

電位差滴定の塩分測定における電極の比較及び最適な測定条件の検討

中西 理紗*, 宮下 広海*, 松澤 昌夫*, 今井 真弓*

A comparison between platinum and silver electrodes for measurement of salt content,
and a study of the best measurement conditions by automatic potentiometric titration method

Risa NAKANISHI*, Hiroumi MIYASHITA*, Masao MATSUZAWA* and Mayumi IMAI*

*Kobe Customs Laboratory 12-1, Shinko-cho, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0041 Japan

We measured the contents of NaCl in pork meats, salmon, and ginger by the automatic potentiometric titration method. We compared the recovery rates measured with an Ag electrode by AOAC, which is a typical general analysis method, and with a Pt electrode by the customs analysis method, and confirmed differences in the rates in order to consider optimum conditions for measurement. Under the nitric acid condition, all recovery rates were better than in the case of the non-nitric acid condition, and there were no significant differences in recovery rate between the two electrodes. However, the contents of NaCl in samples containing a lot of protein, such as pork and salmon, measured by automatic potentiometric titration were slightly higher than the theoretical values and the recovery rates were lower. Titration under the conditions of a small volume of sample and dilute AgNO₃ solution resulted in better recovery rates, indicating that the method of reducing the amount of sample demonstrated more accurate measurement of NaCl.

1. 緒 言

塩分の含有量によって関税率表における税番及び税率が異なる品目があり、第2類の肉類、第3類の魚類、第7類の野菜類及び第9類のしょうがが挙げられる。第2類の肉類は塩分5%、第3類の魚類は3%、第7類の野菜類及び第9類のしょうがは13%（らっきょうは12%）を境界値として税率格差が発生するため、関税率表の分類を決定する上で塩分の定量は重要である。

現在、塩分の定量は税関分析法 No.103「塩水貯蔵野菜等の塩分の定量分析法」¹⁾及びNo.106「塩蔵肉の塩分の定量分析法」²⁾により行われており、「塩水貯蔵野菜等の塩分の定量分析法」ではモール法及び電位差滴定法が、「塩蔵肉の塩分の定量分析法」ではホルハルト法が採用されている。モール法及びホルハルト法は色の変化により滴定の終点の見極めを行う手動滴定によるものである。一方、電位差滴定法は機器による電気的な測定を行うため、着色した検体や濁った検体でも滴定の終点の見極めが可能である。低濃度の検体も測定が行えることから汎用性が高く、また精度や再現性に優れていることが報告されており³⁾、税関分析業務において良く利用されている。

現在、税関分析法の電位差滴定法では、検液に40%硝酸及び分散剤を添加し、白金電極を装備した電位差滴定装置で測定を行うよう指定されている。これは、電位差滴定法は中性下では銀電極を使用し、硝酸酸性下では白金電極を使用するとされる一部文献⁵⁾によるものであるが、一方でAOAC⁶⁾や農林水産消費安全技術センター(FAMIC)によるJAS規格に定める測定方法の妥当性の確認試験⁸⁾の塩分測定に

おける電位差滴定法では、硝酸酸性下で銀電極が使用されている。電位差滴定法において、電極の種類によって測定値は必ずしも一致しないとされ⁹⁾、白金電極及び銀電極による測定結果を比較した場合にどのような差異が生じるか定かではない。

そこで本研究では、分析依頼が予想される豚肉、鮭、しょうがを使用して塩分濃度既知の試料を作成し、白金電極及び銀電極により塩分測定を行い、回収率を求めた上で比較することにより、2種類の電極に差異について確認するとともに、分析の際に添加することとなっている40%硝酸及び分散剤が測定にどのような影響を与えるかを調査し、最も有効と考えられる測定条件を検討することとした。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試 料

豚ミンチ肉
生鮭切り身
しょうが（いずれも市販品）

2.1.2 試 薬

塩化ナトリウム（和光純薬）
0.1 mol/L 硝酸銀溶液（和光純薬）
硝酸 1.38（シグマアルドリッチ）
ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート（Tween20 相当品）（和光純薬）

* 神戸税関業務部 〒650-0041 兵庫県神戸市中央区新港町 12-1

2.2 分析装置

電位差自動滴定装置 702 型 (メトローム・シバタ株式会社)

- ・複合白金電極 (メトローム・シバタ株式会社)
- ・複合銀電極 (メトローム・シバタ株式会社)

