食品の酸味とその電気化学的測定に関する研究

(第3報) 有機酸含量測定用セルの試作

箴島 豊*・岡山謙一*・松本 清*・坂根康伸*・芥田三郎*

Study on Sourness of Food and its Electrochemical Measurement

Part III. A cell design for the measurement of
organic acid contentYUTAKA OSAJIMA,* KEN-ICHI OKAYAMA,* KIYOSHI MATSUMOTO,*
YASUNOBU SAKANE* and SABURO AKUTA*

A design of conductance cell intended for practical determination of organic acid content in food by means of the method based on conductometry is described.

1) A simple dipping cell with bright platinum plates as electrodes was manufactured and characterized electrochemically.

2) The estimated admittance and the reciprocal of the solution resistance completely coincided for 10^{-8} to 10^{-4} N potassium chloride and/or the 300 times diluted solutions prepared from the sample solutions containing 0.3 to 2.5% organic acid as citric acid.

3) A linear relation was obtained between the conductance measured by the cell and the organic acid content titrated with standard sodium hydroxide solution: correlation coefficient, $r=0.998$ and standard deviation, $S_{y \cdot x}=0.045$.

4) An advanced cell was devised and the cell constant (θ) was 1.221 cm^{-1} in the range of 10^{-8} to 10^{-4} N potassium chloride; hence, a 300 times diluted solution of 0.1 N potassium chloride was adopted as the standard solution for calibration (3.33×10^{-4} N, $\kappa=49.40 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 25°C).

5) The response time of the advanced cell was nearly zero and there was no change of the measured value for 30 minutes successive run.

(Received Sept. 27, 1976)

酸味は食品の品質規格上きわめて重要な地位を占め、その迅速かつ正確な測定法の設定が望まれて久しい。一方、有機酸は酸味の担い手としてだけでなく、静菌剤あるいは各種の処理剤としても広く利用されつつあり、管理分析の立場からもその正確な濃度測定が重要視されるようになった。

著者らは滴定法の繁雑さを省き、同時に電位差測定法(pHメーター)では実測し難い酸含量の微小変化を正確かつ迅速に測定し得る新しい電気的分析法¹⁾を設定するとともに測定装置の試作²⁾を行った。本分析法で実測される電導度は試料および対象とする有機酸によっても異なるが、ほぼ $10 \sim 150 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ とみなされる。従って本法の実用化、汎用化には希薄溶液、すなわち高い抵

抗を示す測定液の電導度を高い精度で測定し得る装置、なかんずく正確な応答を示す測定用セルが必要である。

溶液の電導度測定には、通電用電極として表面に白金メッキした白金黒付白金板を備えたセルが一般的に用いられている。しかし、このセルは保守管理が面倒な上に吸蔵性^{3,4)}が大きいので希薄な溶液や食品試料のように多種のコロイド性高分子物質を含むような系の測定には本質的に適さない。さらに、この白金黒付白金板セルは食品試料を取扱うときの必須条件である滅菌操作を行い得ないという致命的欠陥を有している。一方、NICHOL⁵⁾は非水溶媒系での電導度測定に白金メッキしていない輝白金板を電極とする複雑なセルを用いて成果を挙げている。

* 九州大学農学部食糧化学工学科 (福岡市箱崎)

Food Sci. and Tech., Fac. Agr. Kyushu Univ., Fukuoka-ken.

著者らは本分析法の特殊性に鑑み、輝白金板を通電用電極とし、滅菌操作に堪え得る簡単な投げ込み型セルの試作を行ったので報告する。

実験方法

1. 装置

電導度測定装置: Acilyzer Model-1 (著者らの試作装置²⁾)を用いた。

交流ブリッジ: 横河・ヒューレット・パッカード製 Universal Bridge 4255A 型 (周波数 1 kHz) を用いた。

可変コンデンサー: 横河・ヒューレット・パッカード製 Decade Capacitor 4440B 型を用いた。

電導度測定用セル: 試作品輝白金板 (1×1 cm および 1×1.5 cm) ならびに東亜電波製 (白金黒付白金板, 表示セル定数 $\theta=1.013$) セルを用いた。

