

В. В. Буцкий, доцент;  
С. С. Ветохин, доцент; И. В. Ненартович, аспирант

## ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

The article is dedicated to the investigations of conductometry method features, in particular, for fast detection of food products adulteration. The factors, which contribute in the method accuracy, are described. The electrolytic cells classification is given, their advantages and disadvantages are displayed. The specialty and multiplicity of adherent samples testing is demonstrated. The prospective cell construction for this case is developed. This construction gives the opportunity to extend the field of application of conductometry method. Diagrams of dependency of falsified additions' concentration on electrical conduction of milk are presented.

**Введение.** С каждым годом на упаковке пищевых продуктов растет информация об их составе. Нетрудно представить, каким аналитическим аппаратом должно обладать любое предприятие пищевой промышленности для регулярного определения такого большого количества компонентов в выпускаемых продуктах в условиях постоянного увеличения объемов производства и расширения ассортимента. Именно поэтому сегодня пищевая промышленность нуждается в быстрых, надежных и рентабельных методах получения необходимой информации относительно состава, свойств и качества продукции.

Ранее отмечалось [1], что метод кондуктометрии по сравнению с классическими химическими способами прост и удобен, обладает достаточной точностью и позволяет оперативно решать ряд важных научно-исследовательских и производственных задач, в частности осуществлять оперативный контроль качества пищевой продукции.

Все кондуктометрические методы можно классифицировать по нескольким признакам.

В зависимости от того, какой параметр зондирующего электрического сигнала несет информацию об электропроводности измеряемого объекта, методы кондуктометрии делятся на две группы: амплитудные или амплитудно-фазовые и частотные. В первом случае амплитуда или амплитуда и фаза проходящего через кондуктометрическую ячейку сигнала функционально связаны с электропроводностью электролита. Во втором случае эта роль выпадает на долю частоты переменного тока.

По принципу наличия или отсутствия гальванического контакта исследуемого образца с входными цепями измерителя электропроводности кондуктометрические методы дополнительно разделяют на контактные и бесконтактные.

Исходя из типа рабочего тока (напряжения), получаемого от источника в измерительном устройстве, различают постоянно-токовые и переменнo-токовые кондуктометрические способы. Существуют низкочастотные (частота тока  $<10^5$  Гц) и высокочастотные ( $>10^5$  Гц) пе-

ременно-токовые методы. Эти способы основаны на применении мостовой либо компенсационной схемы, а также схем сравнения и прямого измерения тока, протекающего через ячейку, или напряжения на ней. Преимущество постоянно-токовых методов заключается в простоте используемых приборов и приемов измерения. В частности, отсутствует необходимость заземления и экранировки с раздельной балансировкой элементов схемы. Основные недостатки связаны с трудностью точного измерения электропроводности из-за значительных поляризационных эффектов.

При работе на постоянном токе чаще всего пользуются компенсационными схемами, так как в этом случае поляризация электродов в момент измерения и выделяемое при прохождении тока через ячейку джоулево тепло сводятся к минимуму. Схемы сравнения амперметра-вольтметра на постоянном токе, а также более сложные мостовые четырехплечевые схемы из-за низкой чувствительности и недостаточной точности мало распространены. Все низкочастотные контактные переменнo-токовые амплитудные и амплитудно-фазовые способы, в особенности мостовой метод на переменном токе звуковой частоты, отличаются высокой точностью. Кроме того, они позволяют перейти на прямоотсчетные измерения, и наиболее детально разработаны как методически, так и с точки зрения схемотехники.

Каждому из перечисленных способов присущи свои достоинства и недостатки. Однако контактные методы, благодаря своей точности, теоретической обоснованности, удобству для автоматизации и широкой распространенности в лабораторной и промышленной практике, занимают особое положение. Именно контактный аналоговый способ на переменном токе звуковой частоты, которым получено большое количество экспериментальных данных об электропроводности электролитов и строении растворов, до сих пор, несмотря на появление прецизионной бесконтактной аппаратуры, считается эталонным. При оценке достоверности результатов измере-

ния контактным или бесконтактным методом первому из них отдается предпочтение [2].

Однако проведение точных измерений электропроводности зависит в первую очередь от правильного выбора электролитической ячейки или кондуктометрического датчика, вторичного преобразователя (трансммитера) и монтажной арматуры измерительного прибора.

