

УДК 528.243

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ХЛЕБОПРОДУКТОВ НА ТОКСИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**О.И. Юрченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, А.Н. Бакланов**

Изучено использование ультразвука (УЗ) в интенсификации мокрой минерализации хлебопродуктов. Установлено, что параметры УЗ – частота, интенсивность и время воздействия – оказывают определенное влияние на величину аналитического сигнала свинца, меди и кадмия. Максимально возможный аналитический сигнал достигается при воздействии УЗ частотой 20 – 44 кГц, интенсивностью не менее 5 Вт/см² и длительностью не менее 2 мин. Показано, что использование ультразвука ускоряет процесс пробоподготовки хлебопродуктов в 3-5 раз. Изучено действие различных окислителей: азотной кислоты, смеси азотной и соляной кислот, а также пероксида водорода, рекомендованных для мокрой минерализации хлебопродуктов. Показано, что при УЗ интенсификации мокрой минерализации хлебопродуктов, не содержащих значительных количеств сахара (хлеб, батон и т. д.), количественное извлечение свинца, меди и кадмия достигается с использованием одной азотной кислоты (1:1). Разработана методика экспрессного определения свинца, кадмия и меди в хлебопродуктах с пределами обнаружения соответственно 0.001; 0.004 и 0.5 мг/кг.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, метрологические характеристики, методика.

Введение

Пробоподготовка образцов играет очень важную роль при электротермическом атомно-абсорбционном определении токсичных элементов. Сухая минерализация хлебопродуктов, даже при использовании интенсификации, целесообразна только при массовых анализах в связи с длительностью процесса, 6-12 ч. в зависимости от содержания сахара в продукте. Чаще применяется метод мокрой минерализации хлебопродуктов, как более приемлемый по срокам проведения стадии пробоподготовки (3–5 ч) [1-3]. Ускорение процесса до 2–3 ч достигается проведением его в автоклавах [4]. Применение микроволновой интенсификации хлебопродуктов в комбинации с использованием автоклавов позволяет сократить процесс пробоподготовки хлебопродуктов до 1-3 ч [5].

Применение УЗ для интенсификации мокрой минерализации жиров и масел, мясопродуктов, сахара и продуктов на его основе ускоряет процесс в 3-10 раз [6-8].

Цель работы: путем использования ультразвуковой интенсификации пробоподготовки продуктов питания увеличить степень извлечения токсичных элементов из анализируемых образцов.

Экспериментальная часть

Использовался модернизированный УЗ диспергатор УЗДН-1М с набором трубчатых излучателей, позволяющий изменять частоты от 15 до 47 кГц при интенсивности от 0.05 до 25 Вт/см² [8].

Анализ минерализатов на содержание свинца, меди и кадмия проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-3 с электротермическим атомизатором ЕА-3(Германия). Применяли лампы с полым катодом Nuvva, графитовые печи с пирроллитическим покрытием производства Германии.

Применяли реактивы квалификации не ниже х. ч. Растворы готовили на дважды дистиллированной воде. Параметры внешнего акустического поля рассчитывали по уравнениям [9].

1. Мощность излучения N , Вт:

$$N = U i,$$

где U – напряжение, В;

i – сила тока, А.

2. Интенсивность излучения I , Вт/см²:

$$I = N/S,$$

где S – облучаемая поверхность, см².

Интенсивность УЗ также рассчитывали по звуковому давлению, которое определяли с помощью торсионных УЗ весов ИМУ-3 и скорости распространения УЗ в растворе, устанавливаемой УЗ - анализатором скорости УЗАС-7. Интенсивность УЗ определяли из соотношения [10]:

$$P = 2I \rho a;$$

$$I = P/2 \rho a,$$

где P – звуковое давление, н/м²;
 ρ – плотность раствора, кг/м³;
 a – скорость звука в растворе, м/с.

Результаты определения интенсивности УЗ двумя вышеприведенными методами оказались достаточно близкими.

