电位滴定法测定白酒中的酸酯总量

发布日期：2026 年 11 月 23 日

适用仪器：自动电位滴定仪（配 pH 复合玻璃电极、10 mL 滴定管）

1　前言

酸酯总量是白酒中游离酸与酯类皂化后所生成酸的总量，以毫摩尔每升表示。白酒贮存中酯类逐步水解为酸和醇，总酯下降、总酸上升而两者的摩尔总量基本守恒，故对贮存后的白酒以酸酯总量判定——单看总酯会把正常陈化的酒判为不合格。

《白酒质量要求 第 1 部分：浓香型白酒》（GB/T 10781.1—2021）表 3、表 4 规定，产品自生产日期超过一年时按酸酯总量判定：高度酒（40%vol＜酒精度≤68%vol）优级不低于 35.0 mmol/L、一级不低于 30.0 mmol/L；低度酒（25%vol～40%vol）优级不低于 25.0 mmol/L、一级不低于 20.0 mmol/L。同表的总酸、总酯两项按「≤一年」执行，两类指标按酒龄分档，不可混用。

该标准附录 A 的 A.2 规定，酸酯总量的分析步骤按《白酒分析方法》（GB/T 10345）的 7.1.2、7.1.3 或 7.2.2～7.2.4、8.1.2～8.1.4 或 8.2.2～8.2.4 执行（附录 A 所引为 2007 年版条款号，2022 年版编号一致），即指示剂法与电位滴定法并列，任选其一。本方案取电位滴定法：吸取试样 50.0 mL，以氢氧化钠标准滴定溶液中和至 pH 9.00（记 V 中和），再加入氢氧化钠标准滴定溶液 25.00 mL，沸水浴回流皂化 30 min，冷却后用硫酸标准滴定溶液返滴定至 pH 8.70（记 V_1），以 40% 无酯乙醇 50.00 mL 同法作空白（记 V_0）。两处终点值均出自 GB/T 10345—2022 8.2.4，非本方案自定；两段均建成专项滴定方法，滴定结束即输出结果。

2　仪器与试剂

仪器：自动电位滴定仪（酸碱滴定类型、动态滴定方式，电位精度 0.01 pH，配 pH 复合玻璃电极与 10 mL 滴定管）；搅拌台与搅拌子；全玻璃回流装置（回流瓶 250 mL、球形冷凝管不短于 45 cm）；沸水浴；移液管（50 mL、25 mL，A 级）；烧杯 100 mL、150mL；玻璃珠或沸石。全程按体积取样，不需称量。

试剂：氢氧化钠与硫酸标准滴定溶液〔c(NaOH) = 0.1 mol/L、c(½H_2SO_4) = 0.1 mol/L〕，按 GB/T 601 配制标定；乙醇（无酯）溶液〔40%，95% 乙醇 600 mL 加 3.5 mol/L 氢氧化钠溶液 5 mL，回流皂化 1 h 后重蒸，配成 40%〕；酚酞指示液（10 g/L，作中和终点的目视参照）；pH 标准缓冲溶液（4.00、6.86、9.18）；三级水。无酯乙醇必须自行制备，市售乙醇含微量酯类，不经重蒸即用作空白会使结果偏低；两段之间须换滴定剂，宜先中和完全部样品再统一返滴定。

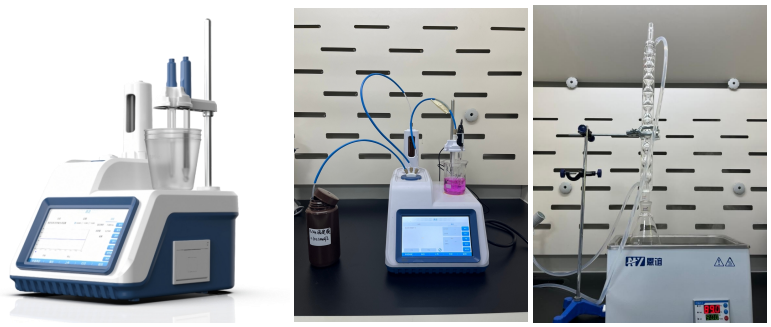

图 1　自动电位滴定仪、滴定装置与无酯乙醇的皂化回流装置

3　实验方法

3.1　试样

样品于常温、密封、避光保存；吸取前将样瓶缓慢翻转摇匀 10 次以上，开瓶后一次取完，避免乙醇挥发使结果偏高。核对生产日期，确认属于按酸酯总量判定的区间。取样量、加碱量与空白体积均与标准一致；若酸酯总量较高，标准允许加碱量增至 50.00 mL，空白同步增至 50.00 mL，计算式不变。



