

В. В. Буцкий, канд. техн. наук;
С. С. Ветохин, канд. физ.-мат. наук; И. В. Ненартович, аспирант

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

The article is dedicated the method of food samples conductivity measurement, which seems to be simple and effective enough. The advantages and limitations of the method are displayed; the prospect of it application in dairy industry is shown. The special attention is paid to applications for quality control and adulteration detection of milk.

Введение. Среди современных методов исследования достаточно заметное место по частоте и широте использования занимают методы электрохимического анализа. Особенность этих методов состоит в том, что в анализируемую систему не вводятся какие-либо химические реагенты, а используются процессы, связанные с переносом электрических зарядов. При этом аналитический сигнал зависит от одного или нескольких физических параметров.

Широкие возможности для контроля качества продукции представляет такой метод электрохимического анализа, как кондуктометрия.

В основу прямой кондуктометрии положен принцип непосредственного измерения электропроводности раствора электролита. Этот параметр определяется легко доступными физическими приборами.

Электрический ток в растворах электролитов возникает в результате движения в противоположных направлениях разноименно заряженных ионов. Электропроводность раствора складывается из электропроводности, обусловленной движением катионов, и электропроводности, обусловленной движением анионов.

Метод прямой кондуктометрии прост, практически очень удобен, достаточно точен и позволяет решать ряд важных научно-исследовательских и производственных задач, не поддающихся решению классическими химическими методами. При определенных условиях в известных пределах возможна прямая зависимость между концентрацией вещества и электропроводностью раствора [1, 2].

Широкое распространение кондуктометрия получила в контроле различных химико-технологических процессов. В частности, прямая кондуктометрия применяется для контроля процессов очистки воды. Кондуктометрический метод применяют и при контроле состава сточных вод, а также для определения общего содержания солей в минеральной, речной и морской водах. Автоматическое проведение измерений позволяет быстро установить отклонение от нормы. Метод кондуктометрии можно использовать и при получении дистиллированной воды. Значение удельной электропроводности совершенно чистой воды составляет при 18°C $3,8 \cdot 10^{-8}$ См/м, а электропроводность полученной предельно чистой воды, перегнанной в вакууме при 18°C,

равна $4,41 \cdot 10^{-8}$ См/м. Опыты показали, что присутствие 1 мг/л солей увеличивает электропроводность воды примерно на $1 \cdot 10^{-6}$ См/м.

Для определения углерода в почвах и удобрениях применяют кондуктометрический метод, основанный на поглощении CO_2 , образующегося после окисления органического вещества раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [1].

Кроме того, прямую кондуктометрию применяют при определении содержания солей в физиологических жидкостях – сыворотке крови, слюне, желчи, желудочном соке, для контроля качества вин, соков, напитков и т. п. Она используется для характеристики чистоты органических растворителей (ацетон, дихлорэтан и др.). Измерение удельной электропроводности, зависящей от содержания примесей, воды, длительности хранения, позволяет оценить также качество растворителей, влажность газов, текстильных материалов, бумаги, зерна, молока, а также обнаружить его фальсификацию.

Кондуктометрию можно применять и для индикации точки эквивалентности при титровании, измеряя электропроводность раствора в ходе титрования (кондуктометрическое титрование). Предпосылкой применения кондуктометрии для определения точки эквивалентности является замена ионов с большей подвижностью на ионы с меньшей подвижностью (или наоборот), а также изменение числа ионов в процессе титрования. При кондуктометрическом титровании электропроводность измеряют после добавления каждой порции титранта. Если в точке эквивалентности кривая титрования имеет излом, то реакция может быть использована для кондуктометрического определения вещества. При титровании смеси веществ число изломов должно быть равно числу компонентов.

Однако значение кондуктометрических измерений и кондуктометрического титрования как методов электрохимического анализа постоянно снижается, поскольку величина электропроводности является неселективной характеристикой состава раствора, объединяющей свойства всех присутствующих в растворе ионов. В основном методы кондуктометрии применяются для непрерывного контроля за химическими процессами, а также при проведении определений в окрашенных и мутных растворах, в присутствии окислителей и восстановителей и в других случаях, когда

применение более селективных методов невозможно или экономически нецелесообразно [2].

Основная часть. Нам кажется, метод кондуктометрии заслуживает большого внимания, поскольку точно экспрессный, что немаловажно при контроле качества таких скоропортящихся продуктов, как молоко.

Так, по электропроводности молока можно судить о качестве исследуемого молока и состоянии здоровья животных.

Электропроводность – это способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Электропроводность электролитов связана с наличием ионов и обусловлена концентрацией и подвижностью зарядов, переносимых катионами и анионами. Она тем выше, чем больше концентрация ионов и их абсолютные скорости. Однако при достаточно большой концентрации электролита его электропроводность уменьшается. Это связано с тем, что в концентрированных растворах подавляется степень диссоциации слабых электролитов, а в случае сильных электролитов – увеличивается торможение ионов, так как растет взаимное притяжение между ними из-за уменьшения среднего расстояния и увеличения вязкости раствора.