Особое внимание следует уделять кондуктометрическим датчикам. Существуют двухэлектродные, четырехэлектродные и безэлектродные кондуктометрические датчики. Двухэлектродные датчики служат для работы в нижнем диапазоне проводимости (до 10 000 мкСм/см), четырехэлектродные датчики – для работы в среднем и высоком диапазоне (0,01–800 мСм/См) и безэлектродные кондуктометрические датчики – для работы в верхнем диапазоне (свыше 2000 мСм/см).

Современная конструкция двухэлектродного датчика представлена на рис. 1. Основной областью применения является измерение чистых и сверхчистых вод. Такой анализ будет точным при четко определенной константе ячейки и высоком сопротивлении раствора.



Рис. 1. Конструкция двухэлектродного датчика

В отличие от классических датчиков, четырехэлектродные измерительные ячейки обладают некоторыми существенными преимуществами за счет того, что поляризация происходит на одной паре электродов, а измерение сигнала – на другой. Основными особенностями таких датчиков являются:

- широкий диапазон измерения с одной константой ячейки;
- отсутствие поляризации на измерительных электродах;
- более широкие возможности очистки датчика по сравнению с двухэлектродными.

Кроме того, фактически измеряемым параметром является не сопротивление (как в случае двухэлектродных датчиков), а падение напряжения обеспечивает большую точность измерения и, как следствие, возможность применения таких датчиков при определении концентрации щелочей, кислот и различных солей. Индуктивные (или безэлектродные) датчики проводимости состоят из двух концентрических катушек индуктивности в корпусе из диэлектрического полимерного материала. При наложении переменного напряжения на пер-

вичную обмотку датчика создается магнитное поле. В результате возникает электрический ток, пропорциональный проводимости анализируемого раствора, который измеряется на вторичной обмотке. Датчики такого типа обладают следующими преимуществами:

- 1) отсутствие поляризации как таковой;
- 2) полная изоляция измерительной части датчика от контакта с внешней средой;
- 3) отсутствие влияния на результат измерения таких явлений, как загрязнение датчика, образование пленок или иных отложений;
- 4) возможность работы датчика в агрессивных средах и очень концентрированных растворах [3].

Важнейшей частью кондуктометрических датчиков являются ячейки, от конструкции и свойств которых в значительной мере зависит точность измерений электропроводности. Поэтому к ячейке предъявляют особые требования. Классическая ячейка Кольрауша с регулируемым расстоянием между электродами в настоящее время вышла из употребления, потому что близость выводов электродов в такой ячейке приводит к появлению дополнительной «паразитной» емкости. Как правило, применяют ячейки, в которых положение электродов строго фиксировано. Они различаются по форме и объему сосудов, площади электродов и расстоянию между ними, способу перемешивания раствора, герметичности и т. д. Можно выделить следующие типы ячеек для измерения электропроводности:

- ячейки с жестко закрепленными в сосуде электродами, в которые заливается определенный объем раствора;
- ячейки, в которых электроды жестко закреплены относительно друг друга и погружаются в сосуд перед измерением электропроводности;
- ячейки проточного типа, в которых раствор непрерывно перемещается, а электроды остаются неподвижными.

Для кондуктометрического титрования применяют обычные ячейки. Раствор при титровании перемешивают механической или магнитной мешалкой. Площадь электродов и расстояние между ними выбирают в зависимости от измеряемого сопротивления. При измерениях в неводных растворах, имеющих высокое сопротивление, используют электроды с площадью  $\sim 4 \text{ см}^2$  и расстоянием между ними  $\sim 2 \text{ см}$ . Ячейки погружного типа можно помещать непосредственно в исследуемые растворы. Их применяют при проведении измерений, допустимая погрешность которых не менее 0,5%. При выполнении прецизионных измерений поверхность платиновых электродов необходимо платинировать. Блестящая платина пригодна

для проведения кондуктометрического титрования и измерений, не требующих высокой точности.

Промышленные кондуктометрические датчики в зависимости от конструкции могут иметь кольцевые концентрические или плоские параллельные электроды, изготовленные из нержавеющей стали или углерода. В очень агрессивных средах используют электроды из золота, платины или палладия. По типам применения различают датчики для проточных систем и для измерения в резервуарах [4].

