

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕННОСТИ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

Т.А. Дякина, канд. техн. наук И.Н. Коновалова, канд. хим. наук В.Г. Тараненко – МГТУ

В последние годы большое внимание уделяется разработке инструментальных методов анализа пищевых продуктов и сырья. С помощью этих методов в рыбных продуктах можно определить ионы Cl^- , Na^+ , F^- и др. с достаточно хорошей точностью. Согласно ГОСТам, действующим в настоящее время, для определения этих ионов применяют методы количественного анализа, основанные на титровании растворов в присутствии индикаторов. Например, для определения солёности рыбных продуктов, концентрации ионов хлора в поваренной соли, используемой для посола и в тузлуках, томатных пастах, заливках и т.д. применяется метод аргентометрического титрования. Этот метод определения концентрации ионов хлора (ГОСТ 7636–85) является арбитражным в рыбной промышленности. Он достаточно точен в случае применения в слабоокрашенных растворах, прост, выполняется быстро, но имеет существенный недостаток: при проведении анализов в качестве титранта используется дорогостоящий и дефицитный нитрат серебра. В связи с этим разработка инструментальных методов анализа, таких, как ионоселективная потенциометрия, без применения дорогостоящего материала имеет большое значение.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – современный инструмент химико-аналитического контроля, позволяющий определить активность любого иона X (рХ). Основное преимущество ИСЭ состоит в том, что они пригодны для непрерывного автоматического контроля состава растворов (Корыта, Штулик, 1989).

При определении концентрации ионов Cl^- и Na^+ в поваренной соли и растворах на основе концентратов бульонных кубиков рыбацких мы применяли хлоридный ЭМ-СІ-01 и натриевый ЭСІ-51 ионоселективные электроды.

Установка для измерения концентрации ионов хлора состоит из иономера И-135, работающего в режиме измерения ЭДС, магнитной мешалки, на которую устанавливали термостатируемый стеклянный стакан объемом 50 мл с исследуемым раствором, объем которого всегда одинаковый – 25 мл. В раствор погружали контрольный термометр и измерительный (индикаторный) хлоридный электрод. Вспомогательный хлорсеребряный электрод соединяли с исследуемым раствором с помощью электролитического ключа, заполненного насыщенным раствором KNO_3 . Использование электролитического ключа вызвано тем, что в процессе работы приэлектродный раствор КСІ хлорсеребряного электрода частично вытекает из корпуса и, если электрод погрузить непосредственно в исследуемый раствор, то часть ионов перейдет в него, исказив результаты определения. Измерительный электрод погружали в раствор строго вертикально всегда на одинаковую глубину – 2 см. Перемешивание раствора осуществляли с одинаковой скоростью вращения цилиндрического магнита.

Необходимость термостатирования с помощью ультратермостата вызвана тем, что во время работы поверхность магнитной мешалки нагревается, и температура раствора изменяется. Если раствор не термостатировать, то при длительных измерениях

температура может повышаться на 1,5–2 °С и более, что приводит к изменению потенциала электродной системы на 0,5–2 мВ и существенным ошибкам в измерении концентрации ионов хлора. Во время работы температуру в термостате задавали близкой к комнатной, в противном случае длительность термостатирования увеличивается, а значит, повышается время измерения. Для ускорения процесса термостатирования стаканчики с исследуемыми растворами помещали вначале в ультратермостат, а непосредственно перед измерением – на магнитную мешалку. Такую методику мы рекомендуем использовать в заводской лаборатории при поточных определениях.

Перед началом измерений нужно проверить линейность диапазона хлоридной характеристики, крутизну характеристики электрода и соответствие ее паспортным данным. Для этого использовали растворы КСІ концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3} ; 10^{-2} ; 10^{-1} ; 1 моль/л. Линейный диапазон хлоридной характеристики соответствовал паспортным данным (рис. 1). Отклонение точек от прямой, характеризующей хлоридную функцию, значительно меньше паспортных данных (допустимое отклонение ± 6 мВ). Крутизна характеристики электрода также соответствовала паспортным данным и составляла не менее 90 % от расчетного теоретического значения. Для второго электрода, используемого в работе, получены аналогичные результаты, поэтому работу выполняли параллельно на двух электродах.