Молоко обладает способностью проводить электрический ток благодаря наличию анионов хлора, катионов калия, натрия, кальция, магния. Электрически заряженные казеин, сывороточные белки и жировые шарики в силу больших размеров передвигаются медленно и несколько тормозят подвижность ионов, т. е. практически уменьшают электропроводность молока. Поэтому с повышением содержания жира электропроводность молока понижается. Установлено, что для цельного молока этот показатель примерно на 10% ниже, чем для обезжиренного. Лактоза не влияет на электропроводность молока. Удельная электропроводность молока сравнительно невелика. Ее значения, по данным различных авторов, колеблются в пределах от 0,40 до 0,60 См/м, в среднем же она составляет 0,46 См/м.

Электропроводность молока зависит, главным образом, от периода лактации, физиологического состояния животных, фальсификации сырья и других факторов. Для нормального молока, полученного от здоровых животных, эта величина достаточно постоянная. Молозиво имеет низкую удельную электропроводность, а стародойное молоко, наоборот, высокую – 0,65 См/м. При заболеваниях животных, например при мастите вымени, содержание солей (в первую очередь хлоридов натрия) в молоке повышается, вызывая увеличение удельной электропроводности, которая может достигать 1,30 См/м.

Электропроводность зависит от температуры. Так, повышение температуры на 1°C вызывает увеличение удельной электропроводности

на 0,01 См/м, что связано с усилением диссоциации солей и уменьшением вязкости среды. По этой причине чаще всего удельную электропроводность измеряют при стандартной температуре 25°C, для которой приводятся данные в большинстве справочных изданий.

Электропроводность повышается при нарастании кислотности молока и снижается при разбавлении его водой. Концентрирование молока способствует сначала повышению удельной электропроводности, затем – ее снижению. Это объясняется взаимным влиянием увеличения концентрации и уменьшения диссоциации солей [3].

Кроме того, электропроводность зависит от вязкости растворителя и его диэлектрической проницаемости.

В сыродельной промышленности, перерабатывающей скоропортящееся сырье, очень важно для организации оперативного контроля его качественных показателей, параметров технологических процессов, а также готовой продукции использование достаточно точных экспресс-методов анализа.

Широкие возможности для оперативного контроля концентрации электролитов в растворах открывает использование метода прямой кондуктометрии.

С учетом линейного характера зависимости удельной электропроводности растворов от концентрации электролитов рекомендуется для практического использования целый ряд экспресс-методов, основанных на данном электрохимическом эффекте.

В связи с тем что количественное содержание поваренной соли в соленой подсырной сыворотке определяет направления дальнейшего ее использования, изучена зависимость удельной электропроводности подсырной сыворотки от массовой доли хлористого натрия, которая представлена на рис. 1.

Широкий диапазон исследованных концентраций хлористого натрия позволяет осуществлять контроль по данному показателю всех видов подсырной сыворотки – от несоленой (так называемой сладкой сыворотки) до соленой сыворотки, получаемой при полной посолке сыра «в зерне», а также в смесях соленой и сладкой сыворотки, получаемых при любом их соотношении. Необходимость контроля таких смесей диктуется повседневной практикой.

На основе кондуктометрии разработана также методика определения массовой доли поваренной соли в сычужном сыре. При этом в качестве анализируемого объекта использовалась водная вытяжка сычужного сыра. Зависимость удельной электропроводности 20%-ной водной вытяжки сычужного сыра от содержания хлористого натрия представлена на рис. 2.

Установлено, что погрешность разработанного метода не превышает арбитражного;

преимущества состоят в значительном сокращении времени на выполнение единичного анализа и в отсутствии необходимости использования дорогостоящих реактивов и, в первую очередь, азотнокислого серебра.

Изучена возможность использования данного метода и для оперативного контроля концентрации хлористого натрия в рассоле, используемом для посолки сычужных сыров. На рис. 3 представлена зависимость удельной электропроводности разбавленного в два раза рассола от концентрации хлористого натрия. Наряду с оперативностью контроля данный метод позволяет определять именно концентрацию хлористого натрия в рассоле, а не общего содержания сухих веществ, что имеет место при широко распространенном ареометрическом методе контроля, не учитывающем диффузию в рассол в процессе посолки других компонентов сыра – лактозы и азотистых соединений.

В рамках данной работы были проведены также испытания кондуктометра HI 2300 производства немецкой фирмы «Hanna». Данный прибор позволяет проводить калибровку по стандартным растворам хлористого кальция без термостатирования, используя внутреннюю программную коррекцию данных. Поэтому нами для испытаний были выбраны 0,01, 0,1 и 1,0 н. растворы химически чистого KCl, приготовленные с точностью не хуже 0,01%. Температурные поправки достигали при этом 10% в некоторых случаях.

В качестве тест-объектов были взяты растворы широко используемых солей, кондуктометрические данные для которых хорошо известны для различных температур. Для приготовления растворов брали только химически чистые реактивы, а точность приготовления, как и для образцовых растворов, составляла 0,01%. Во избежание систематической ошибки использовали дважды дистиллированную воду, проводимость которой была на 3–5 порядков ниже, чем у выбранных солевых растворов.