2.3 実験方法

2.3.1 塩分濃度 10 % に調製した試料中の塩化ナトリウムの定量

試料の種類によって塩分の測定値に影響があるかを確認するため、同一の塩分濃度で検証を行った。試料は豚肉、鮭及びしょうがの各々をミキサーで均質にし、塩分濃度が分類境界値の塩分濃度の中間程度である約 10 % となるよう塩化ナトリウム (550 °C で 4 時間加熱したもの) を添加したものを使用した。これらの塩化ナトリウム含有量既知の試料を用いて、税関分析法 No.103 に記載の前処理方法で検液を作成した。試料採取量は、0.1 mol/L 硝酸銀水溶液の滴定量が電位差滴定装置のビュレット容量の半分である 10 mL 付近となるよう調製した。作成した検液を 10 mL ずつ分注し、40 % 硝酸及び分散剤 (1 % ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノラウレート) を各 2 mL 添加するものと添加しないものの 2 種類に分け、電位差滴定装置を用いてそれぞれの塩化ナトリウム量を白金電極及び銀電極で測定した (実測値)。また、検体が本来含有する塩化物を考慮し、塩化ナトリウムを添加せずブランク測定を行い (ブランク値)、実測値からブランク値を差し引いた値を測定値とした。回収率は測定値を塩化ナトリウム添加量 (理論値) で割ることにより求めた。各試料について 5 検体ずつ測定を行った。

2.3.2 分類境界値の塩分濃度に調製した試料中の塩化ナトリウムの定量

試料は分類境界値の塩分濃度である、豚肉は約 5 %、鮭は約 3 %、しょうがは約 13 % となるよう塩化ナトリウムを添加したものを使用した。これらの塩化ナトリウム含有量既知の試料を用いて、2.3.1 と同様に 2 種類の検液を作成し、ブランクと併せて測定を行い、回収率を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 塩分の回収率

2.3.1 及び 2.3.2 による塩分の回収率を Table1 及び Table2 に、それぞれの平均値をグラフ化したものを Fig.1 に示す。いずれも回収率は 100 % をやや超えているが、40 % 硝酸及び分散剤を添加した場合は、添加しない場合よりも良好な回収率を示し、特に白金電極における豚肉及び鮭の測定結果について、回収率に改善が認められた。

Table 1 Recovery rates of NaCl 10 wt% measured by automatic potentiometric titration method using Pt or Ag electrode

Electrode	Pt		Ag	
Sample	Add	No Add	Add	No Add
1	101.3%	102.3%	101.8%	101.7%
2	101.6%	102.6%	101.8%	102.1%
3	101.6%	102.2%	101.5%	102.1%
4	101.9%	102.7%	102.1%	102.5%
5	101.6%	102.8%	101.8%	101.9%
Average	101.6%	102.5%	101.8%	102.1%
SD	0.212%	0.259%	0.212%	0.297%

Sample : pork

Electrode	Pt		Ag	
Sample	Add	No Add	Add	No Add
1	100.1%	100.4%	100.4%	100.2%
2	101.2%	102.5%	101.0%	101.2%
3	100.6%	102.0%	100.4%	101.0%
4	100.4%	102.2%	101.0%	101.4%
5	100.7%	102.4%	101.0%	101.7%
Average	100.6%	101.9%	100.8%	101.1%
SD	0.406%	0.860%	0.329%	0.566%

Sample : salmon

Electrode	Pt		Ag	
Sample	Add	No Add	Add	No Add
1	100.3%	100.9%	100.0%	100.8%
2	100.8%	101.0%	100.9%	101.3%
3	100.3%	100.5%	100.3%	100.6%
4	100.6%	100.5%	100.3%	100.6%
5	100.8%	100.7%	100.6%	100.8%
Average	100.6%	100.7%	100.4%	100.8%
SD	0.251%	0.228%	0.342%	0.286%

Sample : ginger

Recovery rates were calculated as follows: $(a - b)/c \times 100$

a: actual measured value, b: blank value, c: theoretical value

“Add” means adding 40% HNO₃ 2 mL and 1% Tween20 2 mL.

