

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічної метрології

УДК 541.35

До захисту допускаю

_____ Завідувач кафедри

«___» _____ 2023 р. д.х.н., проф. О.І. Юрченко

**УЗ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ НА ВМІСТ
ДОМШОК**

Кваліфікаційна робота магістра
II курсу хімічного факультету
Харченко Вікторії Юріївни

Науковий керівник

д.х.н., проф.



О.М. Бакланов

ХАРКІВ 2023

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить 82 стор., 13 табл., 1 рис., 70 літературних джерела.

Об'єкт дослідження – харчові продукти.

Мета роботи – аналіз літературних джерел щодо використання УЗ в аналізі ХП на вміст домішок.

Методи дослідження – порівняльний аналіз літературних джерел.

Результати та їх новизна. Проаналізовані літературні джерела щодо використання УЗ (УЗ) у хімічному аналізі ХП на вміст домішок. Показано, що УЗ може бути також використаний в якості джерела аналітичного сигналу з використанням наступних параметрів та характеристик УЗ: 1) швидкість затухання, а також розповсюдження УЗ, 2) інтенсивність сонолюмінісценції розчинів ХП при дії на них УЗ (розчини кухонної солі та цукру). УЗ використовується для інтенсифікації наступних етапів прободготовки: 1) розчинення та перемішування; 2) руйнування розчинених органічних речовин, 3) концентрування екстракцією, флотацією, сорбцією та спів осадженням, 4) мінералізація.

Ключові слова: ХАРЧОВІ ПРОДУКТИ, УЗ ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОБОПІДГОТОВКИ, ДЖЕРЕЛО АНАЛІТИЧНОГО СИГНАЛУ

ABSTRACT

The qualification work contains 82 pages, 13 tables, 1 figure, 70 literary sources.

The object of research is food products.

The purpose of the work is the analysis of literary sources on the use of ultrasound in the analysis of food products for the content of impurities.

Research methods – comparative analysis of literary sources.

Results and their novelty. Literary sources on the use of ultrasound (US) in the chemical analysis of food products for the content of impurities were analyzed. It is shown that ultrasound can also be used as a source of an analytical signal using the following parameters and characteristics of ultrasound: 1) decay rate and propagation of ultrasound, 2) intensity of sonoluminescence of solutions of food products when exposed to ultrasound (solutions of table salt and sugar) . Ultrasound is used to intensify the following stages of sample preparation: 1) dissolution and mixing; 2) destruction of dissolved organic substances, 3) concentration by extraction, flotation, sorption and co-precipitation, 4) mineralization.

Key words: FOOD PRODUCTS, ULTRASONIC INTENSIFICATION OF SAMPLE PREPARATION, ANALYTICAL SIGNAL SOURCE

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	5
ВСТУП	6
1 ВИКОРИСТАННЯ УЗ У ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТУ ТОКСИЧНИХ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ, ЩО НЕ ПОТРЕБУЮТЬ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ	9
1.1 Загальна інформація щодо УЗ та можливостей його використання у хімічному аналізі	9
1.2 Аналіз деяких видів харчових продуктів, що не потребують мінералізації	12
2 ВИКОРИСТАННЯ УЗ У ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТУ ТОКСИЧНИХ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ, ЩО ПОТРЕБУЮТЬ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ	15
2.1 Мінералізація сухим та мокрим способами. Загальні поняття	15
2.2 Інтенсифікація мокрої мінералізації	16
2.3 Інтенсифікація сухої мінералізації	20
2.4 Особливості використання техніки карбонізації в аналізі продуктів харчування.	23
2.5 Використання УЗ різних частот в інтенсифікації мінералізації ХП	30
2.6 УЗ в інтенсифікації кислотної екстракції жирів та олій	36
2.7 УЗ в інтенсифікації мокрої мінералізації молокопродуктів	42
2.8 УЗ в інтенсифікації екстракції Pb, Cd та Cu із розчинів цукру	49
3 УЗ У ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТУ ДОМШОК ТОКСИЧНИХ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У КУХОННІЙ СОЛІ	56
3.1 Руйнування розчинних органічних речовин	56
3.2 УЗ у визначенні вмісту нерозчинних у воді речовин	59
3.3 УЗ в гомогенізації екстрактів Pb, Cu та Cd	69
ВИСНОВКИ	74
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	75

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ПААС – полум`яна атомно - абсорбційна спектрометрія;

АС – аналітичний сигнал;

УЗ– УЗ;

УЗ НЧ – УЗ низької частоти;

УЗ ВЧ – УЗ високої частоти;

УЗНадВисЧ - – УЗ надвисокої частоти;

ВКР – високочентровані розчини;

РОР – розчинені органічні речовини;

ФКисл. – фульвокислоти;

ХП - харчові продукти;

ХПРП – харчові продукти рослинного походження;

ХПТП - харчові продукти тваринного походження.

ВСТУП

Актуальність теми. Дія антропологічних чинників на екологічні системи призводить до накопичення компонентів, що містять токсичні мікроелементи в тканинах рослин та тварин і, як результат - до їхньої появи у харчових продуктах [1-7]. Тому систематичний аналітичний контроль продуктів харчування рослинного та тваринного походження на вміст домішок токсикантів є актуальним і вкрай необхідним. Дуже важливим є своєчасність такого контролю. Найважливішою характеристикою хімічного аналізу, яка саме і визначає здатність вчасно контролювати безпечність ХП є експресність [8-12].

Для визначення ТЕ у продуктах харчування за державними стандартами у наприкінці 20 сторіччя використовували полярографію після мокрого чи сухого озолення [2-4].

Слід зазначити, що аналіз ХП за методиках, що входять до державних та міждержавних стандартів більшості країн світу, є занадто тривалим. Це пов'язано з тривалістю таких стадій підготовки проб до визначення токсичних елементів:

1) мінералізація, що займає від 2,0 годин (солодкі напої, червоне та біле вино з вмістом цукру 5,0 г/л та більше) до 45,0 годин (борошно, м'ясо, сало та інш.) і більше [2-8];

2) руйнування POP методами хімічного окиснення займає 30,0 – 60,0 хв (кухона сіль);

3) попереднє концентрування: екстракцією, спів кристалізацією, спів осадженням, флотацією, сорбцією займає від 0,2 до 1,5 годин.

Заміна полярографії на ПААС призвела до зменшення часу аналізу ХП на 18-20 хв [10-12].

Тобто, найбільш тривалою стадією хімічного аналізу ХП є саме пробо підготовка. Для скорочення часу пробо підготовки використовують дію різноманітних фізичних полів:

- 1) мікрохвильового опромінення;
- 2) ультрафіолетового та інфрачервоного опромінення;
- 3) УЗ[12-15].

З усіх фізичних полів, тільки УЗ дозволяє інтенсифікувати всі стадії аналітичного процесу[14]:

- 1) розчинення кухонної солі та цукру у воді;
- 2) розчинення олій, а також жирів в органічних розчинниках;
- 3) утворення водних та неводних емульсій, наприклад карбоніатів харчових продуктів;
- 4) мокрої та сухої мінералізації;
- 5) зміну структури аналізованих розчинів для підвищення чутливості потенціометричного та полярографічного аналізу[14].

Саме тому УЗ є найбільш універсальним засобом інтенсифікації аналітичного процесу при аналізі різноманітних ХП [14].

Також УЗ є найбільш потужним засобом концентрування енергій у відносно невеликому об'ємі. Саме тому досягається густина енергії, найбільша серед інших фізичних засобів дії на речовину, на 3-5 порядків.

Об'єкт дослідження – різноманітні харчові продукти.

Мета роботи – аналіз літературних джерел стосовно використання УЗ в аналізі різноманітних харчових продуктів.

Методи дослідження – порівняльний аналіз літературних джерел.

Завдання дослідження. У відповідності до мети дослідження необхідно виконати наступні завдання.

1. Проаналізувати літературні джерела стосовно використання УЗ у визначенні вмісту токсичних елементів у харчових продуктах, що не потребують мінералізації

2. Проаналізувати літературні джерела стосовно використання УЗ у визначенні вмісту токсичних елементів у харчових продуктах, що потребують мінералізації

3. Проаналізувати літературні джерела стосовно використання УЗ у визначенні вмісту токсичних елементів у кухонній солі.

Дана робота проводилася з використанням відкритих літературних джерел. Крім того були використані баз даних акредитованої хімічної лабораторії з контролю безпеки харчових продуктів Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості.

Дана робота проводилася з використанням існуючих літературних джерел, а також даних інтернету і баз даних хімлабораторій ХНУ імені Каразіна та УкрНДІсіль (м. Бахмут).

1. УЗ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ, ЩО НЕ ПОТРЕБУЮТЬ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

1.1 Загальна інформація щодо УЗ та можливостей його використання у хімічному аналізі

УЗ (УЗ) - це є акустичні коливання частотою $\geq 14 - 20$ кГц. Слід зазначити, все це визначається деякими фізіологічними властивостями людського слуху.

УЗ класифікують по частотам [14]:

- 1) низькочастотний УЗ, - 15-100 кГц;
- 2) середньочастотний УЗ, 100-1000 кГц;
- 3) високочастотний УЗ, 1-5 МГц;
- 4) надвисокочастотний УЗ, 5-25 МГц;
- 5) гіперзвук > 25 МГц.

