

两种测定方法检测白兰地酯类的结果比较

姚莉,丁怡

(广州市酒类检测中心,广东 广州 510000)

摘要: GB/T 11856—2008 中白兰地酯类测定采用指示剂法对去除酒样中的不挥发物之后的蒸馏液进行测量,本实验对用电位滴定法对酒样直接测定进行条件摸索研究,并比较两种测定方法的结果。结果表明,两者效果有着显著差别,可能是白兰地中含有不挥发的酯类物质而导致。

关键词: 检测分析; 酯类; 白兰地; 电位滴定法

中图分类号: TS262.38; TS261.7; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2012)05-0096-02

Comparison of the Measurement of Esters in Brandy by Two Different Methods

YAO Li and DING Yi

(Guangzhou Wine Products Measurement Center, Guangzhou, Guangdong 510000, China)

Abstract: The measurement of esters content in brandy in GB/T 11856-2008 is performed by use of indicator method after the removal of non-volatile substances in brandy samples. In this experiment, potentiometric titration method was adopted for direct measurement of esters content in brandy samples. The measurement results of the two methods were compared. The results suggested that there was significant difference between the two methods and such difference might be induced by non-volatile substances in brandy.

Key words: measurement and analysis; esters; brandy; potentiometric titration

白酒总酯测定的国标方法 GB/T 10345—2006^[1]是用酒样直接皂化后进行测定,测定方法有指示剂法和电位滴定法;而白兰地酯类测定的国标方法 GB/T 11856—2008^[2]是经蒸馏去除酒样中的不挥发物之后,对蒸馏液皂化后进行测定,测定方法为指示剂法。

上述指示剂法中所用到的指示剂为酚酞,终点时的变色过程是由无色到粉红色,如果样品本身有颜色则会影响到终点的判定,造成终点人为提前或延后;而电位滴定法的优点在于其终点是反应体系的电位突变点,由仪器的电位探头感测并记录电信号。因此,对有颜色干扰的样品,其终点判定不受人为主观因素的影响,测定结果准确,精密度良好。

本实验拟对白兰地酒样蒸馏前后的酯类测定结果之间的差异性进行分析,考虑到白兰地酒液本身带有较明显的黄色,但其蒸馏液为无色透明会影响酯类测定终点的判断,从而导致无法用指示剂法测定蒸馏前的酒样。因此,本实验先对蒸馏前白兰地酒样的酯类电位滴定测定方法进行摸索,再对两种测定方法的结果进行讨论。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器

样品 A: 张裕金奖白兰地(特种,烟台张裕葡萄酿酒股份有限公司);

样品 B: 张裕金奖白兰地(三星,烟台张裕葡萄酿酒股份有限公司);

样品 C: 张裕金奖白兰地(四星,烟台张裕葡萄酿酒股份有限公司);

样品 D: 骑仕世家白兰地(烟台路易斯特葡萄酿酒股份有限公司)。

仪器: 瑞士万通 809 智能电位滴定仪; 200 mL 高脚烧杯; 全玻璃回流装置(1000 mL 锥形瓶、250 mL 锥形瓶、冷凝管长度长于 45 cm); 25 mL 酸式滴定管; 25 mL 碱式滴定管。

1.2 试剂

0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液, 深圳市博林达科技有限公司; 0.05 mol/L 氢氧化钠滴定溶液; 0.1 mol/L 硫酸标准滴定溶液: 按 GB/T 601 配制与标定, 浓度为 0.0977 mol/L; 40 %vol 乙醇(无酯)溶液: 取 95 %vol 乙醇 600 mL 于 1000 mL 锥形瓶中, 加 3.5 mol/L 氢氧化钠溶液 5 mL, 加热回流皂化 1 h。然后移入蒸馏器中重蒸, 再配成 40 %vol 乙醇溶液; 10 g/L 酚酞指示液: 按 GB/T 603 配制。

收稿日期: 2012-04-01

作者简介: 姚莉(1977-), 女, 四川遂宁人, 硕士, 工程师, 主要从事酒类理化、微生物检测分析工作。

优先数字出版时间 2012-04-26; 地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120426.1434.001.html>。

1.3 电位滴定的条件

1.3.1 电位滴定法测定空白的条件

动态范围 pH3, 最大加液速度 0.50 mL/min, 最小加液速度 3.00 μ L/min, 停止漂移 20 μ L/min。

1.3.2 电位滴定法测定样品的条件

动态范围 pH3, 最大加液速度 1.00 mL/min, 最小加液速度 5.00 μ L/min, 停止漂移 20 μ L/min。

1.4 实验方法

1.4.1 直接电位滴定法

吸取 25 mL 样品于 200 mL 高脚烧杯中, 加 0.5 mL 10 g/L 酚酞指示液, 上智能电位测定仪用 0.1000 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至 pH8.20, 不记录氢氧化钠标准溶液的体积, 并将其转入到 250 mL 锥形瓶中, 再准确用滴定管加入 0.1000 mol/L 氢氧化钠标准溶液 10 mL; 放入 3~5 颗玻璃珠, 装上冷凝管(冷却水温度应低于 15 $^{\circ}$ C), 加热至沸腾, 准确回流 30 min, 取下锥形瓶, 冷却; 转入 200 mL 高脚烧杯, 用滴定管向其中准确加入 11 mL 0.0977 mol/L 硫酸标准滴定溶液后, 转至电位测定仪用 0.05 mol/L 氢氧化钠滴定溶液滴定至设定终点(详见 1.4.2), 记录消耗 0.05 mol/L 氢氧化钠滴定溶液的体积(V_1)。