Table 2 Recovery rates of NaCl measured by automatic potentiometric titration method using Pt or Ag electrode

Electrode	Pt		Ag	
	Add	No Add	Add	No Add
1	103.2%	104.3%	103.5%	104.1%
2	104.2%	105.5%	104.6%	105.1%
3	103.7%	104.8%	103.6%	104.1%
4	104.1%	105.5%	104.2%	104.7%
5	103.4%	104.2%	103.5%	103.9%
Average	103.7%	104.9%	103.9%	104.4%
SD	0.432%	0.627%	0.497%	0.502%

Sample : pork of NaCl 5wt%

Electrode	Pt		Ag	
	Add	No Add	Add	No Add
1	101.9%	103.6%	101.6%	103.8%
2	100.6%	101.9%	101.2%	102.2%
3	102.7%	103.7%	102.4%	103.6%
4	102.2%	103.2%	102.0%	103.3%
5	102.3%	103.4%	102.1%	103.8%
Average	101.9%	103.2%	101.9%	103.3%
SD	0.802%	0.730%	0.467%	0.669%

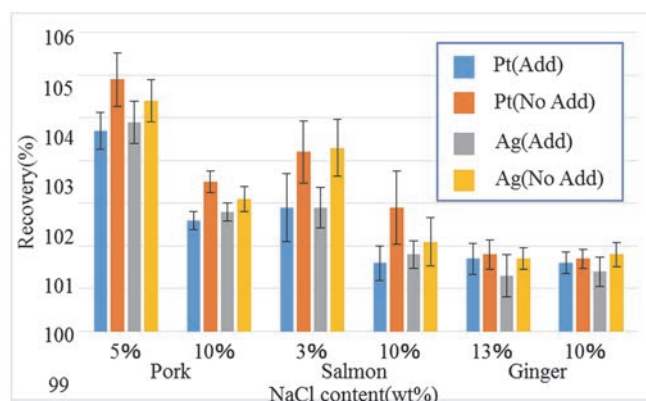
Sample : salmon of NaCl 3wt%

Electrode	Pt		Ag	
	Add	No Add	Add	No Add
1	101.0%	101.2%	100.8%	101.1%
2	101.1%	101.0%	100.6%	100.9%
3	100.8%	100.9%	100.3%	100.5%
4	100.6%	100.7%	100.4%	100.6%
5	100.2%	100.3%	99.5%	100.6%
Average	100.7%	100.8%	100.3%	100.7%
SD	0.358%	0.342%	0.497%	0.251%

Sample : ginger of NaCl 13wt%

Recovery rates were calculated as follows: $(a - b)/c \times 100$

a: actual measured value, b: blank value, c: theoretical value

"Add" means adding 40% HNO₃ 2 mL and 1% Tween20 2 mL.Fig.1 Average of recovery rates for different NaCl content
"Add" means adding 40 %HNO₃ 2 mL and 1 %Tween20 2 mL.

さらに豚肉と鮭については回収率のばらつきが減少する傾向が見られた。40%硝酸を添加する理由は、試料中に含まれるたんぱく質、アミノ酸、有機酸等の夾雑物が、塩化物イオンと銀イオンの沈殿生成終了後に銀イオンと反応することにより電位変化が乱れ、終点の判定が困難になるが、硝酸酸性下ではこれら夾雑物と銀イオンとの反応が防がれるためである¹⁰⁾。また、硝酸銀水溶液の滴定により生成した塩化銀の沈殿が凝集し硝酸銀を取り込んでしまい、滴定が過剰となる傾向にあるが、分散剤を添加することにより沈殿が液中に分散し、より正確な測定が可能となる¹¹⁾。そのため40%硝酸及び分散剤を添加した場合に良好な回収率を示したと考えられる。

しかし、豚肉は塩分濃度が10%及び特に分類境界値の場合、また、鮭は塩分濃度が分類境界値の場合において、しょうがと比較して回収率が悪く、40%硝酸を添加してもなお、豚肉及び鮭に多く含まれるたんぱく質が影響していると考えられる。これは回収率の計算において、理論値が小さい場合、わずかな測定値差も回収率に大きく影響を与えることが考えられるほか、塩分濃度が低い試料の場合では採取する試料量が多く必要となることから、塩分濃度が10%の試料よりも、塩分濃度が低い分類境界値の試料の方が、よりたんぱく質の影響が大きいためと考えられる。

3.2 白金電極と銀電極の塩分回収率の差異について

3.1の結果から、40%硝酸及び分散剤の添加の有無で回収率に有意差があるかどうかを、白金電極を使用して測定した場合と銀電極を使用して測定した場合において、また電極の種類により回収率に有意差があるかどうかを、40%硝酸及び分散剤を添加した場合と添加しない場合において、合計4パターンについて有意水準5%でt検定を行った結果をTable3に示す。

