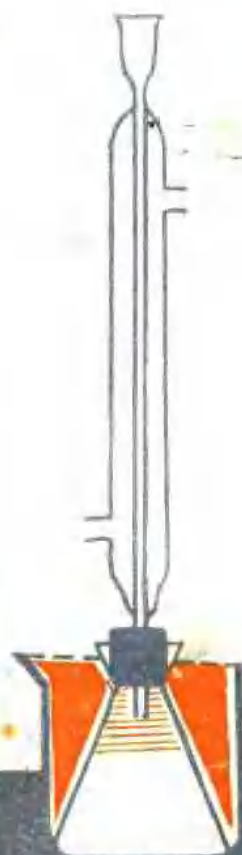


白酒

化学分析



山东省轻工业学校编

白酒化学分析

山东省轻工业学校

一九七七年一月十二日

前 言

在英明领袖华主席为首的党中央领导下，在党的十一大路线的指引下，全党全国各族人民高举毛主席的伟大旗帜，坚持党的基本路线，深入开展揭批“四人帮”的伟大斗争，全国各条战线热气腾腾，捷报频传，形势一片大好，酿酒工业通过工业学大庆，加强了企业管理，健全了化验、检查机构，对指导酿酒生产，提高产品质量，起到了良好的作用。

我校根据省一轻局的指示，曾于1976年3月至1977年8月举办了三期白酒分析短训班，提高化验员业务理论水平及化验操作技能。本书是在短训班教材的基础上，广泛征求意见，加以补充，由刘广群老师重新修改编写而成。

全书共分三部分，第一部分介绍了白酒化学分析基础理论；第二部分介绍了成品、半成品的分析及测定方法中所涉及的基本理论问题；第三部分是水质分析及有关理论等。可供从事酿酒分析人员自学或有关工作同志的参考，也可作为各地化验员培训教材。

由于我们的水平有限，实践经验不足，缺点和错误在所难免，希望广大读者批评指正。

山东省轻工业学校

1977年12月

目 录

第一部分 白酒化学分析基础理论

第一章	概论	1
第一节	定量分析化学的任务与方法.....	1
第二节	分析误差.....	3
第三节	分析天平.....	9
第四节	试样称取和处理.....	17
第五节	常用仪器及使用方法.....	22
实验一	称样练习.....	29
实验二	常用仪器使用练习.....	30
第二章	标准溶液的配制和计算	33
第一节	标准溶液的配制方法.....	33
第二节	标准溶液浓度的表示方法.....	34
第三节	白酒分析的计算.....	38
第三章	中和法	46
第一节	中和法概述.....	49
第二节	中和法的指示剂.....	47
第三节	滴定曲线和指示剂的选择.....	51
第四节	酸碱标准溶液的配制和标定.....	66
实验三	硫酸标准溶液的配制和标定.....	74
实验四	氢氧化钠标准溶液的配制和标定.....	76

实验五	白酒中总酸的测定	78
第四章	氧化还原法	81
第一节	概述	81
第二节	氧化还原滴定曲线	85
第三节	碘量法	92
第四节	高锰酸钾法	101
实验六	碘、硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	98
实验七	白酒中总醛的测定	101
实验八	高锰酸钾标准溶液的配制和标定	104
实验九	水中耗氧量的测定	106
第五章	比色分析法	110
第一节	比色分析简述	110
第二节	比色分析基本原理	111
第三节	比色分析的方法	117
第四节	影响比色分析的因素	129
实验十	白酒中铁的测定	132

第二部分 白酒分析

第六章	原料分析	136
第一节	试样的准备	136
第二节	原料中水分、淀粉的分析	137
第七章	生产工艺检查	147
第一节	固体发酵的酒酯分析	147
第二节	粉碎原料的分析	152
第三节	蒸煮糊液的分析	154

