イオン含量、油脂分）の増補と既存項目の改訂、第8版では、新規設定項目（溶出タンパク質含有量、溶出アニオン含量）の増補と「塩素イオン含量」の廃止及び既存項目の大幅な改訂、第9版では、新規設定項目（物理抑制度(2)、金還元性、アルデヒド含量、ゼリー強度(2)）の増補を行っている。

本第10版では、「平均分子量」、「銀コロイド生成度」、「修飾率」の新規設定項目の増補と「等イオン点」、「金属含量」の既存項目の改訂を行った。

これらの改訂の経緯について、各測定項目毎に併記した。

I. 全項目共通の改訂事項

【第7版】

下記の着眼点で全項目にわたる改訂を行った。

- ① 写真用ゼラチン特有の検査項目には、目的を明記する。
- ② 適用範囲及び測定条件を可能な限り明確にする。
- ③ 機器は基本スペックを記載し、固有名詞は参考扱いとする。
- ④ 記述レベルを可能な限り統一する。

【第8版】

下記の点を明確にし、全測定項目の見直しを行って改訂した。

- ① 各測定法の全体の構成を、下記の様式に統一した。

試験法の名称

序文

測定の目的及びその原理を記す。

1. 試薬

測定に用いる試薬と、その調製法を記す。

試薬名は **JIS** の表記法に一致する。

2. 装置及び器具

測定に用いる装置、器具類及びその材質、形状、性能等を記す。

3. 検液（または検液の調製）

4. 測定操作

操作の手順、計算式、測定値の表示法及び結果の評価の仕方等を記す。

5. 注意事項

規定に順ずる事項を記す。

6. 付記

補足的な説明を記す。

- ② 文章表現を統一した。

- a) 計算式は、全て記号及び数字を用いて表示する。

例： $A = B \times C$

ここに、A：………

B：………

C：………

- b) 文中では化学式及び慣用名は使わない。

- c) 図表番号は、その測定項目番号とする。一項目に複数の図表がある場合は、枝番号を

付ける。

- ③ 測定値の単位が不明確なものには、その単位を明記した。
- ④ 「測定回数」は、必要に応じ決めれば良いものであるので、規定を削除した。

II. 各項目の改訂主旨及び経緯

1. 共通規定

【第7版】

- ・第6版までは基準水分値を「16%」と規定していたが、現実とのズレが大きいことから改訂を望む声が強く出ていた。国内の現状調査を経て、基準水分値を「12%」に変更した。
- ・この試験法で用いる水の電気伝導率を、第6版では「3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 」と規定しているが、更に純度の高いものが必要との判断から「2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 」(25°C)以下に変更した。
- ・薬品名の表記法を統一した。

【第8版】

- ・第7版では「%」及び「ppm」は重量分率であると規定していたが一部異なるものもあり、この規定を削除し、各試薬検液毎に調製方法を記載した。

2. 水分

【第7版】

- ・第6版までは「105°C～110°Cで5時間加熱」と規定されているが、表現が曖昧であるので、加熱時間も組み込んだ確認実験を行った。実験結果に作業性や他の測定法とのマッチング等を加味し、「105°Cで17時間加熱」の条件に変更した。但し、迅速性が求められる場合には「110°Cで5時間」も可とした。

【第8版】

- ・測定容器は目的によって決めれば良く、特にガラス製に限定する理由はないので、「平形はかり瓶」に限定しないことにした。

3. 融点

【第8版】

- ・融点測定管は、従来の使用では入手困難なので、現時点で入手可能な仕様に変更した。

5. 粘度

【第7版】

- ・恒温水槽の温度幅が「 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 」では広過ぎると判断し、「 $40.0^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 」に変更した。

【第8版】

- ・粘度計校正標準液としてのサッカロースは、誤差を生じる恐れがあるので削除した。

6. ゼリー強度

【第7版】

- ・第6版に記載されているブルーム式ゼリー強度計は、発売中止になってから長年経過しており、現在は購入できない。従って、近年は英国からの輸入品であるテクスチャーアナライ

ザーが使われることが多いようなので、テクスチャーアナライザーを使用する方法を新たに記載した。但し、ブルーム式ゼリー強度計を未だ使用しているところがあること、また、本法がゼリー強度測定の実理を示すものであることから併記した。