У пропонованій роботі ми коротко стаємо лише на тих специфічних особливостях УЗ, що у край важливі для його використання в інтенсифікації аналітичних процесів.

Важливою властивістю УЗ є можливість концентрування невеликих кількостей енергії у дуже малому об'ємі. Завдяки чому, інтенсивність УЗ може досягати значних величин, на 3-7 порядків більше ніж при використанні інших фізичних методів таких як:

- 1) ультрафіолетове опромінення;
- 2) мікрохвильове опромінення;
- 3) лазерне опромінення [14-23].

При дії на водні розчини УЗ НЧ інтенсивності ($> 1,0 \text{ Вт/см}^2$) виникають різноманітні нелінійні ефекти:

- 1) акустичні плинні;
- 2) кавітація [22].

Акустичні плинні – це є регулярний, а також нерегулярний зсув середовища, що має вихровий особливий характер. Акустичні плинні можуть також інтенсифікувати такі масообмінні процеси, що широко використовуються у аналітичній хімії:

- 1) розчинення речовин;
- 2) екстракція;
- 3) сорбція;
- 4) спів осадження [4-6].

Однак, головним нелінійним ефектом, що стосується дії УЗ на рідині є кавітація. Кавітація являє собою утворення пульсуючих пухирців в рідині. Ці пухирці можуть бути заповнені парогазовою сумішшю. Такі пухирці утворюються в рідині, де в частинах якої тиск P досягає так званого критичного значення P_k . Саме при P_k і починається кавітація. Інакше його називають порогом кавітації. Для так званої ідеальної води, яка не існує ні в природі, ні може бути отриманою експериментальним шляхом поріг кавітації буде - $1500,0 \text{ кг/см}^2$. Однак, внаслідок наявності домішок різноманітного характеру навіть для бідистильованої води $P_k = -280,0 \text{ кг/дм}^3$. Це пов'язано з наявністю в реальній воді зародків кавітації – над малих пухирців газу, твердих часток з тріщина, які також містять газ і т.д. [16-23].

Кавітація виникає завдяки зменшенню стійкості газових пухирців при дії УЗ. При цьому, пухирці потрапляють під дію зниженого тиску, вони утрачають стійкість і починають дуже швидко рости. Це відбувається через те, що тиск газоповітряної суміші Q , що є в пухирці, стає більшим за поверхневий натяг, а також тиску P в самій рідині.

Швидкість збільшення об'єму пухирця розраховується за такою формулою:

$$u = \sqrt{Q/\rho}$$

де ρ , - густина використаної рідини, г/см³.

При вмісті газу const в пухирці, а також const тиску рідини, що знаходиться поблизу пухирця, мінімальний радіус такого пухирця під схлопуванні можемо розрахувати так [15]:

$$R_{\min} = R_{\max} [P / (\gamma - 1) P_0]^{1/3(\gamma - 1)}, \quad (1)$$

де P - тиск газу в пухирці при максимальному радіусі, P_0 - гідростатичний тиск, $\gamma = C_p / C_v$.

Тиск у самому пухирці буде таким [14]:

$$P_{\max} = P (R_{\max} / R_{\min})^{2\gamma},$$

При адіабатичному схлопуванні такого пухирця температура буде [15]:

$$T_{\max} = T_0 [(\gamma - 1) P_0 / P]^{2(\gamma - 1)},$$

де T_0 - це є температура такої рідини.

Якщо $R_{\min} = 0,1 R_{\max}$; $P_0 = 10^5$ Па; $\gamma = 3/4$, і $T_0 = 300$ К, то тоді тиск газу в кавітаційному пухирці при найбільш можливому радіусі буде таким

$$P = 3,30 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

Саме тому, при схлопуванні данного пухирця з урахуванням усього того, що наведено вище, максимальний тиск буде таким $0,3 \cdot 10^6$ Па, а температура буде 3001 К [15].

При саме таких даних щодо значень T , °С та P , Па речовини, що знаходяться в середині пухирці і в навколишньому просторі будуть розпадаються на окремі атоми. При цьому утвориться значна кількість радикалів, і як результат – виникне світіння рідини – це і є сонолюмінесценція.

Далі речовини, що знаходилися в середині кавітаційного пухирця реагують з усіма радикалами, а також з молекулами (збудженими) як газу, так і води і в результаті чого будуть утворені нові хімічні речовини.

Інтенсивний УЗ використовують для диспергування, а також зневоднення, а також перемішування. Все це використовується у аналітичному процесі.

Наприклад завдяки УЗ можуть відбуватися такі процеси[15-42]:

- 1)руйнування органічних речовин;
- 2)руйнування суспензій;
- 3) коагуляція тонкодисперсних систем;
- 4)інтенсифікація фільтрації;
- 5)інтенсифікація відстоювання;
- 6)інтенсифікація зневоднення;
- 7)зменшення часу відстоювання практично усіх суспензій в 10 і більше разів [43-50].

1.2 Аналіз деяких видів харчових продуктів, що не потребують мінералізації

Юрченко [1, 8, 9], розвиваючи методологію експресного аналізу ХП, показав, що найбільше часу аналізу займає стадія пробо підготовки. А в аналізі ХП найбільш витратною щодо часу аналізу є мінералізація, яка займає ≥ 95 % від часу, що витрачається на весь аналіз [51-56].

В залежності від виду ХП, мінералізація займає від 3,0 до 40,0 годин.

Кафедра хімічної метрології ХНУ імені В.Н. Каразіна розвиває концепцію що використання УЗ у процесі інтенсифікації всіх стадій аналітичного процесу [14].

Юрченко зі спів. розділили ХП на дві основні групи в залежності від необхідності проведення мінералізації[14].

При аналізі водорозчинних ХП, а також ХП, що можуть змішуватися з водою практично у всіх співвідношеннях[14] :

- 1)кухонна сіль;

- 2)сухі напої;
- 3)цукор;
- 3)лимонна кислота;
- 4)соки;
- 5)вина;

6)лікьоро-горілчані вироби {група I} мінералізація за деяких умов може бути не проводиться. У цьому випадку, пробопідготовка може складатися з таких стадій:

- 1)розчинення;
- 2)розведення (для напоїв, соків і т.д.;
- 4)руйнування POP;
- 5)дегазація розчинів(полярографічний аналіз);
- 6)попереднє концентрування (схема I).

При аналізі деяких водонерозчинних ХП(чай, кава, хлібобулочні вироби, натуральна кава, м'ясо і т.д.) {група II} операція мінералізації є необхідною. При цьому пробо підготовка буде складатися із таких стадій:

- 1)мінералізація;
- 2)попереднє концентрування(схема II)[14].

Слід сказати, що ця схема залежить:

- 1)від виду ХП;
- 2)від типу і виду обумовлених домішок;
- 3)від методів аналізу, що можуть бути використані;
- 4)від апаратури, що є у розпорядженні хімічної лабораторії
- 5)від традицій, які є у хімічній лабораторії.

Тобто в залежності від вищенаведених факторів схема схема хімічного аналізу може змінюватися.

Вплив УЗ НЧ при співосажденні **Pb, Cu, Cd і Zn** з розчинів харчової кухонної солі призвело до збільшення ступіню співосадження з 90 до 95 % [17-22].

Використання УЗ НЧ для гомогенізації екстрактів – диетилтитиокарбамінатів важких металів при аналізі харчової кухонної солі на вміст **Pb, Cu, Cd i Zn** дозволило покращити відтворюваність результатів хімічного аналізу значно підвищити експресність аналізу [14].

2 ВИКОРИСТАННЯ УЗ У ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТУ ТОКСИЧНИХ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ, ЩО ПОТРЕБУЮТЬ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

2.1 Мінералізація сухим та мокрим способами. Загальні поняття

Аналіз ХП за стандартними методиками дуже тривалий, що пов'язано з тривалістю такої стадії аналітичного процесу як мінералізація. Мінералізація потребує часу 3,0 – 40,0 годин. Найменш тривалою є мінералізація напоїв, вин та соків, найбільш часу займає мінералізація м'яса, бороша, молокопродукті. Дуже складною вважається мінералізація продуктів, що мають значний вміст жирів та цукру [14].

Для визначення ТЕ у ХП, вміст яких суворо регламентується відповідними державними стандартам, а також санітарними нормами у більшості країн світу у 20 сторіччі в основному використовували полярографію після мокрої, а в деяких випадках і сухої мінералізації. Полярографія використовувалася як більш простий та багатоелементний метод. Але полярографія відноситься до тривалих методів аналізу, займає від 30,0 хв. до 40,0 хв. Тому наприкінці 20 сторіччя, практично всі країни замінили полярографію на більш експресний метод - ПААС [15].