Линейность хлоридной характеристики проверяли каждый раз перед серией измерений исследуемых растворов. В некоторых случаях калибровку проводили дважды в течение измерений (Никольский, Матерова, 1989). В дальнейшем для калибровки использовали растворы хлорида натрия, приготовленные из сухой соли. При этом выбирали такой диапазон концентраций хлорида натрия, чтобы концентрация исследуемого раствора соответствовала этому диапазону. Результаты, полученные в различные дни для двух электродов, показывают, что линейность хлоридной функции сохраняется всегда. В одних случаях калибровочные кривые могут практически совпадать, в других происходит лишь небольшое их смещение относительно оси ординат (Камман, 1980; Демина и др., 1991). В ходе проведения серии измерений важно, чтобы калибровка существенно не менялась. По данным калибровочного графика находили рСІ для исследуемого раствора NaСІ и вычисляли концентрацию ионов Cl^- .

Для оценки воспроизводимости полученных результатов с одним и тем же электродом и калибровочным графиком не ме-

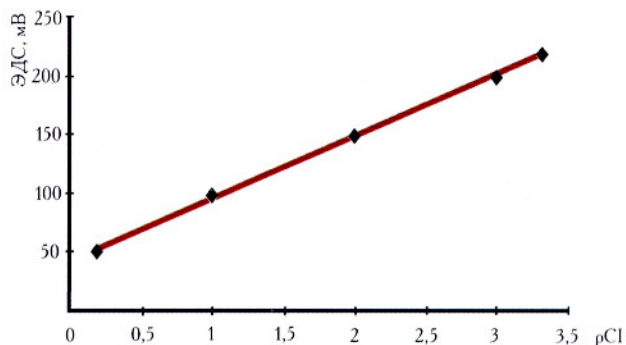


Рис. 1. Калибровочный график для определения концентрации ионов хлора

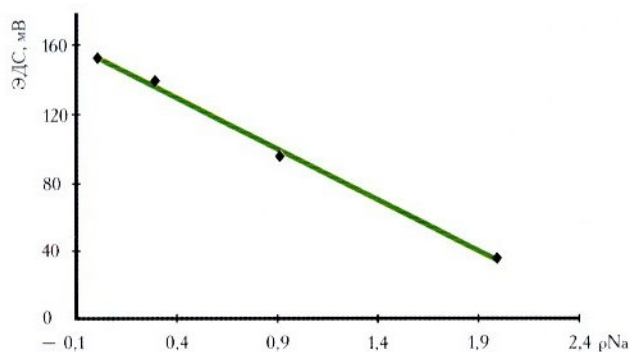


Рис. 2. Калибровочный график для определения концентрации ионов натрия

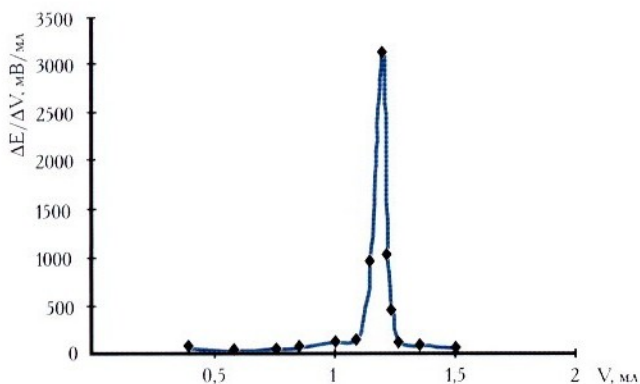


Рис. 3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования ионов хлора нитратом серебра с помощью хлорселективного индикаторного электрода

нее 10 раз через каждые 5 мин измеряли ЭДС. При этом использовали один и тот же раствор, не вынимая из него электроды. В перерывах между измерениями растворов не перемешивали. Результаты исследований показали, что ЭДС электродной системы практически не изменяется, если производится термостатирование, если же нет, то значения ЭДС электродной системы могут несколько меняться из-за изменения температуры исследуемого раствора, вызываемого работающей мешалкой, и температуры воздуха в лаборатории в течение рабочего дня.