両方法では異なった値が得られることがあるので、テクスチャーアナライザーの操作上の設定値は、ブルーム式ゼリー強度計で得られる値と同一となるように調整することが望ましい。

パギイ法合同審議会としては、テクスチャーアナライザーにおける精度、各社間の一致性等未確認の点はあるものの、現状や国際性を考慮した上で敢えて別法として記載することとした。

【第8版】

- ・ゼリーカップの寸法を実情に合わせ、現時点で入手可能な仕様に変更した。
- ・テクスチャーアナライザーのプロープの図が記載されていないので、追加した。

【第9版】

- ・ゼリー強度測定法の見直しにより新測定法を採用したので、従来法と区別するため「ゼリー強度(2)」と改称した。

6. ゼリー強度(2)

【第9版】

- ・従来法で規定されているブルーム式ゼリー強度計は既に市販されておらず、テクスチャーアナライザーが一般的に用いられている実状であった。第9版では測定器を特定の機器に限定せず、測定原理で規定した **JIS K6503** にかわ及びゼラチン(2001年改正)に準じた。
ブルーム式ゼリー強度計が加重速度一定で測定するのに対し、テクスチャーアナライザーなどは進入速度一定と、測定方式が違うので若干異なる測定値を示すことがあるので注意すること。
- ・ゼリー強度測定法の見直しにより新測定法を採用したので、「ゼリー強度(2)」として記載した。

7. pH値

【第7版】

- ・測定精度「 ± 0.02 」を **JIS** 測定法の精度に合わせ、「 ± 0.01 」に変更した。

【第8版】

- ・pH計の繰り返し性と有効桁数を、現時点での実態や要求を満足するように改訂し、pH計は **JIS** に規定する形式0とした。

8. 等イオン点

【第7版】

- ・第6版までは「等電点」と表現していたが、本測定法の内容から見ると「等イオン点」を測定していることになるので、項目名を変更した。

【第8版】

- ・pH計の繰り返し性と有効桁数を、現時点での実態や要求を満足するように改訂し、pH計は **JIS** に規定する形式0とした。
- ・検液の温度を新たに規定した。

【第10版】

- ・イオン交換操作を検液とイオン交換樹脂を混合・攪拌するだけの簡便法に改訂し、混合時間と温度を規定した。

- ・混合・攪拌する温度を pH 測定温度と同温とした。

9. 電気伝導率

【第8版】

- ・ JIS に合わせ、項目名を変更した。
- ・ 従来への測定温度では、操作中に検液がゲル化する懸念があるので、測定温度は「25℃～35℃」に変更し、測定値は 25℃に換算して表示することに改訂した。

10. 起泡率

【第8版】

- ・ 境界面の読み取りにくさを改善するため、泡の読み取り方法を変更した。これに伴い、結果の表示法が変わるので、適切な項目名に改訂した。
- ・ 不用になった換算表を削除した。

12—1. 物理抑制度(1)

【第8版】

- ・ 現時点での実態に合わせて、測定装置を分光光度計のみとし、濁度計を削除した。

【第9版】

- ・ 物理抑制度測定法の見直しにより新測定法(2)を採用したため、従来法の名称を「物理抑制度(1)」と改訂した。

12—2. 物理抑制度(2)

【第9版】

- ・ 第 51 回合同審議会(1999 年 11 月)で正式登録されたので、本版に収載した。
- ・ ゼラチンの物理抑制性能を評価する方法の感度向上を目的に、H. Jeffrey and R. J. Croome (Leiner Gelatins Ltd.)が提案した方法(“The Influence of calcium ion content of gelatin on the grain growth characteristics of silver chloride crystals”(p.177, Photographic Gelatin, Proceedings of the 5th RPS Symposium, 1985))を元に処方を作成した。
- ・ 本試験法は、使用する時のそれぞれの pH に対応できる評価法であり、かつ、種々のタイプのゼラチンを評価できることが特徴である。

13. フォーゲル反応値

【第8版】

- ・ 現時点での実態に合わせて、測定装置を分光光度計のみとし、濁度計を削除した。
- ・ 分光光度計での測定波長は、物理抑制度と一致して 600 nm とした。この場合、得られる値は従来の濁度計によるものとは異なるので、注意が必要である。

