

ТОМ XXVII	Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО)	1954
--------------	--	------

НОВЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СОЛИ В РЫБЕ И РЫБНЫХ ПРОДУКТАХ

Канд. техн. наук. *И. М. Маршак*

Работами ВНИРО [2; 3] была доказана возможность быстрого определения содержания соли в рыбе и рыбных продуктах, основанная на принципе измерения электропроводности водных вытяжек из образцов исследуемого продукта.

Первоначально сконструированный для этой цели прибор не отвечал полностью своему назначению и имел ряд недостатков, основными из которых следует считать:

- 1) громоздкость измерительной схемы прибора;
- 2) необходимость дополнительных расчетов для получения искомой величины;
- 3) применение в приборе импортного нуль-гальванометра;
- 4) питание прибора переменным током с напряжением только 120 в.

Для широкого внедрения в практику заводских контрольных лабораторий ускоренного метода определения содержания соли в рыбе и рыбных продуктах лабораторией механизации ВНИРО были проведены дополнительные исследования в этой области и разработан новый, более совершенный прибор, в конструкции которого были учтены и устранены недостатки первого прибора.

Лабораторные и производственные испытания нового прибора дали положительные результаты.

Новый прибор позволяет быстро (в течение 50—60 сек.) определять содержание соли в водной вытяжке из образцов исследуемого продукта с расхождением результатов не более $\pm 0,5\%$ по сравнению с результатами, определяемыми методом титрования, и, по нашему мнению, должен найти широкое применение в практике работы контрольных лабораторий рыбообрабатывающих предприятий.

ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Прибор (рис. 1) смонтирован в деревянном корпусе и имеет следующие размеры: длина 350 мм, ширина 220 мм и высота 300 мм. Вес прибора в собранном виде около 6 кг. В вертикальной камере, имеющей откидную крышку, установлен электродный сосуд и ртутный термометр для измерения температуры водной вытяжки исследуемого продукта.

В горизонтальной камере смонтировано измерительное устройство прибора, состоящее из ряда постоянных и переменных сопротивлений, нуль-гальванометра, понизительного трансформатора и кнопок управления.

На верхней панели горизонтальной камеры (рис. 2) расположены нуль-гальванометр, ручка реохорда компенсации температуры, ручка реохорда шкалы солености с кнопкой для включения тока, шкала солености с делениями в процентах NaCl, видимая через окно панели, и выключатель тока.

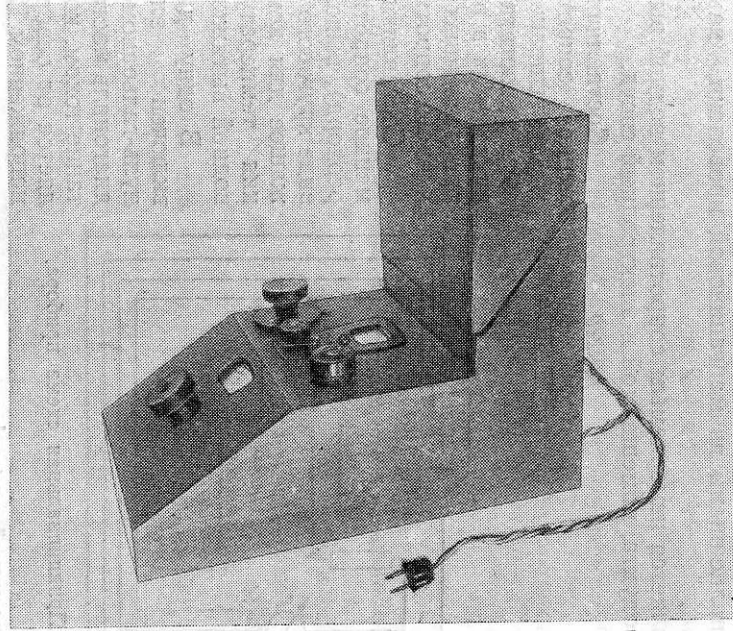


Рис. 1. Общий вид солемера системы ВНИРО.

