

电位滴定法测定黄酒中还原糖

一、前言

黄酒作为一种具有悠久历史和深厚文化底蕴的传统酒类，具有营养价值高、酒精度低、口感醇厚、饮用方式多样等优点。凭借其稳定的市场需求、丰富的产品种类，它展现出巨大的市场潜力。黄酒中还原糖的含量，对于评价黄酒品质、控制生产工艺、保障食品安全以及进行科学研究都非常重要。因此，建立准确、可靠的还原糖检测方法对于黄酒行业的发展至关重要。

黄酒共有四个品类，根据 GB/T 13662-2018 黄酒中规定的检测还原糖的方法，共涉及廉爱农法、亚铁氰化钾法和费林试剂-间接碘量滴定法，廉爱农法只能测试甜型、半甜型黄酒，且终点判断主观性较强；亚铁氰化钾法只能测试干型、半干型黄酒，且耗时长，因此本研究旨在研究费林试剂-间接碘量滴定法对四个品类的普适性，根据费林试剂-间接碘量滴定法，使用电位滴定仪简化了操作步骤，避免了颜色判定的误差，实验结果的重复性良好。

二、仪器与试剂

2.1、仪器

T960 全自动电位滴定仪，铂复合电极，电陶炉，分析天平

2.2、试剂

费林试剂甲液，费林试剂乙液，葡萄糖标准溶液（2.5g/L），0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液，浓盐酸，6mol/L 盐酸溶液，硫酸溶液（1+5），氢氧化钠溶液（500g/L），碘化钾溶液（200g/L），中性乙酸铅溶液（500g/L），磷酸氢二钠溶液（70g/L）

三、实验方法

3.1、实验过程

3.1.1、试剂的配置

1) 费林试剂甲液:称取五水硫酸铜 17.45g，加水溶解并定容至 250mL。

2) 费林试剂乙液:称取四水酒石酸钾钠 86.5g 及氢氧化钠 25g，加水溶解并定容至 1L，摇匀，过滤，备用。

3) 葡萄糖标准溶液（2.5g/L）: 称取经 103-105℃烘干至恒重的无水葡萄糖 2.5g，加水溶解，并加 5mL 浓盐酸，再用水定容至 1L。

4) 硫代硫酸钠溶液: 0.1mol/L

5) 盐酸溶液 6mol/L:量取浓盐酸 50mL，加水稀释至 100mL

6) 甲基红指示剂（2.5g/L）: 称取甲基红 0.1g，溶于乙醇并稀释至 100mL。

7) 硫酸溶液（1+5）: 20mL 浓硫酸加 100mL 水。

8) 氢氧化钠溶液 (500g/L): 称取 50g, 用水溶解并定容至 100mL。

9) 碘化钾溶液 (200g/L): 称取碘化钾 20g, 用水溶解并定容 100mL。

10) 中性乙酸铅溶液 (500g/L): 称取 50g 中性乙酸铅, 加沸水 100mL, 搅拌至全部溶解

11) 磷酸氢二钠溶液 (70g/L): 称取 7g 磷酸氢二钠, 用水溶解并定容至 100mL。

3.1.2、葡萄糖标准溶液的滴定

准确吸取 10mL 葡萄糖标准溶液, 5mL 费林甲液和 5mL 费林乙液于滴定杯中, 加入 20mL 水, 煮沸 2 分钟, 冷却后加入 10mL 碘化钾, 5mL 硫酸溶液, 进行电位滴定, 记录消耗的体积 V_6 。

3.1.3、试样的制备

准确称取一定量的试样 (控制水解液含糖量在 1g/L-5g/L) 于 100mL 容量瓶中, 加水至 50mL, 混匀然后加 2mL 中性乙酸铅溶液摇匀, 静置 5 分钟加入 3mL 磷酸氢二钠溶液摇匀, 用水定容至 100mL, 放置至溶液澄清。准确吸取 10mL 试样上清液于烧杯中, 加入 5mL 盐酸溶液和 5mL 水, 于 $68^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 水浴 15 分钟, 冷却后, 用氢氧化钠溶液调至 $\text{PH}=6-8$ 。

3.1.4、试样的滴定

准确加入 5mL 费林甲液和 5mL 费林乙液于上述调节好的试样中, 煮沸 2 分钟, 冷却后加入 10mL 碘化钾, 5mL 硫酸溶液, 进行电位滴定, 记录消耗的体积 V_7 。

3.1.5、空白实验

准确加入 5mL 费林甲液和 5mL 费林乙液于滴定杯中, 加 30mL 水, 煮沸 2 分钟, 冷却后加入 10mL 碘化钾, 5mL 硫酸溶液, 进行电位滴定, 记录消耗的体积 V_8 。

3.2、仪器参数

还原糖测定过程 T960 全自动滴定仪参数设置如表 1 所示:

表 1 滴定仪参数设置

滴定类型:	动态滴定	方法名:	还原糖含量测定
滴定管体积:	10mL	样品计量单位:	g
工作电极:	复合铂电极	参比电极:	无
搅拌速度:	6	预搅拌时间:	5s
电极平衡时间:	6s	电极平衡电位:	1mv
滴定速度:	标准	滴定前平衡电位:	6mv
最小添加体积:	0.02mL	结束体积:	20mL
电位突跃量:	500	预控 mV 值:	无