第四节	液体发酵糖化醪的分析	154
第五节	液体发酵成熟发酵醪的分析	158
第六节	蒸馏废液的分析	165
第八章	曲和酒母的分析	168
第一节	夫曲的分析(大曲)	168
第二节	酒母醪分析	177
第九章	白酒成品分析	181
第一节	取样方法	181
第二节	感官鉴定	181
第三节	化学分析	189
一	酒精度的分析	189
二	总酸的分析	193
三	总酯的分析	195
四	总醛的分析	198
五	高级醇的分析	201
六	糠醛的分析	207
七	甲醇的分析	210
八	铅的分析	216
九	铁的分析	222
第四节	白酒质量标准	222
第十章	酒精成品分析	223
第一节	医药酒精的分析	223
第二节	部颁酒精质量标准	228

第三部分 水质分析

第十一章	水质的分析	230
-------------	--------------	-----

第一节	概述	230
第二节	酸碱性质的分析	232
第三节	硬度的分析	242
第四节	氯化物的分析	258
第五节	溶解氧的分析	264
第六节	铁和锰的分析	269
第七节	磷酸盐的分析	274

附录

一	国际原子量表	276
二	白酒分析常用化合物的分子量及当量表	278
三	常用酸碱当量浓度与比重表	281
四	化学试剂规格等级表	282
五	常用标准氧化势表	283
六	廉·爱浓法的糖类定量表	284
七	酒度、温度换算表	286
八	糖度与温度换算表	305
九	含水曲子换算为绝干曲子量和浸泡加水量计算表	308
十	酵母细胞数计算表	310
十一	酒精比重与百分含量对照表	311
十二	20℃时稀释酒精到浓度50% (v/v) 配比表	339

第一部分

白酒化学分析基础理论

第一章 概论

第一节 定量分析化学的任务与方法

定量分析是化学学科的组成部分，是研究物质中组分含量的测定方法及原理的一门学科。

毛主席教导我们：“要有基本的数量的分析。任何质量都表现为一定的数量，没有数量也就没有质量。”事物各有其不同的质的规定性，质变总是通过量变表现出来的，定量分析正是化学领域中着重通过量的研究来认识自然界并改造自然界的。生产水平和产品质量也都表现于数量的变化。例如鉴定白酒质量的优劣，对其有害人体健康的主要成分及所允许含量都有一定的指标。又如白酒原料的化学组成，发酵过程中工艺条件的控制与生物化学变化，半成品，成品的质量检查，新原料的寻找，新产品的试制，生物化学机理的探讨等等，皆借助于定量分析化学这一重要工具。以上都说明了如果“不懂得注意决定事物质量的数量界限，一切都是胸中无‘数’，结果就不能不犯错误。”为此，定量分析常被人们称为控制生产的“眼睛”。

定量分析按分析方法不同，一般可分为化学分析法和物理及物理化学分析法（仪器分析法）两大类：

1、化学分析法

根据物质的化学性质来测定物质含量的方法，其中主要分重量分析法和容量分析法。

①容量分析法 用一种已知准确浓度的溶液（标准溶液）和被测组分起反应，根据反应完全时所消耗的标准溶液的体积，计算出被测组分的含量。容量分析又可按所用反应的类型不同而分为中和法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、络合物滴定法及非水溶液滴定法。容量法最大的优点是简单、迅速，而且能达到一定的准确度（0.1%），因此是目前工厂实验室分析中应用最广的分析方法。

②重量分析法 将一定量被测试样制成溶液后，利用适当的化学反应使生成难溶的沉淀，然后称量沉淀的重量求出被测组分的含量。又可以分为沉淀法、气化法等。

③气体分析法 根据反应前后气体体积的变化来测定被测组分的含量。

2、物理及物理化学分析法

自然过程的辩证性质告诉我们，各种运动形式不是彼此孤立的，而是相互联系相互转化的。化学运动和物理运动之间的关系也是这样。我们可以利用物质的物理性质或物理化学性质并借助于光电仪器来测定物质的含量，这种分析方法又叫仪器分析法，其中较普遍应用的有光学分析法和电化学分析法。