2. 試薬

有機酸溶液: クエン酸とリンゴ酸の9対1混合物 (w/w) とし、その濃度はアルカリ規定液による滴定酸度から求めたクエン酸換算の%値で表示した。

水: 精製水⁶⁾を脱炭酸して用いた。

塩化カリウム: 特級試薬を上記精製水で再結して用いた。

3. 測定条件

測定温度: $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ とした。

測定用試験管: 内径 22 mm のものを用いた。

結果および考察

1. 輝白金板セルの特性

輝白金板 (bright platinum, 以下 Pt-bright と略す) 1×1 cm 2枚を正確に相対するようセットした投げ込み型セルを Fig. 1 のように試作し、塩化カリウム濃度と電気化学的諸量との関係を電極間距離をパラメーターとして求めた。本実験ではセルの等価回路を液抵抗とそれに直列に結合する容量からなると仮定して測定を行った。比較のために白金黒付白金板 (platinized platinum, 以下 Pt-Pt と略す) セルでの値を併記した。周知のように Pt-bright の表面積は Pt-Pt に比べて極端に小さい⁴⁾。従って電気二重層容量に大差を生じ、実測インピーダンスへの容量成分の寄与が懸念される。Table 1 に示したように、Pt-bright セルの直列容量は Pt-Pt セルに比べて小さく、 $10^{-2} N$ では約 1/450 に過ぎない。しかし $10^{-3} \sim 10^{-4} N$ ではほぼ同一のオーダーにまで接近する。アドミタンス、すなわち全インピーダンスの逆数と液抵抗の逆数とは全測定域にわたって良

Fig. 1. A cell design for pilot use

E₁: fixed electrode, E₂: movable electrode, G: glass tube, D: deaeration tube, S: silicon plug, W: Pt wire, P: bright platinum (1cm×1cm).

好一致を示し、特に $10^{-3} \sim 10^{-4} N$ では電極間距離に関係なくそれぞれ完全に一致した。本実験の結果は、Pt-bright を電極とする Fig. 1 のような単純なセルによって、 $1 k \sim 80 k\Omega$ と極めて高い液抵抗を有する希薄溶液の電導度を正確に測定し得ることを示唆するものである。

クエン酸換算 0.3~2.5% の有機酸を含む試料液 0.1 ml と水 30 ml からなる測定液に Pt-bright セルを浸し、Table 1 と同様の実験を行った。Table 2 から明らかなように、各 Pt-bright セルによって得られたアドミタンスと液抵抗の逆数とはそれぞれ極めて良好な一致を示した。直列容量は酸濃度に対して直線的に変化し、電極間距離の増大に伴って減少した。さらに、アドミタンスと酸濃度および電極間距離の逆数との間にはそれぞれ良好な直線関係が成立した。これらのデータは、目的とする実用測定範囲内において、実験に供した各 Pt-bright セルが有機酸濃度に依存する電導度変化に対し正確に応答することを示すものである。なお、Table 1 および 2 の実験で求められた液抵抗へのファラデーインピーダンスの若干の寄与を否定し得ないが、ファラデーインピーダンスを含む界面インピーダンスを液

Table 1. Characteristics of Pt-bright electrode cell

KCl concn.		$10^{-4} N$	$10^{-3} N$	$10^{-2} N$
Electrode distance 2.0 cm	C	0.081065	1.840362	6.742152
	R	45787	5459.5	584.3
	Z	45829	5460.2	584.8
	1/R	21.8	183.1	1711.4
	Y	21.8	183.1	1709.9
3.0 cm	C	0.045752	1.056084	7.271158
	R	61897	8299.3	870.9
	Z	61995	8300.7	883.4
	1/R	16.1	120.4	1148.2
	Y	16.1	120.4	1131.9
4.0 cm	C	0.038073	0.680514	6.385412
	R	68028	10635	1149.9
	Z	68059	10638	1150.2
	1/R	14.6	94.0	869.4
	Y	14.6	94.0	869.6
5.0 cm	C	0.021915	0.475527	7.539984
	R	81484	13438	1460.6
	Z	81807	13442	1460.8
	1/R	12.2	74.4	684.5
	Y	12.2	74.3	684.5
Pt-Pt	C	0.110572	8.791339	3168.226
	R	50350	6780.0	726.9
	Z	50371	6780.0	726.9
	1/R	19.8	147.4	1375.7
	Y	19.8	147.4	1375.7

C; capacitance (μF), R; resistance (Ω), Z; impedance (Ω), 1/R; reciprocal of resistance ($\mu \Omega^{-1}$), Y; admittance ($\mu \Omega^{-1}$).

