

## 調味料

## しょうゆの食塩分

電位差自動滴定装置

Automatic Potentiometric Titrator

沈殿滴定

規格

日本農林規格

### 1.概要

しょうゆの無塩可溶性固形分測定のための食塩分測定は、「しょうゆの日本農林規格」に基づき、銀指示電極を用いる硝酸銀滴定が広く用いられています。

希釈した試料を、電位差滴定法により0.1mol/L 硝酸銀溶液で当量点まで滴定します。当量点は、滴定曲線上の変曲点です。

硝酸銀溶液の滴定量から食塩分を算出します。

### 2.参考文献

- 1) 「しょうゆの日本農林規格」平成27年12月3日改正 農林水産省告示第2596号

### 3.測定上の注意点

- 1) 比較電極は、塩素流出による測定誤差を避けるため硫酸水銀比較電極を用いるか、一般的な塩化銀電極の内部液を1mol/L 硝酸カリウム溶液に置換えたものを使用してください。
- 2) 銀電極の検出部分は、使用前に専用のポリッシュ用紙で磨いてください。
- 3) 本アプリケーションでは、使い勝手の良い複合銀電極を用いていますが、単体の銀電極と比較電極の組み合わせでも同等の測定結果が得られます。
- 4) 添加試薬のツィーン20(ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート)は、非イオン性界面活性剤です。ツィーン20は塩化銀の沈殿の分散剤として添加し、沈殿の凝集を防ぐことで電極への付着を防止し、測定を安定化させます。
- 5) 硝酸(1+1)は滴定を酸性側で進めるために添加します。アルカリ側で滴定をすると、水酸化銀が生成し水酸化銀から酸化銀になります。この場合、添加した銀イオンが塩素イオンと反応しないため滴定量が過剰となってしまいます。

## 4.分析終了後の処置

銀電極は、附属のポリッシングペーパー(電極研磨用紙)にて検出部分を磨いてください。

## 5.装置構成

本体 : 電位差自動滴定装置(標準プリアンプリファイア STD-)  
電極 : オプション 複合銀電極

## 6.試薬

滴定液 : 0.1mol/L 硝酸銀溶液 (f=0.9985)  
添加試薬 : 純水  
硝酸(1+1) (水に等容量の硝酸を加えたもの)  
ツィーン20溶液 (ツィーン20の1~2gを水100mLに溶解したもの)

## 7.分析手順

—前処理—

試料原液5.0mLに純水を加えて全量を250mLとします。

—測定—

- 1) 前処理を終えた試料10.0mLを100mLビーカーに採取します。
- 2) 上記ビーカーに純水を電極が浸る高さまで添加します。
- 3) 上記ビーカーに硝酸(1+1)1mL、ツィーン20溶液1mLを添加します。
- 4) 0.1mol/L 硝酸銀溶液を用いて滴定を行い、食塩分を求めます。

## 8.計算式

$$\text{食塩分(\%)} = (\text{EP1} - \text{BL1}) \times \text{TF} \times \text{C1} \times \text{K1} / \text{S}$$

EP1 : 滴定量 (mL)

BL1 : ブランク値 (0.00mL)

TF : 滴定液のファクタ (0.9985)

C1 : 濃度換算係数 (5.844)

{ 0.1mol/L硝酸銀溶液1mLの塩化ナトリウムの相当量(mg) }

K1 : 単位換算係数 (2.5)

{ 1/1000 (g/mg) × 250/10 (希釈倍率) × 100 (%) = 2.5 }

S : 試料原液の採取量 (mL)