吸取 40 %vol 乙醇(无酯)溶液 25.00 mL, 按 1.4.1 方法同样操作, 做空白试验; 记录消耗 0.05 mol/L 氢氧化钠滴定溶液的体积(V_0)。

1.4.2 电位滴定法终点 pH 值设定的选择

设计电位滴定的终点分别为 pH8.2、pH8.7、pH9、pH9.5, 考察其测定结果。

1.4.3 国标指示剂法

用洁净、干燥的 100 mL 容量瓶, 准确量取 100 mL

样品(液温 20 $^{\circ}$ C)于 500 mL 蒸馏瓶中, 用 50 mL 水分 3 次冲洗容量瓶; 洗液并入蒸馏瓶中, 加 3~5 颗玻璃珠, 连接冷凝管, 以取样用的原容量瓶作接收器(外加冰浴), 开启冷却水, 收集溜出液, 当接近刻度时, 取下容量瓶, 盖塞, 于 20 $^{\circ}$ C 水浴中保温 30 min, 再补加水至刻度, 混匀, 备用。

吸取上述蒸馏液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 加 0.5 mL 10g/L 酚酞指示液, 以 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色(切勿过量), 不记录氢氧化钠标准溶液的体积。再准确用滴定管加入 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液 10 mL, 放入几颗玻璃珠, 装上冷凝管(冷却水温度宜低于 15 $^{\circ}$ C), 加热至沸腾, 准确回流 30 min, 取下锥形瓶, 冷却。用滴定管向其中准确加入 11 mL 0.0977 mol/L 硫酸标准滴定溶液后, 用 0.05 mol/L 氢氧化钠滴定溶液滴定至粉红色为其终点, 记录消耗 0.05 mol/L 氢氧化钠滴定溶液的体积(V_1)。

吸取 40 %vol 乙醇(无酯)溶液 25.00 mL, 按 1.4.3 方法同样操作, 做空白试验, 记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积(V_0)。

2 结果与讨论

2.1 电位滴定法终点 pH 值设定的选择

在综合考虑白酒 GB/T 10345—2006^[1]中总酸、总酯测定电位滴定法测定终点设定值(pH9.00)和白兰地 GB/T 11856—2008^[2]中总酸电位滴定法测定终点设定值(pH8.20)以及酚酞试剂变色范围(pH8~10)以上 3 个因素条件下, 针对本实验设定 8.2、8.70、9、9.5 的 pH 值作为终点判断, 用 10 g/L 酚酞指示液作为颜色指示剂来判断终点。从滴定终点的颜色判断, 终点 pH 值设定为 9

表 1 2 种实验方法测定 4 种样品的酯类含量

(n=3)

序号	样品名称/终点设定 pH 值	电位滴定法测定酯类平均含量 (g/mL)	国标法测定酯类平均含量 (g/mL)	直接电位滴定 终点颜色判别	国标指示剂法滴定 终点颜色判别
1	样品 A/8.20	0.19	0.11	浅黄色	浅紫红色
2	样品 A/8.70	0.24		橙黄色	
3	样品 A/9.00	0.22		浅紫红色	
4	样品 A/9.50	0.29		深紫红色	
5	样品 B/8.20	0.85	0.17	浅黄色	浅紫红色
6	样品 B/8.70	0.87		橙黄色	
7	样品 B/9.00	0.89		浅紫红色	
8	样品 B/9.50	0.90		深紫红色	
9	样品 C/8.20	2.15	0.09	浅黄色	浅紫红色
10	样品 C/8.70	2.33		橙黄色	
11	样品 C/9.00	2.29		浅紫红色	
12	样品 C/9.50	2.42		深紫红色	
13	样品 D/8.20	0.32	0.08	浅黄色	浅紫红色
14	样品 D/8.70	0.43		橙黄色	
15	样品 D/9.00	0.43		浅紫红色	
16	样品 D/9.50	0.44		深紫红色	

(下转第 101 页)

采用 C_{18} 固相萃取柱富集和净化,样品前处理简便快捷,采用气相色谱-负化学离子源质谱法测定,选择性和灵敏度大大提高,方法的回收率、精密度、定量检测限等指标均达到残留分析要求。本方法前处理简便快速,测定灵敏度高,适合于葡萄酒残留农药的日常检测,可用于对进出口葡萄酒中残留农药的测定。