图 2　待测样品（左）与中和前的空白、3 份平行样（右）

3.2　中和游离酸

用移液管吸取 50.0 mL 试样于 100 mL 烧杯（不用回流瓶：瓶颈细长，电极伸不到液面），置搅拌台并投入搅拌子，插入已校准的 pH 复合玻璃电极与滴定头，使液面没过电极球泡。按表 1 左列参数新建中和段方法，以氢氧化钠标准滴定溶液滴定，仪器预搅拌后自动滴定至 pH 9.00 停止，记录消耗体积 V 中和。终点以 pH 判定而不看颜色，这是与 8.1 指示剂法的实质差别；可加 2 滴酚酞作参照，判定仍以 pH 为准。V 中和 须与 V_0、V_1 一并记录，滴过头应弃去重取，不得回滴修正。中和后将样液转入 250 mL 回流瓶，用少量水分次冲洗烧杯并入。

表 1　两段滴定的参数设置

参数项	中和段（方法一）	返滴定段（方法二）
滴定类型 / 方式	酸碱 / 动态	酸碱 / 动态
终点方法 / 预设终点值	预设终点 / pH 9.00	预设终点 / pH 8.70
滴定剂	氢氧化钠	硫酸
滴定管 / 预加体积 / 最大体积	10 mL / 0.00 / 30 mL	10 mL / 0.00 / 30 mL
预搅拌时间	60 s	30 s
最小、最大添加量 / 突跃量	0.005、0.10 mL / 0.2	0.005、0.10 mL / 0.2

注：两处终点值取自 GB/T 10345—2022 8.2.4，推挤等待 1000 ms。

3.3　加碱与回流皂化

准确加入氢氧化钠标准滴定溶液 25.00 mL，摇匀，放入玻璃珠或沸石，装冷凝管，通冷却水（宜低于 15 ℃），于沸水浴上回流皂化 30 min，时间从水浴重新沸腾计起。冷却后移入 150 mL 小烧杯，用约 10 mL 水分次冲洗回流瓶与冷凝管下端，洗液并入烧杯。

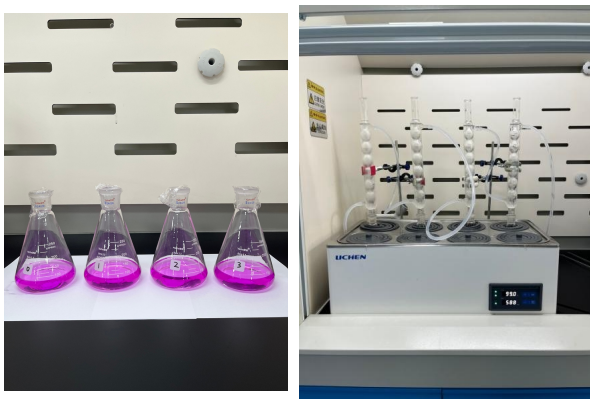

图 3　中和游离酸后加过量碱（左）与沸水浴回流皂化（右）

3.4　返滴定

将烧杯置搅拌台，投入搅拌子，插入校准过的电极与滴定头。按表 1 右列调用返滴定段方法，以硫酸标准滴定溶液滴定至终点 pH 8.70，记录消耗体积 V_1。该方法已内置计算方程与空白体积，滴定结束同时给出酸酯总量。

3.5　空白试验

吸取 40% 无酯乙醇 50.00 mL 于 100 mL 烧杯，按 3.2～3.4 同样操作（含中和后转入回流瓶），记录 V_0。每批至少 1 份空白，且与样品同批试剂、同批条件。本次实测 $V_0 = 24.1667$ mL，空白中和耗 0.0200 mL；若空白中和超过 0.05 mL，说明无酯乙醇含酸或含酯未除净，应重新制备。

