

# 光谱滴定法测量食品中总酸的应用研究

吕萍萍<sup>1</sup>, 汪海波<sup>1</sup>, 关朝亮<sup>1</sup>, 张悦<sup>2</sup>, 李佳琪<sup>2</sup>, 王飞<sup>2\*</sup>

(1. 绥芬河海关综合技术中心, 黑龙江 绥芬河 157399; 2. 秦皇岛海关技术中心, 河北 秦皇岛 066000)

**摘要:** 对一种新的滴定技术——可见光光谱滴定技术 (Visible Spectral Titration Technology, VSTT) 的应用研究, 验证光谱滴定法测定食品中总酸的可行性。利用光谱滴定法和人工滴定法进行食品中总酸的测定, 测定结果进行统计学分析, 并比较其结果的准确性、精密度、检出限等指标。光谱滴定法测定食品中总酸含量结果与人工滴定法测定结果无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 且其准确性、精密度均符合标准要求。光谱滴定法测定食品中总酸的含量可行, 该方法方便、准确, 可替代人工感官滴定。

**关键词:** 光谱滴定; VSTT; 食品; 总酸; 应用

## Study on the Application of Spectral Titration in the determination of total acid in food

LV Ping-Ping<sup>1</sup>, WANG Hai-Bo<sup>1</sup>, GUAN Chao-Liang<sup>1</sup>, Zhang Yue<sup>2</sup>, Li Jia-Qi<sup>2</sup>, WANG Fei<sup>2\*</sup>

(1. Comprehensive Technology Center of Suifenhe Customs, Suifenhe 157399, China;

2. Technology Center of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066000, China)

**Abstract:** The application research of a new titration technology-Visible Spectral Titration Technology (VSTT) verifies the feasibility of spectral titration for the determination of total acid in food. The total acid in food was determined by spectrometric titration and manual titration. The results were statistically analyzed, and the accuracy, precision and detection limit of the results were compared. There was no significant difference between the results of the spectral titration method and the manual titration method for the determination of total acid content ( $P > 0.05$ ), and its accuracy and precision met the requirements of the standard. The spectral titration method is feasible for the determination of total acid content in food. This method is convenient and accurate, and can replace artificial sensory titration.

**Keywords:** Spectral titration; VSTT; Food; Total acid; Applications.

总酸, 又称为可滴定酸度, 是指食品中所有酸性物质的总量<sup>[1]</sup>。食品中总酸是衡量其品

质的重要指标，同时也是影响其口感的重要因素。目前食品中总酸的测定方法主要有：酸碱指示剂滴定法<sup>[2,3]</sup>、pH 计电位滴定法<sup>[2,4,5]</sup>、自动电位滴定法<sup>[2,6,7]</sup>、近红外光谱法<sup>[2,8,9]</sup>等。酸碱指示剂滴定法是人工滴定法，是主观判断的感官分析方法，简单、应用广、速度快、成本低，但存在受色评价环境影响大、语言描述模糊、眼睛感受的个体差异大、存在量值溯源缺陷<sup>[10]</sup>；电位滴定法受有机酸等阴离子干扰电极信号，且容易损坏电极；近红外光谱法需要建模，而且适应性差。

光谱滴定法<sup>[10]</sup>（可见光光谱滴定技术 Visible Spectral Titration Technology, VSTT）是我国学者首创的新技术，于 2018 年首次公开，其原理为利用传感器获取反应过程颜色变化的数据<sup>[11]</sup>，用 VSTT 方法的色变曲线公式法计算出数字化、图形化的色变曲线，曲线上的信号峰为滴定终点的最大变化值，该值与加入试剂体积值有数学关系。与传统滴定法相比较，VSTT 法具有滴定终点信号清晰、无接触传感器不干扰化学反应、观察颜色与滴定法一致等优点，应用前景广阔。目前尚未见到采用 VSTT 法测量食品中总酸的报道，本文以国家标准 GB 12456-2021<sup>[2]</sup>为参考，用光谱滴定仪对食品中总酸进行了分析测定，探究该方法的可行性，并比较分析 VSTT 方法与人工滴定法的精密度、准确性等差异。

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

光谱滴定仪(SX-Z-3.3)[12]，配 180 mL 反应器<sup>[13]</sup>，秦皇岛水熊科技有限公司；25ml 滴定管；电子天平（XSE105）瑞士梅特勒；恒温干燥箱（M53），德国宾德。氢氧化钠，优级纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；邻苯二甲酸氢钾，（工作基准试剂，99.95-100.05%），天津市光复科技发展有限公司；酚酞，≥98.0%，CNW 公司；乙醇（95%），分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；冰乙酸，优级纯（≥99.8%），天津市科密欧化学试剂有限公司；试验用水为一级水（无二氧化碳）。