Значения ЭДС электродной системы с использованием исследуемого раствора одной и той же концентрации могут несколько отличаться в разные дни, при этом и калибровочные кривые будут также различны. Однако вычисленные по ним значения рCl отличаются не более чем на 3–5 %.

Методика прямой потенциометрии для определения концентрации ионов хлора позволяет полностью исключить использование дефицитного нитрата серебра. В поваренной соли, используемой для посола рыбы, концентрация ионов хлора и натрия практически одинаковая, поэтому представляло интерес провести аналогичные измерения с использованием электрода с натриевой функцией.

Как в предыдущем случае, неоднократно в течение нескольких дней проверяли линейность натриевой характеристики и крутизны характеристики электрода. Калибровочная прямая получена при измерении ЭДС электродной системы с растворами хлорида натрия той же концентрации, что и при определении ионов хлора (рис. 2). Электродная система состояла из натриевого индикаторного электрода и вспомогательного хлорсеребряного.

Анализ результатов показал, что как хлоридный так и натриевый электроды можно использовать при определении концентрации ионов хлора в поваренной соли, так как концентрации ионов натрия и хлора с использованием этих двух электродов практически совпадают.

Параллельно с полученными данными прямой потенциометрии с использованием хлоридного и натриевого электродов измеряли концентрацию ионов хлора стандартным методом арген-

Раствор поваренной соли	Аргентометрическое титрование	Потенциометрическое титрование	Прямая потенциометрия	
			Хлоридный электрод	Натриевый электрод
№ 1	0,3368	0,3357	0,347	0,347
	0,3371	0,3365	0,347	0,347
№ 2	0,008756	0,00865	0,00795	0,01
	0,00879	0,00857	0,00795	0,01

тометрического титрования (по ГОСТ 7636–85). Сравнение полученных результатов (в двух повторностях) показывает (табл. 1), что предложенный инструментальный метод определения концентрации ионов хлора (в моль/л) не уступает стандартному (погрешность ~0,2 %).

Несмотря на кажущуюся простоту стандартного метода аргентометрического титрования, он вызывает затруднения даже при титровании прозрачных растворов, так как изменение окраски индикатора в точке эквивалентности определить достаточно сложно. Субъективная ошибка, вызванная различным восприятием экспериментатора цветового перехода, полностью устраняется при потенциометрическом титровании, так как вблизи точки эквивалентности происходит очень резкое изменение потенциала индикаторного электрода (в нашем случае хлоридного).

Для проведения потенциометрического титрования составляется электрохимическая цепь, состоящая из индикаторного электрода (хлоридного), вспомогательного (хлорсеребряного) и исследуемого раствора, содержащего ионы хлора, концентрацию которого мы должны определить. Индикаторный электрод погружается в исследуемый раствор, а вспомогательный сообщается с раствором посредством электролитического ключа, заполненного насыщенным раствором KNO_3 . ЭДС такой электрохимической цепи фиксируется с помощью иономеров И-135 после установления равновесного потенциала (ЭДС при этом не изменяется во времени). Стаканчик с исследуемым раствором (25 мл) и индикаторным электродом термостатируется с помощью ультратермостата. Титрование осуществляется при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки децинормальным раствором AgNO_3 . Значение ЭДС измеряется без добавления титранта и после прибавления определенных его количеств. Максимум кривой соответствует точке эквивалентности (рис. 3).

Результаты потенциометрического титрования, представленные в табл. 1 (концентрация раствора NaCl была такой же, как и при определении ионов Na^+ и Cl^- с помощью ионоселективных электродов), свидетельствуют о том, что при обычном индикаторном титровании, как правило, экспериментатор несколько перетитровывает раствор, поэтому и определяемые концентрации ионов хлора выше. Возможность перетитрования при потенциометрическом титровании практически исключается.