Однак, заміна полярографії на ПААС призводить до зменшення часу аналізу на 15,0-20,0 хв, тобто, це не призвело до суттєвого скорочення часу [16-18]. Тому, для скорочення часу аналізу, замінили попереднє концентрування на збільшення маси наважки при сухій мінералізації. Фактично у цьому випадку мінералізація і є, фактично також і стадією попереднього концентрування. Так, при визначенні Pb, Cu, Zn за стандартними методиками [18] концентрування не проводиться. Тому вернулися до проблеми мінералізації з метою її інтенсифікації, тобто скорочення часу процесу мінералізації. Визначення домішок токсичних мікроелементів у ХП(групи II) потребує мінералізації. Мінералізація у класичному сенсі підрозділяється на такі види[18-33]:

- 1)суха мінералізація;
- 2)мокра мінералізація.

Суша мінералізація складається із таких стадій:

- 1) обвуглювання;
- 2) обережне спалювання обвуглених ХП до одержання золи та CO_2 при температурі 450,0 - 500,0 °С [34-45].

Суша мінералізація в класичному варіанті використовується з 17 сторіччя до сьогодні через наступні її переваги [3-7]:

- 1) низька трудомісткість;
- 2) доступність;
- 3) повне руйнування матриці;
- 4) можливість мінералізації до 70 проб одночасно.

Недоліки:

- 1) тривалість (5,0-40,0 годин);
- 2) втрати легколетких елементів. Таких як Меркурій, Кадмій Арсен [7-11].

Мокра мінералізація - це є окиснювання органічних сполук сильними окиснювачами. На відміну із сухою мінералізацією, мокра має менші втрати летких елементів і займає тільки 4,0-12,0 годин [44-56].

2.2. Інтенсифікація мокрої мінералізації

Мокра мінералізація дуже легко може бути прискорена.

Для інтенсифікації (прискорення) мокрої мінералізації використовують дію таких методів та обладнання [12,13, 45-56]:

- 1) автоклавів;
- 2) ІЧ опромінення;
- 3) МВ-опромінення;
- 4) рентгенівського опромінення;
- 5) УЗ [15].

Використання автоклавів має наступні переваги [44-51]:

- 1) зменшуються втрати летких елементів;

- 2) збільшити ефективність деструкції ХП;
- 3) зменшується кількості реагентів, які використовуються;
- 4) зменшується концентрації реагентів, які використовуються;
- 5) підвищується швидкість процесу в 2,0-5,0 рази [52, 53].

Недоліками використання автоклавної пробо підготовки є такі [12]:

1) ведення процесу при дуже високих тисках, що зменшує рівень безпеки;

2) відбувається виділення дуже великих обсягів CO_2 , а також NO_2 , що також зменшує рівень безпеки процесу;

3) небезпека утворення нітрогліцерину при розкладанні жирів, а також олій.

Для підвищення безпеки використання автоклавів використовують [13-19]:

- 1) запобіжні клапани;
- 2) ведення процесу в три та більше стадій;
- 3) використання багатокамерних автоклавів;
- 4) варіювання величини наважки;
- 5) варіювання температури;
- 6) зміна кількості окиснювачів дозволило [34, 35].

Використовується МХ-опромінення для інтенсифікації пробопідготовки має найбільше поширення серед інших фізичних методів через наступне [12]:

- 1) велику кількість фірм, що випускають мікрохвильове обладнання;
- 2) історичні традиції лабораторій;
- 3) ефективність використання МХ-опромінення для інтенсифікації наступних етапів пробо підготовки:

- А) розчинення речовин;
- Б) мокрої мінералізації;
- В) концентрування екстракцією;
- Г) концентрування сорбцією;

- Д)концентрування екстракцією;
- В)концентрування співосадженням;
- В)концентрування флотацією.

Розрізняють МХ-системи[12, 13]:

- 1)відкриті;
- 2)закриті, що мають автоклав.

Переваги відкритих систем:

- 1)можливість роботи з великими наванженнями;
- 2)більший рівень безпеки;
- 3)можливість розкласти жири та ХП з високим вмістом жирів.

Недоліки відкритих систем[12]:

- 1)втрати летких елементів;
- 2)більша тривалість у порівнянні із закритими системами

Переваги закритих МХ систем[13]:

- 1)більша експресність у порівнянні з відкритими системами;
- 2)відсутність втрат летких елементів.

При МХ- мінералізаціях її інтенсифікація відбувається за:

- 1)температури;
- 2)тиску;
- 3)МХ-опромінення [19].

Проведено порівняння вивчення інтенсифікації мокрої мінералізації ХП[25]:

- 1)МХ – опромінення;
- 2)УЗ.

Встановлено наступне:

1)для більшості видів ХП УЗ є більш ефективним. Застосування УЗ призводить до 20,0-30,0 кратного збільшення експресності мокрої мінералізації[26]:

- А)м'ясопродуктів;

Б)хлібопродуктів;

В)молокопродуктів.

2)МХ - опромінення прискорює процес мінералізації в 10 разів. Це стосується відкритих МХ-систем[27];

3)використання закритих МХ-систем має значні переваги перед УЗ за рахунок дії на систему таких факторів[29]:

А)температури;

Б)тиску;

В)МХ-опромінення.

Наприклад, розкладання у МХ-печах оснащених автоклавами вуглеводів майже в 30 разів швидше, чим при використанні класичної мокрої мінералізації, УЗ дозволяє підвищити швидкість протікання мокрої мінералізації тільки в 20 разів [30].

Використання дії УЗ на процеси мокрої мінералізації ХП та комбикормів дозволяє зменшити її час в 4,00-6,0 разів [31].

Вплив УЗ частотою 18,0-44,0 кГц, інтенсивністю $> 8,0 \text{ Вт/см}^2$ протягом ≥ 3 хв. призводить до пришвидшення мінералізації у 20,0-30,0 разів [32].

Застосування УЗ призвело до наступного при аналізі ґрунтів, а також розлин[33]:

1)збільшити ступінь витягу мікроелементів в розчин у порівнянні із класичною мінералізацією з 90,0 % до 97,0%;

2)збільшити швидкість процесу у 5,0 -8,0 разів;

УЗ інтенсифікація мокрої мінералізації жирів, а також олій, крім того хлібопродуктів у 20,0-40,0 разів скорочує її час та підвищує ступінь витягу важких металів підвищується з 90,0 до 97,0-98,0%. [34].

УЗ був використаний авторами роботи для інтенсифікації стадії мінералізації миш'яку в різних ХП. Застосування УЗ призводить до наступного[14]:

1)у 30-70 разів прискорює стадію кислотної мінералізації;

- 2) зменшує тривалість хімічного аналізу в 15,0 разів;
- 3) зменшує витрати реагентів-окиснювачів у 2,5 рази [15].

2.3. Інтенсифікація сухої мінералізації

Подальше посилення сухої мінералізації ХП для визначення Pb і Cd вивчали сумісною дією ГЧ-опромінення, окислювачів у вигляді пари та високочастотного УЗ [14]. Перший етап мінералізації ХП – карбонізація зразка посилюється ГЧ-опроміненням, і другий етап мінералізації – вуглець у зразку окислюється до CO_2 і зразок карбонізується в киплячому шарі.

Вплив окислювачів у вигляді парів (пари Cl_2 або оксиди азоту).

Для створення ефекту так званого киплячого шару використано дію УЗ коливань. Процес мінералізації проводився в спеціальному приладі – рис. 2.1 [14]. Цей ефект експериментально було доведено.

Під час використання утворювався киплячий шар карбонізованих зразків

Частота УЗ 2,50-4,50 МГц, інтенсивність 8,50-12,0 Вт/см². При цих параметрах УЗ відповідний ефект псевдозрідженого шару спостерігався без розсіювання зразка [14].

При цих параметрах УЗ ефективність вилучення Pb і Cd становила 93–98%. При цьому температура процесу повинна бути 60,0-70,0 °С. При температурах нижче 60,0 °С швидкість мінералізації значно зменшується,

При температурі вище 70,0 °С мінералізація стає інтенсивнішою.

Спостерігайте за фазою та втратою зразка та отримайте результати

Ненадійні результати аналізу [14].

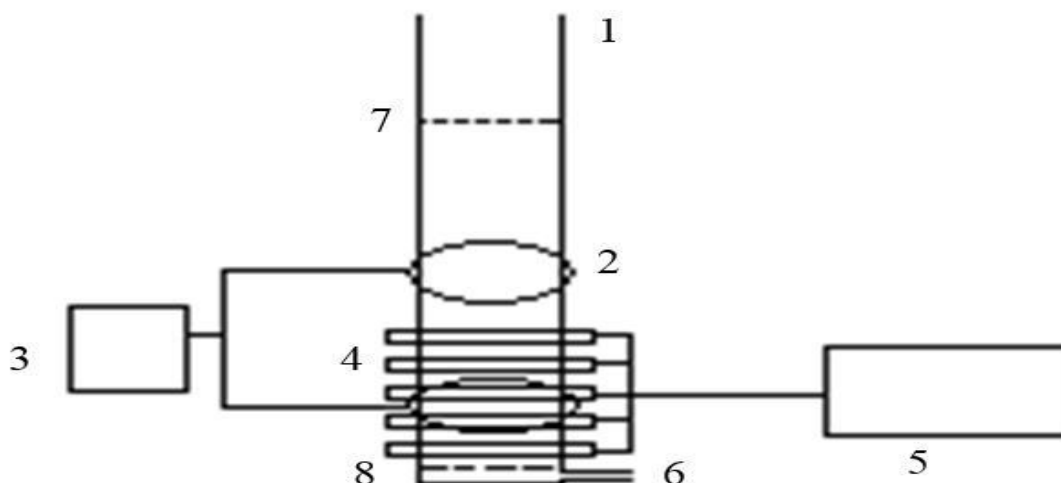


Рис. 2.1 – Прилад для інтенсифікації мінералізації ХП дією УЗ[14]

1 – циліндричний кварцовий реактор; 2 – ніхромові термоелементи; 3 – лабораторний автотрансформатор; 4 – п'єзоелектричні випромінювачі УЗ; 5 – генератор УЗ; 6 – подача окиснювачів у формі пари; 7 – сітка з пористого скла; 8 – сітка з нанопористого скла.