Полученные значения электропроводности приведены в таблице. Можно видеть, что сходи-

мость результатов со справочными находится на уровне десятых долей процента, что вполне достаточно для проведения рутинных измерений.

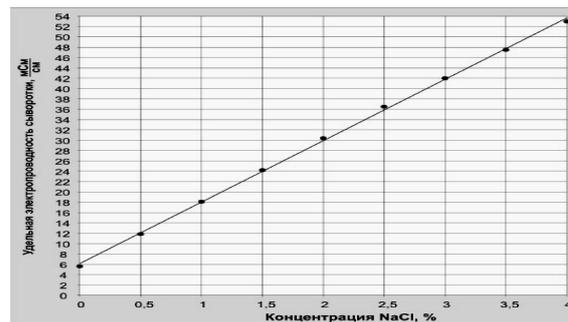


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности подсырной сыворотки от концентрации добавленного NaCl (при 18°C)

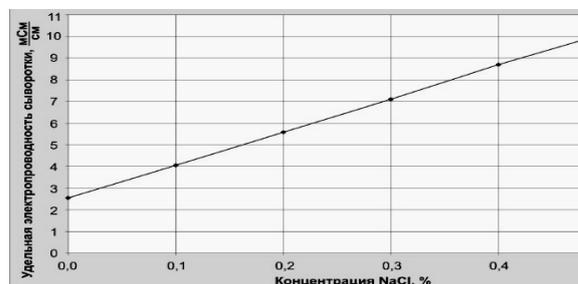


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности водной вытяжки сычужного сыра от концентрации добавленного NaCl

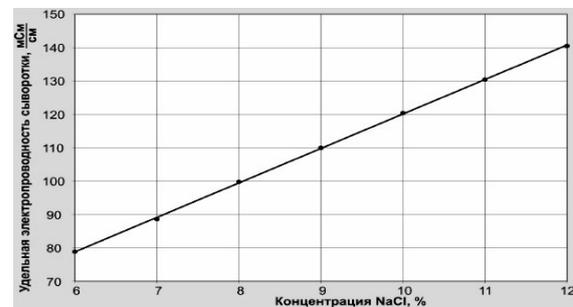


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности разбавленного рассола от концентрации добавленного NaCl

Таблица

Значения электропроводности (χ) растворов солей с учетом температуры раствора t

Растворенное вещество	Концентрация	Измеренные значения χ , мСм/см	t , °C	Значения χ , приведенные к 25°C, мСм/см	Табличные значения χ ($t = 25^\circ\text{C}$), мСм/см
KCl	1 н.	124,1	15,4	114,15	111,800
KCl	0,1 н.	12,6	16,3	12,935	12,880
KCl	0,01 н.	1,289	16,5	1,414	1,414
NaCl	0,1 н.	10,80	22,4	—	10,674
KNO3	0,1 н.	12,74	21,3	—	12,040
ZnSO4	0,1 н.	5,375	21,8	—	5,264
H2O	100%	0,004	15,7	—	—

Заключение. Несмотря на то что применение прямой кондуктометрии требует соблюдения определенных условий, метод находит широкое применение при научных исследованиях и при контроле технологических процессов. Характерной особенностью метода является высокая чувствительность, границы которой зависят от возможностей измерительной техники. Используя современные приборы и соблюдая необходимые условия, можно в ряде случаев проводить определения с ошибкой 0,1% и менее. Проведение анализов с относительной ошибкой 1–2%, удовлетворяющей требованиям контроля производства, не вызывает больших затруднений. Преимущество метода прямой кондуктометрии заключается также в экспрессности определений и возможности автоматизации анализа. Большое значение имеет также возможность анализа окрашенных и мутных растворов [1].

В молочной промышленности изучение электропроводности используют для выявления молока, полученного от коров, больных маститом, определения внесения нейтрализующих веществ (сода, аммиака), контроля концентрации моющих щелочных растворов и др. Проводимость молока можно использовать в качестве теста степени испаряемости при производстве конденсированного молока. Изменение про-

водимости молока является и показателем растворимости сухого молока. Кроме того, кондуктометрия может применяться и в сыроделии. Таким образом, исследование электропроводности молока перспективно для контроля качества закупаемого сырья и для контроля качества молочных продуктов в технологическом процессе [4, 5].

Литература

1. Худякова, Т. А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа / Т. А. Худякова, А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 303 с.
2. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
3. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://meat-milk.ru/meat/articles/2/view/12.html>. – Дата доступа: 24.12.2007.
4. Охрименко, О. В. Лабораторный практикум по химии и физике молока / О. В. Охрименко, К. К. Горбатова, А. В. Охрименко. – СПб.: ГИОРД, 2005. – 256 с.
5. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.lactoscan.com/usefull_info/russian/conductivity.html – Дата доступа: 01.2.2008.