### 1.2 样品及制备

试验样品：市售散装白酒（38%vol）；秦嫂子 9°白醋（总酸≥9 g/100 mL），岐山县秦源食品有限公司。

样品制备：白酒：充分混匀后密封保存；白醋：准确移取 10.0ml 试样于 500 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 VSTT 测定

光谱滴定仪参数设置：光谱范围 380 nm~780 nm， $\Delta\lambda=5$  nm，测量周期 100 ms，积分时间 100 ms，光程 10.0 mm，滴定速率 0.5 ml/min~5 ml/min，搅拌速度 300 转/min，常温。VSTT 参数选择见 2.1。

测定方法：参照国标 GB 12456[2]，分别准确移取制备好的样品（白酒 50.0 mL，白醋 25.0 mL）于反应器中，依次加入 70 mL 水、4 滴酚酞溶液[14]（1g/100 mL），用氢氧化钠标准溶液<sup>[14]</sup>（0.1 mol/L）进行滴定，利用 VSTT 参数的滴定终点峰来标记滴定终点消耗的氢氧化钠标准溶液的体积数，试验结果按照公示（1）计算。同时取 70 mL 水做空白试验。

$$X = \frac{[C \times (V_1 - V_2) \times F \times 0.060]}{m} \times 1000 \quad \dots\dots (1)$$

式中：X - 试样中总酸含量(以乙酸计, g/kg 或 g/L), C - 氢氧化钠标准溶液浓度(mol/L), V1 - 滴定样品时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积 (ml), V2 - 滴定空白时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积 (ml), F - 试样稀释倍数, 0.060 - 乙酸换算系数, m - 试验用样品质量 (g 或 ml), 1000 - 单位换算系数。

### 1.3.2 人工滴定法测定

按照 1.3.1 中测定方法取样，加入相同的试剂，将氢氧化钠标准溶液（0.1 mol/L）移入滴定管进行人工滴定，通过人眼识别主观判定滴定终点颜色，记录滴定终点消耗的氢氧化钠标准溶液的体积，试验结果按照公式（1）计算。同时取 80 mL 水做空白试验。

## 1.4 统计学处理

用 SPSS 22.0 软件对两种方法的测定结果进行配对样本 t 检验分析，推论出差异发生的概率 P 值（即 sig 值），比较两种方法有无差异，验证所得结论的统计学意义。

# 2 结果与讨论

## 2.1 VSTT 滴定终点参数的选择

总酸的光谱滴定过程中，溶液的色度值 L\*、a\*、b\*值均发生了相应改变，曲线变化轨迹如图 1 所示。VSTT 的色变曲线参数变化如图 2~图 5，需综合分析确定滴定终点参数。

总酸的光谱滴定色度值曲线

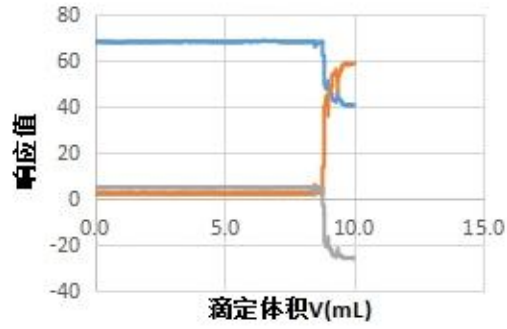


图1 总酸的光谱滴定 CIE1976( $L^*a^*b^*$ )曲线  $V-L^*a^*b^*$

Figure.1 Spectral titration of Acid value CIE1976 ( $L^*a^*b^*$ ) curve  $V-L^*a^*b^*$