Методика эксперимента. Навеску хлебопродуктов массой 0.5...2.0 г (взвешенной с погрешностью не более 0.0002 г) количественно переносили в пробирку, приливали определенные количества азотной кислоты (1:1), смеси азотной и соляной кислот в соотношении (3:1), пероксида водорода (30 %) и смеси пероксида водорода с азотной кислотой в соотношении (1:1) – согласно рекомендациям [1, 8]. Пробирку помещали в трубчатый магнестрикционный излучатель и подвергали воздействию УЗ частотой 18...47 кГц и интенсивностью 1...7 Вт/см² в течение определённого времени. В полученном минерализате определяли содержание свинца, меди и кадмия непламенным атомно-абсорбционным методом. Свинец, медь и кадмий определяли по программам, подобранным экспериментально, согласно рекомендациям изложенным в [11]. Для уменьшения депрессирующего влияния хлоридов перед определением к минерализатам добавляли по 0.5 мл 15 % раствора нитрата аммония.

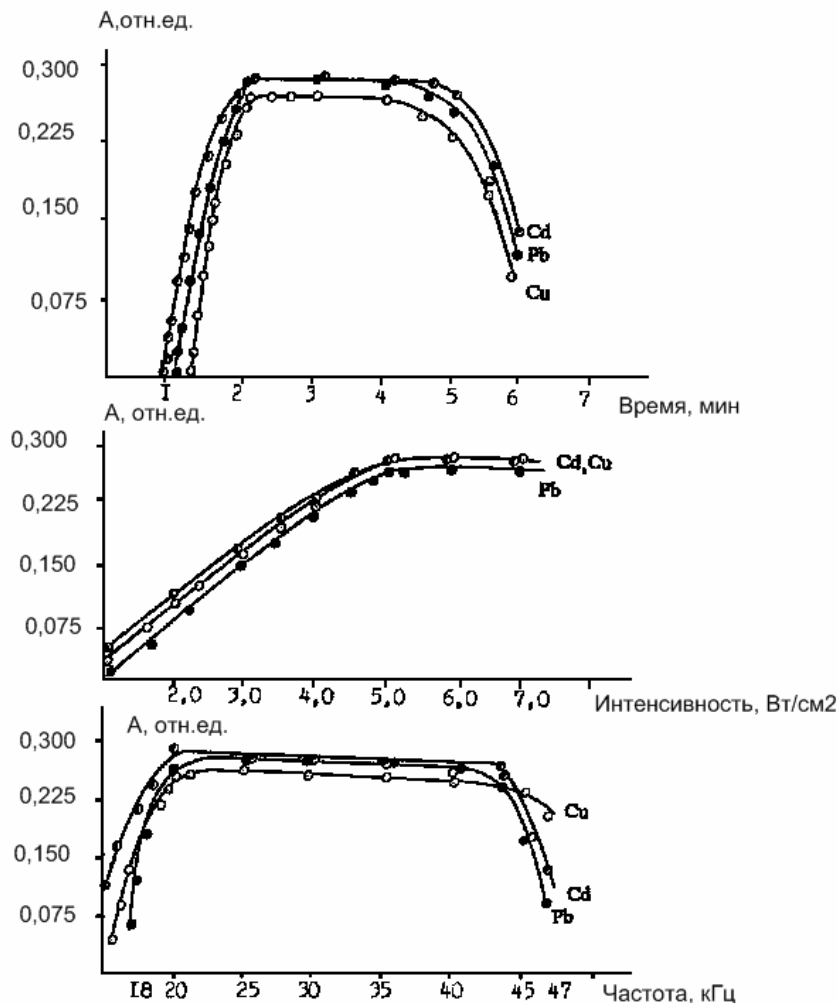


Рисунок 1. Зависимость величины аналитического сигнала свинца, меди и кадмия от параметров ультразвука: времени воздействия (а), интенсивности (б) и частоты (в).

Результаты и их обсуждение

Параметры УЗ – частота, интенсивность и время воздействия – оказывают определённое влияние на величину аналитического сигнала свинца, меди и кадмия (рис. 1). Максимально возможный аналитический сигнал достигается при воздействии УЗ частотой 20...44 кГц, интенсивностью не менее 5 Вт/см² и длительностью не менее 2 мин.