**Основная часть.** В настоящее время существуют разнообразные типы кондуктометров мостового типа различной степени сложности с преимущественно активными и активно-реактивными плечами, которые работают по принципу уравновешенного, неуравновешенного или квазиуравновешенного моста. Реже используют переменного-токовые кондуктометры компенсационного типа и схемы сравнения с одновременным либо последовательным сравнением измеряемого сопротивления электролита с образцом [4].

В большинстве универсальных приборов, в частности кондуктометре ЕС 215R производства немецкой фирмы Hanna, используются двухэлектродные датчики. Конструктивно чаще всего эти датчики выполняются в виде двух цилиндров разных диаметров, причем цилиндр меньшего диаметра находится внутри цилиндра с большим диаметром. Измеряемая жидкость поступает в пространство между внутренним и внешним цилиндрами. Данная конструкция обеспечивает проведение измерений в диапазоне 0,01–10 000 мкСм/см с ошибкой 0,1%, что было показано в работе [1]. Серьезным недостатком данной конструкции является то, что исследуемые жидкости должны обладать малой вязкостью и после проведения измерений легко и быстро удаляться с поверхности электродов датчика.

С указанным недостатком авторы столкнулись при исследовании влияния различных добавок на проводимость молока и меда, т. е. при обнаружении фальсификации этих продуктов. Известно [5], что удельная электрическая проводимость неразбавленного меда та же, что и у дистиллированной воды. Она обусловлена содержащимися в нем минеральными веществами, органическими кислотами и белками и зависит от происхождения меда, концентрации раствора и температуры. При разбавлении меда водой этот показатель увеличивается, достигая максимума в 20–30%-ных растворах. Существует зависимость показателя от ботанического происхождения меда, содержания зольных элементов. Из светлых медов самую низкую удельную электрическую проводимость имеет акациевый мед – 0,0165 См/м, а самую высокую – липовый – 0,0573 См/м. У темных видов

меда удельная проводимость выше, чем у светлых. Так, удельная проводимость гречишного меда составляет 0,0734 См/м, что и подтверждается более высоким содержанием в нем минеральных веществ. Таким образом, зная удельную электрическую проводимость различных сортов меда, можно определить соответствие заявленных параметров качества представленного образца меда истинным.

При проведении исследований проводимости образца одного сорта свежего меда кондуктометром ЕС 215R сходимость результатов получалась на уровне нескольких процентов, что явно недопустимо. Подтверждением о непригодности стандартного двухэлектродного датчика рассмотренной конструкции служит и работа [6], в которой для распознавания мастита у коров используется специальный четырехкамерный датчик.

К аналогичным выводам привели и наши исследования фальсификации молока соевой мукой с помощью настольного кондуктометра с автоматической подстройкой диапазона на базе микропроцессора HI 2300 фирмы Hanna Instruments. В результате проведенного эксперимента была определена зависимость электропроводности приготовленных проб молока от добавления соевой муки. Данная зависимость представляет собой немонокотонную кривую: электропроводность молока резко уменьшается при добавлении небольших навесок (около 0,1 г соевой муки), а затем плавно растет при увеличении концентрации соевой муки в пробе (рис. 2). В ходе исследований также было установлено, что при изменении температуры образца характер кривой качественно не изменяется, в частности провал в области малых концентраций примерно сохраняет свое положение (рис. 3). Однако при добавлении большого количества соевой муки увеличивалась и вязкость молока, что затрудняло проведение измерений. В том числе возникали проблемы при очистке электрода, ухудшалась воспроизводимость результатов измерений. Поэтому было решено изготовить кондуктометрическую ячейку на базе 50-миллилитрового стаканчика из инертного пластика и двух графитовых электродов. Для измерения проводимости исследуемых жидкостей, заливаемых в ячейку, использовалась известная схема четырехплечевое уравновешенного моста [7], на который подается переменное напряжение частотой 1000 Гц.

**Заключение.** В результате проведенных испытаний показана возможность определения фальсификации сорта меда с помощью простой кондуктометрии. Обнаружена немонокотонная зависимость проводимости содержащих примеси соевой муки образцов молока от их концентрации. Показаны недостатки стандартной техники кондуктометрии для измерения вязких образцов, предложена конструкция кондуктометрической ячейки.