В результаті проведених експериментів були запропоновані нові методики в аналітичній хімії ХП. Він заснований на сумісному застосуванні дії окислювачів у вигляді пари та ІЧ-опромінення для посилення сухої мінералізації та УЗ [14]. Крім того, використання УЗ створює ефект киплячого шару, в результаті якого кожна частинка підгорілого зразка ХП вступає в хімічну реакцію з окислювачем у вигляді пари. При цьому усунуто третій етап мінералізації, тобто необхідність обробки зразків у муфельній печі при температурах 450,0-500,0 °С, і водночас у 10,0-12,00 разів збільшено швидкість процесу. Також відбулося покращення метрологічних властивостей результатів вимірювань Рb і Cd. (табл. 2.1, 2.2) [14].

Таблиця 2.1

Порівняння способів мінералізації XII

Вид харчового продукту	Суша мінералізація з ІЧ опроміненням та УЗ				Суша мінералізація з ІЧ опроміненням			
	Час мінералізації, хв.	Кількість стадій мінералізації	Відносне стандартне відхилення (n = 6)		Час мінералізації, хв.	Кількість стадій мінералізації	Відносне стандартне відхилення (n = 6)	
			Pb	Cd			Pb	Cd
Хліб білий 1 гаунку	45±2	2	0.082 – 0.085	0.076 – 0.079	600±60	3	0.092 – 0.095	0.083 – 0.087
М'ясо свинина	65±2	2	0.087- 0.089	0.075- 0.078	1260± 120	3	0,101	0.084- 0.087
Молоко пастеризоване	60±2	2	0.088 – 0.090	0.076 – 0.078	960± 120	3	0,100	0.084 – 0.087

1 стадія мінералізації – обуглювання; 2 стадія – окиснювання органічної речовини; 3 стадія – закінчення процесів окиснення в муфельній печі при температурі 450-500 °С.

Таблиця 2.2

Результати атомно-абсорбційного визначення Pb та Cd в харчових продуктах

Вид харчового продукту	Введено Pb та Cd по мг/кг		Знайдено мікроелементів, мг/кг, відносне стандартне відхилення (n = 6)			
	Pb	Cd	Pb	S _r	Cd	S _r
М'ясо свинина	0	0	0.12	0.089	0.045	0.078
	0.10	0.050	0.20	0.087	0.100	0.075
Риба «Тунець» охолоджена	0	0	0.10	0.093	0.019	0.079
	0.20	0.020	0.30	0.084	0.040	0.072
Молоко пастеризоване	0	0	0.07	0.090	0.012	0.076
	0.10	0.020	0.18	0.088	0.030	0.078
Суша мінералізація з ІЧ опроміненням						
М'ясо свинина	0	0	0.14	0.101	0.047	0.089
	0.10	0.050	0.23	0.101	0.102	0.084
Риба «Тунець» охолоджена	0	0	0.78	0.101	0.042	0.082
	0.20	0.020	0.99	0.095	0.059	0.089
Молоко пастеризоване	0	0	0.08	0.100	0.014	0.084
	0.10	0.020	0.17	0.100	0.032	0.087

2.4 Особливості використання техніки карбонізації в аналізі продуктів харчування

ЕААС з графітовим атомізатором(ГА) дає змогу застосовувати безпосереднє введення проби в вигляді водної суспензії [51-56]. Методика введення проб у якості суспензії – «Slurry sampling» використовувалася в тандемі з сорбційним концентруванням при аналізі вод, з досягненням при тому досить задовільних метрологічних характеристик [51]. Характеризовано [52] використання не повної сухої мінералізації (карбонізації) як методики пробопідготовки ХП для подальшого електро-термічного атомно-абсорбційного методу. При цьому, проба до висушування і дальшої термообробки в муфельній печі віддавалась подрібненню і вводилася в електро-термічний атомізатор у вигляді водяної суспензії. Але, для стабілізації суспензії використовувалися виключно її перемішування піпеткою перед введенням в графічний атомізатор. Крім цього, визначення проводилося без вводу модифікаторів матриці(ММ), а застосування в якості ММ сажі, що виділилася в результаті піролізу зразку, виявилася недостатньою для зберігання Cd і Pb в граф. печі на процесі піролізу. У зв'язку з чим, метрологічні показники визначення Pb і Cd стали незадовільними для аналізу ХП ($Sr > 0,140$ [53]).

Визначення проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі ААС–3 із електротермічним атомізатором ЕА–3 від німецького виробника. Для цього використовували графітові кювети з піролітовим покриттям, лампи з порожнистим катодом типу "Marva" і мікропіпетки німецького виробництва. В якості захисного газу використовували гелій вищого сорту. Обрали такі робочі параметри спектрометра:

1)робочий режим - моносвітловий з компенсацією неатомного поглинання за допомогою дейтерієвого коректора фону,

2)довжина хвилі при визначенні Pb – 283,30 нм, Cd – 228,80 нм; ширина щілини монохроматору – 0,200 мм; струм лампи для Pb – 4,0 мА,

для Cd – 3 мА. Стандартні розчини готувалися на основі державних стандартних зразків розчинів металів, вироблених фізико-хімічним інститутом ім. Богатського (м. Одеса). Обробку розчинів здійснювали за допомогою модернізованого УЗового диспергатора УЗДН-10М, який дозволяє регулювати частоти УЗ від 18,0 до 47,0 кГц та інтенсивність від 0,05 до 25,0 Вт/см². Під час дослідження можливості використання високочастотного УЗ, використовували стандартні фокусуючі п'єзоелектричні випромінювачі з робочими частотами 1,00 і 2,00 МГц, типу ЦТС–19,0, виготовлені з цирконату титану–Рb з захисним покриттям з фторопласту. Вибір п'єзокерамічних випромінювачів був обумовлений :

- 1) механічною міцністю;
- 2) стабільністю випромінювання на високих частотах (1,00 і 2,00 МГц) при інтенсивності до 12,00 Вт/см².

Напругу для п'єзоелектричного випромінювача подавали від лампового генератора типу 24–УЗГИ–К–1,2, що дозволяє регулювати частоти УЗ від 50 кГц до 2,5 МГц. Розмір частинок суспензії визначали за допомогою скануючого мікроскопа СМ–12м, який дозволяє вимірювати розмір частинок суспензії від 1,00 до 200,0 мкм.

Наважки зразків у діапазоні від 1,00 до 5,00 г розміщували в кварцові тиглі об'ємом 10,0 см³. Рідкі зразки обережно випаровували на електроплиті до повного висихання, при цьому до кожної проби попередньо додавали 0,50 см³ розчину магнію або амонію азотнокислого (10,0 г/дм³) [55]. Пробу цукру перед визначенням розчиняли в рівній кількості дистильованої води і додавали 0,5 см³ 0,1 N розчину сірчаної кислоти. Зразки обережно карбонізували на електроплиті до припинення виділення диму, після чого поміщали в піч, попередньо розігріту до 200,0 °С, і поступово підвищували до 300,0 °С. Загальний час у печі для проб, таких як м'ясо, цукор, молоко, а також ряжанка, становив 40,00 хвилин, для інших ХП - 20,00 хвилин. Твердий залишок після

карбонізації зважували і розтирали в агатовій ступці до отримання порошку тонкодисперсної консистенції. Кількість порошку в межах 0,0300–0,0500 г вносили в калібровану пробірку об'ємом 5 см³ і доливали 1-2,0 см³ дистильованої води або 1,0-2,0 см³ модифікаторів (розчинів NH₄NO₃, Mg(NO₃)₂, NH₄H₂PO₄, Pd(NO₃)₂ з концентрацією 0,01 г/дм³ або їх комбінацій). Вибір ММ проводили відповідно до рекомендацій [4]. Пробірку закривали кришкою з мікроотвором. На систему впливали УЗом з частотою від 18,0 до 47,0 кГц і інтенсивністю від 0,05 до 10,00 Вт/см² або частотою УЗ 1,0 або 2,0 МГц та інтенсивністю від 0,05 до 12,0 Вт/см². Далі 20 мкл отриманої суспензії вводили в ЕА і визначали вміст Pb або Cd відповідно до програм (див. табл. 2.3). Одночасно ті ж самі проби ХП аналізували за стандартними методиками з використанням СМ [18].