①光学分析法 利用物质的浓度和光学性质的关系，即根据溶液颜色的深浅来测定物质含量的方法称为比色分析

法，用人眼观察的叫目视比色法，用光电比色计测量的叫光电比色法。

②电化学分析法 利用物质的电学及电化学性质以测定物质组分含量的方法称为电化学分析法，根据具体测量对象的不同，又可分为电重量分析法（电解分析法）和电容量分析法。极谱分析法是一种特殊的电解分析法。

此外，还发展了一些仪器分析方法，如质谱分析、色谱分析和放射化学分析等。

考虑酿酒工业实际情况和发展的需要，主要介绍容量分析法和比色分析法。

第二节 分析误差

分析结果与真实值之间的差别，称为误差。在进行任何分析的一系列操作中，虽然我们使用可靠的分析方法，准确的仪器，精细地进行操作，测得的结果也不可能和真实数值完全一致；即使是用同一个试样，用同一种方法，由同一个人，在完全相同的条件下进行平行分析，也难于得到相同的结果，这就是说，分析过程中误差是不可避免的。但作为一个分析工作者，不仅要能测出物质含量的数据，而且要善于判断结果的正确性，检查出产生误差的原因，研究消除误差的办法，把误差减少到最低限度，使分析结果能更好地为生产服务，为三大革命运动服务。

一、系统误差与偶然误差

误差根据其来源和性质的不同可分为系统误差和偶然误

差两类。

1、系统误差又称可测误差

它是由分析过程中的某经常性的原因所造成的，在重复测定时，它会重复表现出来，它对分析结果的影响比较固定。这种误差的大小、正负，往往可以测定出来，因而是可以校正的。

系统误差的主要来源有：

①仪器误差：如天平、砝码、量器等不够准确。

②方法误差：如分析反应进行不够完全或受其他物质干扰。

③试剂误差：如化学试剂和蒸馏水中含有杂质。

④主观误差：如操作者的视觉敏感较差，对颜色的变化辨别迟钝，操作技术不正确等。

为了减小系统误差，一般可应用下列方法：

①仪器校正：当允许相对误差大于1%时，一般仪器都不必校正，如果允许相对误差较小，则应根据情况，对测量仪器如砝码、容量器皿进行校正（校正方法见有关书籍）以减少误差。

②做空白试验：就是采用与被测试样在完全相同的条件下，唯独不加试样的平行试验。将被测试样所得的结果，减去空白试验所得结果，即可得到比较准确的结果。

③做对照试验：就是将已知含量的标准试样及未知试样在相同的条件下进行平行试验，比较二者结果，可以看出测定方法的误差，将误差值换算到被测试样测定结果中去。

2、偶然误差又称未定误差

产生这类误差的原因不是固定的，而是由于多种可变的原因造成的，因此它的大小和正负均可改变。例如称量时外界条件引起的天平震动；或测定时环境温度、压力、湿度的

变化；工作中的偶然疏忽所引起的丢失或沾污等等。这类误差可能随时发生，它的大小程度事先无法予知，它会使几次重复测定的结果不相符合。

表面看来，偶然误差似乎很难掌握，没有什么规律性，但从无数次实践证明，发现以下三条规律：

①同样大小的正误差和负误差出现的机会相等。

②小误差出现的次数多。

③大误差出现的次数很少。

根据偶然误差出现的规律，为了减少偶然误差，可多做几次平行测定，取其平均值，平行测定的次数愈多，其平均值的偶然误差也愈小，就接近于真值。

应该注意，在平行测定中，只有结果相近的可以参加平均值的计算，而在分析工作中，因工作粗枝大叶，操作马虎而引起的很大的误差，不能当作偶然误差，这个分析结果只得废弃，不能用于平均值的计算。

