

食品

清酒の総酸とアミノ酸の連続測定

1. 測定の概要

清酒の総酸(遊離酸)とアミノ酸を測定した例を紹介いたします。本測定は、国税庁所定分析法に記載されています。試料 10mL を採取し、水酸化ナトリウム標準液を用いて pH7.2 まで滴定して総酸を測定します(式 1)。引き続き pH8.2 になるまで水酸化ナトリウム標準液を加えたのち、中性ホルマリン溶液を加えることによりアミノ酸と等量の酸が遊離します(式 2)。遊離した酸を再び水酸化ナトリウム標準液で pH8.2 まで滴定することによってアミノ酸を測定します。



2. 装置構成および試薬

(1) 装置構成

| | | | |
|-------|---|----------------|-----------------------|
| 本体 | : | 自動滴定装置 | COM シリーズ |
| オプション | : | ビュレット | 1 台 |
| 電極 | : | ガラス比較サーミスタ複合電極 | GRT-604B [※] |

※本電極はガラス応答膜がフラットな形状をしており、少試料量の中和滴定に適した電極です。

(2) 試薬

滴定液 : 0.1mol/L 水酸化ナトリウム標準液

添加液 : 中性ホルマリン溶液

ホルムアルデヒド液(特級)50mL をとり、0.1mol/L 水酸化ナトリウム標準液を加えて pH8.2 に調整したのち、純水を加えて 100mL としたものを。

3. 測定手順

(1) pH 校正

中性りん酸塩 pH 標準液(pH6.86)およびほう酸塩 pH 標準液(pH9.18)による pH 校正を行いません。

(2) 試料の総酸およびアミノ酸の測定

- ① 試料をホールピペットで 10mL 採取し、50mL トールビーカー(JIS R 3503 規格品)に入れます。(純水は加えません)
- ② 攪拌子(φ5×15mm)を入れ、電極を浸漬して滴定を開始します。0.1mol/L 水酸化ナトリウム標準液による総酸の滴定、中性ホルマリン溶液の分注(オプションのビュレット)、0.1mol/L 水酸化ナトリウム標準液によるアミノ酸の滴定が順次行われます。

4. 測定条件例および測定結果

滴定条件例

① 水酸化ナトリウム標準液による総酸の滴定

| | | | | | |
|-------------|--------|------------|-----------|-----------|------|
| コンディション No. | 1 | コンスタント No. | 1 | 制御モード No. | 6 |
| メソッド | 設定点検出 | S:試料量 | 10 mL | 山越タイム | 0 秒 |
| ビュレット No. | 1 | B:ブランク mL | 0 mL | 滴加係数 | 2 |
| アンプ No. | 1 | M:滴定液濃度 | 0.1 mol/L | 滴加感度 | 0 mV |
| 表示単位 | pH | F:ファクタ | 1.002 | 待ち時間 | 3 秒 |
| スタートタイム | 5 秒 | K:係数 1 | 0 | 待ち感度 | 3 mV |
| 連続滴加 pH | 0 pH | L:係数 2 | 0 | ビュレット速度 | 2 |
| 滴定方向 | ↑ | 結果単位 | | 最小滴加量 | 40 |
| 反応タイム | 0 秒 | 計算式 | D*F | | |
| 検出開始 pH | 6.2 pH | 小数点以下桁数 | 3 | | |
| 終点 pH | 7.2 pH | 自動入力先パラメータ | 無し | | |
| 過滴加 pH | 8.2 pH | | | | |
| 最大滴加 mL | 20 mL | | | | |

② ホルマリン溶液の分注

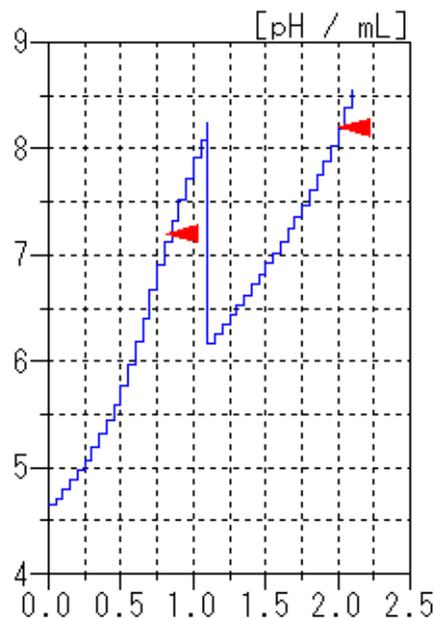
| | |
|-------------|------|
| コンディション No. | 2 |
| メソッド | 分注 |
| ビュレット No. | 2 |
| スタートタイム | 0 秒 |
| 分注量 | 5 mL |

③ 水酸化ナトリウム標準液によるアミノ酸の滴定

| | | | | | |
|-------------|--------|------------|-----------|-----------|------|
| コンディション No. | 3 | コンスタント No. | 3 | 制御モード No. | 6 |
| メソッド | 設定点検出 | S:試料量 | 10 mL | 山越タイム | 0 秒 |
| ビュレット No. | 1 | B:ブランク mL | 0 mL | 滴加係数 | 2 |
| アンプ No. | 1 | M:滴定液濃度 | 0.1 mol/L | 滴加感度 | 0 mV |
| 表示単位 | pH | F:ファクタ | 1.002 | 待ち時間 | 3 秒 |
| スタートタイム | 30 秒 | K:係数 1 | 0 | 待ち感度 | 3 mV |
| 連続滴加 mL | 0 mL | L:係数 2 | 0 | ビュレット速度 | 2 |
| 滴定方向 | ↑ | 結果単位 | | 最小滴加量 | 40 |
| 反応タイム | 0 秒 | 計算式 | (D-OA)*F | | |
| 検出開始 mL | 0 mL | 小数点以下桁数 | 3 | | |
| 終点 pH | 8.2 pH | 自動入力先パラメータ | 無し | | |
| 過滴加 pH | 8.4 pH | | | | |
| 最大滴加 mL | 20 mL | | | | |

測定結果

| 測定回数 | 試料量 (mL) | 総酸 | | アミノ酸 | |
|------|-------------|-------------|--------|-------------|--------|
| | | 滴定値 (mL) | 測定値 | 滴定値 (mL) | 測定値 |
| 1 | 10 | 0.820 | 0.822 | 1.182 | 0.904 |
| 2 | | 0.815 | 0.817 | 1.178 | 0.895 |
| 3 | | 0.826 | 0.828 | 1.166 | 0.894 |
| 統計計算 | | 平均値 : | 0.82 | | 0.90 |
| | | 標準偏差 : | 0.0055 | | 0.0055 |
| | | 変動係数 : | 0.67 % | | 0.61 % |



滴定曲線例

5. まとめ

本試料は滴定時に純水を加えると、厳密に言えばわずかに pH が変化します。本滴定の終点検出法は設定点検出のため、pH が変化すると測定誤差が生じる可能性があります。本滴定では GRT-604B を使用し、国税庁所定分析法に従って純水は添加せず、試料量 10mL のみで滴定を行いました。また、本稿のようにホルマリン溶液分注用としてオプションビュレットを 1 台増設することにより、総酸とアミノ酸の連続測定が可能となります。なお、検体数が多い場合は自動サイクラを使用することにより、より効率的な測定システムを構築することも可能です。(一部自動サイクラの改造が必要となりますので、詳細は別途お問い合わせください。)

キーワード：清酒、総酸、アミノ酸、中和滴定、設定点検出法、国税庁所定分析法

※装置のオプション構成によっては、測定できない場合があります。