Таблиця 2.3

Температурно-тимчасові режими роботи ЕА-3 при визначенні свинцю, міді і кадмію

Елемент. Стадія аналізу	T, °C	Витримка при даній температурі, с	Швидкість підйому температури, °C/с	Витрата гелію, см ³ /хв
Свинець				
Висушування	100	25	10	150
Піроліз	500; 700**	20	100	150
Атомізація*	1500	3	2500	0
Очищення	2500	3	1000	280
Кадмій				
Висушування	100	25	10	150
Піроліз	350; 600**	20	100	150
Атомізація*	1400	3	2500	0
Очищення	2500	3	1000	280

Примітка. *Режим "газ-стоп". **При використанні модифікатора матриці – нітрату паладію

При аналізі впливу ММ величину аналітичного сигналу користувалися величиною $\Delta A = (A - A_{\text{хол}}) / A_0$, де A_0 – величина аналітичного сигналу цього елемента у воді; ΔA – дорощення аналітичного сигналу елемента в цьому об'єкті як порівняння з водним розчином. Під час випаровування металів з карбонізованого матеріалу в ГП разом з елементом потрапляє значна кількість органічних речовин, які при деструкції видають значну кількість газоподібних

речовин, переважно С і CO₂ [14]. Ці речовини можуть викликати неселективне поглинання. Оцінка рівня неселективного поглинання за методикою, розробленою у цьому дослідженні [14] (освітлення матеріалу дейтерієвою лампою), підтвердила, що величина неселективного поглинання значно залежить від температури піролізу. При цьому основна частина продуктів деструкції матеріалу всіх досліджених карбоніатів ХП майже повністю виводиться при 550,0-650,00 °С [52-56].

Отже, підвищення температури піролізу до максимально припустимого рівня (при якому не відбувається значна втрата визначених елементів), сприятиме зниженню величини НП і поліпшенню метрологічних характеристик аналізу.

Низький рівень НП (в інтервалі довжини хвилі 200,0-350,0 нм, який не перевищує 0,1 одиниці оптичної густини), дозволяє виділити АС за допомогою дейтерієвого коректора фону [14]. Розмір частинок суспензії і її концентрація впливають на величину відносного стандартного відхилення визначення Pb і Cd (Sr). Мінімальна величина Sr спостерігалася при зменшенні розміру частинок суспензії близько 10,00 мкм (табл.2.4), при цьому найкращі результати були отримані при використанні УЗ частотою 18,0-47,0 кГц, інтенсивністю 3,0–5,00 Вт/см² протягом 1 хвилини [14].

Таблиця 2.4

Вплив розміру частинок суспензії на величину відносного стандартного відхилення при визначенні свинцю і кадмію

Розмір* частинок суспензії, мкм	Відносне стандартне відхилення, Sr (n=6)			
	Кадмій		Свинець	
	чай	м'ясо	чай	м'ясо
200	0,27	0,32	0,25	0,27
150	0,20	0,25	0,20	0,22
50	0,17	0,23	0,17	0,18
20	0,12	0,14	0,10	0,11
10**	0,07	0,08	0,05	0,06

*Представлені розміри близько 90 % частинок суспензії з погрешністю визначення біля 40від.%. У таблиці представлені результати визначення Sr (n = 6) при аналізі проб чаю і м'яса (яловичина). Вміст кадмію в початкових пробах: чаю – 0,12 мг/кг, м'яса –0,07 мг/кг, вміст свинцю – 0,41 і 0,23 мг/кг відповідно. **отримано з використанням УЗ. Концентрація суспензії – 20 мг/мл

Такі параметри впливу УЗ гарантували формування стійкої суспензії з дрібнодисперсними частинками розміром приблизно 10,0 мкм. Використання УЗ високої частоти з частотою 1,00 або 2,0 МГц призводило до отримання результатів визначення Pb і Cd з трошки гіршими метрологічними характеристиками, що пояснюється меншою здатністю високочастотного УЗ до диспергування [14]. Більше 80% маси частинок суспензії при цьому мали розміри від 20,0 до 15,0 мкм, і використання УЗ частотою 2 МГц спричиняло злипання частинок і погіршення метрологічних характеристик результатів хімічного аналізу[15].

Зменшення розміру частинок найбільш ймовірно призводило до поліпшення практично всіх метрологічних характеристик результатів хімічного аналізу, що може бути пояснено більшою ефективністю випаровування дрібнодисперсних частинок суспензії при цьому. Вплив густини суспензії виявлявся у метрологічних характеристиках результатів хімічного аналізу (табл. 2.5).

Зі збільшенням концентрації суспензії понад 30 мг/мл ставали гіршими метрологічні характеристики результатів хімічного аналізу(табл. 2.5), що можна пояснити збільшенням неселективного поглинання внаслідок зростання кількості органічної матриці. Важливо відзначити великий вплив органічної матриці зразка на атомізацію Cd і Pb. Під час деструкції зразка на поверхні печі утворюється активний вуглець, який може діяти як платформа, перешкоджаючи дифузії елементів усередину печі, і брати участь в процесах відновлення елементів, заважаючи їх втратам на ранніх етапах нагріву через летючі молекули деяких сполук [14].

При визначенні Cd у суспензії КР можливо підвищення температури піролізу з 270,0 до 350,0 оС, а Pb з 400,0 до 500,0 оС, у порівнянні з визначенням їх у азотнокислих розчинах (матриця – 0,10 М розчин HNO₃) (табл. 4). АС для 0,005 мкг/мл Cd і 0,04 мкг/мл Pb у присутності матриці КР були трошки вищими і зміщеними в область високих температур, порівняно з

визначенням їх у азотнокислих розчинах (табл. 2.6). Схожий ефект спостерігався при введенні такої ж кількості сажі [14].

Основними факторами, які визначають ефективність використання модифікаторів матриці (ММ), є термічна стабілізація аналіту на стадії піролізу та перетворення різних форм аналіту у з'єднання одного типу [14]. З результатів досліджень, представлених у табл. 2.6, видно, що найбільш ефективним серед однокомпонентних ММ є нітрат Pd . Останній забезпечує підвищення температури піролізу для визначення Pb до 700,0 оС і Cd до 600,0 оС. Застосування змішаних ММ не виявило значних переваг, оскільки в пробі присутні органічні речовини, при їхній деструкції утворюється велика кількість водню і вуглецю від сажі, які сприяють виведенню хлоридів на стадії озолення у вигляді легколетючих HCl і CCl та відновленню сполук Pb і Cd через високу каталітичну активність Pd [51-56]. З табл. 2.6 видно, що при введенні великої кількості HNO₃(до 2,0 моль/л) максимально допустимі температури піролізу та аналітичні сигнали залишалися такими ж, як і для ММ HNO₃(табл. 2.6). Це пояснюється тим, що в присутності великої кількості кислот-окиснювачів (більше 2,00 М) перехід Pd в металевий стан значно утруднюється [51].

Таблиця 2.6

Вплив різних модифікаторів матриці на величину максимально-допустимої температури піролізу і приріст величини аналітичного сигналу при визначенні свинцю і кадмію в харчових продуктах

Модифікатор матриці	Карбонізація м'яса				Карбонізація рису			
	T _{розп.} , °C		ΔA ^{**}		T _{розп.} , °C		ΔA ^{**}	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
*	500	350	1,10	1,20	500	350	1,12	1,16
NH ₄ NO ₃	580	460	1,32	1,35	570	460	1,30	1,35
Mg(NO ₃) ₂	550	420	1,25	1,30	560	430	1,25	1,30
NH ₄ H ₂ PO ₄	520	370	1,12	1,31	520	380	1,14	1,19
Pd(NO ₃) ₂	700	600	1,54	1,77	720	610	1,59	1,85
NH ₄ H ₂ PO ₄ +Pd(NO ₃) ₂	700	600	1,55	1,78	720	610	1,58	1,83
NH ₄ NO ₃ +NH ₄ H ₂ PO ₄	700	600	1,55	1,76	720	610	1,57	1,85
NH ₄ NO ₃ +Pd(NO ₃) ₂	700	600	1,55	1,77	720	610	1,59	1,84

Примітка. * Без модифікатора матриці. ** Приріст аналітичного сигналу в порівнянні з визначенням в 0,1 М розчині азотної кислоти.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлена можливість застосування ТК і введення проб у вигляді суспензії в електротермічний атомізатор ААС для визначення Pb і Cd в різних ХП. При цьому час аналізу харчових продуктів, в порівнянні з використанням класичного сухого озолення скоротився в 4,0-10,00 разів. Показано, що використання УЗ для стабілізації суспензії сприяє значному поліпшенню метрологічних характеристик хімічного аналізу. Правильність методик перевірена методом добавок, а також аналізом одних і тих самих проб стандартним методом після СМ (табл. 2.7) [14].

Методика визначення Pb і Cd в ХП рослинного і тваринного походження (м'ясі, молоці, крупах, фруктах і овочах, цукрі).

Наважку ХП (1,00-5,00 г) поміщають в тиглі кварцеві місткістю 10,0 см³. Рідкі зразки обережно упарюють на електроплитці насухо, при цьому до проби заздалегідь додають 0,5,0 см³ розчину Mg(NO₃)₂ (10,0 г/дм³). Пробу

цукру заздалегідь розчиняють в рівному об'ємі двічі дистильованої води і підливають 0,50 см³ 0,1 N розчину H₂SO₄[14].