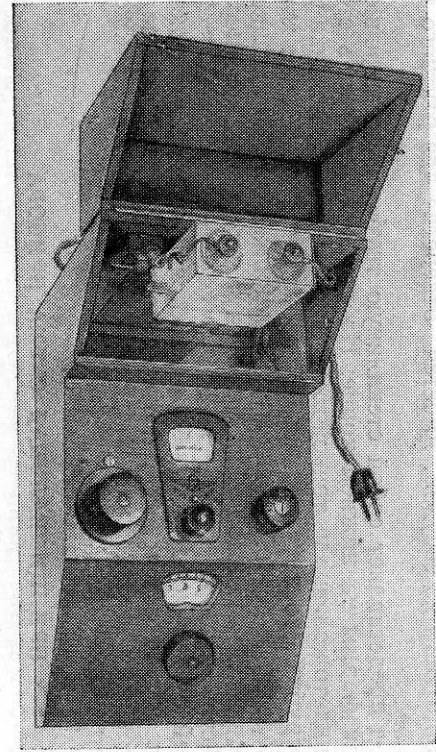


Рис. 2. Общий вид солемера с открытой камерой для электродного сосуда.

Электродный сосуд, изготовленный из органического стекла, представляет собой сплошной блок, внутри которого выточены два цилиндрических сосуда одинаковой емкости. Эти сосуды соединены между собой U-образным каналом.

Оба сосуда закрываются сверху общей крышкой, в которой по центрам сосудов закреплены платиновые электроды, входящие внутрь сосудов. В крышке над одним из сосудов имеется отверстие для ртутного термометра.

Электрод представляет собой стеклянную трубку с расширением цилиндрической формы на нижнем конце. На расширенную часть стеклянной трубки надето колечко из тонкой платиновой ленты. От колечка внутри стеклянной трубки протянут платиновый проводник, один конец которого припаян к колечку, а другой к зажиму, смонтированному на крышке электродного сосуда. От зажимов электродов идут проводники к измерительному устройству прибора.

В задней стенке корпуса прибора имеется квадратная дверка, позволяющая в случае необходимости наладить прибор, не вскрывая его корпуса. Через эту же стенку выведен шнур с вилкой для подключения прибора к источнику тока.

ПРИНЦИПАЛЬНАЯ СХЕМА ПРИБОРА

Схема прибора (рис. 3) представляет собой уравновешенный мост переменного тока, составленный из четырех плеч:

$$R_1, (R_2 + R_p), (R_3 + R_{pk}) \text{ и } R_x.$$

Составляющие плеч R_1 , R_2 и R_3 являются постоянными сопротивлениями, выполненными из манганиновой проволоки, намотанной на катушки.

R_x является измеряемым сопротивлением водной вытяжки из исследуемого продукта, помещаемой в электродный сосуд.

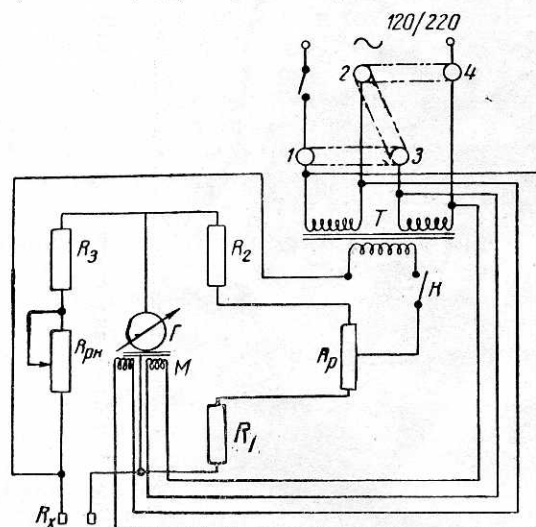


Рис. 3. Принципиальная схема прибора.