二、准确度和精密度

从以上讨论，可知分析中的误差是不可避免的，但是若分析实验进行得越精细，则误差可减低到最低限度，使分析结果有较高的准确度。

准确度就是分析结果和真实数值之间相符合的程度。通常准确度是以误差大小来衡量的，误差愈小，表示分析结果愈准确，即准确度愈高。分析结果与真实数值的差数，称为绝对误差。例如标定盐酸溶液时，称取的碳酸钠重量为0.4143克，其真实重量为0.4144克，其绝对误差为：

$$0.4143 - 0.4144 = -0.0001 \text{ 克}$$

绝对误差愈小，则准确度越高。另有一份碳酸钠称得重量为0.0414克，而其真实重量为0.0415克，其绝对误差为：

$$0.0414 - 0.0415 = -0.0001 \text{ 克}$$

两次称量的绝对误差相同，均为-0.0001克；但这个绝对误差在真实数值中所占的百分率却不一样，这就是相对误差。

$$\frac{-0.0001}{0.04144} \times 100\% = -0.025\%$$

$$\frac{-0.0001}{0.0415} \times 100\% = -0.25\%$$

由此可见，绝对误差一样，但相对误差却相差了10倍；还可以看出试样称取量愈大，则称量的相对误差愈小，准确度也愈高。故一般多用相对误差来表示分析结果的准确度。

毛主席教导我们：“人们对于在各个一定发展阶段上的具体过程的认识只有相对的真理性。”因此应该注意，这里所谓的“真实数值”，只是指人们通过多次反复实践测得的相对准确的数值。

在实践中，由于真实数值并不知道，因此误差也无从知道。准确度当然也无法推算。所以在实际工作中，根据分析结果和其平均值之间相符合的程度来表示分析的精密度。分析结果与其平均值的差数称为绝对偏差。同样，绝对偏差在平均值中所占的百分率称为相对偏差。

例如测定白酒中甲醇含量时，三次分析结果为0.113%、0.112%、0.108%，求其精密度。

先求出各分析结果与平均值之差数即绝对偏差，然后取绝对偏差的平均值（不计正负）计算相对偏差。

分析结果	平均值	个别值的绝对偏差
0.113%		+0.002%
0.112%	0.111%	+0.001%
0.108%		-0.003%
		总和0.006% (不计正负)

$$\text{绝对偏差} = \frac{0.006\%}{3} = 0.002\%$$

$$\text{相对偏差} = \frac{0.002}{0.111} \times 100\% = 1.802\%$$

一般来说，分析精密度越高，分析结果接近于真实数值的可能性越大。但也应该知道，分析结果的精密度很高，并不一定准确度也很高，因为在平行测定过程中有系统误差存在，并不影响结果的精密度；但如果没有较高的精密度，则很少可能获得较高的准确度。所以，在分析时不但要考虑到由系统误差所决定的该方法的准确度，也要考虑到由偶然误差所决定的分析工作的精密度。

总之，在进行分析时，要想获得绝对正确的结果是不可能的。正如毛主席教导我们：“凡绝对的东西都是存在相对的东西之中。”在测得结果中，总是包含若由必然和偶然因素所引起的误差。但是，随着我们对误差产生原因的逐步认识，可以逐步地创造和改进分析方法，提高分析方法和仪器设备的准确度和精密度，这样就可以使误差减小到很小，也就是说，使分析结果更接近于真实数值。在一般的分析工作中，因为所用的分析方法都已经过无数实践证明是比较可靠的，因而只要我们能够了解误差的来源，掌握消除误差的方