Проби обережно обвуглюють на електроплитці до припинення виділення диму, потім поміщають в муфельну пекти, заздалегідь прогріту до 200 оС, і поступово підвищують температуру до 300,0 оС. Час знаходження в печі (загальне) проб молока цукру, м'яса, ряжанки – 40,0 Хв решти ХП– 20,0 мин. Твердий залишок, отриманий після тієї, що карбонізує, зважують і розтирають в агатовій ступці[1].

Навішування порошку 0,030 г поміщають в мірну пробірку, місткістю 5,0 см³ і підливають 1 см³ 0,01 г/дм³ розчину Pd(NO₃)₂). Пробірку закривають кришкою з мікроотвором. На систему впливають УЗ частотою 22,0 кГц, інтенсивністю 4,0 Вт/см². 20,0 мкл отриманої суспензії вводять в електротермічний атомізатор і визначають вміст Pb і Cd по ТЧП, приведених в табл.2.5[14].

2.5. Використання УЗ різних частот в інтенсифікації мінералізації ХП

Найбільш тривалою стадією аналізу є пробопідготовка(мінералізація) [32]. ММ легко піддається інтенсифікації дією зовнішніх фізичних полів різної природи [33]. У роботах [47-51] була показана можливість інтенсифікації ММ дією низькочастотного УЗ (18,0-47,0кГц). Також було встановлено [14], що інтенсифікація ММ під дією УЗ відбувається в результаті протікання звукохімічних реакцій за участю радикалів, що утворюються унаслідок явищ кавітації. Застосування УЗ середніх і високих частот для інтенсифікації ММ ХП не вивчене і в літературі не знайдене[14].

Досліди проводили в пробірках, на які одягали, з використанням фторопластових ущільнювачів, відповідні кільцеподібні п'єзоелектричні випромінювачі типу ЦТС–19,0. Пробірки закривалися пробками, забезпеченими клапанами безпеки, поміщалися у водяну сорочку, що

забезпечує підтримку постійної температури, – $(20,0 \pm 1,0)$ оС, і впливали на систему УЗ відповідних параметрів[45]. При проведенні експериментів використовували оптимальні окиснювачі, знайдені нами при вивченні УЗ інтенсифікації ММ низькочастотним УЗ [46], а також вивчали можливість використання як окиснювача певних кількостей пероксиду водню.

Методика проведення експерименту при аналізі м'яса (свинина пісна, яловичина нежирна) соків, фруктів муки, кави і овочів. 4,0 мл соку або 0,50 г, фруктів, м'яса муки, кави, овочів поміщали в пробірку. Підливали суміш (1 : 1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (8,0 мл при аналізі соків і 10,0 мл при аналізі овочів, кави або муки)[44].

Методика проведення експерименту при аналізі пива і деяких круп. 4,0 мл пива або 0,5 г розмолотих круп поміщали в пробірку. Підливали 10,0 мл суміші пероксиду водню і HNO_3 в співвідношенні (1 : 1) [32].

Методика проведення експерименту при аналізі молокопродуктів. Наважку продукту масою 2,00 г (при аналізі молока, а також вершків 8,0 % і кисломолочних продуктів) або 1,00 г (при аналізі сиру, сухого і згущуючого молока, масла вершкового, вершків більше 8,00%) поміщали в пробірку і підливали в першому випадку 3,0 мл HNO_3 (1,0:1,0); у другому – 3,0 мл суміші азотної (1,0:1,0) і соляної кислот (1,0:1,0) в співвідношенні (3:1) [33].

Методика проведення експерименту при аналізі хлібопродуктів. При аналізі цукровмісних хлібопродуктів (здоба, булочка з повидлом), наважку продукту масою 1,00 г поміщали в пробірку і підливали 6,0 мл суміші HNO_3 з перекисом водню в співвідношенні (1,0:1,0), а при аналізі хліба – 6,0 мл HNO_3 (1,0:1,0). До отриманого М підливали 1,0 мл 0,001 мг/л розчину $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, розбавляли бідистильованою водою до об'єму 10,0 мл і встановлювали вміст Pb і Cd НААС за ТТП, приведеною в табл. 1. Одночасно одні і ті ж проби аналізували стандартним атомно-абсорбційним методом після мінералізації сухим і мокрим способами [33]. Як критерій

повноти витягнення токсичних елементів використовували поняття ступеня витягнення, запропоноване в [34]. Ступінь витягу, визначали так:

$$X = \frac{m}{n} \cdot 100\%$$

де m – середн. ариф. шести вимірюв. вмісту визначуваного елементу по пропонованому методу, мг/кг;

$$n = (p + g)/2, \text{ мг/кг,}$$

де p – середн. ариф. шести вимірюв. вмісту визначуваного елементу, отримане атомно–абсорбційним методом після СМ, мг/кг [37];

g – середн. ариф. шести вимірюв. змісту визначуваного елементу, отримане атомно–абсорбційним методом після мокрої мінералізації, мг/кг [30-36].

При використанні УЗ (УЗ) середніх, а також високих частот виявлено, що зі збільшенням частоти УЗ ступінь витягу Рb і Сd зменшується [32]. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що для підтримки відповідної активності кавітації при використанні УЗ високих частот необхідно застосовувати УЗ із високою інтенсивністю, обмеженою на рівні 12,0 Вт/см² через обмежену механічну міцність сучасних ПМ [34]. Відповідно до [35], із зростанням інтенсивності УЗ ступінь витягу Рb і Сd під час аналізу різних груп ХП зростає. Отже, УЗ низької частоти (18,0-47,0 кГц) є більш ефективним для інтенсифікації процесів вологої мінералізації ХП порівняно з УЗ середніх і високих частот, завдяки відсутності необхідності великих енергетичних витрат [36].

У табл. 2.8 представлено вплив тривалості воздії УЗ на ступінь витягу Рb і Сd з різних ХП за різних частот УЗ, при цьому інтенсивність УЗ була максимально можливою – 12,0 Вт/см². З результатів досліджень, представлених в табл. 2.8, випливає, що для досягнення ступеня вилучення Рb і Сd не менше 90%, час воздії УЗ повинен збільшуватися зі зростанням частоти УЗ. Це обумовлено тим, що із зростанням частоти УЗ для підтримки відповідної активності кавітації потрібно також збільшувати інтенсивність УЗ,

але вона обмежується механічною міцністю п'єзоелектричних випромінювачів, не дозволяючи підвищувати інтенсивність УЗ понад 12,0 Вт/см².

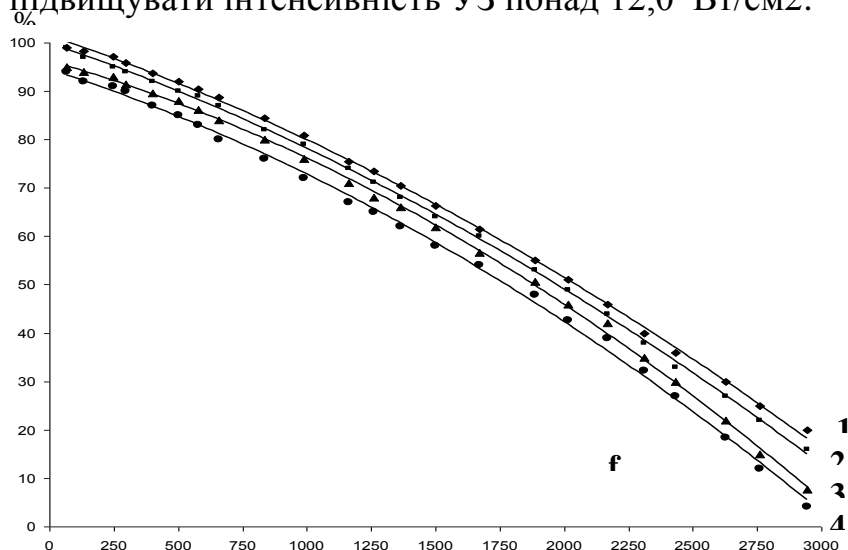


Рис. 2.2. Вплив частоти ультразвуку (f) на ступінь витягу (X) свинцю і кадмію при аналізі м'яса (свинина) і крупи гречаної (інтенсивність УЗ— 12 Вт/см², час дії УЗ— 4 хв): 1—кадмій (проба - крупа гречана), 2—свинець (проба - м'ясо), 3—свинець (проба - крупа гречана), 4—кадмій (проба - м'ясо).

Результати досліджень, представлені в табл. 2.8, наводять на можливість застосування УЗ (УЗ) частотою до 300,0 кГц для підвищення ефективності вологої мінералізації при аналізі м'яса, кави та гречаної крупи, при цьому для молока доцільно використовувати УЗ частотою до 200,0 кГц, а для сливок – до 150,0 кГц, при збільшенні часу воздії УЗ понад 6,0-8,0 хвилин. Ймовірно, це можна пояснити тим, що зі зростанням частоти УЗ збільшується кількість термостійких емульсій, до яких більш схильні молокопродукти, особливо ті, що мають високий вміст жиру, що ускладнює їх руйнування [38]. Також важливо відзначити, що при збільшенні часу дії УЗ метрологічні характеристики результатів визначення Pb і Cd погіршувалися для всіх зразків (табл. 2.8).