计算公式:	$X2 = \frac{V_8 - V_7}{V_8 - V_6} \times \rho_1 \times n_1$	结果单位:	g/L
滴定剂名称:	硫代硫酸钠	理论浓度:	0.1

四、结果与讨论

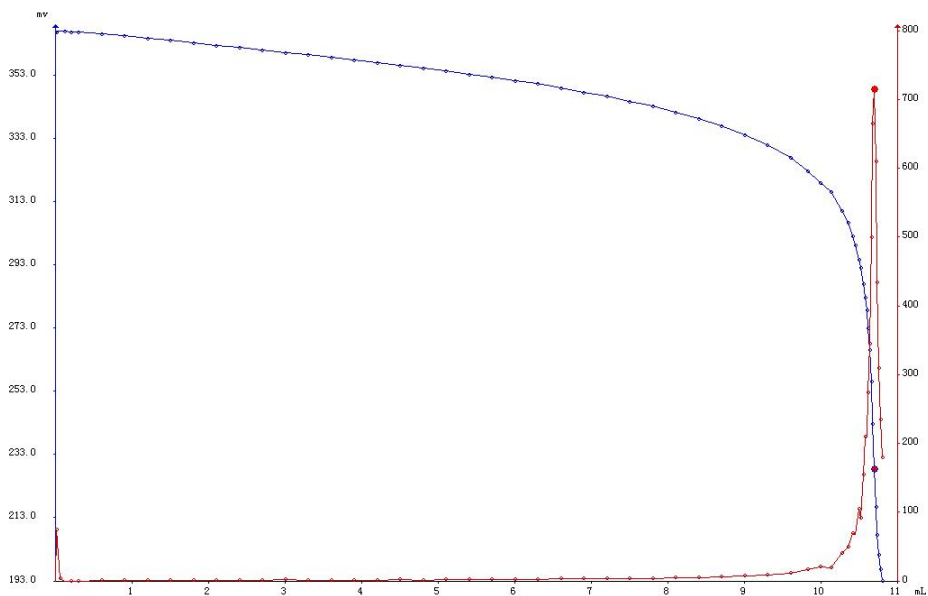
4.1、实验结果

样品还原糖经测试，得到实验结果如表 2 所示：

表 2 黄酒还原糖测试结果

样品批号	黄酒品类	称样量 (mL)	取样量 (mL)	葡萄糖滴定体 积 V_6 (mL)	空白体积 V_8 (mL)	滴定体积 V_7 (mL)	含量 (g/L)	平均值 (g/L)			
1#	干型	10	10	7.094	13.821	10.204	13.44	13.37			
						10.243	13.30				
2#						10.139	13.68	13.61			
	10.181					13.53					
3#	10.594					11.99	12.14				
	10.513					12.29					
4#	半干型					7.278	24.32	24.39			
			7.243	24.45							
5#			7.861	22.15	22.0						
	7.940		21.86								
6#	甜型	2	2	6.382	13.097	7.453	23.67	23.86			
						7.353	24.04				
7#		7.340				24.09	23.96				
	7.411	23.82									
8#	9.801	74.70				74.90					
	9.780	75.09									
9#	半甜型	10				2	6.382	13.097	6.263	28.09	28.21
									6.201	28.32	
10#									10.846	41.902	41.986
									10.837	42.070	
11#									10.851	41.809	41.986
									10.832	42.163	
12#	10.643	45.681				45.681					
	10.643	45.681									
13#	10.613	46.240	45.980								
	10.641	45.719									

4.2、滴定图谱



4.3、结论

本次研究针对四个品类的黄酒分别做了测试，由数据可以证明该方法解决了廉爱农法适用于甜型、半甜型黄酒，亚铁氰化钾法分别针对干型、半干型黄酒的缺点，该方法具有普适性。而且国标中要求在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 5%，本次实验数据均满足要求。因此，在还原糖检测中使用仪器判断减少了人工误差，大大提高了实验的精度，电位滴定法是检测该类样品含量的不错选择。

参考文献

GB/T 13662-2018 黄酒

注意事项

1、计算公式： $X_2 = \frac{V_8 - V_7}{V_8 - V_6} \times \rho_1 \times n_1$

X_2 -----试样中总糖的含量，单位为 g/L

V_6 -----葡萄糖滴定时，消耗的硫代硫酸钠的体积，单位为 mL

V_7 -----试样滴定时，消耗的硫代硫酸钠的体积，单位为 mL

V_8 -----空白实验时，消耗的硫代硫酸钠的体积，单位为 mL

ρ_1 -----葡萄糖标准溶液的浓度，单位为 g/L

n_1 -----试样的稀释倍数，单位为 mL。

为了直接得到实验数据，可以先进行葡萄糖的标定和空白的测定，测试出 V_8 和 V_6 ，然后通过公式编辑器把数值说上，可以直接读取还原糖含量，简单便捷。

2、在试样的制备过程中用氢氧化钠调节 PH 到 6-8，可以在试样里加入甲基红指示剂，用氢氧化钠调至试样由红刚刚变黄为终点。这样可以提高实验效率。