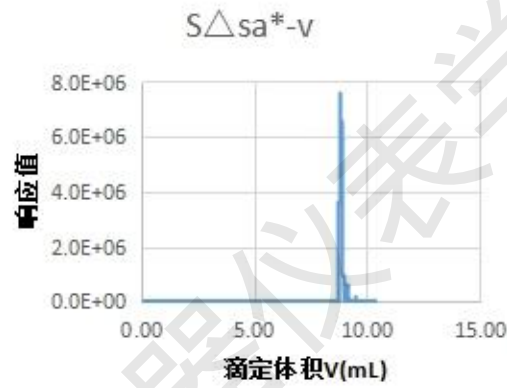


图2 VSTT 色变参数曲线  $S\Delta sa^*-v$

Figure.2 VSTT Color change parameter curve  $S_{\Delta sa^*-v}$

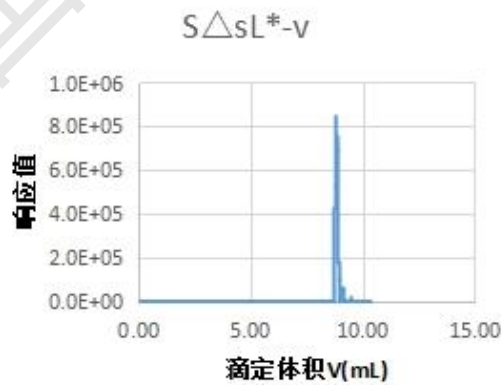


图3 VSTT 色变参数曲线  $S\Delta sL^*-v$

Figure.3 VSTT Color change parameter curve  $S_{\Delta sL^*-v}$

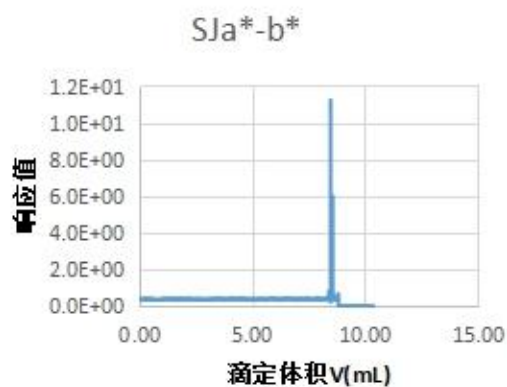


图4 VSTT 色变参数曲线  $S_{Ja^*-b^*}$

Figure.4 VSTT Color change parameter curve  $S_{Ja^*-b^*}$

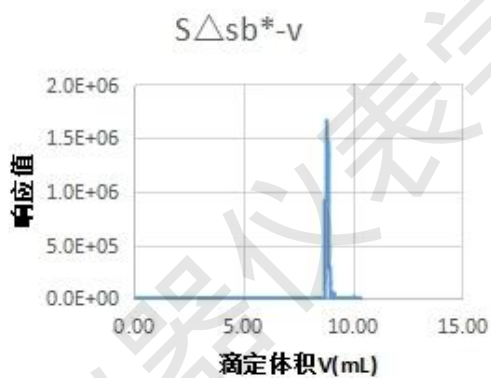


图5 VSTT 色变参数曲线  $S_{\Delta sb^*-v}$

Figure.5 VSTT Color change parameter curve  $S_{\Delta sb^*-v}$

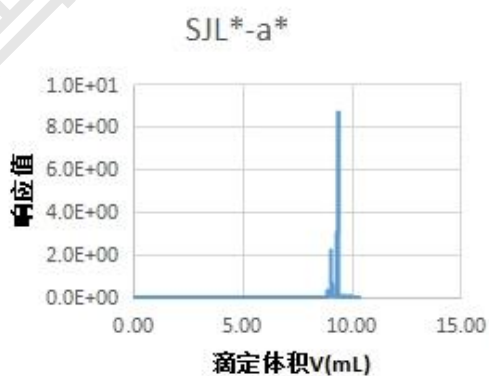


图6 VSTT 色变参数曲线  $S_{JL^*-a^*}$

Figure.6 VSTT Color change parameter curve  $S_{JL^*-a^*}$

图 1 表明，滴定溶液在滴定终点时  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值均发生突变， $a^*$  值升高， $L^*$  值和  $b^*$  值降低，且  $a^*$  值变化最大，溶液颜色呈混合色，由无色透明变为粉红色，滴定终点消耗氢氧化钠标准溶液体积约为 8.90 mL。该图显示为色度值的变化轨迹，未呈现峰值变化，读数不便。图 2-6 VSTT 的色变参数  $S\Delta sL^*-v$ 、 $S\Delta sa^*-v$ 、 $S\Delta sb^*-v$  及  $SJa^*-b^*$ 、 $SJL^*-a^*$  曲线峰值变化明显，且无明显干扰，滴定终点消耗氢氧化钠标准溶液体积依次为 8.89 mL、8.89 mL、8.89 mL、8.56 mL、9.41 mL， $S\Delta sL^*-v$ 、 $S\Delta sa^*-v$ 、 $S\Delta sb^*-v$  表明 VSTT 的色变参数  $S\Delta sL^*-v$ 、 $S\Delta sa^*-v$ 、 $S\Delta sb^*-v$  曲线峰值更接 VSTT 色度值的滴定终点变化轨迹，其中 VSTT 的色变参数  $S\Delta sa^*-v$  信号峰响应值最大，因此选择 VSTT 的色变曲线参数  $S\Delta sa^*-v$  的峰值做为该试验滴定终点参数。