14. ヨードアジト反応値

【第8版】

- ・ アジ化ナトリウムは危険物なので、取り扱い上の注意事項を付記した。

15. カルシウム含量

【第7版】

- ・測定(2)項の「液の色が鮮明な青色となるまで…」の「鮮明な」という表現は、ゼラチンの着色度合いによっては終点の判断を誤らせる場合があるので、削除した。
- ・低含量の場合は、**18. 金属含量**の原子吸光法がより有効であるので、その旨を付記した。

18. 金属含量(Cu, Zn, Fe, Mn, Ca)

【第7版】

- ・Caを追加し、項目名を「重金属含量」から「金属含量」に変更した。

【第10版】

- ・試験装置としてグラファイト炉原子吸光装置、ICP 発光分析装置を使用しても良い旨、注意事項に加えた。

20—2. 平均分子量

【第10版】

- ・第 55 回合同審議会(2006 年 11 月)で正式登録されたので、本版に収載した。
- ・ゼラチンの分子量分布から平均分子量を算出する方法を新たに記載した。本法は **20. 分子量分布**に記載の試験方法と器具が異なるため **20—2. 平均分子量**として収載した。

22. 溶出たんぱく質含量

【第8版】

- ・第 47 回合同審議会(1995 年 10 月)で正式登録されたので、本版に収載した。

23. 溶出アニオン含量

【第8版】

- ・第 47 回合同審議会(1995 年 10 月)で正式登録されたので、本版に収載した。

24. 金還元性

【第9版】

- ・第 52 回合同審議会(2000 年 11 月)で正式登録されたので、本版に収載した。
- ・本試験法は、J. Boue の論文「“Reducing Properties of the IAG gelatins towards Gold (III) Salts”, p.166, IAG Reports 1983」及び P. I. Rose and C. J. Kaplan の論文「“Analysis for Methionine in Gelatin and Evidence of its Involvement in Reduction of Gold (III)”, p.168, IAG Reports 1983」を参考にして処方を設定した。

25. アルデヒド含量

【第9版】

- ・第 53 回合同審議会(2001 年 10 月)で正式登録されたので、本版に収載した。
- ・原本である Dr. J. Pouradier の論文(“What is the meaning of the aldehyde Determination in photographic gelatin?”, [p. 106, The Journal of Photographic Science, Vol. 23 (1975)]では、該試薬 MBTH と反応する物質の位置付けをゼラチン中のアルデヒドとし、この結果を広く知らしめたことから、本試験法の名称を「アルデヒド含量」とした。

- ・MBTH 試薬は、単にアルデヒドのみと反応するだけでなく、反応係数は小さいものの糖類、核酸塩基類、脂質、アミノ酸などと反応するため、得られた値をグリセルアルデヒドの反応係数で換算し、総量としてゼラチン中のアルデヒド含量とした。
- ・ゼラチン原料の種類が異なる場合、上記不純物質の含量が異なるため、得られた数値の比較にはこれらの要因を加味することが必要である。

26. 銀コロイド生成度

【第10版】

- ・第 55 回合同審議会（2006 年 11 月）で正式登録されたので、本版に収載した。

27. 修飾率

【第10版】

- ・第 55 回合同審議会（2006 年 11 月）で正式登録されたので、本版に収載した。
- ・本法は、“Colour reaction of glutaraldehyde with amino acids and its application to analyses related to gelatin” (I. Horie, S. Onda and K. Nagao, “Photographic gelatin II”ed. by R. J. Cox, Academic Press, 1976, p.297) を参考にし、操作は“医薬品添加物規格 1998 コハク化ゼラチン”からの転用である。

Ⅲ. 廃止項目

【第8版】

第 7 版 21. 塩素イオン含量

- ・チオシアン酸第二水銀の使用は、環境保護の観点から好ましくない。代替の測定法としてイオンクロマト法（23. 溶出アニオン含量）が登録されたので、本項目は廃止した。

