电位滴定法测定白酒中的总酯

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

总酯是白酒中酯类化合物总量的度量，以乙酸乙酯计，单位为克每升。酯类是浓香型白酒主体香的来源，也是新酒质量的核心指标。

《白酒质量要求 第 1 部分：浓香型白酒》（GB/T 10781.1—2021）表 3、表 4 把总酯与酸酯总量按酒龄分档：产品自生产日期不超过一年的，按总酯判定，高度酒（40%vol＜酒精度≤68%vol）优级不低于 2.00 g/L、一级不低于 1.50 g/L，低度酒（25%vol～40%vol）优级不低于 1.50 g/L、一级不低于 1.00 g/L；超过一年的改按酸酯总量判定。两类指标不可混用，本方案适用于前者。

该标准 6.2 规定总酸、总酯等按《白酒分析方法》（GB/T 10345）执行；所引 2007 年版已由 2022 年版代替，本方案按现行版本执行。第 7 章总酯设 7.1 指示剂法、7.2 电位滴定法，两法并列。本方案取 7.2：试样 50.0 mL 于回流瓶，加酚酞中和至微红色，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，以 40% 无酯乙醇 50.00 mL 同法作空白。只有返滴定段电位化，中和段仍按标准用酚酞，这是 7.2 与 8.2 的实质区别，做法见第 3 章。

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 150 mL；玻璃珠或沸石；白瓷板或白纸（判色衬底）。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）；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，不经重蒸即作空白会使结果偏低。



图 1　自动电位滴定仪（左）与无酯乙醇的皂化回流装置（右）

3　实验方法

3.1　试样

本方案实测样品为市售浓香型白酒（山东诸城密州酒业，52%vol，500 mL），生产日期距检验日期在一年以内，按该标准表 3（高度酒）判定。样品常温、密封、避光保存；吸取前翻转摇匀 10 次以上，开瓶后一次取完，避免乙醇挥发使结果偏高。总酯高时标准允许加碱增至 50.00 mL，空白同步，计算式不变。



图 2　待测样品（左）与中和前分取的空白、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 250 mL 回流瓶，加 2 滴酚酞指示液，以氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色 30 s 不褪色，记录消耗体积 V 中和（图 3 左，0 号为空白、1～3 号为平行样）。本段手工滴加、目视判终点，不接电极——中和后瓶口随即要装冷凝管，电极插不进去；而酸酯总量所依的 8.2.4.2 改用 100 mL 烧杯并直接插入电极，因为那一段中和本身要用电极判定。

判色以白瓷板衬底，取最浅的、30 s 内不褪色的粉色为终点，不可滴至明显红色。切勿过量：多耗的碱随样液一并转入烧杯，返滴时把 V_1 同比顶大，总酯直接偏低（4.3 定量）；滴过头须弃去重取，不得回滴。

表 1　两段操作方式与参数设置

项目	中和段	返滴定段（专项滴定方法）
操作方式	手工滴加，目视判终点	仪器自动滴定，pH 判定终点
滴定剂	氢氧化钠 c(NaOH)	硫酸 c(½H_2SO_4)
终点判据	微红色 30 s 不褪色	预设终点 pH 8.70（标准 7.2.4.4：pH 9.00 后放慢）
滴定管	碱式 25 mL 或 50 mL	10 mL / 预加 0.00 / 最大 30 mL
预搅拌 / 最小、最大添加量	—	30 s / 0.005、0.10 mL，突跃量 0.2

注：中和段的终点判据取自 GB/T 10345—2022 7.2.4.2，返滴定段取自 7.2.4.4；本方案未改动标准值。

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。取下冷却后，将样液移入 150 mL 小烧杯，用约 10 mL 水分次冲洗回流瓶内壁，洗液并入烧杯——残留皂化液带碱，会使 V_1 偏小、结果偏高。

3.4 返滴定

将烧杯置搅拌台，投入搅拌子，插入校准过的 pH 复合玻璃电极与滴定头，使液面没过电极球泡。按表 1 右列调用返滴定方法，以硫酸标准滴定溶液动态滴定：初始阶段增量较大，滴定终点前仪器自动减小增量（对应标准 7.2.4.4 的「放慢、每次半滴」），直至 pH 8.70 为终点，记录消耗体积 V_1。该方法已内置计算方程与空白体积，滴定结束同时给出总酯含量。



图 3　实验过程：中和后的颜色（左，250 mL 回流瓶，0 号为空白、1～3 号为平行样）、沸水浴回流皂化（中）与返滴定（右）

3.5 空白试验

吸取 40% 无酯乙醇 50.00 mL 于 250 mL 回流瓶，按 3.2～3.4 同样操作（含加酚酞中和、加碱回流、移入烧杯返滴定），记录 V_0。每批至少 1 份空白，与样品同批试剂、同批条件。本次实测 $V_0 = 24.5988$ mL。空白值随无酯乙醇的批次与放置时间变化，每批重测，不可沿用旧值。

3.6 建为专项滴定方法

只需建一个专项滴定方法「白酒总酯」：滴定类型酸碱、动态方式，预设终点 pH 8.70，样品体积填 50.0 mL，滴定剂浓度填硫酸的标定值 0.1023 mol/L，空白体积填 24.5988 mL。按 4.1 式编辑计算方程，名称「总酯」、单位 g/L，88 与 50.0 作为常数写入，保存前执行「方程检查」。