## 2.2 精密度试验

分别利用 VSTT 方法与人工滴定法测定样品中总酸含量，结果见表 1。对表 1 测定数据进行配对样本 t 检验，结果见表 2。

表 1 样品中总酸的测定结果

Table 1 Results of determination of total acid in samples

| 样品名称<br>Sample name | VSTT 法<br>VSTT method<br>(g/L) |      |      | 精密度<br>Precision<br>RSD(%) | 人工滴定法<br>Manual titration<br>(g/L) |      |      | 精密度<br>Precision<br>RSD(%) |
|---------------------|--------------------------------|------|------|----------------------------|------------------------------------|------|------|----------------------------|
|                     | 白酒                             | 1.28 | 1.27 |                            | 1.27                               | 0.32 | 1.26 |                            |
|                     | 1.27                           | 1.27 | 1.27 | 1.27                       | 1.27                               |      | 1.29 |                            |
| 白醋                  | 96.4                           | 96.5 | 96.4 | 0.24                       | 96.8                               | 96.4 | 96.8 | 0.29                       |
|                     | 97.0                           | 96.4 | 96.6 |                            | 96.9                               | 96.8 | 96.2 |                            |

表 2 测定结果 t 检验

Table 2 T-test of measurement results

| 样品名称<br>Sample name | 测定方法<br>titration method | 平均值<br>average value | $t$    | 双尾概率 $P(\text{sig.})$<br>double tail probability<br>$P(\text{sig.})$ | 95% 差异数的置信区间<br>confidence interval of 95% difference |                   |
|---------------------|--------------------------|----------------------|--------|--|---|-------------------|
|                     |                          |                      |        |  | 上限<br>Upper limit                                     | 下限<br>Lower limit |
| 白酒                  | VSTT 法                   | 1.2717               | -1.000 | 0.363  | 0.01047   | -0.02380          |
|                     | 人工滴定法                    | 1.2783               |        |  |   |                   |
| 白醋                  | VSTT 法                   | 96.5500              | -0.707 | 0.511  | 0.26354   | -0.46354          |
|                     | 人工滴定法                    | 96.6500              |        |  |   |                   |

注：N=6；自由度  $df=5$ 。

由表 1 数据比较可知，两种方法测定食品中总酸精密度均较好，VSTT 法精密度更高。VSTT 法测定结果优于感官滴定法，感官滴定法操作对结果值影响更大，这是由于感官滴定依赖人眼主观判断，而 VSTT 法对颜色的判断依据客观的参数计算，判定条件更稳定。表 2 的 t 检验

结果显示，两种方法测定样品中总酸含量，结果均无显著性差异(P>0.05)，说明 VSTT 方法测定食品中总酸是可行的，可代替人工滴定法。

### 2.3 准确性试验

分别于测定样品中添加一定量乙酸进行加标回收试验，验证两种方法的可靠性。测定结果见表 3。

**表 3 食品中总酸回收率的测定结果**  
**Table 3 Determination results of total acid recovery in food**

| 样品名称<br>Sample name | 测定方法<br>titration method | 本底值                    | 加标量                           | 测定值                       |       |       | 回收率                  |       |       |
|---------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|
|                     |                          | background value (g/L) | standard addition amount(g/L) | determination value (g/L) |       |       | rate of recovery (%) |       |       |
| 白酒                  | VSTT 法                   | 1.27                   | 1.00                          | 2.28                      | 2.29  | 2.25  | 100.5                | 101.8 | 98.5  |
|                     | 人工滴定法                    | 1.28                   | 1.00                          | 2.31                      | 2.26  | 2.27  | 102.5                | 98.5  | 99.5  |
| 白醋                  | VSTT 法                   | 96.5                   | 100.0                         | 199.6                     | 199.1 | 199.6 | 103.2                | 102.7 | 103.2 |
|                     | 人工滴定法                    | 96.6                   | 100.0                         | 197.5                     | 193.5 | 195.4 | 101.0                | 96.8  | 98.7  |

由表 3 可知，VSTT 法的加标回收率为 98.5%~103.2%，人工滴定法的加标回收率为 96.8%~102.5%，符合 GB/T 27404-2008 中技术要求（被测组分含量>100 mg/kg 时，回收率范围 95%~105%）<sup>[15]</sup>，表明两种方法均准确、可靠。

