

果実飲料のエタノール分共同試験（滴定法） 測定手順書

1. 適用範囲

この手順書は、日本農林規格に定める果実飲料及びそれらの周辺食品に適用する。

2. 測定方法の概要

果実飲料中のエタノールを蒸留して分離し、硝酸酸性下でクロム酸カリウムにより酢酸に酸化する。残ったクロム酸カリウムの酸化力をチオ硫酸ナトリウムで逆滴定し、エタノール分を算出する。

3. 注意事項

- (a) 試験実施にあたっては、保護メガネや使用する試薬に耐性のある手袋を使用する等、安全に注意すること。またクロム酸カリウムは、粉じんの吸引にも注意すること。
- (b) 塩酸、硝酸を使用する際には、ドラフト等排気設備のある場所で操作すること。
- (c) 塩酸、クロム酸カリウム、水酸化ナトリウム、硝酸、よう素酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム五水和物、及びそれらを使用した調製液は流しに捨てず、別の容器に回収し適切に処理すること。
- (d) 滴定フラスコから蒸気が発生する場合があるので、蒸留はドラフト等排気設備のある場所で行うこと。また火傷に注意し、必要に応じて耐熱手袋を着用すること。

4. 試薬等

試験に用いる水及び試薬は、次のとおりとする。

- (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 K 8008 に規定する A2 以上の品質を有するもの。
- (b) クロム酸カリウム：JIS K 8312 に規定するもの又はこれと同等以上のもの。
- (c) チオ硫酸ナトリウム五水和物：JIS K 8637 に規定するもの又はこれと同等以上のもの。
- (d) よう化カリウム：JIS K 8913 に規定するもの又はこれと同等以上のもの。
- (e) でんぷん（溶性）
- (f) 硝酸：JIS K 8541 に規定するもの又はこれと同等以上のもの。
- (g) 水酸化ナトリウム：JIS K 8576 に規定するもの又はこれと同等以上のもの。
- (h) よう素酸カリウム：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質又はこれと同等以上のもの。0.347 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液を標定する際に使用する。
- (i) 塩酸：JIS K 8180 に規定するもの又はこれと同等以上のもの。0.347 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液を標定する際に使用する。

5. 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。

5.1 試験溶液の調製及び滴定に用いる器具及び装置

- (a) 電子天びん：1 mg の桁まで量ることができるもの。
- (b) エタノール蒸留装置：冷却管及び加熱装置を有すること。冷却管は空冷式で、冷却管中にガラスビーズを詰めたもの。加熱装置は電気式バーナーで、冷却管を付けた蒸留フラスコに水 13 mL を入れ、1 分 30 秒以内に沸騰する性能を有するもの。図（IFFJP（International Federation of Fruit Juice Producers）法の装置）を参照すること。
- (c) 蒸留フラスコ：容量 100 mL の三角フラスコ、丸底フラスコ又は平底フラスコで、ゴム栓で冷却管に接続可能なもの⁽¹⁾。
- (d) 滴定フラスコ：容量 500 mL の三角フラスコ、丸底フラスコ又は平底フラスコ。
- (e) 全量ピペット：呼び容量 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) ビュレット：呼び容量 50 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。

(1) 蒸留フラスコは冷却管から外れやすいので、手で押さえるなどして落ちないように注意すること。

5.2 試薬の調製及び標定に使用する器具

- (a) 電子天びん：よう素酸カリウムを量り取る電子天びんは 0.1 mg の桁まで量ることができるもの。それ以外の試薬は 0.01 g の桁まで量ることができるもの。
- (b) 恒温乾燥器：120 ～ 140 °C に設定した場合の温度調節精度が ± 2 °C であるもの。庫内が清浄であること。
- (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 °C で加熱して再生する。
- (d) 全量フラスコ：呼び容量 250 mL、1000 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 25 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) 三角フラスコ：容量 300 mL で共栓付きのもの。
- (g) ビュレット：呼び容量 50 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。

6. 試薬の調製

試薬の調製は、次のとおり行う。試薬作製量は必要に応じて変更してよい。また、同一組成の市販品を使用してもよい。

(a) 30 %よう化カリウム

よう化カリウム 300 g をビーカー等に量りとり、水に溶解して 1000 mL とする⁽²⁾。一週間程度で黄色に着色する。黄色に着色した場合は劣化しているので、再度調製す

ること。

(b) 0.347 mol/Lクロム酸カリウム溶液

クロム酸カリウム 67.5 g をビーカー等に量りとり、水に溶解して 1000 mL とする。濃度が変わると滴定量が変わるため、一連の測定中は同じ溶液を使用すること。

(c) 1 mol/L水酸化ナトリウム溶液

水酸化ナトリウム 40 g をビーカー等に量りとり、水に溶解して 1000 mL とする。耐アルカリ性の容器に入れて保存する。チオ硫酸ナトリウムを調製する際に使用する。

(d) 10 %よう化カリウム

よう化カリウム 10 g をビーカー等に量りとり、水に溶解して 100 mL とする⁽²⁾。チオ硫酸ナトリウムを標定する際に使用する。一週間程度で黄色に着色する。黄色に着色した場合は劣化しているので、再度調製すること。