与酸酯总量方案不同，本方法不需要自定义参数：中和耗碱 V 中和 不进入式（1），系统自带的样品、滴定剂浓度、滴定剂体积、空白体积四项已够用，测定时直接滴定即可出结果。

4 结果与讨论

4.1 计算公式

$$X_1 = c \times (V_0 - V_1) \times 88 \div 50.0$$

式中：X_1——试样中总酯含量（以乙酸乙酯计），g/L；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；88——乙酸乙酯的摩尔质量，g/mol；50.0——吸取试样的体积， mL。结果表示至小数点后两位。

以 1 号样为例：$X_1 = 0.1023 \times (24.5988 - 13.2331) \times 88 \div 50.0 = 0.1023 \times 11.3657 \times 1.76 = 2.05$ g/L，与仪器输出一致。式中只有硫酸一种滴定剂的浓度与体积，中和耗碱不出现在公式里——它只通过 V_1 间接体现，这正是中和必须「欠一点」的原因（见 4.3）。

4.2　测试结果

表 2　白酒样品总酯测定结果（n = 3）

样品号	试样 V_1/mL	空白 V_0/mL	总酯/(g/L)
1	13.2331	24.5988	2.05
2	13.2130		2.05
3	13.2771		2.04
平均值	13.2411	24.5988	2.04
RSD/%	0.25	—	0.29

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 = 0.1023 mol/L，取样 50.0 mL；各份按两位小数报出，平均值为三份未修约值的算术平均（2.0449）再修约。

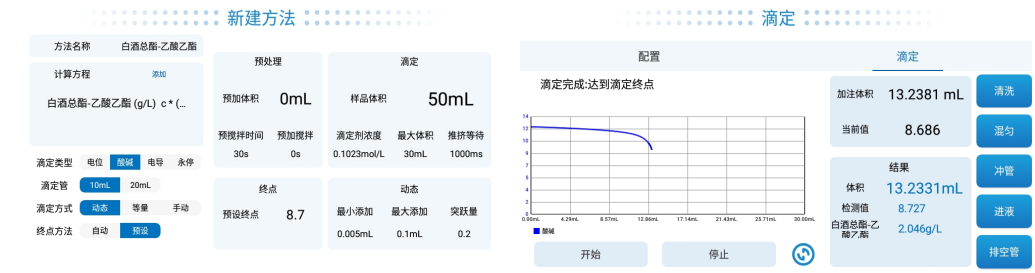

图 4　专项滴定方法参数（左，预设终点 pH 8.70）与 1 号样返滴定曲线（右，终点 pH 8.727、总酯 2.046 g/L）

4.3　精密度与结果分析

对同一样品平行测定 3 次，总酯 2.038～2.050 g/L，平均 2.04 g/L，RSD 0.29%，最大差值 0.0114 g/L，为平均值的 0.56%，低于 GB/T 10345—2022 7.2.6（同 7.1.6）规定的重复性限 2%。返滴定体积 V_1 极差 0.0641 mL，与结果极差对应，说明离散主要来自回流与冷却过程，终点判定不是误差来源。

按 GB/T 10781.1—2021 表 3，高度酒优级要求总酯不低于 2.00 g/L，实测 2.04 g/L，满足优级，余量仅 2.2%。余量薄，正说明中和段不能过量：中和每多耗 1.00 mL，总酯即下降 0.180 g/L，多耗 0.10 mL 降 0.018 g/L（0.9%），多耗约 0.25 mL（碱式滴定管五滴上下，一滴约 0.05 mL）就把合格压到限值线上。反过来，中和略微不足对下限指标是安全方向，故判色宁可浅不可深。

5　方案特点与优势

方法栏可如实填写 GB/T 10345—2022 7.2：中和段用酚酞、返滴定段用 pH 8.70，两处判据都取自标准原文，不存在方法偏离。返滴定段正是人眼判不准的一段：25.00 mL 碱返滴到近中性，颜色由深粉一路褪到无色，「红色刚好消失」没有可重复的判据；仪器按预设终点停止并保存曲线，深色、微浑酒样也适用，重复性由人眼的 0.1～0.3 mL 收到 0.065 mL 以内。

中和段保留酚酞，是标准的规定，也是方法本身的性质：这段对总酯是 1∶1 直接传递，且样品与空白的偏差在相减时抵消不掉（返滴定段的偏差才能抵消）。所以一段看眼睛、一段看电极，不是取舍，是分工。

与酸酯总量方案共用加碱、回流、皂化三个环节，差别只在中和终点判据与计算式。

6　结论

本方案依据 GB/T 10781.1—2021 表 3 与 6.2、GB/T 10345—2022 7.2（电位滴定法）建立：试样 50.0 mL 于 250 mL 回流瓶加酚酞中和至微红色，加碱 25.00 mL 回流皂化 30 min，冷却移入 150 mL 烧杯，以硫酸标准滴定溶液返滴定至 pH 8.70，按消耗硫酸的量计算，以 40% 无酯乙醇 50.00 mL 同法作空白；返滴定段建成专项滴定方法，滴定结束即出结果。对市售 52%vol 浓香型白酒（生产日期在一年以内）平行测定 3 次，总酯 2.038～2.050 g/L（平均 2.04 g/L），RSD 0.29%，最大差值为均值的 0.56%（限值 2%），高于高度酒优级下限（2.00 g/L）2.2%，满足优级要求。适用于产品自生产日期不超过一年白酒的出厂检验、进货验收与监督抽检；超过一年的按酸酯总量判定（另见《电位滴定法测定白酒中的酸酯总量》）。

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