Ⅳ. その他

【第7版】

- ・英文版との改訂版数の不一致による混乱を避けるため、第 7 版より「発行年数表示」を併記した。

パギイ法年表

年 度	主 な 事 項
1952(昭和 27 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○パギイ法合同審議会発足(写真用ゼラチンメーカー4社、感光材料メーカー4社) ○第1回合同審議会を東京・三笠会館において開催(1952. 7. 24)
1953(昭和 28 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第7回合同審議会において小委員会を設置(岩沙政一、古関靖夫、田口武雄、持田徳彦4氏が初代小委員に指名される)(1953. 10. 14)
1956(昭和 31 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○パギイ法初版(黄色表紙)刊行(1956. 6)試験項目は次の通り <ul style="list-style-type: none"> 1. 物理性試験法 <ul style="list-style-type: none"> 1.1 検液の調製法 1.2 融 点 1.3 凝 固 点 1.4 比 粘 度 1.5 ゼリー強度 1.6 透 過 率 1.7 起 泡 度 1.8 コメット障害 1.9 硬 膜 度 2. 化学性試験法 <ul style="list-style-type: none"> 2.1 検液の調製法 2.2 水 分 2.3 pH 値 2.4 フォーゲル反応値 2.5 ヨードアジド反応値 2.5 物理抑制度 3. 乳剤性試験法 <ul style="list-style-type: none"> 3.1 ネガ用中性乳剤試験法 3.2 ネガ用アンモニア乳剤試験法 ○パギイ法発表会を都立産業会館において開催(1956. 6. 13) ○パギイ法説明会を富士写真フイルム(株)大阪出張所において開催(1956. 11. 26) ○全文を英訳し、日本写真学会誌英文号(Journal of Society of Scientific Photography of Japan No.6, 1956)に掲載(1956. 12)
1957(昭和 32 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第12回合同審議会において第1回部分改訂(1957. 6. 21) <ul style="list-style-type: none"> 1.4 粘度 1.7 起泡度 2.4 フォーゲル反応値 の改訂と 3.3 金増感中性乳剤試験法 3.5 クロロブロマイド紙乳剤試験法 3.6 ガスライト紙乳剤試験法 の設定追加 ○第2版(青色表紙)刊行(1957. 7) ○第2版を日本写真学会誌第20巻第3号に掲載(1957. 9)
1961(昭和 36 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第15回合同審議会において第2回部分改訂(1961. 9. 27) <ul style="list-style-type: none"> 1.4 粘度 1.5 ゼリー強度 1.9 硬膜度 2.2 水分 2.5 ヨードアジド反応値 ○第3版(桃色表紙)刊行(1961. 9)
1962(昭和 37 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○パギイ法10周年記念講演会を富士写真フイルム(株)大阪支社において開催(1962. 11. 7)
1964(昭和 39 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○英文第2版刊行(1964. 10)国内及び世界15ヶ国の関係機関に送付 ○第19回合同審議会において第3回部分改訂(1964. 11. 19) <ul style="list-style-type: none"> 1.4 粘度(ピペット式粘度測定法) ○第3版一部改訂とし、ピペット式粘度測定法改訂版発行 ○審議事項一段落のため暫時休会を決定(1964. 11. 20~1968. 3. 14)
1966(昭和 41 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○小委員会休会(1966. 2. 11~1968. 3. 14)
1968(昭和 43 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○小委員会再開(第66回、1968. 3. 15) ○合同審議会再開(第20回、1968. 11. 20)第4回部分改訂 <ul style="list-style-type: none"> 2.2 水分 2.3 pH値