(e) 1 %でんぷん指示薬

でんぷん（溶性）1 g 及び水 10 mL をビーカー等に加えよく混和し、これを 100 °C 付近の熱水 100 mL が入っているビーカー等にかき混ぜながら加える。これを引き続き煮沸し、透明になったら室温で冷却して⁽³⁾上澄みを取るか又はろ紙でろ過する。調製したでんぷん指示薬はガラス若しくは樹脂製のフタ付容器に移し、冷蔵で保管する⁽⁴⁾。室温に戻してから使用する。

(f) 0.347 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液

小数第 3 位までファクターが求められている市販品を用いてもよい。その場合は、標定は行わずに試薬瓶等に記載されているファクターを用いてもよい。

① 調製

チオ硫酸ナトリウム五水和物 87 g をビーカー等に量りとり、メスシリンダー等で 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 100 mL を加え、新たに煮沸し冷却した水に溶解して 1000 mL とする。24 時間以上放置してから使用する。

② 標定⁽⁵⁾

よう素酸カリウムを 5 g 量りとり、あらかじめ 120 ~ 140 °C に設定した恒温乾燥機中に入れる。乾燥機の表示温度が設定温度であることを確認後、1.5 ~ 2 時間乾燥し、デシケーター内で室温になるまで放冷する。その 2.5 ~ 3 g を全量フラスコ (250 mL) に 0.1 mg の桁まで量りとり、水を加えて溶解し、水を標線まで加える。全量ピペット (25 mL) でこの溶液 25 mL を三角フラスコ (300 mL、共栓付き) にとり、メスシリンダー等で新たに煮沸し冷却した水 50 mL を加える。これにこまごめピペット等で 10 %よう化カリウム溶液 10 mL を加え、こまごめピペット等で塩酸 5 mL を加える。密栓してよく混合し、暗所に 10 分間放置する。これにメスシリンダー等で新たに煮沸し冷却した水 100 mL を壁面を洗い流すように加え、ビュレット (50 mL) を用いて 0.347 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。終点間際で液の色が薄い黄色になったときにこまごめピペット等で 1 %でんぷん指示薬 4 mL を加え、液の青色が消えるまで滴定する。空試験は、よう素酸カリウム溶液の代わりに水 25 mL を用いて同様に行う。

③ 計算

$$0.347 \text{ mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター} = \frac{W \times 25/250}{0.012376 \times (A - B)} \times \frac{a}{100}$$

A : 本試験の滴定量 (mL)

B : 空試験の滴定量 (mL)

W : よう素酸カリウム重量 (g)

a : 試薬純度 (%)

0.012376 : 0.347 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液1 mLに相当するよう素酸カリウムの重量 (g)

- (2) 水酸化ナトリウムを0.1 mol/Lとなるように加えて溶解すると劣化しにくい。
- (3) 冷却前に塩化ナトリウム30 gを加えて溶解すると劣化しにくい。
- (4) よう化カリウムを2 %w/v、水酸化ナトリウムを0.01 mol/Lとなるように加えて溶解してもよい。
- (5) JIS K 8001又は日本薬局方に規定する方法に準じて標定してもよい。その場合使用する試薬量は適宜調整すること。また、計算式は手順書のものを使用すること。

7. 測定手順

7.1 試験溶液の調製

- (a) 試料 5 g を蒸留フラスコに 1 mg の桁まで量り取る。
- (b) こまごめピペット等で水 8 mL を (a) の蒸留フラスコに加える⁽⁶⁾。
- (c) 全量ピペット (10 mL) で 0.347 mol/L クロム酸カリウム溶液 10 mL を滴定フラスコにとり、こまごめピペット等で硝酸 25 mL を加える。
- (d) 加熱装置に電源を入れ、試料を蒸留する前に水で 10 分程度空蒸留を行い、あらかじめ冷却管を温めておく (その際、冷却管とゴム栓の隙間等から蒸気漏れがないか確認する)。冷却管の先端を (c) の滴定フラスコの液の中に入れた後⁽⁷⁾、蒸留フラスコを冷却管に取り付け、加熱装置を蒸留フラスコの下に置き、蒸留を開始する。1 分 30 秒以内に沸騰したことを確認した後、3 分間沸騰を継続させる。3 分間沸騰させた後、冷却管の先端を滴定フラスコの液の中から上げる⁽⁸⁾。さらに加熱を続け、液滴が数滴、滴定フラスコ内に落下したことを確認した後⁽⁹⁾、加熱装置を外し、沸騰が収まった後蒸留フラスコを冷却管から外す⁽¹⁰⁾。水で冷却管の先端に付着した溶液を滴定フラスコに洗い込む。