Table 3 t-test of recovery rates for “Add” or “No Add” and when using Pt or Ag electrode

Sample	NaCl content (wt%)	Pt (Add or No Add)	Ag (Add or No Add)	Add (Pt or Ag)	No Add (Pt or Ag)
Pork	5%	○	×	×	×
	10%	○	×	×	○
Salmon	3%	○	○	×	×
	10%	○	×	×	×
Ginger	13%	×	×	×	×
	10%	×	×	×	×

The t-tests were performed at the significance level of 5 %.

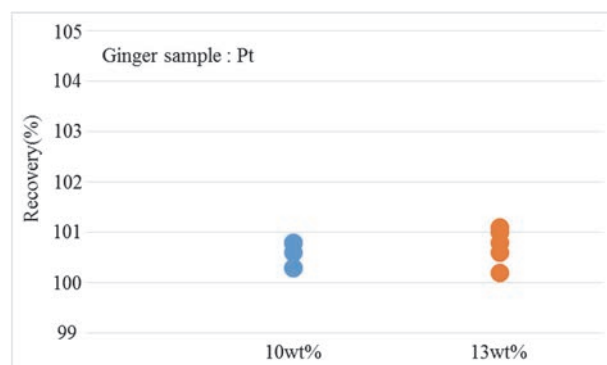
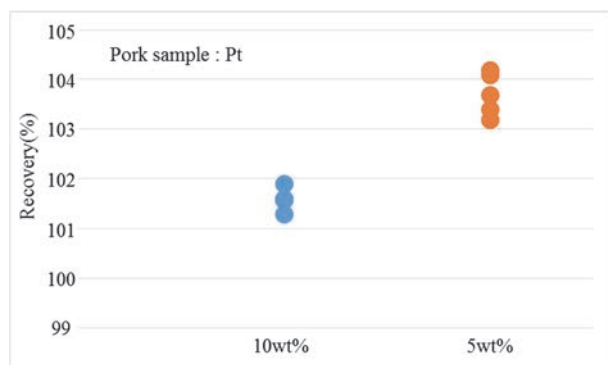
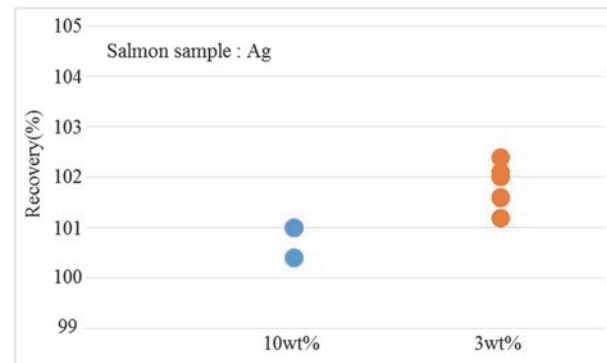
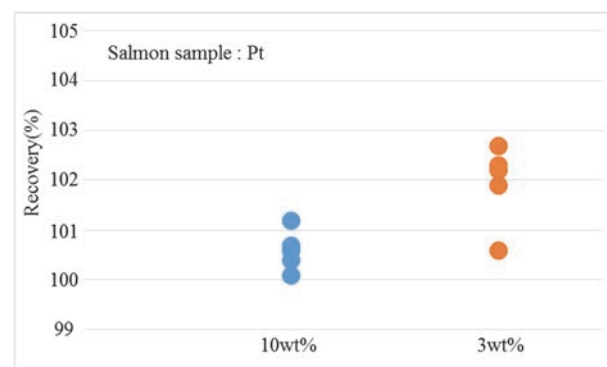
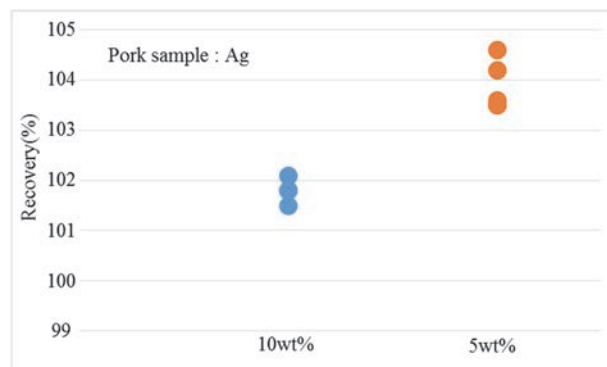
“○” and “×” mean significant difference and no significant difference, respectively.

