

しょうゆの食塩分測定方法（電位差滴定法）手順書

1. 適用範囲

この手順書は、日本農林規格に定めるしょうゆに適用する。

2. 測定方法の概要

試料を水で希釈し、電位差滴定装置を用いて 0.05 mol/L 又は 0.1 mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、滴定終点までに消費した硝酸銀溶液の量から塩化ナトリウム含有量を算出する。

3. 注意事項

- (a) 硝酸、硝酸銀及びその溶液を取り扱う際には、目に入らないように保護メガネを着用すること。皮膚に付着した場合は、すぐに洗い流すこと。
- (b) 硝酸銀溶液及び硝酸は流しに捨てず、別の容器に回収し適切に処理すること。

4. 器具及び装置

試験に用いる器具及び装置は、次のとおりとする。

4.1 測定に用いる器具及び装置

- (a) 電子天びん：1 mg (0.001 g) の桁まで量ることができるもの。
- (b) 全量フラスコ：呼び容量 250 mL。JIS R 3505 に規定するクラス A 又はそれ以上のグレードのもの。
- (c) 褐色ガラス瓶：試薬調製の際に用いる。
- (d) メスシリンダー：呼び容量 100, 1000 mL。試薬調製の際に用いる。
- (e) 全量ピペット：呼び容量 5 mL、10 mL。JIS R 3505 に規定するクラス A 又はそれ以上のグレードのもの。
- (f) ビーカー：呼び容量 100 mL 又は 200 mL のもの。
- (g) 攪拌子：長さ 20 ～ 30 mm のもの。
- (h) 電位差滴定装置⁽¹⁾：下記のビュレット容量及び電極が付属された自動電位差滴定装置を用いる。
 - ① ビュレット：容量 20 mL
 - ② 電極：塩化物測定に滴した指示電極（銀電極など）及び参照電極またはこれらの複合型電極を用いる。
- (i) マグネチックスターラー

(1) ビュレット部分、滴定用溶液の貯留ボトルなど硝酸銀溶液が入る部分には褐色のものを用いるか、黒い紙等で遮光する。

4.2 滴定用溶液を標定する場合に追加する器具及び装置

- (a) るつぼ：白金製又は磁器製のもの。
- (b) 電気マッフル炉：600℃まで加熱できるもの。
- (c) デシケーター：JIS K 8001 に規定するもの。すなわち、乾燥剤として JIS Z 0701 に規定するシリカゲル(A 形 1 種) を入れたもの。シリカゲルは塩化コバルト(II) で着色したものとし、その色に変色したときには約 130℃で加熱して再生する。
- (d) 全量フラスコ：呼び容量 250 mL。JIS R 3505 に規定するクラス A 又はそれ以上のグレードのもの。
- (e) 全量ピペット：呼び容量 15 mL。JIS R 3505 に規定するクラス A 又はそれ以上のグレードのもの。

5. 水及び試薬

試験に用いる水及び試薬は、次のとおりとする。なお、(c)の塩化ナトリウム（標準物質）は、滴定用溶液を標定する場合に用いる。

- (a) 水：イオン交換法によって精製した水又は逆浸透膜法、蒸留法、イオン交換法などを組み合わせた方法によって精製したもので、JIS K8008 に規定する A2 以上の品質を有するもの。
- (b) 硝酸銀：JIS K 8550 に規定する特級のもの又はこれと同等以上のもの。
- (c) 塩化ナトリウム（標準物質）：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質。
- (d) 硝酸：JIS K 8541 に規定する特級のもの又はこれと同等以上のもの。
- (e) 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）

6. 試薬の調製

試薬の調製は次のとおり行う。なお、溶液作製量は必要に応じて変更してもよい。

6.1 0.05 mol/L硝酸銀溶液（滴定用溶液）

ファクターが求められている市販品を用いてもよい。その場合、標定は行わず試薬瓶に記載されているファクターを用いてもよい。

(a) 調製

1000 mL 褐色ガラス瓶に硝酸銀 8.5 g を量りとり、メスシリンダーで水 1000 mL を加えて溶解する⁽²⁾。

(2) 溶液の調製後、密栓して冷暗所に保管する。なお、調製中や保存中に塩化物が混入しないよう注意する。

(b) 標定⁽³⁾

塩化ナトリウム（標準物質）をるつぼに入れ、600℃で約 60 分間加熱し、デシケーターに入れて放冷する。その約 0.4～0.5 g を 0.1 mg の桁まで正確に量りとり、全量フラスコ(250 mL)に移し、水を加えて溶かし、さらに水を標線まで加える。この

