

アプリケーションノート

清酒の総酸、アミノ酸(ホルマリン法)

関連業種	食品
使用装置	電位差自動滴定装置
測定手法	酸塩基滴定
関連規格	国税庁所定分析法

1. 概要

【注意】

局所排気ができる場所で、保護具を着用して測定を行ってください。

本アプリケーションでは、「国税庁所定分析法」の清酒の項目に基づいて、清酒の総酸・アミノ酸測定の例を紹介します(9.補足)。

0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH7.2 まで滴定を行い、総酸を求めます。引き続きアミノ酸を求めるために、pH8.2まで中和します(Method 1)。次に、pH 8.2まで中和した試料に中性ホルマリン溶液を添加し、再度0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液にて pH8.2 まで滴定を行い、中性ホルマリン溶液を添加し、pH8.2以降の滴定量からアミノ酸を求めます(Method 2)。

2. 測定上の注意点

- 1) 国税庁所定分析法では、試料は必要に応じ、増量して測定し、試料10mL相当に換算することも認められています。試料量が40 mLを超えると、中性ホルマリン溶液も増量する必要があります。
- 2) もろみを測定する場合、試料は濾過後、試料中の炭酸ガスを追い出す必要があります。炭酸ガスを追い出さない場合、測定値が高くなります。炭酸ガスを追い出す方法は、振とう、超音波、遠心分離、煮沸等の方法があります。

3. 分析終了後の処置

電極は純水で洗浄した後、電極の先端が乾燥しないように純水につけて保管してください。

4. 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	複合ガラス電極(エポキシボディタイプ)、温度補償電極
容器	70 mL PP容器※
オプション	ビュレット 1 台

※本容器を使用することで、試料10 mLの測定系が構築できます。容器は、オプション品です。別途、お買い求めください。

5. 試薬

滴定液	0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液
-----	----------------------

添加試薬 中性ホルマリン※

※ホルムアルデヒド液(特級)50 mLを0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液でpH8.2 まで中和した後、純水で全量を100 mLにします。
本試薬は、使用の都度、調製してください。

6. 分析手順

—測定—

70 mL PP容器にホールピペットを用いて試料 10.0 mLを精秤し、滴定を行います。

・Method 1

- 1) 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液にてpH 7.2 まで滴定を行い、総酸を求めます。
- 2) 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液にてpH 8.2 まで中和します。

・Method 2

- 1) 中性ホルマリン溶液 5 mLを添加します。
- 2) 再度 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いてpH 8.2 まで滴定を行い、アミノ酸を求めます。

7. 計算式

-Method 1-

計算式 1

$$\text{総酸} = \text{EP1} \times \text{TF}$$

$$\begin{array}{ll} \text{EP1} & \text{滴定量(mL)} \\ \text{TF} & \text{滴定液のファクター(0.9800)} \end{array}$$

*コハク酸に換算する場合の計算式

$$\text{コハク酸(g/100 mL)} = \text{EP1} \times \text{TF} \times 0.059$$

計算式 2

$$\text{CO2} = \text{EP2}$$

$$\text{EP2} \quad \text{pH8.2 の時の滴定量(mL)}$$

-Method 2-

$$\text{アミノ酸} = (\text{EP1} + \text{FI} - \text{FCO2}) \times \text{TF}$$

$$\text{EP1} \quad \text{滴定量(mL)}$$

$$\text{FI} \quad \text{Method 1 の最終滴定量(mL)}$$

$$\text{FCO2} \quad \text{Method 1 の計算式 2 の値(pH8.2 の時の滴定量(mL))}$$

$$\text{TF} \quad \text{滴定液のファクター(0.9800)}$$

*グリシン量に換算する場合の計算式

$$\text{アミノ酸(g/100 mL)} = (\text{EP1} + \text{FI} - \text{FCO2}) \times \text{TF} \times 0.075$$

8. 測定例

— 滴定装置の設定 —

・Method 1

<滴定モード>	自動制御		
<滴定様式>	終点電位設定		
<滴定パラメータ>		<制御パラメータ>	
ビュレットNo.	1(0.1mol/L 水酸化ナトリウム)	終点検出数	2
		終点判断方法	設定する
		第1終点電位	7.20pH
		第2終点電位	8.20pH
		ゲイン	1
		制御速度モード	標準
		スターラスピード	4

(上記の設定は一例です。機種によっては設定項目が異なる場合があります。)

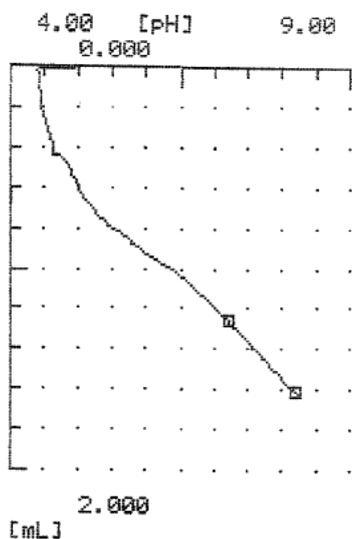
・Method 2

<滴定モード>	自動制御		
<滴定様式>	終点電位設定		
<前処理>		<制御パラメータ>	
定量注入モード	容量停止	終点検出数	1
ビュレットNo.	2(中性ホルマリン)	終点判断方法	設定する
停止注入量	5.000 mL	第1終点電位	8.20 pH
		ゲイン	1
		制御速度モード	標準
		スターラスピード	4

(上記の設定は一例です。機種によっては設定項目が異なる場合があります。)

—滴定曲線の一例—

Method 1



Method 2

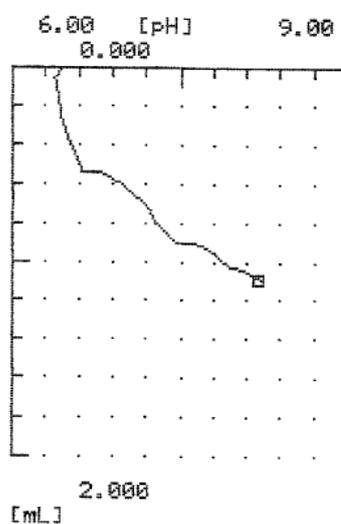


Table. 測定結果

n	採取量 (mL)	滴定量(mL)				総酸	アミノ酸度
		EP1 (Method 1)	EP2(FCO2) (Method 1)	FI (Method 1)	EPI (Method 2)		
1	10.0	1.2575	1.6150	1.6400	1.0900	1.232	1.093
2	10.0	1.2580	1.6125	1.6300	1.0983	1.233	1.093
3	10.0	1.2550	1.6450	1.6750	1.0700	1.230	1.078
平均値						1.232	1.088
標準偏差						0.002	0.009
RSD(%)						0.12	0.80

9. 補足

試料10 mLに相当する0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の滴定量を総酸、アミノ酸としています。国税庁所定分析法では、総酸はプロモチモールブルー・ニュートラルレッド混合指示薬の変色を終点とし、アミノ酸測定前の遊離酸の中和はフェノールフタレイン指示薬の変色を終点としています。今回設定している終点レベルpH7.2 とpH8.2 はそれぞれの指示薬の変色域に対応しています

10. 参考文献

国税庁所定分析法(改正平成 24 年国税庁訓令第1号)