## 9.測定例

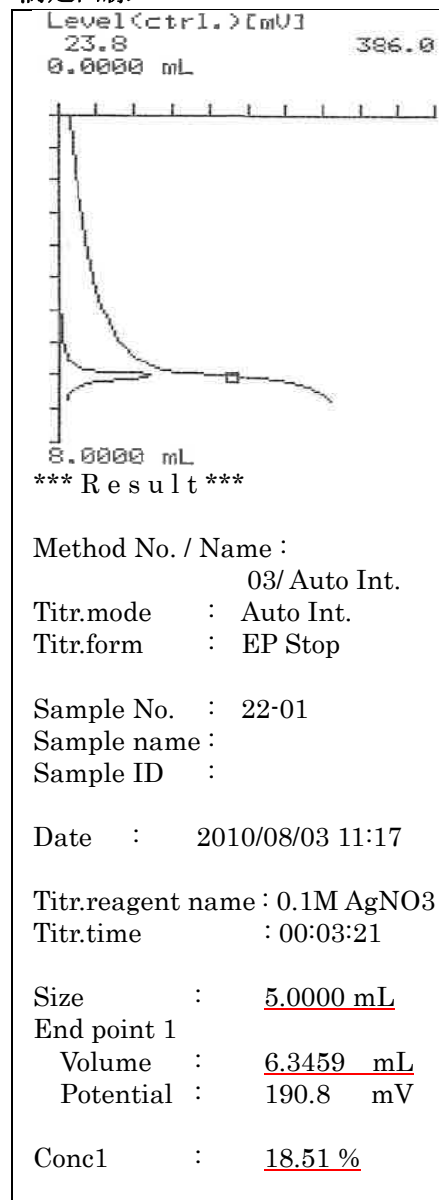
—測定環境—

室温 : 28 °C	湿度 : 57 %	天気 : 晴れ
------------	-----------	---------

-滴定パラメータ-

Model : AT-610 Method No. : 03 Titr.mode : Auto Int. Titr.form : EP Stop	
[Titration parameter]	[Calculation parameter]
Burette No. : 1 Max volume : 20.0000mL Channel,Unit ctrl. : Ch1,mV ref. : Off pH polarity : Standard Direction : Auto Wait time : 5s Dose mode : None	Calc.Type : Sample CO1 : On Unit : % Formula : (EP1-BL1)*TF*C1*K1/S EP position : EP1 Decimal : 2 Fraction : Half adjust Evaluation : Off
[Control parameter]	Active constant C1 : 5.84400 K1 : 2.50000 Temp. comp. : Off
Number of EP : 1 End sense : Auto Gain : 1 Data sampling : Std. Ctl.speed mode : Std. Other control : Std. Stir. Speed : 4	[Reagent parameter] Burette No./Reagent name 01/0.1M AgNO3
	[Titr. constant] TF : 0.9985
	[Blank list] Blank : 0.0000

-滴定曲線-



(上記測定パラメータと滴定曲線は AT-610 の場合です)

<p>《Titration parameter:滴定パラメータ》          Burette No.:滴定に使用するビュレット No. / Max Volume:最大滴定量          Channel,Unit:電位検出する検出器番号と、検出する電位の単位を選択          pH polarity: pH の電位の方向 / Direction:滴定方向 / Wait Time:滴定前の待ち時間          Dose mode: 定量注入の方法</p> <p>《Control parameter:制御パラメータ》          Number of EP:終点検出数 / End sense:終点判断方向 / Gain:検出信号の感度          Data sampling:データを採取する条件 / Ctl.speed mode:制御速度モード          Other control:その他の制御 / Stir. Speed:滴定時のスターラースピード</p> <p>《Calculation parameter:計算パラメータ》          Calc.Type:測定内容 / CO1:計算式 1 を設定 / Unit:結果の単位 / Formula:計算式          EP1:滴定量 / BL1:ブランク値 / TF:滴定液ファクタ値 / C1:濃度換算係数 / K1:単位換算係数 / S:試料採取量          EP position:計算を実行する終点位置 / Decimal:計算結果の小数点以下の桁数          Fraction:端数処理方法 / Evaluation:計算値の判定機能</p>
--

—測定結果—

n	採取量 (mL)	滴定量 (mL)	食塩分 (%)
1	5.0	6.3459	18.51
2	5.0	6.3561	18.54
3	5.0	6.3480	18.52

食塩分の統計計算結果	
平均値	18.52 %
標準偏差	0.015 %
相対標準偏差	0.083 %

\* 上記結果は同一サンプルを3回測定した結果です。

\*       赤のアンダラインのデータは 3/4 ページの測定結果のデータであることを示しています。

## 10.まとめ

醤油(しょうゆ)は、主に日本料理で使われる、大豆と小麦を原料とし、麹菌や酵母を利用した、塩味とうま味の強い発酵調味料です。良い香りと強いうま味を持つ汎用の液体調味料です。

うすくち(淡口)は、こいくち(濃口)に比べると、色や香りが薄いですが塩分濃度が高いことが知られています。

食塩分はしょうゆの管理・評価上重要な測定項目です。

本測定では、相対標準偏差0.08%と良好な繰返し性が得られています。