Зазначимо, що при частоті УЗ більше 200,0 кГц виявлялося погіршення метрологічних характеристик отриманих результатів для всіх зразків (табл. 2.9). З результатів досліджень випливає, що задовільні метрологічні характеристики результатів визначення Pb і Cd досягалися лише при

використанні УЗ частотою до 200,0 кГц для м'яса, кави і гречаної крупи, до 150,0 кГц для молока, і до 100,0 кГц для вершків (рис. 2.2).

Таблиця 2.8

Вплив часу дії УЗ на ступінь витягнення свинцю і кадмію з різних видів харчових продуктів

Час УЗ хв	Ступінь витягнення %									
	М'ясо (яловичина)		Молоко, жирністю 3,2 %		Сливки жирністю 10 %		Кава розчинна		Крупа гречана	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
Частота УЗ 80 кГц										
1	93	92	94	95	90	90	92	94	94	95
2	98	97	98	97	92	93	95	96	95	96
4	99	98	99	98	98	96	98	99	97	99
6	99	99	99	99	98	98	99	99	98	99
8	99	99	99	99	98	98	99	99	99	99
10	99	99	99	99	98	98	99	99	99	99
Частота УЗ 100 кГц										
1	93	92	93	94	90	90	91	94	93	94
2	97	96	97	96	92	93	94	95	94	95
4	99	95	98	99	95	94	98	98	94	99
6	99	98	99	99	97	95	99	99	98	99
8	99	99	99	99	96	96	99	99	99	99
10	99	99	99	99	96	94	99	99	99	99
Частота УЗ 150 кГц										
1	92	92	93	92	83	85	91	93	93	94
2	96	96	95	95	87	88	94	94	93	95
4	97	92	96	95	88	89	96	96	94	98
6	97	97	96	97	88	90	97	98	97	98
8	98	98	97	96	90	90	98	98	97	98
10	98	98	97	96	88	87	97	97	98	98
Частота УЗ 200 кГц										
1	92	91	90	88	78	80	90	91	90	91
2	95	94	91	90	80	83	92	92	92	92
4	96	92	92	90	82	84	93	93	94	98
6	96	95	93	93	84	85	93	93	95	97
8	97	95	93	94	84	85	94	94	96	98
10	97	95	92	93	83	83	93	92	95	97
Частота УЗ 250 кГц										
1	90	88	85	83	75	76	87	89	88	89
2	93	90	91	87	76	78	89	90	92	92
4	95	91	92	88	78	79	90	91	93	97
6	95	93	93	89	78	80	92	91	94	97
8	96	93	93	89	76	81	92	91	94	96
10	94	92	92	87	75	78	90	91	95	96

Продовження табл. 2.8

Частота УЗ 300 кГц										
1	88	87	83	81	70	72	85	87	85	87
2	92	90	89	86	74	76	87	88	90	91
4	94	90	90	88	75	78	88	89	91	92
6	94	92	92	88	76	78	89	90	92	93
8	95	92	92	88	74	78	90	91	93	93
10	93	91	90	85	73	75	89	90	92	91
Частота УЗ 400 кГц										
1	86	80	80	79	65	68	83	85	82	85
2	90	84	86	80	68	69	84	85	87	88
4	92	87	87	82	71	71	85	86	89	88
6	93	88	88	83	72	71	85	86	89	89
8	94	89	89	83	72	72	85	86	89	90
10	93	87	88	80	70	70	86	84	88	87

Примітка. У таблиці представлені усереднені результати шести дослідів.

2.6 УЗ в інтенсифікації кислотної екстракції жирів та олій

Існує метод, який включає в себе СМ олій та жирів за температури 450,0-450,0 °С [1]. Однак його недоліками є значний час, потрібний для виконання процедури - 30,0 годин і більше. Крім того, існує ймовірність втрати елементів, оскільки з'єднання плюмбуму та Cd виявляють високу летючість.

Існує також відомий метод, що включає кислотну екстракцію Pb та Cd з олій та жирів при кипінні протягом 1,5 годин [2]. Проте його недоліками є значний час - 2,0 години і більше, а також можливість утворення нітрогліцерину, що може призвести до вибуху. Також відомий спосіб, який включає кислотну екстракцію Pb та Cd з олій та жирів за допомогою мікрохвильової обробки [3], проте має ті ж недоліки, також вимагаючи значного часу та маючи ризик утворення нітрогліцерину.

Також існує метод підготовки проб олій, а також жирів для атомно-абсорбційного визначення Pb і Cd [4]. Цей метод включає розчинення наважки у хлористому вуглецю, екстракцію плюмбуму і Cd азотною кислотою (1:2) за умов використання УЗ частотою 18,0-44,0 кГц та

інтенсивністю 1,4-1,5 Вт/см² протягом 2,0-3,0 хвилин. Однак цей метод має свої недоліки, такі як недостатня ступінь витягу Рb та Cd (не більше 94,0-95%), низька відтворюваність результатів хімічного аналізу та низьке співвідношення органічної та водної фаз (2:1), що призводить до низького коефіцієнта концентрування [6].

Наша задача полягає в підвищенні ступеня вилучення Рb та Cd , покращенні відтворюваності результатів хімічного аналізу збільшенні співвідношення органічної та водної фаз. Для цього пропонується використовувати УЗ частотою 12,0-15,0 МГц та інтенсивністю 5,0-7,0 Вт/см² протягом 5,0-8,0 хв [8]. Такий підхід може пояснюватися вищою ефективністю надвисокочастотного УЗ порівняно з низькочастотним, а також середньочастотним та надвисокочастотним УЗом, завдяки особливостям утворення та згасання кавітаційних пузирів під впливом УЗ надвисокої частоти, при якій переважно (>90%) формуються дрібні сферичні кавітаційні пузири, які під час згасання інтенсифікують зазначені процеси [9].

Процедура ПРП передбачає розчинення наважки жиру або олії масою 12,00 г у 12,0 см³ тетрахлорметану в центрифужній пробірці об'ємом 50,0 см³, додавання 4 см³ HNO₃(1,0:1,0) з 0,2% трилону Б та обробку УЗом частотою 12,0-15,0 МГц, інтенсивністю 5,0-7,0 Вт/см² протягом 5,0-8,0 хв [10].

З метою прискорення розділення фаз, систему центрифугують протягом 4,0 хвилин при 3000 об/хв. Отриману суміш переносять у дільничу колбу, водну фазу переносять у мірну пробірку. Центрифужну колбу промивають 0,5 см³ HNO₃(1,0:1,0) і вливають водну фазу у дільничу колбу. Водну фазу також переносять у мірну пробірку і розбавляють розчином HNO₃(1,0:1,0) до 5,0 см³. Отриманий розчин використовують для визначення вмісту Рb та Cd ЕТ ААС методом. Паралельно ті самі проби жиру та олії готують до аналізу за зразком і визначають вміст Рb та Cd . Крім того, у проби, що аналізуються, додають відому кількість Рb і Cd - 0,100 мг/кг і проводять аналіз згідно з методикою [11].

У табл. 2.9 представлені результати порівняння методів підготовки проб олій, а також жирів при визначенні вмісту Pb та Cd. За стандартною методикою використовувався УЗ частотою 22,0 кГц та інтенсивністю 2,0 Вт/см² протягом 2,0 хвилин. Як екстракційний реактив використовувалася HNO₃ (1:2) з 0,2% трилону Б. Співвідношення органічної та водної фаз було встановлено на рівні 1:2 [12]. За запропонованою методикою використовувався УЗ частотою 12,0 МГц та інтенсивністю 5,0 Вт/см² протягом 5,0 хв.

Таблиця 2.9

Порівняння результатів аналізу жирів та олій при визначенні свинцю та кадмію

Найменування продукту	Введено свинцю і кадмію по мг/кг	Знайдено мікроелементів, мг/кг / Відносне стандартне відхилення (n = 6) отзів	
		свинець	кадмій
За запропонованою методикою			
Олія соняшникова нерафінована	0	0,114/0,067	0,033/0,060
	0,100	0,211/0,069	0,125/0,061
Жир свиний	0	0,107/0,065	0,046/0,060
	0,100	0,203/0,068	0,140/0,063
За стандартною методикою			
Олія соняшникова нерафінована	0	0,105/0,087	0,027/0,075
	0,100	0,203/0,084	0,121/0,074
Жир свиний	0	0,103/0,088	0,044/0,072
	0,100	0,187/0,085	0,137/0,074

З табл. 2.9 видно, що найточніші результати визначення вмісту Pb та Cd отримуються за запропонованим методом. Порівнюючи з методом-стандартним, за використання цього методу Sr результатів хімічного аналізу для визначення Cd складає Sr = 0,060-0,063, а для визначення Pb - Sr = 0,065-0,068, що є меншими, ніж у методі-прототипу, де Sr для Cd становить Sr = 0,072-0,075, а для Pb - Sr = 0,084-0,088.

