

ファヤンス法とモール法による塩分の定量分析法の比較

本間 結衣菜*, 早乙女 航*, 原 裕樹*, 村井 昭夫*

Comparison of the Fajans and Mohr methods for the quantitative salinity analysis

HONMA Yuina*, SOUTOME Wataru*, HARA Yuki* and MURAI Akio*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

For the salinity determination of brine preserved vegetables, the potentiometric titration and Mohr methods are used at customs laboratories. However, potassium chromate, which is the indicator of the Mohr method, is a toxic compound. In this study, we performed the salinity determination of the Fajans method using sodium fluorescein as the indicator, which is a relatively safe reagent, and compared it with the Mohr method. As a result, although there was a statistically significant difference between the quantitative values of the Fajans and Mohr methods, it was suggested that the Fajans method may obtain results closer to the true values. Since the coloration at the end point was indistinct due to coexisting components, further consideration of the analysis conditions is needed.

1. 緒 言

2. 実 験

関税分類において、塩分の含有量によって税番及び関税率が異なる品目がある。このうち塩蔵しょうがについては、国内分類例規 0910.11、0910.12 又は 2001.90「1. 塩蔵（塩水漬）しょうがの関税分類について」に基づき、酢酸の含有量が全重量の 0.5 %未満の場合、塩分が 13 %以上のものと 13 %未満のもので異なる関税率が適用され、税率格差が存在する。

現在、塩水で貯蔵した野菜等の塩分の定量は税関分析法 No.103「塩水貯蔵野菜等の定量分析法」に定められており、税関分析法ではモール法及び電位差滴定法が採用されている。電位差滴定法は電位差自動滴定装置により測定を行うため、手動滴定法であるモール法に比べ精度や再現性に優れていることが報告されている¹⁾。また、モール法による滴定の指示薬として用いられるクロム酸カリウムは毒物及び劇物取締法において劇物に指定されており、身体的影響の他、特定有害産業廃棄物である六価クロム化合物であるため廃液処理が必要であるなど取扱いに注意が必要である。

塩分の定量に用いられる手動滴定法には、モール法の他に塩蔵肉の塩分の定量分析法として税関分析法 No.106 で使用されているホルハルト法や、日本薬局方に使用されているファヤンス法などがある。ファヤンス法の指示薬であるフルオレセインナトリウムは危険有害性が低い化学物質で、他の滴定法で用いられる指示薬と比べ安全であり、入浴剤や蛍光ペンの色素などにも用いられている試薬である。

本研究は、モール法の代替法としてファヤンス法が適用できないか検討することを目的として、ファヤンス法及びモール法で塩分の定量を行い、得られた結果について比較検討を行ったので報告する。

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

しょうが（市販品）

2.1.2 試薬

0.1 mol/L 硝酸銀溶液（容量分析用）（富士フイルム和光純薬）

0.05 mol/L 硝酸銀溶液（容量分析用）（シグマアルドリッチ）

塩化ナトリウム（試薬特級）（富士フイルム和光純薬）

フルオレセインナトリウム（東京化成工業）

クロム酸カリウム（富士フイルム和光純薬）

炭酸水素ナトリウム、デキストリン水和物、酢酸（以上、富士フイルム和光純薬）

硝酸 1.38（関東化学）

Polyoxyethylene sorbitan monolaurate（以下、「Tween 20」と略記する。）（東京化成工業）

2.2 装置

電位差自動滴定装置 GT-200（三菱ケミカル）

2.3 試薬の調製

フルオレセインナトリウム溶液：フルオレセインナトリウム 0.2 g を水に溶かして全量を 100 mL とした。

5 %クロム酸カリウム溶液：クロム酸カリウム 5 g を水に溶かして全量を 100 mL とした。

0.1 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液：炭酸水素ナトリウム 0.84 g を水に溶かして全量を 100 mL とした。

2 %デキストリン溶液：デキストリン水和物 2.0 g を水に溶か

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

して全量を 100 mL とした。

40 %硝酸：硝酸 40 mL を水で希釈して全量を 100 mL とした。

1 %Tween20 溶液：Tween20 1 g を水に溶かして全量を 100 mL とした。

2.4 実験

2.4.1 試料調製方法の検討

2.4.1(1) 12.5 wt%塩化ナトリウム溶液の調製

塩化ナトリウムを 600 °C で 4 時間乾燥させたのち、デシケーター内で放冷したものを、塩分濃度が分類境界点付近の約 12.5 wt%になるよう水に添加した。