“Add” means adding 40 %HNO₃ 2mL and 1%Tween20 2 mL.

いずれの濃度の試料においても、40 %硝酸及び分散剤を添加した場合に電極の種類による有意差は認められなかった。このことから40 %硝酸及び分散剤を添加した場合、白金電極及び銀電極で塩分回収率に差がなく、いずれの電極も有効であるといえる。次に40 %硝酸及び分散剤の添加の有無で比較すると、しょうがについてはいずれの場合にも有意差が認められなかった一方で、豚肉及び鮭の回収率に有意差が認められたことから、たんぱく質を多く含有する検体を測定するとき、特に白金電極については40%硝酸及び分散剤の添加が必要であることが確認された。

3.3 最適な測定条件の検討

3.1 及び 3.2 より、電位差滴定法による塩分の測定ではたんぱく質の存在が塩分回収率に大きく影響を与え、特に塩分濃度が低い試料ほどその影響が大きく表れることが確認された。豚肉、鮭及びしょうがの塩分濃度が10 %の試料及び分類境界値の塩分濃度の試料における、40 %硝酸及び分散剤を添加して白金電極及び銀電極のそれぞれで測定した、検体ベースの塩分回収率を比較したグラフを Fig.2 に示す。



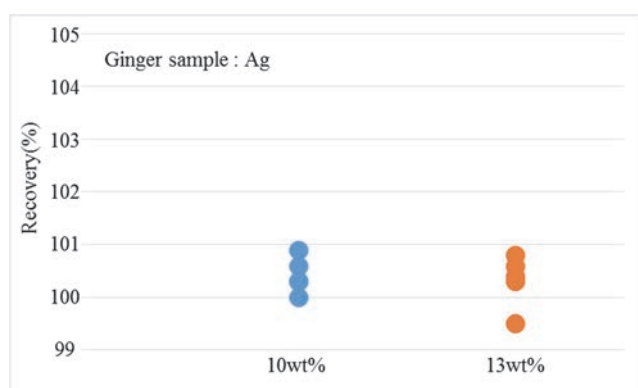


Fig. 2 Comparison of recovery rates of NaCl when adding HNO₃ and using Pt or Ag electrode

The samples were added with 40 %HNO₃ 2 mL and 1 %Tween20 2 mL.

このグラフからも、いずれの電極においても豚肉及び鮭では、塩分濃度が10 %の試料よりも分類境界値の塩分濃度である5 %の豚肉及び3 %の鮭の方が、回収率が100 %から乖離していることが確認される。前述したが、塩分濃度の低い試料の場合、採取する試料量が多くなることから、よりたんぱく質の影響を受けるためと考えられる。そこで塩分濃度が5 %の豚肉と3 %の鮭について、検体に含まれるたんぱく質の影響を最小限に抑えるため、少ない試料採取量による測定条件を検討した。試料採取量を2.3.2の約4分の1に減らし、硝酸銀水溶液の滴定量を10 mL付近に保持するため、0.1 mol/L 硝酸銀水溶液を2倍に希釈した0.05 mol/L 硝酸銀水溶液で滴定することとした。作成した検液を20 mLずつ分注し、40%硝酸及び分散剤を添加するものと添加しないものの2種類に分け、塩化ナトリウム量を白金電極及び銀電極で測定し、回収率を求めた。さらに鮭については、塩分濃度が3 %と低く、2.3.2の試料採取量が非常に多量であったことから、試料採取量を約8分の1に減らし、検液を40 mLずつ分注し同様に測定を行い、回収率を求めた。得られた塩分の回収率をTable4に示す。

Table 4 Recovery rates of NaCl measured by automatic potentiometric titration method using Pt or Ag electrode and 0.05mol/L AgNO₃

Electrode	Pt		Ag	
	Add	No Add	Add	No Add
1	101.0%	102.9%	100.6%	101.0%
2	101.0%	103.3%	100.9%	101.5%
3	100.9%	103.4%	101.0%	101.7%
4	100.8%	101.1%	100.8%	101.1%
5	100.8%	101.1%	100.9%	101.1%
Average	100.9%	102.4%	100.8%	101.3%
SD	0.100%	1.165%	0.152%	0.303%