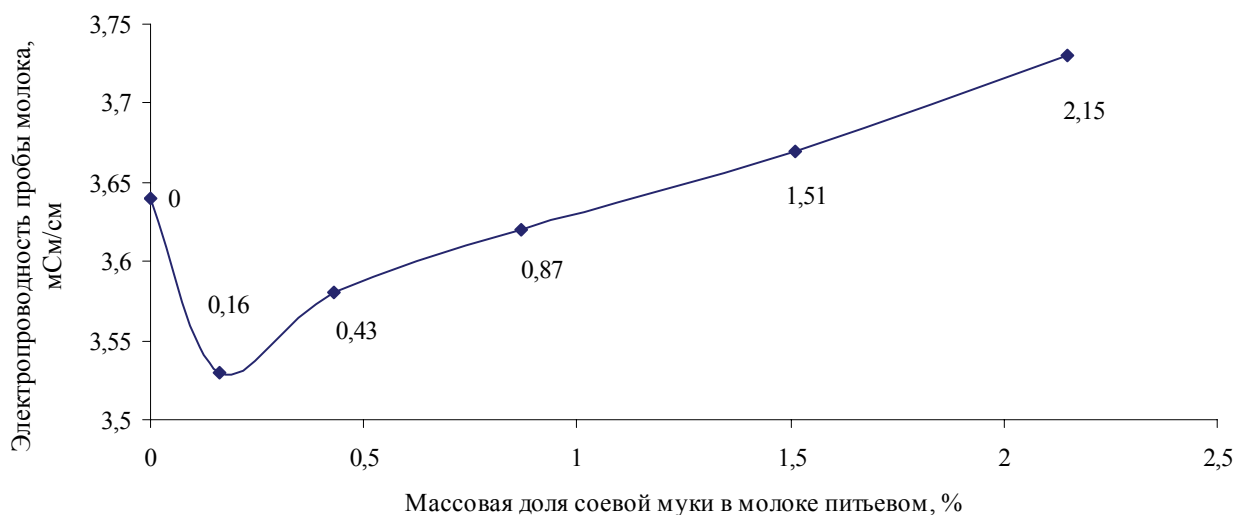


Рис. 2. Зависимость электропроводности молока питьевого от массовой доли добавленной соевой муки при 25°C

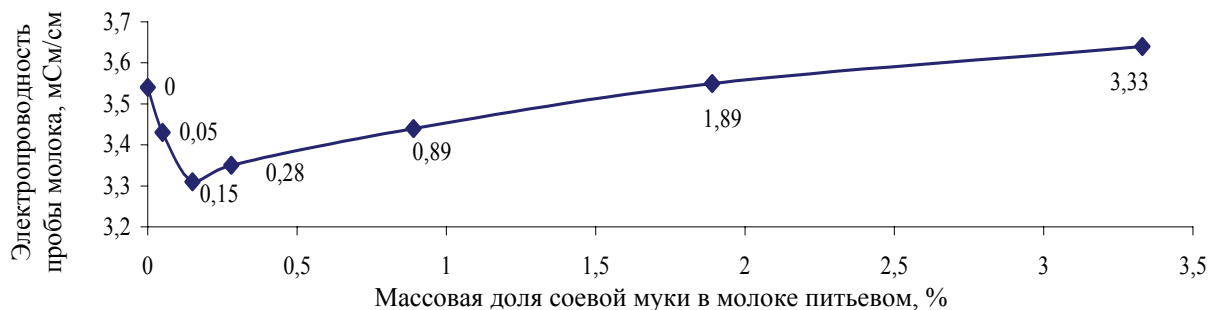


Рис. 3. Зависимость электропроводности молока питьевого от массовой доли добавленной соевой муки при 14,5°C

### Литература

1. Буцкий, В. В. Кондуктометрические методы исследования / В. В. Буцкий, С. С. Ветехин, И. В. Ненартович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 259–262.
2. Грихилес, М. С. Контактная кондуктометрия: теория и практика метода / М. С. Грихилес, Б. К. Филановский. – Л.: Химия, 1980. – 176 с.
3. Промышленные аналитические системы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mtrus.com/process/conductivity/theor/>. – Дата доступа: 13.02.2008.

4. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003. – 592 с.
5. Получение молока по системе «Impulsa» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.impulsa-ag.de>. – Дата доступа: 15.05.2008.
6. Анализатор мастита «Экотест-303» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.econix.ru>. – Дата доступа: 24.02.2008.
7. Худякова, Т. А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа / Т. А. Худякова, А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 303 с.