Изучено действие различных окислителей: азотной кислоты, смеси азотной и соляной кислот, а также пероксида водорода, рекомендованных для мокрой минерализации хлебопродуктов [1, 5]. Показано, что при УЗ интенсификации мокрой минерализации хлебопродуктов, не содержащих значительных количеств сахара (хлеб, батон и т. д.), количественное извлечение свинца, меди и кадмия достигается с использованием одной азотной кислоты (1:1).

При анализе хлебопродуктов, в состав которых входит значительное количество сахара (сдоба, булочка с повидлом и т. д.) полное извлечение свинца, меди и кадмия достигается только при использовании смеси азотной (1:1) и соляной (1:1) кислот в соотношении (3:1); а также смеси азотной кислоты с пероксидом водорода в соотношении (1:1), причем лучшие результаты получены в последнем случае (табл. 1).

В нашей работе показано, что применение только одного УЗ (без введения окислителей), не позволяет провести минерализацию хлебопродуктов.

Таблица 1. Влияние действия различных окислителей на степень извлечения Pb, Cu и Cd

Продукты	Окислители	Степень извлечения, %					
		Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	Cd (1)	Cd (2)
Хлеб	H ₂ O ₂	86	87	82	88	79	87
	HNO ₃	95	96	95	97	95	97
	HNO ₃ +HCl	96	97	96	97	96	98
	H ₂ O ₂ +HNO ₃	99	98	99	99	99	99
Рогалик	H ₂ O ₂	84	86	77	88	79	88
	HNO ₃	95	96	94	96	96	97
	HNO ₃ +HCl	96	97	97	97	97	98
	H ₂ O ₂ +HNO ₃	99	98	99	99	99	99
Сдоба	H ₂ O ₂	45	47	39	41	56	59
	HNO ₃	76	77	73	76	79	81
	HNO ₃ +HCl	93	95	95	96	94	95
	H ₂ O ₂ +HNO ₃	99	99	99	99	99	99
Булочка сладкая	H ₂ O ₂	38	39	35	37	38	41
	HNO ₃	75	76	76	77	75	77
	HNO ₃ +HCl	93	94	94	95	95	95
	H ₂ O ₂ +HNO ₃	99	99	99	99	99	99

Представлены усредненные результаты шести опытов.

(1) – Количество окислителя – 10 мл.

(2) – Количество окислителя – 15 мл.

При насыщении пробы диоксидом углерода положительный эффект незначителен (табл. 2). Известно [9], что при насыщении проб газами растворимыми в воде, звукохимические реакции не протекают, т.к. растворимые газы проникают в кавитационный пузырек на стадии его роста и препятствуют электрическому пробую или эффективному дезактивирующему возбужденному состоянию. Таким образом, экспериментально установлено, что в основе наблюдаемого положительного эффекта лежит протекание звукохимических реакций в УЗ поле с участием радикалов, инициаторами образования которых являются введенные в систему окислители [8,9].

Продукты, свидетельствующие об образовании радикалов, обнаружены нами в тест-системе, используемой для доказательства образования радикалов в УЗ и микроволновых полях [8,9]. При воздействии УЗ частотой 18...44 кГц и интенсивностью более 1 Вт/см² на насыщенный водный раствор тетраоксида углерода обнаружены хлорид-ионы (по образованию хлорида серебра при добавлении раствора нитрата серебра). Причем, хлорид-ионы обнаруживаются в растворе только при воздействии УЗ с параметрами, соответствующими началу кавитации.

Вышеизложенное позволяет предположить, что именно образование радикалов является причиной значительного повышения экспрессности разложения органических веществ в УЗ поле, поскольку окисление органических веществ, входящих в состав пищевых продуктов, происходит по радикальному механизму [9].