(6) 必要に応じてシリコンオイル及び沸騰石を加えてもよい。

(7) 発生したエタノールの蒸気を捕捉するために行う。

(8) 液が冷却管に逆流することを防ぐため行う。

(9) 冷却管内部を洗浄するために行う。

(10) この際、加熱装置が冷却管の真下にあると、液滴が加熱装置に落下し、加熱装置が壊れる恐れがあるため、加熱装置を外してから蒸留フラスコを外すこと。

7.2 滴定

- (a) メスシリンダー等で水 300 mL、及びこまごめピペット等で 30 % よう化カリウム溶液 10 mL を 7.1(d) の滴定フラスコに加える。
- (b) (a) の後速やかに⁽¹¹⁾、ビュレット (50 mL) に入れた 0.347 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。終点間際で薄緑褐色となったらこまごめピペット等で 1 % でんぷん指示薬 4 mL を加え、青紫色が消えて透明な青色になるまで滴定する⁽¹²⁾。
- (c) 空試験は、全量ピペット (10 mL) で 0.347 mol/L クロム酸カリウム溶液 10 mL を滴定フラスコにとり、こまごめピペット等で硝酸 25 mL を加える。これにメスシリンダー等で水 300 mL、及びこまごめピペット等で 30 % よう化カリウム溶液 10 mL を加え、(b) と同様に 0.347 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する⁽¹²⁾。

(11) 放置すると発生したよう素が空气中に飛散してしまうため。

(12) 終点付近では急激に色が変わるため、滴定速度を落とし、過剰に滴定しないように注意すること。

8. 計算

次式により試料 1 kg 中のエタノール分を算出する。

$$\text{エタノール分 (g/kg)} = \frac{(B - A) \times 0.347 \times f \times MW}{4 \times W}$$

A : 本試験における 0.347 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量 (mL)

B : 空試験における 0.347 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量 (mL)

f : 0.347 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

MW : エタノールの分子量 (46.07)

W : 試料採取量 (g)

試験用試料の調製

製品をよく振り混ぜて均質化し試料とする。

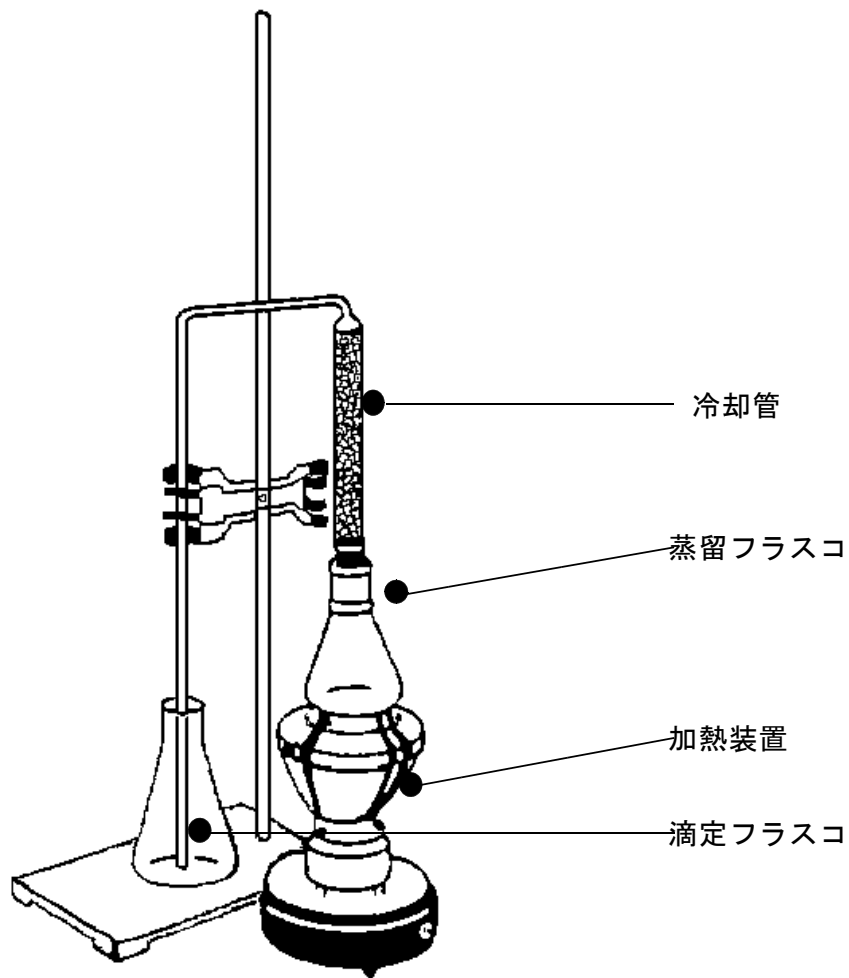


図 エタノール蒸留装置（IFFJP法の装置）

共同試験結果

果実飲料のエタノール分（滴定法）

- (1) 参加試験室数：9
- (2) マテリアル数：5
- (3) 濃度：1.1 g/kg～5.3 g/kg
- (4) 併行標準偏差 (S_P)：0.05 g/kg～0.12 g/kg
- (5) 室間再現標準偏差 (S_R)：0.07 g/kg～0.17 g/kg
- (6) 併行相対標準偏差 (RSD_P)：1.2 %～4.7 %
- (7) 室間再現相対標準偏差 (RSD_R)：1.5 %～9.2 %