电位滴定法测定白酒中的总酸

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

总酸是白酒中游离有机酸总量的度量，以乙酸计，单位为克每升。酸类一部分来自发酵（乙酸、乳酸、己酸、丁酸等），一部分来自贮存期间酯类的水解，既决定酒体的酸味与协调性，也是判断发酵是否正常、酒体有无污染的依据。

《白酒质量要求 第 1 部分：浓香型白酒》（GB/T 10781.1—2021）把总酸与总酯、己酸乙酯并列为「产品自生产日期不超过一年」执行的指标：高度酒（40%vol＜酒精度≤68%vol）优级不低于 0.40 g/L、一级不低于 0.30 g/L，低度酒（25%vol～40%vol）优级不低于 0.30 g/L、一级不低于 0.25 g/L。超过一年的产品改按酸酯总量判定，不再单独考核总酸——贮存中酯持续水解为酸，总酸只增不减，用固定下限判老酒已失去区分力。本方案适用于前者。

方法依据为《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》（GB 12456—2021）第三法（自动电位滴定法）：以氢氧化钠标准滴定溶液中和试液中的酸，至 pH 8.20 即为终点，按碱液消耗量计算总酸，以乙酸计取换算系数 0.060。需说明的是，GB/T 10781.1—2021 的 6.2 原文指向 GB/T 10345—2007，而现行 GB/T 10345—2022 已不再单列总酸（只保留总酯与酸酯总量），故总酸按 GB 12456 执行；该法终点落在酚酞变色区间内，与指示剂法数值可比。

方法路线：25.0 mL 试样用无二氧化碳的水定容至 250 mL（稀释 10 倍），快速滤纸过滤，吸 50.0 mL 澄清滤液（相当于原酒 5.0 mL），以 0.01016 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液动态滴定至 pH 8.20，同时以同体积无二氧化碳的水作空白。

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；容量瓶（250 mL，A 级）；移液管（25 mL、50 mL，A 级）；滴定杯（100 mL，随仪器配带）；漏斗与快速定性滤纸；pH 标准缓冲溶液（4.00、6.86、9.18）。全程按体积取样，不需称量。

试剂：氢氧化钠标准滴定溶液〔c(NaOH) = 0.01016 mol/L，由 0.1016 mol/L 溶液准确稀释 10 倍，现用现配，放置超过 3 d 须重新标定〕，按 GB/T 601 配制标定；无二氧化碳的水（三级水煮沸 15 min、加盖冷却）。白酒总酸低，用 0.01 mol/L 的碱，滴定体积落在 10 mL 管中段，读数与重复性都更好；标准 17.3.1 亦允许白酒用 0.01 mol/L 或 0.05 mol/L 的碱。



图 1　自动电位滴定仪（左）与滴定现场（右：50.0 mL 试液置于滴定杯，pH 复合电极与滴定头浸没，棕色瓶为 0.01016 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液）

3　实验方法

3.1　试液制备

取市售浓香型白酒（本方案实测样品为山东诸城密州酒业 52%vol、500 mL，生产日期在一年以内，瓶标见图 2 左），常温、密封、避光保存；吸取前翻转摇匀 10 次以上。用移液管准确吸取 25.0 mL 于 250 mL 容量瓶，用无二氧化碳的水定容至刻度、摇匀，稀释倍数 10（图 2 中）。以快速定性滤纸过滤，弃去初滤液约 10 mL，收集澄清滤液待测（图 2 右）。

3 份平行样应各自从原酒吸取、各自定容与过滤，这样测到的是取样、定容、过滤、滴定全过程的重现性；若只从同一瓶稀释液中取 3 份滴定，得到的只是滴定重复性，会低估方法的总变异。