Table 2. Characteristics of Pt-bright electrode cell under practical conditions

Org. acid content (%)*		0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Electrode distance 2.0 cm	C	0.142641	0.290336	0.651362	0.958943	1.322478	1.708549
	R	33505	22369	12428	9549.8	7661.4	6531.2
	Z	33524	22376	12426	9551.2	7662.3	6531.9
	1/R	29.8	44.7	80.4	104.7	130.5	153.1
	Y	29.4	44.6	80.4	104.6	130.5	153.0
3.0 cm	C	0.067088	0.127624	0.282746	0.498772	0.660825	0.748779
	R	48643	34577	19952	14720	11904	10098
	Z	48701	34599	19960	14723	11928	10100
	1/R	20.5	28.9	50.1	67.9	84.0	99.0
	Y	20.5	28.9	50.1	67.9	83.8	99.0
4.0 cm	C	0.039611	0.073782	0.174993	0.292975	0.419916	0.511907
	R	65253	44879	25848	19473	15349	12953
	Z	65377	44931	25864	19481	15396	12957
	1/R	15.3	22.2	38.6	51.3	65.1	77.1
	Y	15.2	22.2	38.6	51.3	64.9	77.1
5.0 cm	C	0.027174	0.049329	0.110039	0.186132	0.273651	0.330923
	R	79810	57127	32745	24013	19365	16355
	Z	80025	57218	32777	24028	19374	16362
	1/R	12.5	17.5	30.5	41.6	51.6	61.1
	Y	12.4	17.4	30.5	41.6	51.6	61.1

C; capacitance (μF), R; resistance (Ω), Z; impedance (Ω), 1/R; reciprocal of resistance ($\mu \Omega^{-1}$), Y; admittance ($\mu \Omega^{-1}$).

* acid content; as citric acid content calculated from alkali titration of the solution containing citric and malic acid (9:1, w/w).

抵抗と直列に結合する容量として算出した値が全インピーダンスにまったく寄与しないことから実験上これを無視して差支えないと判断した。

2. 実用輝白金板セルの試作

実用セルの試作を前提とした前節の実験によって通電用電極として Pt-bright を使用し得ることが判明したので、Fig. 1 のセルを用いて 酸含量と 実測電導度との関係を調べた。

クエン酸換算有機酸含量を 0.3% から 2.5% まで、0.1% 刻みで変化させた試料液から Table 2 と同様にして測定液を調整し、実測電導度と試料中の有機酸含量との関係を電極間距離をパラメーターとして求めた。Fig. 2 から明らかなように、電極間距離 3, 4 および 5 cm の各セルの場合には両者の間に良好な直線関係が

Fig. 2. Effect of electrode distance on relationship between organic acid content and conductance

- (a) 2 cm
 (b) 3 cm; $r=0.998$, $S_{y \cdot x}=0.046$
 (c) 4 cm; $r=0.998$, $S_{y \cdot x}=0.045$
 (d) 5 cm; $r=0.998$, $S_{y \cdot x}=0.040$
 (r ; correlation coefficient, $S_{y \cdot x}$; standard deviation)

Fig. 3. A cell design for practical use
 P; bright-platinum (1 cm×1.5 cm),
 W; Pt wire,
 D; deaeration hole,
 G; pyrex glass.

得られた。相関係数は3つのセルともに $r=0.998$ と変らず、標準偏差も $S_{y \cdot x}=0.040 \sim 0.046$ と大差なく、いずれも実用上充分満足すべき結果を与えた。なお、電極間距離 2 cm のセルでは直線関係が得られず、実用上不適と判断された。

これらの検討結果に基づいて実用セルを Fig. 3 のように設計、試作した。電極板には 45° の角度を持たせた。角度はセルの挿入による測定液の攪拌効果および電極板への気泡の付着防止、さらには板面の水切り効果等を繰り返し実験した結果に基づいて算出した。白金板面積は 45° の角度から算出して 1.5 cm^2 とした。電極間距離は Fig. 2 のデータおよび実用上、すなわち測定液量を 30 ml、測定用試験管の内径を 22 mm と仮定したときの取り扱い上および実験誤差（セル上部への空気残留、液面からの距離に起因する誤差等）の観点から 3.5 cm とした。

3. セルの検定

電導度セルの検定には一般的にセル定数算出法が用いられる。本試作セルは低電導度領域、それも $10 \sim 150 \mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の限られた範囲内での測定に適するように設計されているので、Jones ら⁷⁾の標準塩化カリウム溶液 (1 N, 10^{-1} N, 10^{-2} N) の比電導度値を検定に用い得ない。

本実験ではセル定数算出用標準液として実用電導度範囲に近い値を示す塩化カリウム溶液、すなわち $10^{-3} \sim 10^{-4}$ N を適当と考え、 25°C における電導度を Lind ら⁸⁾の式を用いて計算によって求めた。Table 3 に示したように、本試作セルは塩化カリウム濃度 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ N、す