3.6　建为专项滴定方法

两段各建成一个专项滴定方法。专项滴定与常规滴定参数相同，区别在于可编辑计算方程。方法一「中和游离酸」按表 1 左列设置，不设方程，只输出 V 中和；方法二「酸酯总量」按表 1 右列设置，样品体积填 50.0 mL，滴定剂浓度填硫酸滴定液的标定值 0.1023 mol/L。

氢氧化钠滴定液浓度与 V 中和不属于返滴定段，须用「参数」按钮添加为自定义参数（符号 c 氢氧化钠、V 中和），c 氢氧化钠 一次填定、V 中和 每次填入；再按 4.1 式编辑计算方程，名称「白酒酸酯总量」、单位 mmol/L，保存前执行「方程检查」，样品、滴定剂浓度、滴定剂体积、空白体积由系统自动匹配，1 000 与 50.0 作为常数写入。最后把本批 V_0（本次 24.1667 mL）录入空白体积参数，测定时只需再填 V 中和。V_0 须随批更新，沿用旧值会使结果系统性偏离。

4　结果与讨论

4.1　计算公式

$$X = [c\ 氢氧化钠 \times V\ 中和 + c \times (V_0 - V_1)] \times 1\ 000 \div 50.0$$

式中：X——试样中酸酯总量，mmol/L；c 氢氧化钠——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；V 中和——试样中游离酸所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；c——硫酸标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；V_0——空白试验消耗硫酸标准滴定溶液的体积，mL；V_1——试样消耗硫酸标准滴定溶液的体积，mL；50.0——吸取试样的体积， mL。

c 氢氧化钠 × V 中和 为游离酸消耗的碱量，$c \times (V_0 - V_1)$ 为皂化消耗的碱量，两者之和即「酸＋酯」的总摩尔量。以 1 号样为例：$X = [0.1016 \times 12.5786 + 0.1023 \times (24.1667 - 10.8176)] \times 1\ 000 \div 50.0 = (1.2780 + 1.3656) \times 20 = 52.87$ mmol/L，与仪器输出一致。当 c 氢氧化钠 = c = 0.1 mol/L 时，$X = 2 \times (V\ 中和 + V_0 - V_1)$。结果保留一位小数。

4.2　测试结果

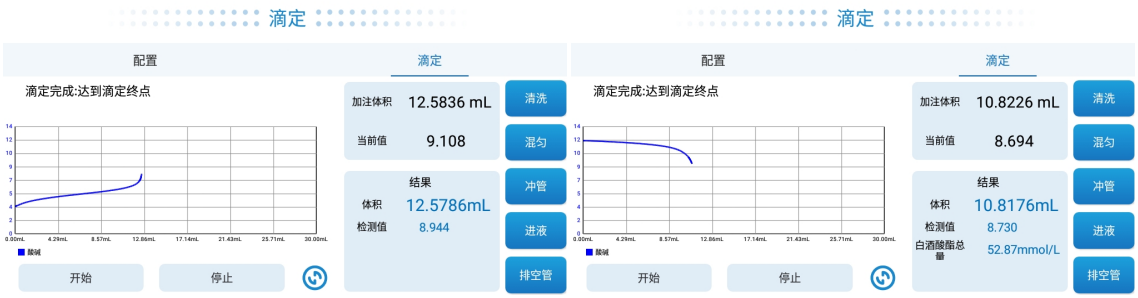

图 4　中和段（左）与返滴定段（右）的滴定曲线及结果界面

表 2　白酒样品酸酯总量测定结果（n = 3）

样品号	V 中和/mL	试样 V_1/mL	空白 V_0/mL	酸酯总量/(mmol/L)
1	12.5786	10.8176	24.1667	52.87
2	12.5768	10.6478		53.22
3	12.5791	10.6364		53.24
平均值	12.5782	10.7006	24.1667	53.11
RSD/%	0.01	0.95	—	0.39