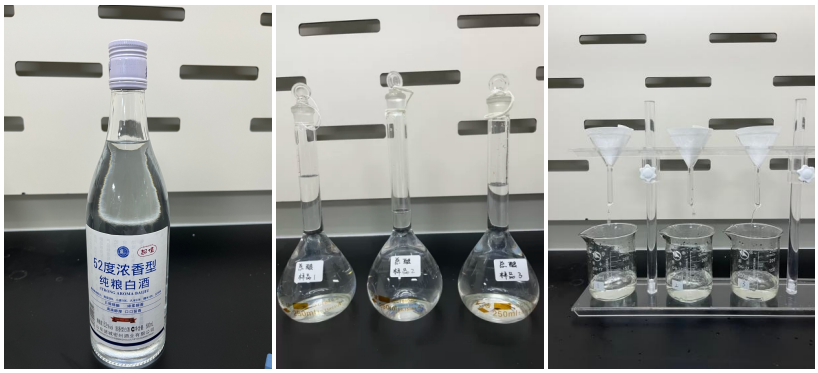

图 2　实验过程：样品（左，52%vol 浓香型白酒，山东诸城密州酒业）/ 定容（中，25.0 mL 试样定容至 250 mL）/ 过滤（右，弃初滤液后收集澄清滤液）

3.2　滴定

用移液管吸取 50.0 mL 试液于滴定杯中，投入搅拌子，插入校准过的 pH 复合玻璃电极与滴定头，使敏感膜与滴定头末端浸没且不触及杯底（装置见图 1 右）。调用专项滴定方法「白酒总酸」，按表 1 参数动态滴定，仪器滴至 pH 8.20 自动停止，记录消耗体积 V_1。

表 1　专项滴定方法「白酒总酸」参数设置

项目	设置值
方法名称	白酒总酸
滴定类型 / 方式	酸碱；动态滴定；终点方法为预设终点
滴定管	10 mL，预加体积 0.00 mL，最大体积 20 mL
预设终点	pH 8.20
样品体积	50.0 mL（试液，含原酒 5.0 mL）
滴定剂浓度	0.01016 mol/L（按标定值填写）
预搅拌	30 s
最小 / 最大添加量	0.005 mL / 0.10 mL，突跃量 0.2
计算方程	白酒总酸 = c ×（$V_1 - V_0$）× k × F ÷ w × 1 000，g/L

注：终点 pH 8.20 取自 GB 12456—2021 第三法 14 与第二法 8——两条均为各法的「原理」条，均规定中和至 pH 8.2 为终点；乙酸属该条所称「其他酸」，取 8.2；仅当以磷酸计时才取 8.7～8.8。方程参数 k：酸的换算系数，以乙酸计，取 0.060；F：稀释倍数，本方案中取 10；w：吸取试液的体积，本方案中取 50.0 mL。

3.3　空白试验

吸取 50.0 mL 无二氧化碳的水于滴定杯中，按 3.2 同法滴定，记录消耗体积 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 = 0.0350 mL，折合总酸 0.004 g/L，约为样品值的 0.5%。空白偏大通常说明水或碱液吸收了空气中的二氧化碳，应重新煮沸制水或更换碱液，不可沿用旧值。

3.4　三个白酒方法的分工

总酸建成独立的专项滴定方法后，同一台仪器上还有中和游离酸（酸酯总量的中和段）、白酒酸酯总量、白酒总酯三个方法，关键差异在终点与取样，见表 2。三者终点不同不是笔误，而是各自标准条款的规定，调用时不可混用。

表 2　同一台仪器上三个白酒方法的参数对照

方法名称	滴定剂	预设终点	取样与用途
白酒总酸	NaOH 0.01016 mol/L	pH 8.20	50.0 mL 试液（25.0 mL 原酒定容 250 mL 后过滤）→ 总酸，GB 12456 第三法
中和游离酸（白酒酸酯总量）	NaOH 0.1016 mol/L	pH 9.00	50.0 mL 原酒 → 酸酯总量第一步，只记 V 中和，GB/T 10345 8.2.4.2
白酒酸酯总量	H_2SO_4 0.1023 mol/L	pH 8.70	承接上一步的 50.0 mL 原酒 → 酸酯总量，GB/T 10345 8.2.4.3
白酒总酯	H_2SO_4 0.1023 mol/L	pH 8.70	中和（酚酞）后加碱回流的样液 → 总酯，GB/T 10345 7.2.4.4