Следует отметить, что длительное хранение исследуемых растворов поваренной соли, используемой для посола рыбы, а также небольшие отклонения от комнатной температуры не влияют на результаты потенциометрического титрования. Растворы для посола рыбы на основе поваренной соли являются наиболее простыми для потенциометрических измерений, растворы на основе концентратов бульонных кубиков рыбацких (в дальнейшем для простоты называемые рыбными бульонами) — более сложными.

Сухие концентраты бульонных кубиков рыбацких состоят в основном из α -аминокислот, так как гидролиз рыбного сырья проводится в кислой среде (бульонные растворы имеют значение $\text{pH} \sim 6$). Кроме того, в их состав входят липиды и другие вещества. Аминокислоты и липиды способны образовывать пленку на твердой мембране ионоселективного хлоридного электрода, которая может влиять на значение равновесного потенциала этого электрода. Рыбные бульоны с течением вре-

Рыбный бульон	Концентрация ионов Cl^- , моль/л		Прямая потенциометрия	
	Аргентометрическое	Потенциометрическое титрование	Концентрация ионов Cl^- , моль/л	Концентрация ионов Na^+ , моль/л
Свежеприготовленный	0,04976	0,04941	0,0550	0,05480
Через сутки после приготовления	0,05123	0,05092	0,05073	0,05142

ляной кислоты. После такой обработки электрод тщательно промывают водой.

В табл. 2 приведены результаты определения (средние из 5 параллельных измерений) ионов хлора и натрия в рыбных бульонах методами прямой потенциометрии, потенциометрического титрования и аргентометрическим методом (ионы хлора) по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 7636–85.

Экспериментальные данные, полученные методами аргентометрического и потенциометрического титрования, а также прямой потенциометрии, отличаются не более чем на 1% (см. табл. 2). Данные аргентометрического титрования (так же как и при исследовании растворов NaCl , используемых для посола рыбы) несколько выше по сравнению с потенциометрическим титрованием.

Методом прямой потенциометрии показано, что в растворах поваренной соли, используемой для посола рыбы, концентрации ионов натрия и хлора практически не отличаются, поэтому по концентрации ионов натрия можно судить о концентрации ионов хлора и наоборот. Сопоставление результатов определения ионов хлора стандартным методом (по ГОСТ 7636–85), методом прямой потенциометрии и потенциометрического титрования показало большую точность последнего.

мени стареют, что может осложнять измерения. Поэтому перед калибровкой при прямых потенциометрических измерениях и перед потенциометрическим титрованием хлоридный электрод в течение 10 мин выдерживают в рыбном бульоне. При этом на электроде образуется пленка, часть которой могла остаться после отмывания в дистиллированной воде. Эта оставшаяся тонкая пленка будет несколько изменять равновесный потенциал электрода при его калибровке по контрольным растворам и измерении концентрации ионов хлора в исследуемых рыбных бульонах.

Калибровку хлоридного электрода производили по стандартным растворам хлорида натрия NaCl концентрацией 10^{-2} ; 10^{-1} ; $4 \cdot 10^{-1}$; $7 \cdot 10^{-1}$; 1 моль/л. Данные потенциометрического титрования в координатах ЭДС – pCl в указанном диапазоне концентрацией NaCl хорошо укладываются на прямую, т.е. хлоридная характеристика электрода является строго линейной. Концентрацию ионов хлора определяли в свежеприготовленных рыбных бульонах и через сутки после их приготовления. Установлено, что при старении рыбных бульонов увеличивается концентрация в них хлорид-ионов (концентрацию ионов Cl^- определяли как потенциометрическим методом, так и методом аргентометрического титрования).

Рыбные бульоны слегка окрашены в желтый цвет, поэтому наблюдать за изменением окраски при аргентометрическом титровании сложно. Для более точного определения концентрации ионов хлора в рыбных бульонах целесообразно использовать потенциометрическое титрование. Измерительные электроды в процессе длительной работы в растворах, подобных рыбным бульонам, загрязняются осадком белка, который следует удалить смесью 5%-ного раствора пепсина в децимолярном растворе со-