Составляющая R_p — переменное сопротивление (реохорд), выполненное в виде кругового реостата и служащее для приведения в равновесие моста при различных значениях величины сопротивления R_x .

Составляющая R_{pk} — переменное сопротивление (малый реохорд), выполненное также в виде кругового реостата и служащее для компенсации влияния температур исследуемой водной вытяжки.

В одну диагональ моста включен электромагнитный нуль-гальванометр. В другую диагональ моста подводится питание током, которое осуществляется от осветительной сети с напряжением 120 или 220 в

через понизительный трансформатор с постоянным напряжением на выходе в 4 в.

Питание электромагнитного устройства нуль-гальванометра осуществляется также от осветительной сети, причем схема включения обмоток электромагнитного устройства и катушек трансформатора обеспечивает получение необходимого для прибора напряжения.

Сопротивление моста рассчитано так, что при отсутствии соли в водной вытяжке мост находится в равновесии, когда движок реохорда R_p занимает крайнее положение (нуль).

Наличие соли в водной вытяжке (в электродном сосуде) нарушает равновесие моста. В этом случае равновесие его достигается путем изменения сопротивления R_p (вращением ручки реохорда).

Для компенсации влияния температуры, поскольку сопротивление водной вытяжки зависит не только от содержания в ней NaCl, но и от ее температуры, служит сопротивление $R_{тк}$.

Малый реохорд имеет шкалу с делением в градусах. При измерениях необходимо ртутным термометром определить температуру водной вытяжки и в соответствии с ней повернуть ручку малого реохорда так, чтобы указательная стрелка находилась против соответствующего деления шкалы.

ИЗМЕРЕНИЯ

Из образцов рыбы и рыбных продуктов, в которых требуется определить содержание соли, берут обычным методом из средней пробы навеску 5 г. Эту пробу в виде фарша помещают в стакан или колбу емкостью 250 мл и заливают 245 мл дистиллированной воды. Фарш с водой хорошо размешивают и настаивают в течение 20 мин., затем дают смеси отстояться в течение 5 мин.

Приготовленную таким способом водную вытяжку наливают в электродный сосуд до отметки на его наружной поверхности. Сосуд закрывают крышкой, благодаря чему электроды оказываются погруженными в жидкость.

Затем ртутным термометром измеряют температуру водной вытяжки и стрелку ручки малого реохорда устанавливают на соответствующее деление шкалы. Прибор включают в осветительную сеть и, вращая ручку реохорда, добиваются совмещения стрелки нуля гальванометра с нулевым делением его шкалы. Нуль-гальванометр включают нажатием кнопки в центре ручки реохорда.

По достижении указанного положения на шкале реохорда получают искомую величину содержания NaCl (в процентах) в пробе.

ИСПЫТАНИЕ ПРИБОРА

В лабораторных условиях прибор испытывали на заранее приготовленных растворах химически чистого хлористого натрия различной концентрации. Показания прибора сравнивали с результатом определения в этих же растворах содержания соли стандартным методом титрования 0,01 N раствором азотнокислого серебра.

Результаты этих определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные результаты определения хлористого натрия в водных растворах солемером системы ВНИРО и титрованием 0,01 N раствором $AgNO_3$ в %

Содержание соли, найденное		Расхождение	Содержание соли, найденное		Расхождение
титрованием	солемером		титрованием	солемером	
0,010	0,010	0	0,581	0,580	-0,001
0,101	0,100	-0,001	5,037	5,02	-0,017
0,199	0,198	-0,001	9,950	9,92	-0,030
0,298	0,300	+0,002	14,925	15,93	+0,075
0,404	0,398	-0,006	20,211	19,93	-0,281
0,504	0,497	-0,007	25,186	25,00	-0,186

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что расхождения результатов определений, полученных методом титрования и при помощи прибора, не превышают $\pm 0,281\%$.

Прибор был испытан также в лаборатории химического консервирования ВНИРО при определении содержания соли в соленой рыбе и рыбных продуктах.