年度	主 な 事 項
1969(昭和 44 年)	○第 21 回合同審議会において第 5 回部分改訂(1969. 11. 12) 1.5 ゼリー強度
1970(昭和 45 年)	○第 4 版(灰色表紙)刊行(1970. 9)
1971(昭和 46 年)	○第 23 回合同審議会において第 6 回部分改訂(1971. 11. 16) 2.2 水分(赤外水分計の使用を付記) ○SN 比実験報告書を作成、日本規格協会内 SN 比分科会に提出
1972(昭和 47 年)	○第 24 回合同審議会において第 7 回部分改訂(1972. 10. 26) 1.8 コメット障害(有害色素フクシンの変更) ○パギイ法 20 周年記念“パギイ法 20 年のあゆみ”発行
1973(昭和 48 年)	○第 25 回合同審議会において第 8 回部分改訂(1973. 10. 25) 1.7 起泡度(泡の読み方の変更) 2.4 フォーゲル反応値(分光光度計による測定法追加) ○会長が西村龍介氏から若林康夫氏に交代
1974(昭和 49 年)	○第 26 回合同審議会において下記を推奨(1974. 8. 7) ブルーム・ダミーゲージによるゼリー強度計の検定
1976(昭和 51 年)	○第 28 回合同審議会において第 9 回部分改訂(1976. 11. 9) 2.6 物理抑制度(乳剤調製法変更) 2.7 カルシウム含量(新設)
1977(昭和 52 年)	○パギイ法 25 周年記念パーティーを東京・経団連会館において開催(1977. 10. 28) ○英文第 3 版刊行(1977. 10)
1978(昭和 53 年)	○第 30 回合同審議会において第 10 回部分改訂(1978. 10. 26) 2.8 等電点(新設) ○拡大小委員会発足(1979. 1. 18)
1979(昭和 54 年)	○第 31 回合同審議会において第 11 回部分改訂(1979. 10. 24) 2.9 亜硫酸含量(新設) ○スチーブンス社製ゼリーテスターの使用を公認
1980(昭和 55 年)	○結合剤研究会においてパギイ法紹介(1980. 7. 7) ○第 32 回合同審議会において第 12 回部分改訂(1980. 10. 29) 2.10 ハイポ含量(新設)
1982(昭和 57 年)	○第 34 回合同審議会において第 13 回部分改訂(1982. 10. 27) 10. 電導度(新設) ○パギイ法 30 周年記念式典を東京・経団連会館において開催(1982. 10. 27) ○第 5 版(黄色表紙、A4 版)刊行(1982. 10) 乳剤性試験法、コメット障害、硬膜度試験法 I を廃止。物理性と化学性の区別を撤廃。

年度	主 な 事 項
1985(昭和 60 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 37 回合同審議会において第 14 回部分改訂(1985. 10. 17) <ul style="list-style-type: none"> 4. 融点(加温法の追加) 13. 透過率(分光光度計による測定法に全面改訂) 14. 物理抑制度(分光光度計による測定法を付記) 17. カルシウム含量(指示薬を変更) 20. 重金属(Cu, Zn, Fe, Mn)含量(新設)
1986(昭和 61 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 38 回合同審議会において第 15 回部分改訂(1986. 10. 8) <ul style="list-style-type: none"> 6. 粘度(粘度計恒数の算出法改訂) 21. アデニン、グアニン含量(新設) 12. 硬膜度Ⅱ(廃止)
1987(昭和 62 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○パギイ法 35 周年記念式典を東京・経団連会館において開催(1987. 10. 8) ○第 6 版(モエギ色表紙、A4 版)刊行(1987. 10. 8) ○英文第 4 版刊行(1987. 10. 8)
1988(昭和 63 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○英文第 4 版(修正版)100 部を 5th IAG(Internationale Arbeitsgemeinschaft für Photogelatine) Conference 参加者に配布 ○会長が若林康夫氏から埴和輝英氏に交代
1989(平成元年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 41 回合同審議会において第 16 回部分改訂(1989. 10. 25) <ul style="list-style-type: none"> 20. 分子量分布(新設)
1990(平成 2 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 42 回合同審議会において第 17 回部分改訂(1990. 10. 25) <ul style="list-style-type: none"> 21. 塩素イオン含量(新設) ○会長が埴和輝英氏から鈴木伸治氏に交代
1991(平成 3 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 43 回合同審議会において第 18 回部分改訂(1991. 10. 24) <ul style="list-style-type: none"> 22. 油脂分含量(新設)
1992(平成 4 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○パギイ法 40 周年記念式典を東京・経団連会館において開催(1992. 10. 22) ○第 44 回合同審議会において第 19 回部分改訂 <ul style="list-style-type: none"> 1. 共通項目(基準水分値変更、使用水の純度変更) 2. 水分(測定条件の改定) 6. ゼリー強度(テクスチャーアナライザーを併記) 7. pH 値(検液濃度、装置精度を改訂) 8. 等イオン点(等電点からの測定項目名変更) 18. 金属顔料(重金属含量からの測定項目名変更、カルシウムの追加) ○第 7 版(肌色表紙、A4 版)刊行(1992. 10)
1993(平成 5 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○英文第 7 版刊行(1993. 9)。英文版と和文版の内容一致性を明確にするために第 5 版、第 6 版は欠番とし、第 7 版とした。 ○6th IAG Conference にてパギイ法紹介の講演 ○6th IAG Conference にて英文第 7 版を配布
1995(平成 7 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 47 回合同審議会において第 20 回部分改訂(1995. 10. 20) <ul style="list-style-type: none"> 21. 塩素イオン含量(廃止) 23. 溶出タンパク質含量(新設) 24. 溶出アニオン含量(イオンクロマト法)(新設)