Table 3. Estimation of cell constant with KCl solution at 25°C

C ($\times 10^{-4}$ N)	κ ($\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	L ($\mu\Omega^{-1}$)	θ (cm^{-1})
10.00	147.0	119.8	1.227
8.00	117.8	97.10	1.213
6.00	88.57	72.74	1.218
4.00	59.22	48.67	1.217
3.33	49.40	40.45	1.221
2.00	29.72	24.30	1.223
1.00	14.90	12.16	1.225

Average 1.221

Standard deviation 0.005

κ ; calculated specific conductance,
 L ; observed conductance,
 θ ; cell constant.

Fig. 4. Time course of measured conductance by Pt-bright and Pt-Pt electrode cell
(a) Pt-Pt electrode cell,
(b) Pt-bright electrode cell ($\theta=1.221\text{ cm}^{-1}$),
concn. of electrolyte; 10^{-3} N KCl .

なわち $14.90\sim 147.0\text{ }\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ の範囲内でセル定数 $\theta=1.221\text{ cm}^{-1}$ を与え、その標準偏差は $\sigma=0.005$ であった。

本実験結果から、実用セルの検定と測定値の補正用標準溶液として 10^{-1} N 塩化カリウム 0.1 ml に測定用水 30 ml を加えた希釈液 ($3.33\times 10^{-4}\text{ N}$) を選定した。この標準液の比電導度はクエン酸換算約 1.0% の酸含量に相当する。

4. 応答時間と経時安定性

食品の規格分析あるいは食品工場での工程管理に著者らの分析法を用いる場合、装置、特にセンサーの応答時間と安定性が重要視される。Fig. 3 に示した実用セルを 10^{-3} N 塩化カリウム中に浸し、30 分間にわたって電導度を実測した。比較のため市販 Pt-Pt セルの結果を併記した。Fig. 4 から明らかなように、本セルの応答所要時間は事実上零秒であり、30 分間の連続測定を通じて測定値の変化は認められず充分満足すべき結果が得られた。一方、Pt-Pt セルでは応答に 5 分間を要し、10 分間以上測定を続けると吸着に起因すると推定される測定値の漸増傾向が記録された。

要 約

電導度測定法に基礎を置く食品中の有機酸含量測定法の実用化の一環として電導度測定用セルの試作を行った。

(1) 輝白金板を通電用電極とする簡単な投げ込み型セルを試作し、その電気化学的特性を調べた。

(2) $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{ N}$ 塩化カリウムおよびクエン酸換算 $0.3\sim 2.5\%$ の有機酸を含む試料液の 300 倍希釈液について求めたアドミッタンスと液抵抗の逆数とは完全に一致した。

(3) このセルによって得られた測定液の電導度と試料液中の有機酸含量との間には良好な直線関係が成立し、相関係数は $r=0.998$ 、標準偏差は $Sy\cdot x=0.045$ であった。

(4) 本研究の結果に基づいて試作した実用セルのセル定数は、塩化カリウム $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{ N}$ の濃度範囲内で $\theta=1.221\text{ cm}^{-1}$ であった。よって、本セルの検定用標準液として 10^{-1} N 塩化カリウムの 300 倍希釈液 ($3.33\times 10^{-4}\text{ N}$, $\kappa=49.40\text{ }\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 25°C) の採用を提案した。

(5) 実用セルの応答時間はほぼ零秒、30 分間の連続測定に対し測定値の変化は認められなかった。

本研究の概要は日本食品工業学会第 23 回大会 (1976 年 6 月東京) で発表した。

文 献

- 1) 箴島 豊・松本 清・岡山 謙一・沢村 正義・中島 正利・橋永文男・白石真一・芥田三郎：食品工誌，**23**, 262 (1976)。
- 2) 箴島 豊・松本 清・岡山 謙一・沢村 正義・芥田三郎：食品工誌，(投稿中)。
- 3) Fuoss, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 21 (1933)。
- 4) 玉虫 伶太：電気化学，第 1 版，(東京化学同人)，p. 43 (1970)。
- 5) Nichol, J. C. and Fuoss, R. M.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 696 (1954)。
- 6) 箴島 豊・松本 清・梅木 勉：日化，**1973**, 2309 (1973)。
- 7) Jones, G. and Bradshaw, B. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1780 (1933)。
- 8) Lind, J. E. Jr., Zwolenik, J. J. and Fuoss, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1577 (1959)。

(昭和 51 年 9 月 27 日受理)