2.4.1(2) 塩化ナトリウム試料の調製と滴定

2.4.1(1)の塩化ナトリウム溶液を税関分析法 No.103 に記載されているモール法の検体調製方法により調製し、得られた検体 50 mL をホールピペットで 200 mL 容三角フラスコに正確に分取し、指示薬としてフルオレセインナトリウム溶液 3 滴を加えた。文献^{2)~5)}を参考に以下の 4 つの条件で試薬を加え、0.1 mol/L 硝酸銀溶液で滴定を行った。

① 指示薬のみ²⁾

② ①+0.1 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 5 mL³⁾

③ ①+2 %デキストリン溶液 5 mL^{4),5)}

④ ①+0.1 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 5 mL と 2 %デキストリン溶液 5 mL

これらの条件について比較検討した結果から、以降の実験の試料調製方法を決定した。

2.4.2 異なる濃度の塩化ナトリウム溶液の定量値の比較

2.4.2(1) 塩化ナトリウム溶液の調製

600 °C で 4 時間乾燥させた塩化ナトリウムを、塩分濃度が約 10.0 (a), 12.5 (b), 13.0 (c), 13.5 (d), 15.0 (e) wt%になるよう水に添加した。

2.4.2(2) ファヤンス法とモール法による塩分の定量

2.4.2(1)で調製した塩化ナトリウム溶液について、ファヤンス法については 2.4.1(2)に記載の方法により試料を調製したものを、モール法については税関分析法 No.103 に記載の方法で試料を調製したものを、0.1 mol/L 硝酸銀溶液を用いてそれぞれ 3 検体ずつ滴定を行った。

分析の結果、得られた滴定値から塩分量を算出し、Welch の t 検定を用いてファヤンス法及びモール法による塩分量の平均値に有意差が認められるか確認した。

2.4.3 しょうが調製試料の定量値の比較

2.4.3(1) 12.5 wt%しょうが試料の調製

市販品のしょうがを均質化したものに、600 °C で 4 時間乾燥させた塩化ナトリウムを塩分濃度が分類境界点付近の約 12.5 wt%となるよう添加したものを調製した。

2.4.3(2) ファヤンス法とモール法による塩分の定量

2.4.3(1)で調製したしょうが調製試料について、2.4.2 と同様の手順で試料調製、滴定を実施し、それぞれの定量値を比較した。

2.4.4 共存成分の影響の確認

2.4.4(1) 12.5 wt%しょうが酢酸試料の調製

市販品のしょうがに酢酸（有機酸）を約 0.5 wt%，600 °C で 4 時間乾燥させた塩化ナトリウムを塩分濃度が分類境界点付近の約 12.5 wt%となるよう、それぞれ添加した。

2.4.4(2) ファヤンス法とモール法による塩分の定量

2.4.4(1)で調製したしょうが酢酸調製試料について、2.4.2 と同様の手順で試料調製、滴定を実施し、それぞれの定量値を比較した。

3. 結果及び考察

3.1 試料調製方法の検討

調製した各検体について、2.4.1(2)の①から④の 4 つの条件で滴定を実施した結果、① 指示薬のみ、② 0.1 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 5 mL の検体では終点付近で塩化銀の沈殿が発生し、終点では沈殿のみが赤く変色したため溶液の色の変化が確認できず、終点の判別が困難であった。

③ 2 %デキストリン溶液 5 mL、④ 0.1 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 5 mL と 2 %デキストリン溶液 5 mL の検体では、デキストリンが保護コロイドの役割を果たすことで塩化銀のコロイド粒子の凝析を防ぎ⁶⁾、終点付近でも沈殿が発生せずに溶液の色の変化が見られた。さらに③の条件よりも④の条件のほうがより終点の色の変化が明瞭であったことから、以降の実験は④ 0.1 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 5 mL と 2 %デキストリン溶液 5 mL を指示薬とともに加える方法で行うこととした。

ファヤンス法で滴定を行う際、終点付近の呈色反応が遅れる傾向があり⁷⁾、終点と思われる点に達した直後の溶液は赤みのある黄色であるが、しばらく攪拌することで淡い紅色となった。従って、終点付近の滴定操作は慎重に行う必要がある。