При сравнении показаний прибора с результатами анализа, полученными стандартным методом титрования, расхождения в среднем также составили незначительную величину и не превышали $\pm 0,25\%$ (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительные результаты определения содержания соли в рыбных продуктах и различных частях рыбы солемером системы ВНИРО и титрованием 0,1 N раствором азотнокислого серебра в %

Наименование проб	Содержание соли, найденное		Расхождение
	солемером	титрованием	
Вобла соленая . . .	16,34	16,59	-0,25
» отмоченная .	7,16	7,11	+0,05
» провяленная .	8,0	8,06	-0,06
» копченая . .	10,8	10,66	+0,14
Кожа воблы . . .	6,06	5,95	+0,11
Внутренности воблы	4,78	4,80	-0,02

Испытания прибора в производственных условиях проводились в центральной лаборатории Мурманского рыбного комбината и в лаборатории Ленинградского рыбокопильного завода.

Результаты испытаний — сравнение показаний прибора и данных, полученных стандартным методом титрования — приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Сравнительные результаты определения содержания соли в рыбных продуктах солемером системы ВНИРО и титрованием раствором азотнокислого серебра в %
(данные Мурманского рыбокомбината)

Объект исследования	Показания солемера	Результаты метода титрования	Расхождение
Треска соленая	5,2	5,1	+0,1
То же	10,3	10,33	-0,03
»	12,2	12,22	-0,02
»	16,1—16,2	16,19	-0,09
»	12,10	12,10	± 0
»	10,6	10,58	+0,02
»	10,0	10,10	-0,1
»	9,8	9,8	± 0
»	14,6	14,7	-0,1
»	11,2	11,4	-0,2
»	13,0	12,92	+0,08
»	5,4	5,10	+0,3
»	8,22	7,81	+0,4
»	18,32	17,89	+0,43
Зубатка холодного копчения	10,35	10,39	-0,04
Треска соленая	17,8	17,89	-0,09
То же	8,0	7,81	+0,19
»	4,9	4,4	+0,5

Продолжение табл. 3

Объект исследования	Показания солемера	Результаты метода титрования	Расхождение
Треска соленая	15,25	13,1	+0,15
"	10,6	11,21	-0,61
Зубатка холодного копчения	10,3	10,29	-0,09
Треска соленая	13,24	13,42	-0,18
Сельдь соленая	7,5	7,25	+0,25
То же	15,2	15,43	-0,23
"	14,2	14,43	-0,23
"	15,02	15,31	-0,29
"	13,25	13,42	-0,17
Треска соленая	15,05	15,43	-0,38
То же	15,13	15,50	-0,37
"	14,22	14,36	-0,14
"	13,31	13,29	+0,02
"	7,73	7,56	+0,17
"	11,62	11,69	+0,03
"	9,40	9,20	+0,20
"	8,35	8,06	+0,29
"	11,4	11,47	-0,07
"	7,65	7,31	+0,34
"	4,70	4,35	+0,35
"	17,75	17,77	-0,02
"	13,35	13,23	+0,12
Сельдь пряного посола	9,7	9,58	+0,12
То же	10,8	11,09	-0,29
"	9,50	9,83	-0,38
"	9,80	10,08	-0,28
"	10,00	10,08	-0,08
"	9,35	9,70	-0,35
"	9,42	9,32	+0,10
"	9,40	9,45	-0,05
"	9,05	9,07	-0,02
"	10,10	10,21	-0,11
"	8,92	8,76	+0,16
"	8,92	8,95	-0,08
"	10,65	10,73	-0,08
"	10,62	10,73	-0,11
"	10,62	10,73	-0,11
"	8,82	8,32	+0,5
Ерш соленый	16,93	17,20	-0,27
Сельдь соленая	14,30	14,36	-0,06
То же	16,55	16,32	+0,23
"	16,32	16,19	+0,03
Зубатка соленая	9,50	9,45	+0,05
"	11,63	11,53	+0,1
Зубатка холодного копчения	8,07	7,81	+0,26
То же	9,70	9,89	-0,19
Сельдь соленая	13,4	13,86	+0,46
То же	12,9	12,98	+0,08
"	14,0	14,49	+0,49
"	13,9	14,24	+0,29
"	12,2	12,47	+0,27
"	13,4	13,86	+0,46
"	13,0	13,36	+0,36
"	13,1	13,36	+0,26