Sample : pork of NaCl 5 wt%

Electrode	Pt		Ag	
	Add	No Add	Add	No Add
1	101.4%	102.8%	100.9%	102.4%
2	101.5%	103.8%	101.2%	102.5%
3	101.5%	103.3%	101.0%	103.0%
4	101.1%	102.5%	101.1%	102.5%
5	100.7%	101.9%	100.7%	101.9%
Average	101.2%	102.9%	101.0%	102.5%
SD	0.344%	0.730%	0.192%	0.391%

Sample : salmon of NaCl 3 wt%

Dispensing quantity : 20 mL

Electrode	Pt		Ag	
	Add	No Add	Add	No Add
1	100.5%	109.1%	100.5%	102.5%
2	100.3%	108.1%	100.2%	101.8%
3	100.1%	108.1%	100.5%	101.6%
4	99.8%	101.6%	100.3%	101.6%
5	100.0%	101.9%	100.4%	101.7%
Average	100.1%	105.8%	100.4%	101.8%
SD	0.270%	3.685%	0.130%	0.378%

Sample : salmon of NaCl 3 wt%

Dispensing quantity : 40 mL

Recovery rates were calculated as follows: $(a - b)/c \times 100$

a: actual measured value, b: blank value, c: theoretical value

“Add” means adding 40% HNO₃ 2 mL and 1% Tween20 2 mL.

また、40 %硝酸及び分散剤を添加して測定した検体ベースの回収率を、0.1 mol/L 硝酸銀水溶液で滴定した場合と比較したグラフをFig.3に示す。同じ塩分濃度の試料と比較して回収率が改善され、ばらつきも減少しており、たんぱく質を多く含有する塩分濃度の低い試料については採取量を少なくし、濃度の低い硝酸銀水溶液で滴定を行うことでより正確な測定値が得られることが確認された。さらに鮭については、試料採取量が約4分の1の場合よりも約8分の1の場合の方が、回収率が100%に近く、またばらつきが減少したことから、検液の分注量に関わらず最初の試料採取量を少なくすることでより正確な塩分の定量が行えることが示唆された。

次に上記で得られた回収率を3.2と同様に4パターンについて有意水準5 %でt検定を行った結果をTable5に示す。40 %硝酸及び分散剤を添加した場合に電極の種類による有意差は認められなかったことから、いずれの電極とも有効であることが確認できた。また、いずれの電極とも40 %硝酸及び分散剤の添加の有無によって有意差が認められたことから、ここでもたんぱく質を多く含有する検体を測定するときは40 %硝酸及び分散剤の添加が必要であることが確認された。