注：总酸取 pH 8.20，是因为 GB 12456 把「中和至 pH 8.2」直接定为总酸终点；酸酯总量的 9.00 是为保证游离酸中和完全后再皂化，二者目的不同，不可互换。表中「中和游离酸」即酸酯总量方法的第一步（中和段），单独建成方法后 V 中和 由仪器直接读出。总酯方案的样品体积为 50.0 mL 原酒，与总酸方案的 50.0 mL 试液不是同一浓度，填写时注意区分。

4　结果与讨论

4.1　计算公式

试样中总酸的含量按 GB 12456—2021 式（1）计算（该式以 V_2 记空白、m 记取样体积，本方案按仪器参数统一记作 V_0、w）：

$$X = c \times (V_1 - V_0) \times k \times F \div w \times 1\,000$$

式中：X——试样中总酸的含量（以乙酸计），g/L；c——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；V_1——滴定试液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；V_0——空白试验消耗的体积，mL；k——酸的换算系数，以乙酸计取 0.060；F——稀释倍数（本方案 250÷25.0 = 10）；w——滴定所取试液的体积，50.0 mL（含原酒 5.0 mL）；1 000——换算系数。结果保留至小数点后两位。

以 1 号样为例：X = 0.01016 ×（6.5038 − 0.0350）× 0.060 × 10 ÷ 50.0 × 1 000 = 0.79 g/L，与仪器输出一致。仪器内按此式录入，方程参数 k 取 0.060、F 取 10、w 取 50.0 mL。

4.2　测试结果

表 3　白酒样品总酸测定结果（n = 3）

样品号	试样 V_1/mL	空白 V_0/mL	总酸/(g/L)
1	6.5038	0.0350	0.79
2	6.5237		0.79
3	6.6016		0.80
平均值	6.5430	0.0350	0.79
RSD/%	0.79	—	0.79

注：3 份平行样各自独立取样、定容、过滤后滴定；空白为同批单次测定，3 份共用同一 V_0，故合并列示。c(NaOH) = 0.01016 mol/L，k = 0.060，F = 10，w = 50.0 mL；结果按未修约值平均后报出。

4.3　精密度与结果分析

对同一样品平行测定 3 次，总酸 0.789～0.801 g/L，平均 0.79 g/L，RSD 0.79%，最大差值 0.0119 g/L，为平均值的 1.5%，远低于 GB 12456—2021 第 19 章规定的 10%（两次独立测定绝对差值不超过算术平均值的 10%）；即使参照 GB/T 10345—2022 7.2.6（同 7.1.6）的 2% 从紧要求，同样满足。滴定体积极差 0.0978 mL，与结果极差同向对应。

按 GB/T 10781.1—2021 表 3，高度酒优级要求总酸不低于 0.40 g/L，实测 0.79 g/L，达到限值的 1.98 倍，余量近一倍。这一点与总酯方案正好相反：同一瓶酒总酯仅高于优级下限 2.2%，中和段稍有过量即压线；总酸则余量充足，0.01016 mol/L 的碱在 20 mL 容量内可测到约 2.4 g/L，常规样品不会顶到滴定管上限。

4.4 滴定曲线

三条平行曲线形状一致：滴定开始后 pH 缓慢上升，接近 8.0 时出现明显上翘，仪器按动态方式自动减小添加量，在 pH 8.20 停止。曲线与加液记录随结果一并保存，终点位置可复核，这是指示剂法「微红色 30 s 不褪色」给不出的证据链。