注：同一样品平行吸取 3 份，各自中和、加碱、回流、返滴定；空白为同批单次测定，3 份共用同一 V_0，故合并列示。c(NaOH) = 0.1016 mol/L、c(½H_2SO_4) = 0.1023 mol/L，取样 50.0 mL；结果为仪器输出值，与 4.1 式手算一致。

4.3　精密度与结果分析

对同一样品平行测定 3 次，酸酯总量 52.87～53.24 mmol/L，平均 53.11 mmol/L，RSD 0.39%。附录 A 规定重复性条件下两次独立测定的绝对差值不应超过平均值的 2%（本批即 1.06 mmol/L），实测最大差值 0.37 mmol/L，为平均值的 0.70%，满足要求。中和段 V 中和 极差 0.0023 mL，折算仅 0.005 mmol/L；返滴定段 V_1 极差 0.1812 mL，折算 0.371 mmol/L，与结果极差对应。可见离散主要来自回流与冷却过程，终点判定不是误差来源。

样品为市售浓香型白酒（42%vol，生产日期 2024 年 12 月 25 日），检测时贮存约两年，属按酸酯总量判定的区间。按 GB/T 10781.1—2021 表 3，高度酒优级要求不低于 35.0 mmol/L，实测 53.1 mmol/L，高于下限 51.7%，满足优级。游离酸 25.56 mmol/L（折总酸 1.53 g/L）、酯类 27.31 mmol/L（折总酯 2.40 g/L），酸酯各半，说明酒体已处于酯水解、酸升酯降状态。

5　方案特点与优势

按标准电位滴定法执行，方法栏可如实填写 GB/T 10345—2022 8.2，结果可直接判级。终点由仪器按预设值自动判定并保存滴定曲线，不需人工分辨酚酞深浅，深色、微浑酒样同样适用；加碱量与取样量以 1∶1 线性进入计算式，加碱少 0.10 mL 结果即偏约 0.20 mmol/L，须用 A 级移液管严格照做。本方案与总酯方案的差别只在中和段终点判据与计算式，加碱、回流、返滴定完全相同，同一组 V 中和、V_0、V_1 可同时报两个项目。

GB/T 10345—2022 第 8 章把酸酯总量分列 8.1 指示剂法与 8.2 电位滴定法，两法并列、任选其一均符合标准，本方案取 8.2，两处终点值均为标准原文规定。两法试剂与计算式相同，中和段终点判据不同：8.1 以酚酞微红判定（40%～50% 乙醇介质中约 pH 8.4～8.7），8.2 定为 pH 9.00。中和多耗的碱并未消失——它留在液中与后加的 25.00 mL 一并参与回流，返滴定时被原样收回，式（2）中 V 中和 与 V_1 同增同减、一加一减正好抵消，故两法的酸酯总量结果一致，不存在因终点偏碱而系统性偏高的问题；这份碱对总酸是全额计入，对总酯是相应扣减（7.2.4.2 的「切勿过量」即指此），对两者之和则完全抵消。实际差异来自取样、回流时间与终点判读等操作因素，应控制在附录 A 的重复性限 2% 以内。

6　结论

本方案依据 GB/T 10781.1—2021 附录 A 与 GB/T 10345—2022 8.2（电位滴定法）建立：试样 50.0 mL 以氢氧化钠标准滴定溶液中和至 pH 9.00，加碱 25.00 mL 回流皂化 30 min，冷却后以硫酸标准滴定溶液返滴定至 pH 8.70，按碱的总消耗量计算，以 40% 无酯乙醇 50.00 mL 作空白；两段均建成专项滴定方法，滴定结束即出结果。对市售浓香型白酒（42%vol，生产日期 2024 年 12 月 25 日）平行测定 3 次，酸酯总量 52.87～53.24 mmol/L（平均 53.11 mmol/L），RSD 0.39%，最大差值为均值的 0.70%（限值 2%），高出高度酒优级下限（35.0 mmol/L）51.7%，满足优级要求。适用于生产日期超过一年白酒的出厂检验、进货验收与监督抽检。

7　参考文献

[1] GB/T 10781.1—2021 白酒质量要求 第 1 部分: 浓香型白酒[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
[2] GB/T 10345—2022 白酒分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
[3] GB/T 601—2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

山东恒美电子科技有限公司 应用研究部