去，并严格遵循正确操作方法，就一定可以获得比较准确的分析结果。

三、有效数字

有效数字是实际能测量到的数字。分析的结果不但要注意准确和精密，同时还应根据测定方法和所用仪器的准确程度，来决定记录数据时计算结果究竟应保留几位有效数字。

所谓有效数字，包括所有准确的数字和一位可疑数字，换句话说，在记录数据时所保留的有效数字，只有最后一个可疑的数字。例如，用感量为万分之一的分析天平称量时，可以准确到小数点后第三位，而小数点后第四位（0.0001克）是可疑数字，可容许有 ± 0.0001 克的误差，因此把称得的重量写成1.2511克，就能表示出最后一位数字是可疑的了。如果这一试样改用普通的台天平称量，由于台平只能准确到小数后第一位，因此保留到小数点后第二位就可以了。即应该是1.25克。又如，滴定管最小刻度为0.1毫升，即读数时可以读准至0.1毫升，还可以估计读至0.01毫升，因此使用滴定管时，有效数字应保留到小数点后第二位。

必须说明一点，“0”这个数字具有双重意义，它可以作为有效数字；有时也只用作定小数点位数。例如用分析天平称取0.2600克重量，这最后面两个“0”是有效数字，不能随便舍去。但如称取0.0450克重量，则“5”后面的“0”是有效数字，而“4”前面的“0”不是有效数字，只用作定位，故后一例中仅有三位有效数字。

在计算过程中，有效数字的适当保留也很重要。在运算时须注意以下的问题：

1、在加减时各数及其和或差的有效数字应以小数后最少位数的数值为标准。例如将0.0121、25.64及1.05782三数相加，它们的和应为：

$$0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$$

由于第二个数（25.64）的小数点后第二位“4”字已经是可疑的，所以这三个数的和应该保留到小数点后第二位就够了，如果再多保留小数点后第三位数字就没有意义了。此外，在计算中应采用“四舍五入”的规则，先弃去过多的，不需要的数字，再进行计算。

2、乘除时各数及其积或商的有效数字应以位数最少的数值为标准（即准确度最小）。例如将0.0121、25.64及1.05782三数相乘，它们的积应为：

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

由于第一个数（0.0121）只有三位有效数字，是所有数中位数最少的一个，各数的有效数字只要保留三个便够了。

在分析中一般要求分析测量和计算都应该采用四位有效数字。如用笔算乘除，则太费时间，且在每步计算后仍需弃去超过四位的多位数。可应用四位对数表进行计算。如用计算尺，仅得三位有效数字，故不够准确。

第三节 分析天平

早在两千多年前的春秋战国时代，我国已能制造和使用原始天平。但解放前由于我国长期受帝国主义、封建主义和

国民党反动派的统治，工业生产及科学技术十分落后，以致未能把原始天平改进为近代的精密分析天平，而分析天平都依靠外国进口。解放后，在毛主席革命路线指引下，我国广大工人和技术人员发扬自力更生，奋发图强的革命精神，创造了各种类型的天平，有阻尼天平、半自动电光天平、全自动电光天平和精密微量天平等，在数量及质量上基本满足了我国社会主义建设的需要，从而推进了我国分析工作的发展。

分析天平是白酒分析中最主要、最常用的用来称重的主要仪器。分析天平，一般是指能够称量到万分之一克的天平

而言，是根据杠杆原理设计而成的(如图 1—1)。设有杠杆 ABC，B 为支点，A 为重点，C 为力点。当达到平衡时，根据杠杆原理，支点两边的力距相等：

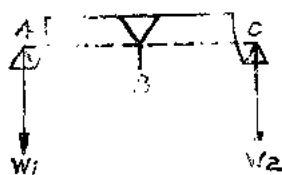


图 1—1 天平构造
原理示意图

$$W_1 \times AB = W_2 \times BC$$

如果 $AB = BC$ ，两臂为等距离，那末在平衡时，

$W_1 = W_2$ ，假定 W_2 为砝码重量，物体的重量 W_1 ，则砝码的重量就等于物体的重量。

一、分析天平的构造

1、半自动电光分析天平：

半自动双盘电光天平目前在我国酿酒工厂应用较为广泛，因此，重点介绍这种型式的分析天平的构造，如图 1—2