溶液 15 mL を全量ピペットを用いてビーカー（100～200 mL）に正確にとり、電極が浸る高さまで水を加える。ビーカーを電位差滴定装置に装着し、装置の説明書に従い、攪拌しながら①で調製した 0.05 mol/L 硝酸銀溶液で滴定する。滴定量は装置に表示された値を丸めずに記録する。空試験として、試験液の代わりに水を用いて同様に滴定を行う。終点を検出しない場合もしくは 0.01mL 未満の場合は、空試験滴定量は 0 mL とする。

(3) 日本薬局方に規定する方法で標定してもよい。

(c) 計算

以下のとおり計算し、小数第 3 位まで記録する。

$$0.05 \text{ mol/L 硝酸銀溶液のファクター} = \frac{1000 \times a}{(V - B) \times n \times M} \times \frac{A}{100} \times \frac{15}{250}$$

a : 塩化ナトリウム秤量値 (g)

A : 塩化ナトリウムの純度 (%)

V : 滴定に要した 0.05 mol/L 硝酸銀溶液の体積 (mL)

B : 空試験の滴定に要した硝酸銀溶液の体積 (mL)

n : 滴定に使用した硝酸銀溶液の濃度 (0.05 mol/L)

M : 塩化ナトリウムの式量 (= 58.44)

6.2 0.1 mol/L硝酸銀溶液（滴定用溶液）

ファクターが求められている市販品を用いてもよい。その場合、標定は行わず試薬瓶に記載されているファクターを用いてもよい。

(a) 調製

1000 mL 褐色ガラス瓶に硝酸銀 17 g を量りとり、メスシリンダーで水 1000 mL を加えて溶解する⁽⁴⁾。

(4) 溶液の調製後、密栓して冷暗所に保管する。なお、調製中や保存中に塩化物が混入しないよう注意する。

(b) 標定⁽⁵⁾

塩化ナトリウム（標準物質）をろつぽに入れ、600 °C で約 60 分間加熱し、デシケーターに入れて放冷する。その約 0.8～1.0 g を 0.1 mg の桁まで正確に量りとり、全量フラスコ (250 mL) に移し、水を加えて溶かし、さらに水を標線まで加える。この溶液 15 mL を全量ピペットを用いてビーカー（100～200 mL）に正確にとり、電極が浸る高さまで水を加える。ビーカーを電位差滴定装置に装着し、装置の説明書に従い、攪拌しながら①で調製した 0.1 mol/L 硝酸銀溶液で滴定する。滴定量は装置に表

示された値を丸めずに記録する。空試験として、試験液の代わりに水を用いて同様に滴定を行う。終点を検出しない場合もしくは 0.01 mL 未満の場合は、空試験滴定値は 0 mL とする。

(5) 日本薬局方に規定する方法で標定してもよい。

(c) 計算

以下のとおり計算し、小数第 3 位まで記録する。

$$0.1 \text{ mol/L 硝酸銀溶液のファクター} = \frac{1000 \times a}{(V - B) \times n \times M} \times \frac{A}{100} \times \frac{15}{250}$$

a : 塩化ナトリウム秤量値 (g)

A : 塩化ナトリウムの純度 (%)

V : 滴定に要した 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の体積 (mL)

B : 空試験の滴定に要した硝酸銀溶液の体積 (mL)

n : 滴定に使用した硝酸銀溶液の濃度 (0.1 mol/L)

M : 塩化ナトリウムの式量 (= 58.44)

6.3 硝酸(1+1)

水に等容量の硝酸を加え混合する⁽⁶⁾。

(6) 採取は、メスシリンダー等で行う。また、混合する際、発熱するため水で冷やしながら行う。

6.4 1~2 %ツィーン20溶液

ツィーン 20 を 1 ~ 2g 量りとり、メスシリンダーで水 100 mL を加えて混合する。

7. 測定手順

7.1 試料溶液の調製

250 mL 全量フラスコに試料 5 mL⁽⁷⁾を全量ピペットで量りとり、量りとした試料の重量を 1 mg まで記録し⁽⁸⁾、水を加えて定容する。

(7) 全量ピペットで 5 mL 採取し、ピペットを垂直に保ち排出した後、そのまま 30 秒間保持し、ピペット胴部を把握して余滴を 1 回のみ排出する。なお、全量フラスコの上部に試料が付いた場合は、重さを量る前にキムワイプ等でふき取る。