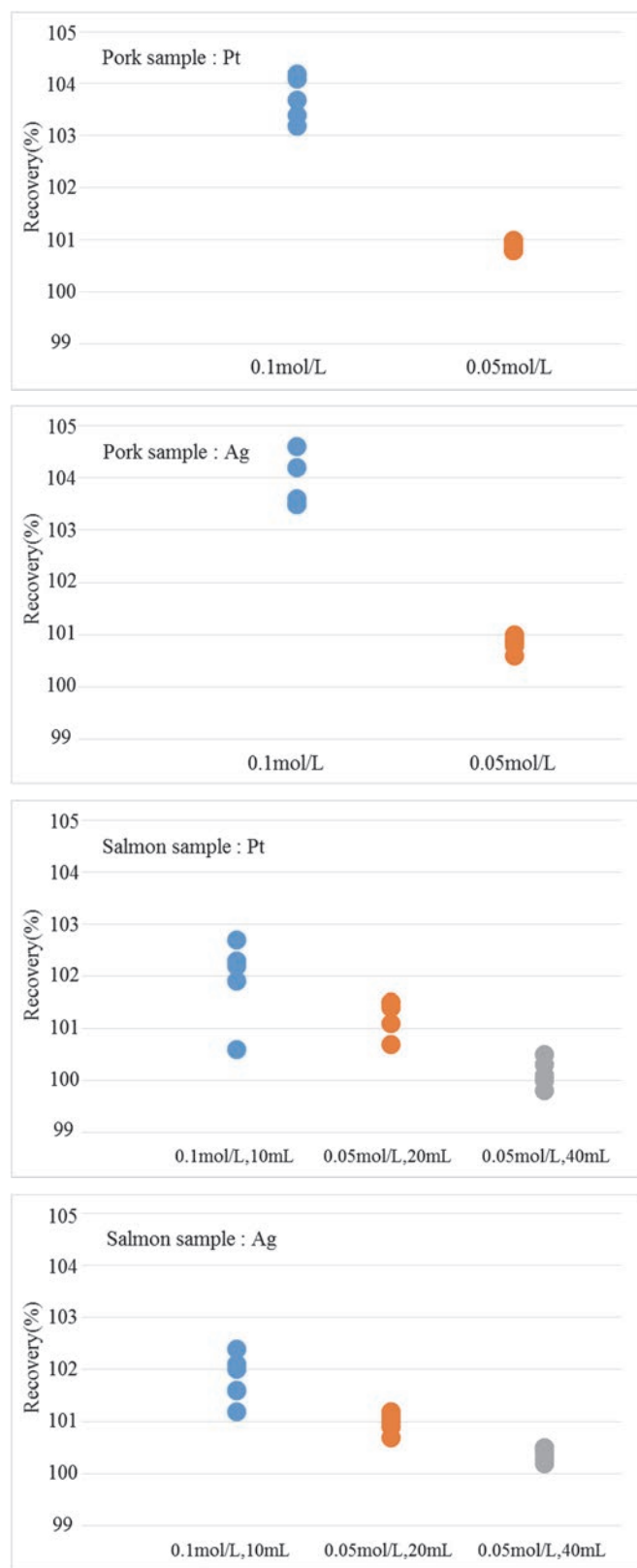


Fig. 3 Comparison of recovery rates of NaCl when using 0.05 mol/L AgNO₃ or 0.1 mol/L AgNO₃
Pork : NaCl content of 5 wt%
Salmon : NaCl content of 3 wt%

Table 5 t-test of recovery rates when using 0.05 mol/L AgNO₃

Sample	NaCl content (wt%)	Dispensing quantity (mL)	Pt (Add or No Add)	Ag (Add or No Add)	Add (Pt or Ag)	No Add (Pt or Ag)
Pork	5%	20	○	○	×	×
Salmon	3%	20	○	○	×	×
	3%	40	○	○	×	×

The t-tests were performed at the significance level of 5 %.

“○” and “×” means significant difference and no significant difference, respectively.

“Add” means adding 40% HNO₃ 2 mL and 1% Tween20 2 mL.

4. 要 約

豚肉、鮭及びびしょうがについて、電位差滴定法を用いて電極や測定条件の違いによる塩分回収率の比較を行った。40 %硝酸及び分散剤を添加した場合の2種類の電極の塩分回収率には有意差が認められず、白金電極、銀電極ともに有効であることが分かった。いずれの試料と塩分濃度の組み合わせにおいても、40 %硝酸及び分散剤を添加した方が良好な回収率を示した。特に豚肉、鮭といったたんぱく質を多く含有する試料については、その影響が顕著であった。

また、豚肉や鮭といったたんぱく質を多く含有する検体で、塩分濃度が低い試料の場合では回収率が悪化する傾向にあったが、試料採取量を少なくし濃度の低い硝酸銀水溶液で滴定を行うことで回収率が改善された。

文 献

- 1) 税関分析法「塩水貯蔵野菜等の塩分の定量分析法」
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_103_j.pdf)
- 2) 税関分析法「塩蔵肉の塩分の定量分析法」
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_106_j.pdf)
- 3) 池田英貴, 山上薫, 富田健次: 関税中央分析所報, **38**, 7(1998)
- 4) 安藤利典, 赤崎哲也, 長井哲也: 関税中央分析所報, **52**, 21(2012)
- 5) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会: “食品分析法”, P.371(1992), (光琳)
- 6) 堤忠一, 小泉英夫, 海老根英雄: 日本食品工業学会誌, 15, (10), 461(1968)
- 7) AOAC 971.27, Sodium Chloride in Canned Vegetables (1976)
- 8) 独立行政法人 農林水産消費安全技術センター(FAMIC)ホームページ 「JAS 規格等に係る測定方法の妥当性確認試験」
(http://www.famic.go.jp/technical_information/datousei/index.html)
- 9) 新野靖, 清水典子, 西村ひとみ, 尾方昇: 日本海水学会誌, **39**, 137(1985)
- 10) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会: “食品分析法”, P.370(1992), (光琳)
- 11) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会: “食品分析法”, P.371(1992), (光琳)