Таблица 2. Влияние ультразвука на интенсивность мокрой минерализации хлебопродуктов

Наименование продуктов	Степень извлечения, %								
	Без воздействия УЗ*			С воздействием УЗ			С воздействием УЗ при насыщении CO ₂		
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
Хлеб подовый	15.4	16.1	16.7	98.2	99.6	98.7	20.3	19.5	17.4
Хлеб подовый **	15.6	16.2	16.9	98.5	99.0	98.9	20.7	20.9	18.6
Выпечка «Черника» (Кулинич)	14.8	14.3	14.6	96.2	97.6	97.2	17.3	17.0	17.2
Выпечка «Черника» (Кулинич)**	14.0	14.5	14.2	96.0	97.1	97.8	17.7	17.9	17.9

*Пробы анализировались после встряхивания в механическом встряхивателе (120 встряхиваний в мин) в течение 1 ч. При анализе хлебопродуктов частота УЗ – 22 кГц, интенсивность – 5 Вт/см², время воздействия – 2 мин. **Во время опытов температура поддерживалась постоянной – (20 ± 1) °С (n = 6).

Разработана методика экспрессного определения свинца, кадмия и меди в хлебопродуктах с пределами обнаружения соответственно 0.001; 0.004 и 0.5 мг/кг. Правильность методики проверяли методом добавок на различных образцах хлебопродуктов, а также путем сравнения результатов анализа одних и тех же проб, минерализация которых осуществлялась предлагаемым и рекомендованным методом мокрой минерализации (табл.3). Время анализа одной пробы на содержание свинца, меди и кадмия не превышает 40 мин (при условии готовности всех реактивов и прогрева аппаратуры).

Таблица 3. Результаты анализа хлебопродуктов атомно-абсорбционным методом

Наименование продукта	Введено, мг/кг	Найдено (n = 6; P = 0.95), мг/кг					
		Pb		Cu		Cd	
		C	S _r	C	S _r	C	S _r
после мокрой минерализации							
Хлеб белый	0	0.149	0.117	1.391	0.114	0.0150	0.116
1 с., подовый	*	0.258	0.113	1.894	0.110	0.0340	0.117
Сдоба, в/с	0	0.093	0.119	1.221	0.116	0.0122	0.117
	*	0.208	0.117	1.667	0.115	0.0330	0.116
Булочка с повидлом, в/с	0	0.193	0.119	1.172	0.115	0.0160	0.118
	*	0.299	0.121	1.713	0.115	0.0370	0.117
после мокрой минерализации с УЗ интенсификацией							
Хлеб белый	0	0.151	0.103	1.332	0.087	0.0151	0.106
1 с., подовый	*	0.248	0.102	1.819	0.086	0.0358	0.107
Сдоба, в/с	0	0.108	0.105	1.203	0.090	0.0126	0.109
	*	0.201	0.103	1.689	0.087	0.0320	0.105
Булочка с повидлом, в/с	0	0.199	0.104	1.204	0.089	0.0168	0.108
	*	0.304	0.101	1.710	0.090	0.0373	0.107

Примечание. *Введено Pb – 0.10 мг/кг, Cu – 0.50 мг, Cd – 0.02 мг/кг.

Предложена методика анализа хлебопродуктов. Навеску хлебопродукта массой 2.00 г (при анализе хлеба) или 1.00 г (при анализе сладких хлебопродуктов) (взвешенных с погрешностью не более 0.0002 г) помещают в пробирку и добавляют в первом случае 3 мл азотной кислоты (1:1); во втором – 3 мл смеси азотной (1:1) и соляной (1:1) в соотношении 3:1 или смеси азотной кислоты с пероксидом водорода в соотношении (1:1).

Пробирку устанавливают в трубчатый магнитоотрицательный излучатель и воздействуют на полученную смесь УЗ частотой 20...44 кГц, интенсивностью не менее 5 Вт/см² и длительно-

стью не менее 2 мин. «Минерализат разбавляют дважды дистиллированной водой до объема 6 мл.