年 度	主 な 事 項
1996(平成 8 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○日本写真学会「ゼラチン賞」を受賞(1996. 5. 28) ○会長が鈴木伸治氏から小板橋洗夫氏に交代
1997(平成 9 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○パギイ法 45 周年記念式典を東京・経団連において開催(1992. 10. 22) ○第 49 回合同審議会において第 21 回部分改訂 <ul style="list-style-type: none"> *測定法全体を改訂 <ul style="list-style-type: none"> ①各測定法の全体構成を統一 ②文章表現の修正と統一化 ③「測定回数」の削除 6. ゼリー強度(ゼリーカップの胴体部内径変更、プローブ図追加) 7. pH 値(pH 計の性能及び測定値の表示桁数を変更) 8. 等イオン点(pH 計の性能及び測定値の表示桁数を変更) 9. 電気伝導率(測定項目名称及び測定温度条件を変更) 10. 起泡率(測定項目名称及び読み取り方法を変更、換算表を削除) 12. 物理抑制度(測定装置を変更) 13. フォーゲル反応値(測定装置を変更) 17. チオ硫酸イオン含量(測定項目名称変更) ○第 8 版(アサギ色表紙、A4 版)刊行(1997. 11)
1998(平成 10 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○英文第 8 版刊行(1998. 11)
1999(平成 11 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 51 回合同審議会において第 22 回部分改訂(1999. 11. 12) <ul style="list-style-type: none"> 12.2 物理抑制度(2)(新設) ○7th IAG Conference にてパギイ法紹介の講演及び英文第 8 版を配布
2000(平成 12 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 52 回合同審議会において第 23 回部分改訂(2000. 11. 10) <ul style="list-style-type: none"> 24. 金還元性(新設)
2001(平成 13 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 53 回合同審議会において第 24 回部分改訂(2001. 10. 19) <ul style="list-style-type: none"> 25. アルデヒド含量(新設) ○コニカゼラチン(株)の退会(2002. 03. 31) ○サイバーグラフィックス(株)の退会(2002. 03. 31)
2002(平成 14 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 29 回 ICIS (International Congress of Imaging Science)セッションにて発表 ○第 54 回合同審議会において第 25 回部分改訂(2002. 10. 24) <ul style="list-style-type: none"> 6. ゼリー強度(JIS K 6503 との共通化) ○パギイ法 50 周年記念式典を東京・グランドアーク半蔵門において開催(2002. 10. 24) ○和文及び英文の第 9 版(CD-ROM)刊行(2002. 10)
2006(平成 18 年)	<ul style="list-style-type: none"> ○第 55 回合同審議会において第 26 回部分改訂(2006. 11. 10) <ul style="list-style-type: none"> 8. 等イオン点(簡便な混合法に改訂) 18. 金属含量(注意事項に新試験装置の追加) 20-2. 平均分子量(新設) 26. 銀コロイド生成度(新設) 27. 修飾率(新設) ○第 55 回合同審議会において平成 18 年度末で解散することを決定 ○和文及び英文の第 10 版(CD-ROM)刊行(2006. 11) ○解散(2007. 03)

以上

写真用ゼラチン試験法合同審議会会員各社

(社名五十音順)

コニカミノルタホールディングス株式会社

〒100-0005 東京都千代田区丸の内 1-6-1
丸の内センタービルディング

ゼライス株式会社

〒984-0826 宮城県仙台市若林区若林 4-1-4

新田ゼラチン株式会社

〒556-0022 大阪府大阪市浪速区桜川 4-4-26

株式会社ニッピ

〒120-8601 東京都足立区千住緑町 1-1-1

富士フイルム株式会社

〒107-0052 東京都港区赤坂 9-7-3

三菱製紙株式会社

〒100-0005 東京都千代田区丸の内 3-4-2 新日石ビル

事務局(写真感光材料工業会) 〒102-0082 東京都千代田区一番町 25 JCI1 ビル

電話 03(5276)3561, Fax 03(5276)3563