参考文献:

- [1] 王亚钦,许建军,石英,等.设立葡萄酒农残限量的必要性和可行性分析[J].中外葡萄与葡萄酒,2011(3):76-80.
- [2] 胡媛,刘文民,周艳明,等.固相微萃取-气相色谱法测定红葡萄酒中残留的有机磷农药[J].色谱,2006,24(5):290-293.
- [3] 朱学良,戚向阳,岳晶念,等.基质固相分散萃取气相色谱电子捕获检测器测定葡萄酒中5种农药残留[J].分析化学,2007,35(2):259-260.
- [4] 陈晶,苏建峰,张光军,等.固相萃取气相色谱-质谱法测定葡萄酒中118种农药残留量[J].理化检验-化学分册,2007,47(4):449-452.
- [5] 任晓燕,谢勇,唐宗贵,等.基质固相分散气相色谱-质谱联用检

测葡萄酒中9种有机磷农药残留[J].农产品加工学刊,2010(4):66-68.

- [6] 王金芳,栾鸾,王正全,等.微液液提取或固相萃取法净化、气相色谱-质谱联用测定葡萄酒中19种农药多残留[J].色谱,2007,35(10):449-452.
- [7] 淑英,王华.高效液相色谱法测定葡萄酒中多菌灵的残留量[J].酿酒科技,2006(2):94-96.
- [8] 董静,潘玉香,秦亚萍,等.程序升温大体积进样气相色谱-负化学离子源质谱法测定白菜和苹果中103种农药残留[J].色谱,2010,28(7):654-663.
- [9] 桂建业,张莉,刘继华,等.固相萃取衍生气相色谱-负化学源质谱法检测水中酸性除草剂[J].分析化学,2010,38(8):1177-1181.
- [10] 胡贝贞,沈国军,邵铁峰,等.加速溶剂萃取-气相色谱-负化学源质谱法测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量[J].分析试验室,2009,28(1):80-83.
- [11] 林竹光,张莉莉,孙若男,等.海产品中九种多溴联苯醚残留的气相色谱-负化学离子源/质谱法分析[J].分析试验室,2008,24(5):512-516.

(上接第97页)

的滴定结果跟该样品总酸测定的结果颜色最为接近。综合各方面因素,最后确定直接电位滴定法的终点 pH 值设定为 9。结果详见表 1。

2.2 电位滴定法和指示剂法的比较

直接电位滴定法和国标指示剂法的实验结果均满足方法精密度($\leq 5\%$)的要求。结果表明,这两种不同方法测定的样品 A、样品 B、样品 C、样品 D 白兰地 4 个样品的酯类含量的测定值有着显著的差别,结果见表 1。

3 结论

3.1 张裕白兰地不同级别的酒样中,不挥发酯类含量随级别升高而增大,这与白酒标准中不同级别的总酯含量一一相关。这应是酒在陈酿过程中,橡木桶中的一些脂溶性、水溶性物质迁移至酒中,构成了酒的独特风味。

3.2 从直接电位滴定法和国标指示剂法测定酯类含量的结果看,直接电位滴定法测定值与国标指示剂法结果相差较大。国标指示剂法测定的应属沸点低、分子量小、极性小的酯类化合物,仅为酒样中的一部分酯类物质,而

直接电位滴定法则是对样品中所有酯类物质进行测定。从结果分析白兰地中可能含有一些不易挥发、极性大或分子量大、在碱性条件下又能水解出一些类似酸性的酯类物质,从而使得实验结果差异偏大。由此结果可知,白兰地中含有一些能干扰酯类测定结果的物质的存在,故本实验对这些物质的研究有一定的启发意义。

3.3 近十年来,出现了顶空-气相色谱法分析挥发性化合物,其特点是通过密闭样品加热,吸取上部气体样品进行色谱分析,与国标的方法有异曲同工之处;同时此法具有不用样品前处理,样品量少,分析时间短等优点。因此,考虑可以采取顶空-气相色谱法来进一步摸索直接测量白兰地酯类含量的方法以满足白兰地国家标准对酯类物质的测定。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部和国家标准化委员会, GB/T 10345—2006 白酒分析方法[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [2] 中华人民共和国卫生部和国家标准化委员会, GB/T 11856—2008 白兰地[S].北京:中国标准出版社,2008.

2011 青岛啤酒营业收入 231.58 亿元

本刊讯 据《华夏酒报》报道,2012年3月29日,青岛啤酒股份有限公司公布2011年年度报告,报告期内,公司实现营业收入231.58亿元,同比增长16.38%;实现归属于公司股东的净利润17.38亿元,同比增长14.30%。

青岛啤酒表示,公司去年经营业绩的持续较快增长,全年实现啤酒销量715万千升,同比增长12.6%;实现营业收入231.58亿元,同比增长16.38%。(卓越文,小小荐)

来源:华夏酒报 2012-4-13