Таблица 4

Сравнительные результаты определения содержания соли в рыбных продуктах солемером системы ВНИРО и титрованием раствором азотнокислого серебра (в %)
(Данные Ленинградского рыбокопильного завода)

Объект исследования	Показания солемера	Результаты метода титрования	Расхождение
Балык соленый	10,2	10,2	0,0
Треска горячего копчения	2,3	2,05	+0,25
То же	2,0	2,04	-0,04
"	1,6	1,46	+0,14
"	1,65	1,75	-0,1
"	1,5	1,2	+0,3
"	1,2	1,87	+0,43
Сельдь норвежская холодного копчения	9,2	9,3	-0,1
То же	9,2	8,5	+0,7
"	9,2	9,2	0,0
"	7,8	7,6	+0,2
"	9,95	9,94	+0,01
"	8,5	8,41	+0,09
"	9,4	9,2	+0,2
"	10,3	10,3	0,0
Сельдь норвежская соленая	13,9	14,04	-0,14
Сельдь норвежская соленая после отмочки	11,4	11,25	+0,15
То же	10,3	10,3	0,0
"	11,7	11,7	0,0
"	7,6	7,6	0,0
"	8,4	8,4	+0,01
"	8,7	8,5	+0,2
"	11,3	11,1	+0,2
"	13,9	13,7	+0,2
Треска мороженая	0,6	0,87	-0,27
То же	1,0	1,4	-0,4
"	1,7	1,7	0,0
Треска после размораживания	2,6	2,5	+0,1
То же	2,5	2,2	+0,3
"	1,7	2,04	-0,34
"	1,2	1,17	+0,03
"	1,9	1,75	+0,15
"	2,3	2,3	0,0

В лаборатории Мурманского рыбного комбината средние отклонения прибора составили от $+0,24$ до $-0,15\%$ при максимальных отклонениях от $+0,49$ до $-0,38\%$, а в лаборатории Ленинградского рыбокопильного завода средние отклонения — от $+0,14$ до $-0,12$ при максимальных отклонениях от $+0,43\%$ до $-0,34\%$.

Таким образом, во всех случаях отклонения в показаниях прибора, по сравнению со стандартным методом определения солености титрованием, не превышали $\pm 0,5\%$.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных испытаний следует считать, что точность определения содержания соли в рыбе и рыбных продуктах при помощи прибора, разработанного лабораторией механизации ВНИРО, практически вполне достаточна и не отличается от результатов определения содержания соли стандартным методом.

Определение содержания соли прибором является более объективным методом по сравнению с методом титрования, при котором возможны субъективные ошибки при определении конца титрования и отсчетах использованного раствора.

Применение прибора позволяет избежать затраты такого ценного реактива, как азотнокислое серебро.

В связи с этим мы полагаем, что метод электропроводности и разработанный нами прибор для определения содержания соли должен найти широкое применение в промышленности.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вернер Отто, Чувствительные гальванометры постоянного и переменного тока, Кубуч, Ленинград, 1937.
2. Макарова Т. И., Применение измерения электропроводности для определения солёности рыбных продуктов, Труды ВНИРО, т. XV, Пищепромиздат, 1940.
3. Маршак И. М., Определение солёности рыбы по электропроводности, Труды ВНИРО, том XV, Пищепромиздат, 1940.
4. Ноздровский Н. И., Общая теория и методика расчета измерительных приборов, Оборонгиз, 1939 г.
5. Оствальд, Лютер, Друккер, Физико-химические измерения ОНТИ, 1935.
6. Юдин В. А., Механизмы приборов, Машгиз, 1952.