3.2 異なる濃度の塩化ナトリウム溶液の定量値の比較

3.2.1 ファヤンス法とモール法による塩分の定量値の比較

ファヤンス法とモール法による定量値を比較するために行った塩分の測定結果を Table 1 に示す。ファヤンス法の定量値は、5 つの検体全てにおいてモール法の定量値より低い値を示した。両分析法による塩分の平均値の差について Welch の t 検定で確認したところ、(b), (c)及び(e)の 3 検体において有意差 ($p < 0.05$) がみられた。

3.2.2 ファヤンス法と電位差滴定法による塩分の定量値の比較

ファヤンス法とモール法の定量値の間に有意差がみられたことから、2.4.2(1)で調製した塩化ナトリウム溶液 5 つについて、税関分析法のもう一つの手法である電位差滴定法による塩分の定量を実施した。ファヤンス法と電位差滴定法による測定結果を Table 2 に示す。両分析法における塩分量の平均値の差について Welch の t 検定で確認したところ、有意差は認められなかった（全ての検体において $p \geq 0.05$ ）。

ファヤンス法とモール法における塩分の平均値に有意な差があったことから、以降の実験については、ファヤンス法とモール法

に加え、精度や再現性に優れる電位差滴定法も行うこととした。

3.2.3 塩分の定量値の相関性

今回測定した 5 つの塩化ナトリウム溶液の塩分の定量値について、相関性の検証を行うため、ファヤンス法とモール法、ファヤンス法と電位差滴定法についてそれぞれプロットしたものを Fig.1 及び Fig.2 に示す。どちらも決定係数は 0.9999 以上となり、ファヤンス法とモール法、ファヤンス法と電位差滴定法の測定結果は良好な相関性を有することが確認された。

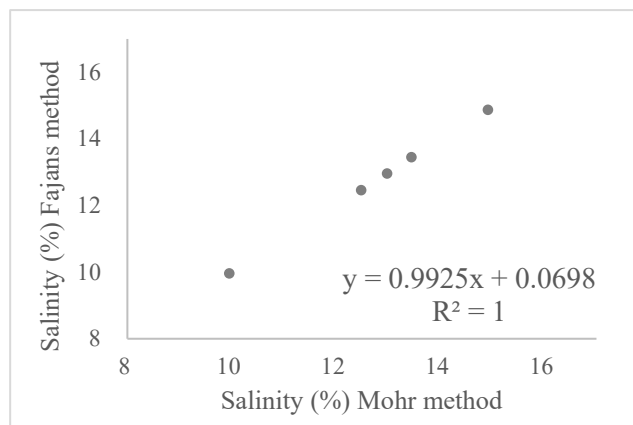


Fig.1 Correlation between the Fajans and Mohr methods

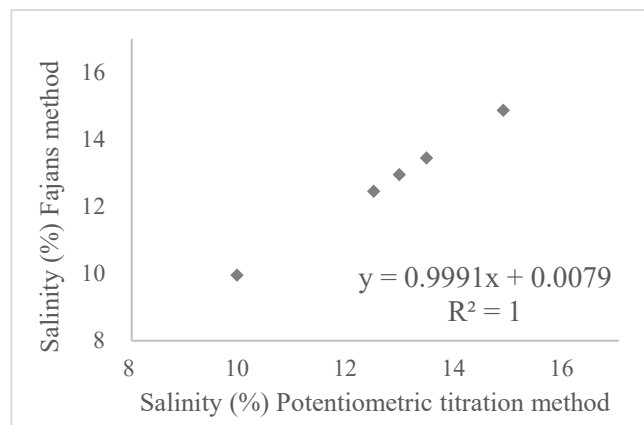


Fig.2 Correlation between the Fajans and Potentiometric titration methods

Table 1 Results of salinity determination in the sodium chloride solution by the Fajans and Mohr methods

Method		Fajans		Mohr		
Sample	Salinity prepared (%(w/w))	Salinity calculated (%)	RSD (%)	Salinity calculated (%)	RSD (%)	Welch's t test p-value
(a)	9.98	9.95	0.03	9.96	0.12	0.63
(b)	12.50	12.45	0.07	12.49	0.10	0.03*
(c)	12.98	12.95	0.09	12.98	0.09	0.03*
(d)	13.47	13.44	0.03	13.45	0.10	0.33
(e)	14.92	14.87	0.10	14.92	0.09	0.01*