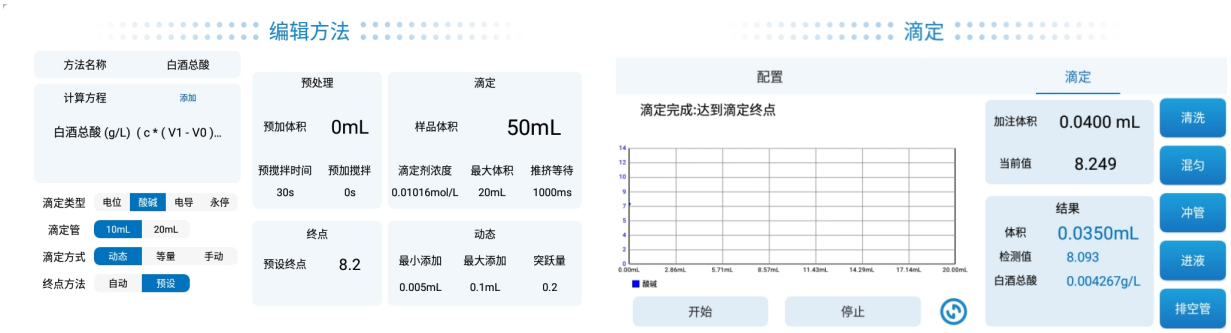

图 3　专项滴定方法参数（左，预设终点 pH 8.20）与空白试验曲线（右，V_0 = 0.0350 mL）

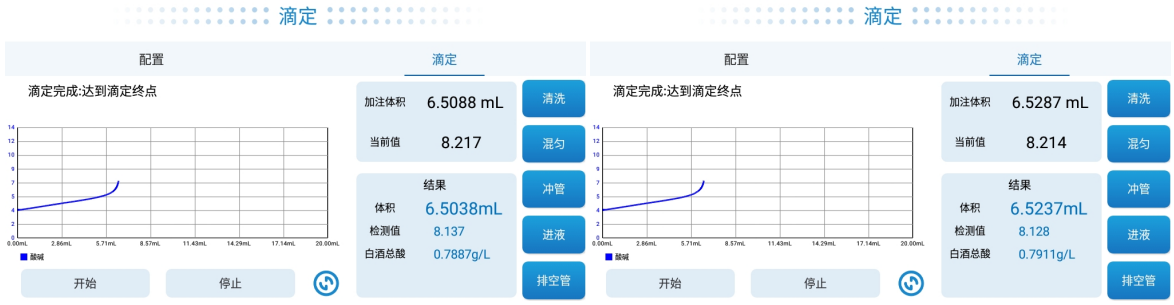

图 4　1 号样（左，V_1 = 6.5038 mL、总酸 0.7887 g/L）与 2 号样（右，V_1 = 6.5237 mL、总酸 0.7911 g/L）的滴定曲线与结果；3 号样界面同法，数据见表 3

5　方案特点与优势

用电位法测总酸不是方法偏离。GB 12456—2021 本身就设有第三法「自动电位滴定法」，终点 pH 8.2 由标准直接规定，方法栏可如实填写。三份白酒方案（总酸、总酯、酸酯总量）的电位终点都取自标准原文，差别只在终点值与取样方式，均不存在方法偏离问题。

终点由仪器判定，不依赖判色。白酒酒度高、色泽微黄，酚酞的「微红」在 52% 乙醇中本就不易分辨，深色或微浑酒样更甚；电位法按 pH 8.20 停止并留存曲线，同一样品换人、换天测定，终点位置一致。

流程短、通量高。总酸不需回流与加热，单样从取样到出结果约 3～5 min，与总酯、酸酯总量共用同一台仪器，适合批量出厂检验与进货验收。

计算式与空白体积内置在方法里，滴定结束即显示总酸含量，不必逐样代入公式，也免去手工计算的转录差错。

6　结论

本方案依据 GB 12456—2021 第三法（自动电位滴定法）建立：试样 25.0 mL 定容至 250 mL 并过滤，吸 50.0 mL 试液以 0.01016 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至 pH 8.20，按碱液消耗量计算总酸（以乙酸计），同体积无二氧化碳的水作空白，滴定段建成专项滴定方法。对市售 52%vol 浓香型白酒平行测定 3 次，总酸 0.789～0.801 g/L（平均 0.79 g/L），RSD 0.79%，最大差值为均值的 1.5%（标准限 10%），为高度酒优级下限（0.40 g/L）的 1.98 倍，满足优级要求。适用于一年以内白酒的出厂检验与进货验收；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 12456—2021 食品安全国家标准 食品中总酸的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

[2] 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.

[3] GB/T 10345—2022 白酒分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.

[4] 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.

[5] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

山东恒美电子科技有限公司 应用研究部