### 2.4 检出限

本次测定重复 21 次空白试验<sup>[16]</sup>，测定结果按公式（2）计算为样品中的总酸含量，结果见表 4，并按公式（3）计算方法检出限。

$$MDL = 3 \times S \dots \dots \dots (3)$$

式中：

MDL—方法检出限；

S—n 次平行测定的标准偏差（n≥20）<sup>[16]</sup>。

**表 4 光谱滴定法测定总酸含量的检出限（n=21）**

**Table 5 The detection limit of total acid content determined by spectrometric titration (n=21)**

| 21 次空白测定结果 (g/L)<br>results of 21 blank test (g/L)  | 平均值(g/L)<br>average value (g/L) | 标准偏差 (g/L)<br>standard deviation (g/L) | 检出限 (g/L)<br>detection limit (g/L) |
|---|---------------------------------|--|------------------------------------|
| 0.0120, 0.0164, 0.0142, 0.0153, 0.0175,<br>0.0131, 0.0164, 0.0186, 0.0175, 0.0164,<br>0.0164, 0.0164, 0.0142, 0.0153, 0.0175,<br>0.0131, 0.0164, 0.0164, 0.0186, 0.0175,<br>0.0164。 | 0.0160                          | 0.0018                                 | 0.005                              |

当取样量为 50 mL, 稀释倍数为 1, 以乙酸计时, 光谱滴定法测定白酒中总酸的检出限为 0.005 g/L, 现有国标 GB 12456 的滴定方法中未规定方法检出限。

### 3 结论

可见光光谱滴定技术 (VSTT) 是滴定分析领域创新和突破。目前, VSTT 法在各个领域的应用研究还处于空白状态, 本文首次将 VSTT 法应用于食品检测, 测定食品中总酸含量, 通过精密度、准确性等指标验证了方法的可行性, 证明了光谱滴定代替人工滴定的可操作性, 为 VSTT 的应用研究提供了有效参考, 进一步发展 VSTT 或将成为解决化学研究、检验检测等行业问题的新的技术手段。

#### 参考文献:

- [1] 顾风云, 张琳, 秦宇婷, 等. 食品总酸测定中电极的使用注意事项[J]. 食品安全导刊, 2021, 8: 166-167.
- [2] 食品安全国家标准 食品中总酸的测定 GB 12456-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [3] 华晶忠, 李姝睿, 马虹, 等. 滴定法测定发酵樱菜中总酸的不确定度评估[J]. 中国食品添加剂, 2019(6):140-145.
- [4] 吴晓红, 陈宝宏, 李小华, 等. 柑橘类水果中总酸与总糖的测定[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(9):144-145.
- [5] 平秋婷, 林建宇, 温林浩, 等. 酸度计连续滴定法测定酱油中氨基氮和总酸含量方法改进[J]. 食品工业, 2018, 39(3):171-172.
- [6] 李长滨, 王钊, 李靛, 等. 自动电位滴定法测定食醋中总酸的不确定度评定[J]. 中国调味品, 2021, 46(10):149-151.
- [7] 丁奇, 马立利, 郎爽, 等. 不同调味品中氨基酸态氮、总酸含量的分析及比较研究[J]. 分析仪器, 2021(3):70-74.
- [8] 郭峰, 王斌, 陆洋, 等. 酱油中总酸和氨基酸态氮成分的快速检测及研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12):699-703.
- [9] 李慧, 张建新. 傅立叶变换近红外光谱法测定腐乳中总酸、蛋白质和水分[J]. 分析实验室, 2008, 27(4):95-99.
- [10] 王飞. 化学光谱滴定技术.[M]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [11] 王飞, 刘晓茂, 钱云开, 高飞, 李响, 王海洋, 钟亚莉, 张昂, 刘芳, 邹明强, 王宇曦. ZL201610090735.7. 化学分析液体颜色 CIE1976 L\*a\*b\*色空间测定方法[P]. 北京: 国家知识产权局, 2019.
- [12] 王飞, 张昂, 王宇曦, 关晓瑞. ZL201720160799.X. 化学分析用颜色测定仪[P]. 北京: 国家知识产权局, 2018.
- [13] 王飞, 王宇曦, 张昂, 关晓瑞. ZL201720160523.1. 一种反应容器[P]. 北京: 国家知识产权局,



2018.

- [14] 化学试剂 标准滴定溶液的制备 GB/T601-2016[S].北京：中国标准出版社，2017.
- [15] 实验室质量控制规范 食品理化检测 GB/T 27404-2008[S].北京：中国标准出版社，2008:26.
- [16] 食品卫生检验方法 理化部分 总则 GB/T 5009.1-2003[S].北京：中国标准出版社，2003:6.

中国仪器仪表表学会