* p<0.05

Table 2 Results of salinity determination in the sodium chloride solution by the Fajans and Potentiometric titration methods

Method		Fajans		Potentiometric titration		
Sample	Salinity prepared (%(w/w))	Salinity calculated (%)	RSD (%)	Salinity calculated (%)	RSD (%)	Welch's t test p-value
(a)	9.98	9.95	0.03	9.95	0.27	0.83
(b)	12.50	12.45	0.07	12.47	0.03	0.05
(c)	12.98	12.95	0.09	12.95	0.05	0.68
(d)	13.47	13.44	0.03	13.45	0.07	0.35
(e)	14.92	14.87	0.10	14.87	0.04	0.95

3.3 しょうが調製試料の定量値の比較

塩水で貯蔵した野菜の塩分の定量にファヤンス法が適用できるかどうか確認するため行った、しょうが調製試料の塩分の測定結果を Table 3 に示す。塩化ナトリウム溶液で検討した結果と同様にファヤンス法の定量値はモール法の値より低い値を示した。ファヤンス法において、しょうが調製試料の検液は塩化ナトリウム溶液に比べて呈色反応が不鮮明であり、定量値にばらつきが生じ相対標準偏差 (RSD) の値が大きくなったものと考えられる。

ファヤンス法はプラスに帯電した塩化銀のコロイド粒子にフルオレセイン陰イオンが吸着することで呈色反応を示すため、しょうがに含まれる有機酸が吸着反応を阻害⁸⁾している可能性が考えられる。

Table 3 Results of salinity determination in the ginger prepared sample

Method	Fajans	Mohr	Potentiometric titration
Salinity prepared (%(w/w))	12.50	12.50	12.50
Salinity calculated (%)	12.53	12.61	12.49
RSD (%)	0.15	0.09	0.04

3.4 共存成分の影響の確認

有機酸による定量値の影響を確認するため行った、しょうが酢酸調製試料の塩分の測定結果を Table 4 に示す。酢酸添加無しの試料の結果と同様に、ファヤンス法の終点の呈色反応が曖昧となった。

ファヤンス法とモール法による塩分の定量値はしょうが酢酸調製試料の調製値よりも高い値となっているが、電位差滴定法での定量値も同様に高くなっていることから、酢酸の影響で定量値が高くなったのではなく、試料を作製した後に添加した酢酸が揮発するなどして、検液の保存中に塩分濃度が高くなった可能性が考えられる。

Table 4 Results of salinity determination in the ginger acetic acid prepared sample

Method	Fajans	Mohr	Potentiometric titration
Salinity prepared (%(w/w))	12.50	12.50	12.50
Salinity calculated (%)	12.58	12.67	12.61
RSD (%)	0.17	0.06	0.05

3.5 12.5 wt%調製試料の比較

3.2 の 12.5 wt%塩化ナトリウム溶液、3.3 のしょうが調製試料及び 3.4 のしょうが酢酸調製試料の塩分の定量値をまとめた図を Fig.3 に示す。ファヤンス法の定量値の平均はモール法の定量値の平均に比べて小さい傾向にあることが確認できる。また、しょうが試料ではファヤンス法の終点の呈色反応が不明瞭であったことから相対標準偏差が大きい値となった。

4. 要 約

本研究では、ファヤンス法、モール法及び電位差滴定法で塩分の定量を行い、それぞれの分析法により得られた結果の比較検討を行った。

ファヤンス法の試料調製方法は、指示薬とともに 0.1 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 5 mL と 2 %デキストリン溶液 5 mL を加える方法が最も終点の呈色反応が明瞭であった。

異なる濃度の塩化ナトリウム溶液について塩分を定量した結果、濃度が 12.5, 13.0 及び 15.0 wt% の 3 検体でファヤンス法とモール法の定量値の間に有意差が認められたが、モール法よりも精度が良いとされる電位差滴定法とファヤンス法の定量値の間には有意差がみられなかった。

ファヤンス法はしょうが試料の測定では酢酸添加の有無に関わらず呈色反応が曖昧となったことから、実際に塩蔵野菜類の塩分の定量を行うためには、より多くのサンプルを用いて様々な共存成分の影響を検証することが必要と考えられる。