Таблица 4. Температурно-временные программы работы ЕА–3 (электротермическая атомизация)

Стадия анализа	Температура, °С	Скорость подъема температуры, °С/с	Экспозиция при заданной температуре, с
Свинец			
Высушивание	130	10	30
Озоление I	260	50	20
Озоление II	550	150	10
Атомизация*	1 100	2 000	5
Очистка	1 700	2 500	3
Медь			
Высушивание	130	10	30
Озоление I	300	150	20
Озоление II	800	250	10
Атомизация*	2 300	2 500	5
Очистка	2 700	2 500	3
Кадмий			
Высушивание	120	10	30
Озоление I	230	50	20
Озоление II	300	150	10
Атомизация*	1 200	2 500	5
Очистка	1 800	2 500	3

Примечание: Режим «газ–стоп».

Для определения свинца, меди и кадмия к минерализату добавляют 0.5 мл 15 %-го раствора нитрата аммония и разбавляют бидистиллированной водой до объема 6 мл. 20 мкл полученного раствора вводят в графитовую печь. Определение выполняют по температурно-временным программам, приведенным в табл. 4. В качестве защитного газа используют аргон, на стадии атомизации используют режим «газ–стоп».

Выводы

Методом добавок, а также путем сравнения результатов анализа одних и тех же проб образцов различных хлебопродуктов, минерализация которых осуществлялась предлагаемым и рекомендованным методами показано отсутствие систематических погрешностей. Изучено использование ультразвука для интенсификации мокрой минерализации различных хлебопродуктов. Применение ультразвука ускоряет процесс мокрой минерализации в 3-5 раз. Экспериментально установлено, что в основе интенсифицирующего действия ультразвука на процессы мокрой минерализации хлебопродуктов лежит протекание звукохимических реакций с участием радикалов, для инициирования которых необходимо введение в систему химических реагентов-окислителей. Разработана экспрессная методика анализа хлебопродуктов, которая позволяет максимально извлекать токсичные элементы из анализируемых проб.

Литература

1. ГОСТ 26927–ГОСТ 26935 – 86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. Москва: Гос. комитет СССР по стандартам, 1986.– 85 с.
2. Юрченко О. И., Бакланов А. Н., Белова Е. А. и др. Интенсификация сухой минерализации пищевых продуктов парами окислителей с ИК-облучением // Укр. хім. журн. – 2015. Т. 81, № 4. – С. 98-102.
3. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form // Theoretical & Applied Science.– 2015. – V. 27, № 7. – P. 122-129.

4. Орлова В. А., Шерстнякова С.А., Каропов Ю.А. Современные возможности автоклавной химической подготовки аналитических проб // Зав. Лаб. –1993. –Т. 59, №9. – С. 1–7.
5. Кубракова И. В. Воздействие МВ–излучения на физико-химические процессы в растворах и гетерогенных системах. Использование в аналитической химии // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 2. – С. 1239–1249.
6. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmium in the sugar and products on its basis // Theoretical & Applied Science. – 2016. – V. 33, № 1. – P. 158-163.
7. Юрченко О. І., Калиненко О. С., Бакланова Л. В. и др. Двочастотний ультразвук в підготовці проб жирів та олій для визначення плюмбуму та кадмію // Вісник Харківського національного університету. – 2014. – Серія "Хімія", Вип. 24 (47), № 1136. – С. 126-132.
8. Бакланов А. Н. Ультразвук в аналитической химии и химической технологии: монография / А.Н. Бакланов. – Краматорск : ДГМА, 2012. – 333 с.
9. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция, Москва, Химия, 1986. – 288 с.
10. Шутилов В. А. Основы физики ультразвука, Ленинград, "ЛГУ", 1982. – 280 с.
11. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно–абсорбционном анализе, Донецк, "ДонГУ", 1997. – 297 с.