(8) 1 mg より下の桁まで表示される天秤は数値をそのまま記録する。

7.2 滴定

(a) 試料溶液 10 mL を全量ピペットを用いてビーカーにとり、電極が浸る高さまで水を加えた後、硝酸(1+1)を 1 mL、1 ~ 2 % ツィーン 20 溶液⁽⁹⁾を 1 mL 加える。

電位差滴定装置⁽¹⁰⁾に装着し、装置の説明書に従い、かき混ぜ⁽¹¹⁾ながら 0.05 mol/L 又は 0.1 mol/L 硝酸銀溶液で滴定する。滴定量は装置に表示された値を丸めずに記録する。

(b) 空試験として、試験液の代わりに水を用いて同様に滴定を行う。終点を検出しない場合もしくは 0.01 mL 未満の場合は、空試験滴定値は 0 mL とする。

(9) 1~2% ツイーン20 溶液のかわりに、電位差滴定装置に滴した塩化銀沈殿凝集防止溶液を使用してもよい。

(10) 装置の説明書に従い、あらかじめ、ビュレット及び溶液ラインのパーズを2回以上行っておく。溶液を新しいものに変更した際は10回以上パーズを行う。

(11) マグネチックスターラーを用いて、測定の妨害とならない範囲で一定の速さでかき混ぜる。

8. 計算⁽¹²⁾

以下のとおり計算し、小数第3位まで記録する。

(a) 試料 1 g あたりの食塩分

$$\text{食塩分 (\%)} = \{(T - B) / 1000\} \times A \times F \times M \times (250/10) \times (1/W) \times 100$$

(b) 試料 1 mL あたりの食塩分

$$\text{食塩分 (\%)} = \{(T - B) / 1000\} \times A \times F \times M \times (250/10) \times (1/V) \times 100$$

T: 試験液の滴定に要した硝酸銀溶液の体積 (mL)

B⁽¹³⁾: 空試験の滴定に要した硝酸銀溶液の体積 (mL)

A: 滴定に用いた硝酸銀溶液の濃度 (0.05 mol/L 又は 0.1 mol/L)

F: 硝酸銀溶液のファクター

M: 58.44 (塩化ナトリウムの式量)

W: 試料採取量 (g)

V: 試料採取量 (5 mL)

(12) 計算はパソコンや電卓を用いて行う。計算途中では数値を丸めないこと。また、今回、1 g あたりと 1 mL あたりの食塩分を算出する。

(13) 空試験で終点の検出がされない場合もしくは 0.01 mL 未満の場合は滴定量を 0 とする。

試験用試料の調製方法

市販の製品をかき混ぜそのまま、もしくは目的の食塩分とするために食塩を加え、スターラーで 30 分かき混ぜ、試料とした。

共同試験結果

しょうゆの食塩分（電位差滴定法）w/w%

- (1) 参加試験室数：10
- (2) マテリアル数：6
- (3) 濃度：6.814 ~ 19.042 % (w/w)
- (4) 併行標準偏差 (S_r)：0.008 ~ 0.027
- (5) 室間再現標準偏差 (S_R)：0.047 ~ 0.12
- (6) 併行相対標準偏差 (RSD_r)：0.04 ~ 0.79 %
- (7) 室間再現相対標準偏差 (RSD_R)：0.31 ~ 0.85%

しょうゆの食塩分（電位差滴定法）w/v%

- (1) 参加試験室数：11
- (2) マテリアル数：6
- (3) 濃度：7.626 ~ 22.680 % (w/v)
- (4) 併行標準偏差 (S_r)：0.031 ~ 0.049
- (5) 室間再現標準偏差 (S_R)：0.063 ~ 0.084
- (6) 併行相対標準偏差 (RSD_r)：0.16 ~ 0.63 %
- (7) 室間再現相対標準偏差 (RSD_R)：0.29 ~ 0.90 %