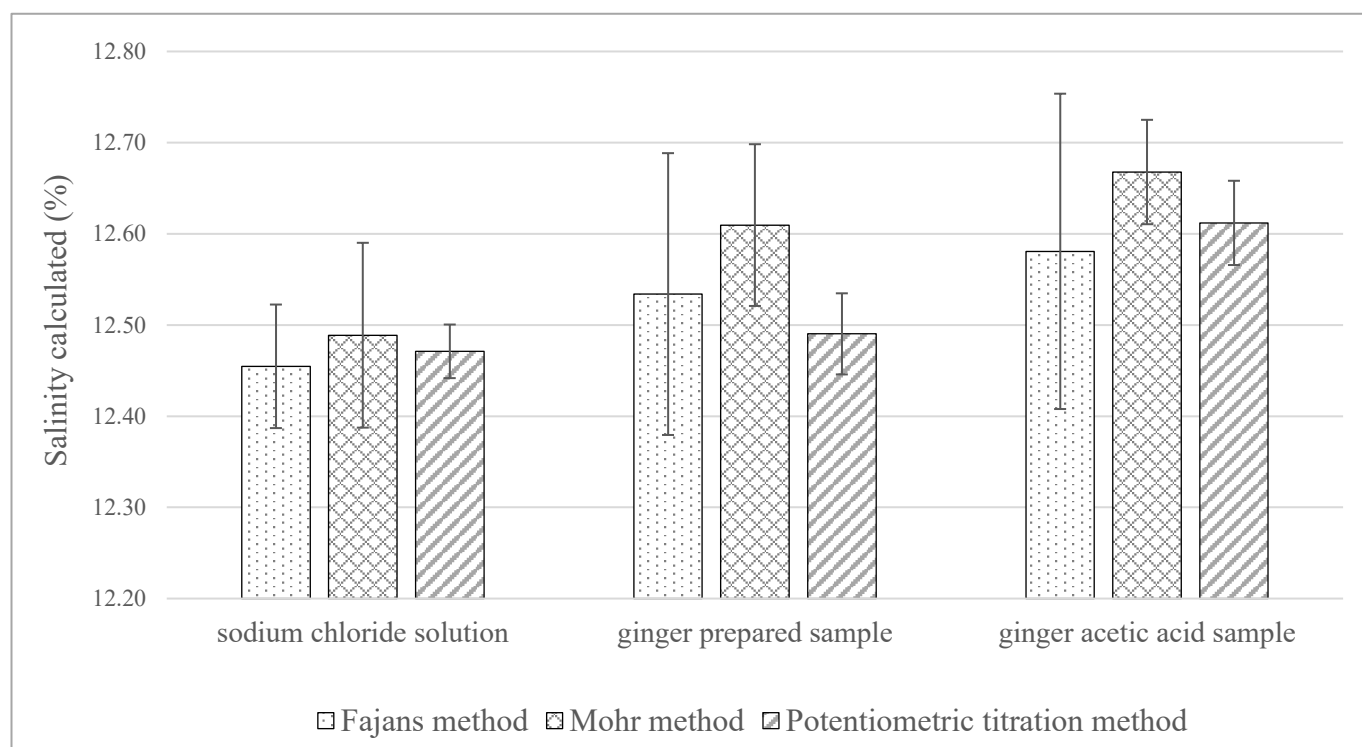


Fig.3 Comparison of salinity in different samples

文 献

- 1) 池田英貴, 山上薫, 富田健次: 関税中央分析所報, **38**, 7 (1998).
- 2) 厚生労働省, “第十八改正日本薬局方”, <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000066530.html> (参照 2025-04-21)
- 3) 奥村典子, 江坂幸宏, 瀬戸邦匡, 後藤正志, 河合聡, 宇野文二: 岐阜薬科大学紀要, **47**, 49 (1998).
- 4) JIS A 1154, 硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法 (2020).
- 5) JIS B 8224, ボイラの給水, ボイラ水及び蒸気の質—試験方法 (2022).
- 6) 古賀明洋, 野田寧: 日本海水学会誌, **71**, 291 (2017).
- 7) 清水和雄, 山崎正雄: 日本塩学会誌, **11**, 323 (1957).
- 8) 高辻渉, 山際秀誠, 花本敏和, 谷口久次: 和歌山県工業センター研究報告 (平成 17 年度), P.3 (2006).