References

1. GOST 26927-GOST 26935 - 86 Sy'r'e i produkty' pisch'evy'e. Metody' opredeleniya toksichny'h e`lementov. Moskva: Gos. komitet SSSR po standartam, 1986.- 85 s. (Rus)
2. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. // Ukr. hi'm. jurn. – 2015. V. 81, № 4. – S. 98-102. (Rus).
3. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. // Theoretical & Applied Science.– 2015. – V. 27, № 7. – P. 122-129.
4. Orlova V. A., Sherstnyakova S.A., Karopov Yu.A. // Zavod. Laboratoriya. -1993. -V. 59, №9. - S. 1-7.
5. Kubrakova I. V. // Journ. analit. ximii. - 2000. - V. 55, № 2. - S. 1239-1249. (Rus).
6. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. // Theoretical & Applied Science. – 2016. – V. 33, № 1. – P. 158-163.
7. Yurchenko O. I., Kalinenko O. S., Baklanova L. V. et al. // Vi'snik Hark. Nac. uni'vers. - 2014. - Seri'ya "Hi'mi'ya", Vip. 24 (47), № 1136. - S. 126-132. (Rus).
8. Baklanov A. N. Ul'trazvuk v analiticheskoy himii i himicheskoy tehnologii: monografiya / A.N. Baklanov. - Kramatorsk : DGMA, 2012. – 333 s. (Rus).
9. Margulis M. A. Zvukohimicheskie reakcii i sonolyuminescenciya, Moskva, Himiya, 1986. – 288 s.
10. Shutilov V. A. Osnovy' fiziki ul'trazvuka, Leningrad, "LGU", 1982. – 280 s. (Rus).
11. Alemasova A.S. Vy'sokotemperaturny'e processy' prevrasch'eniya kompleksobrazovateley i kompleksov metallov v atomno-absorbicionnom analize, Doneck, "DonGU", 1997. – 297 s. (Rus).

Поступила до редакції 13 січня 2017 р.

О.І. Юрченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, О.М. Бакланов. Використання ультразвуку при електротермічному атомно-абсорбційному аналізі хлібопродуктів на токсичні елементи

Вивчено використання ультразвуку (УЗ) в інтенсифікації мокрої мінералізації хлібопродуктів. Встановлено, що параметри УЗ – частота, інтенсивність та час дії – оказують певний вплив на величину аналітичного сигналу Плюмбуму, Купруму та Кадмію. Максимально можливий аналітичний сигнал досягається при дії УЗ частотою 20 – 44 кГц, інтенсивністю не менше ніж 5 Вт/см² та тривалістю не менше ніж 2 хв. Показано, що використання ультразвуку прискорює процес пробопідготовки хлібопродуктів в 3-5 разів. Вивчено дію різних окиснювачів: нітратної кислоти, суміші нітратної та хлоридної кислот, а також пероксиду гідрогену, що рекомендовані для мокрої мінералізації хлібопродуктів. Показано, що при УЗ інтенсифікації мокрої мінера-

лізації хлібопродуктів, які містять значну кількість цукру (хліб, батон та т. ін.), кількісне вилучення Плюмбуму, Купруму та Кадмію досягається з використанням однієї нітратної кислоти (1:1). Розроблено методику експресного визначення Плюмбуму, Купруму та Кадмію в хлібопродуктах з межою виявлення відповідно 0.001; 0.004 та 0.5 мг/кг.

Ключові слова: ультразвукова обробка, метрологічні характеристики, методика.

O.I. Yurchenko, L.V. Baklanova, T.V. Chernozhuk, A.N. Baklanov. The use of ultrasound at electrothermal atomic absorption analysis of bakery products on toxic elements.

Use of ultrasound (US) in intensification of wet mineralization of bread products was studied. It was established that US parameters-frequency, intensity and time of influence make perfect influence on the value of analytical signal of lead, copper and cadmium. Maximal possible analytical signal is reached at influence of US of 20 – 44 kHz frequency, intensity not less than 5 W/cm² and time not less than 2 minutes. It was shown that use of ultrasound make faster the process of sample preparation of bread products in 3-5 times. An influence of various oxidizers :nitric acid, mixture of nitric and hydrochloric acids, also hydrogen peroxide, that is recommended for wet mineralization of bread products, was studied. It was shown that at US intensification of wet mineralization of bread products, that does not contains a lot of sugar (white bread), qualitative extraction of lead, copper and cadmium is made with use only nitric acid (1:1). The methodic of qualitative determination of lead, copper and cadmium in bread products with limits of determination correspondingly 0.001; 0.004 and 0.5 mg/kg was developed.

Keywords: ultrasound treatment, metrological characteristics, method.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017