У табл. 2.10 представлені характеристики методів підготовки проб олій, а також жирів для визначення вмісту Pb і Cd, як за методом-стандартом, так і за запропонованим методом. За даними табл. 2.10 видно, що метод-прототип забезпечує ступінь витягу Pb та Cd на рівні 94,0-95,0%, в той час як запропонований метод досягає рівня 98-99%. Метод-прототип дає можливість отримати кількісні результати при співвідношенні органічної та водної фаз у

розмірі 1,0:2,0, у той час як запропонований метод використовує співвідношення 1,0:6,0. З інших показників видно, що запропонований метод не поступається методу-прототипу.

Таблиця 2.10

Характеристика способів підготовки проб жирів та олій для визначення свинцю та кадмію

Найменування показника	Результат показника	
	Спосіб за прототипом	Спосіб, що пропонується
Співвідношення органічної і водної фаз, що забезпечує при екстракції кількісний витяг свинцю і кадмію (більш 90%)	2:1	6:1
Ступінь витягу плюмбуму і кадмію	94-95%	98-99%
Відносне стандартне відхилення результатів визначення свинцю	0,084-0,088	0,065-0,068
Відносне стандартне відхилення результатів визначення кадмію	0,072-0,075	0,060-0,063
Час, що витрачається на підготовку проб жирів та олій для визначення плюмбуму та кадмію	15-20 хв.	12-18 хв.

Зміна частоти УЗ методом екстракції Pb і Cd від 12,0 до 15,0 МГц на величині витягу Pb і Cd не позначилася (табл.2.11).

Таблиця 2.11.

Вплив частоти ультразвуку на ступінь витягу Свинцю і Кадмію з жирів і олій

Частота УЗ, МГц	Ступінь витягу, %			
	Жир свинячий		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
11,5	85	86	83	80
12	98	99	98	99
14	99	99	98	98
15	98	99	98	99
15,5	87	81	88	89

У табл. 2.11, а також у наступних нами представлені середні результати бдослідів. Інтенсивність УЗ 5,00 Вт/см², час дії УЗ - 5,00 хв.

У ході експериментів було визначено, що інтенсивність УЗ в діапазоні 5,00-7,0 Вт/см² забезпечує видалення Pb та Cd з олій, а також жирівна рівні 98,0-99,0% [14].

Результати досліджень щодо визначення оптимального часу впливу УЗ на екстракцію Pb та Cd з олій, а також жирів представлені в табл. 2.12.

З табл. 2.12 видно, що оптимальний час впливу УЗ становить 5,0-8,0 хвилин. При тривалості менше 5,0 хвилин або більше 8,0 хвилин вилучення мікроелементів виявляється менш ефективним порівняно з оптимальним періодом. Це пояснюється утворенням стійких емульсій.

Таблиця 2.12.

Вплив часу дії ультразвуку на ступінь витягу Свинцю і Кадмію з жирів та олій

Час дії ультразвуку, хв.	Ступінь витягу, %			
	Жир свинячий		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
4,5	94	95	95	94
5,0	98	99	98	99
6,0	98	98	98	99
8,0	98	99	98	98
8,5	80	78	70	72
9,0	54	53	51	49

Частота УЗ 12 МГц, інтенсивність УЗ - 5,0 Вт/см².

З табл. 2.13 бачимо, що спосіб, що був запропонованим дозволяє використовувати відношення органічної і водної фаз 6:1, а спосіб за стандартом тільки 2:1,0.

Таблиця 2.13

Вплив співвідношення органічної і водної фаз на ступінь витягу свинцю і кадмію з жирів та олій

Співвідношення органічної і водної фаз	Ступінь витягу, %			
	Жир свиний		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
За пропонуємою методикою				
1:1	99	99	99	99
2:1	99	98	99	99
3:1	99	98	99	99
4:1	98	98	98	99
5:1	98	98	98	99
6:1	98	98	98	99
7:1	80	81	82	81
За стандартною методикою				
1:1	96	97	97	96
2:1	94	94	94	95
3:1	83	84	85	86
4:1	71	72	74	75

Частота ультразвуку 12 МГц, інтенсивність ультразвуку - 5,0 Вт/см².
час дії ультразвуку - 5,0 хв.

Порівняння запропонованої методики зі стандартною свідчить про те, що наш метод демонструє вищу ефективність у видаленні Pb та Cd, а також забезпечує кращу точність відтворення результатів хімічного аналізу.

Наприклад, для підготовки проби жиру чи олії масою 12,00 г використовували 12 см³ чотирхлористого вуглецю у центрифужній пробірці об'ємом 50,0 см³. До цього додають 4,0 см³ HNO₃(1,0:1,0) з 0,2% трилону Б та обробляють УЗом з частотою 12-15 МГц та інтенсивністю 5,0-7,0 Вт/см² протягом 5,0-8,0 хвилин. Для прискорення розділення фаз систему центрифугують 4,0 хвилини при 3000 об/год. Отриману суміш переносять у ділильну лійку, а водну частину переносять у мірну пробірку. Далі проводять промивання центрифужної пробірки 0,5 см³ азотною кислотою (1,0:1,0) і зливають водну частину у ділильну лійку. У мірній пробірці водну частину

розбавляють азотною кислотою (1,0:1,0) до 5,0 см³. В такому розчині визначають вміст плюмбуму і Cd електротермічним атомно-абсорбційним методом [1]. Одночасно проводять підготовку тих же проб за стандартом [3] і визначають вміст плюмбуму і Cd методом ААС [1]. Крім того, в проби, які аналізуються, вводять відому кількість Pb і Cd - 0,10 мг/кг і проводять аналіз відповідно до вищезазначеного. Таким чином, експеримент підтвердив, що застосування УЗ з частотою 12,0-15,0 МГц, інтенсивністю 5,0-7,0 Вт/см² протягом 5,0-8,0 хвилин дозволяє підвищити вилучення Pb та Cd, збільшити співвідношення органічної і водної фаз і покращити точність відтворення результатів аналізу.

2.7 УЗ в інтенсифікації мокрої мінералізації молокопродуктів

Існує методика вологої мінералізації МолП за допомогою окиснювачів, таких як пероксид гідрогену, HNO₃, хлорна кислота або їх комбінації [11]. Недолік цього методу полягає в тому, що проба забруднюється елементами, які визначаються великою кількістю окиснювачів (20-100 см³ на 0,5-1,0 г проби), а також в тривалості процесу (3,0-6,0 годин) [21].

Також існує методика вологої мінералізації молока та МолП [9], яка включає мінералізацію проби за допомогою окиснювачів, таких як HNO₃ (1,0:1,0), пероксид гідрогену або їх комбінація, з інтенсифікацією процесу за допомогою мікрохвильового опромінення. Недоліками цього методу є ризик утворення нітрогліцерину при обробці МолП з високим вмістом жиру та необхідність проведення процесу під тиском, що зменшує рівень безпеки персоналу лабораторії [22].

Інша відома методика - це суха мінералізація МолП, що включає обуглювання на електроплитці з інтенсифікацією інфрачервоним (ІЧ) опроміненням, а потім спалювання у електропечі при температурі 450,0-500,0 оС [9]. Цей метод забезпечує повну мінералізацію молока та МолП. Однак

недоліками є тривалість процесу від 16,0 до 30,0 годин і недостатня відтворюваність результатів хімічного аналізу через втрату легколетючих сполук Pb та Cd .

Найбільш ефективною вважається методика вологої мінералізації МолП [9], яка включає мінералізацію проби окиснювачами - сумішшю азотної (1,0:1,0) та соляної (1,0:1,0) кислот у співвідношенні 3:1 або однією азотною кислотою (1,0:1,0) (тільки для аналізу молока, кисломолочних продуктів та вершків з жирністю менше 8,0%) з інтенсифікацією процесу УЗом (УЗ) частотою 20,0-46,0 кГц, інтенсивністю не менше 7 Вт/см² протягом часу не менше 2,0 хв. Недоліками цього методу мінералізації є низька відтворюваність результатів хімічного аналізу ($Sr > 0,11$) через нестабільність роботи магнітострикційних УЗ випромінювачів при частоті 20-46 кГц при великій інтенсивності УЗ ($>7,0$ Вт/см²) і необхідність використання двокомпонентного окиснювача - суміші азотної (1,0:1,0) та соляної (1,0:1,0) кислот у співвідношенні 3:1, що ускладнює процес аналізу [15].

Ми ставили перед собою завдання покращити відтворюваність результатів хімічного аналізу та спростити процес аналізу шляхом використання однокомпонентного окиснювача.

Це завдання вирішується за допомогою мінералізації МолП за допомогою однокомпонентного окиснювача - $HNO_3(1,0:1,0)$ з інтенсифікацією процесу УЗом частотою 10,0-12,0 МГц, інтенсивністю 14,0-17,0 Вт/см² протягом 3,0-4,0 хв [9].

Більша ефективність надвисокочастотного УЗ пояснюється тим, що при його впливі утворюється більше 90,0 % малих сферичних пухирців, які при схлопуванні інтенсифікують вищеописані процеси [5, 9].

Спосіб реалізується наступним чином: масу МП вагою 2,00 г (для аналізу молока, вершків з жирністю до 8 % та кисломолочних продуктів) або 1,00 г (для аналізу вершкового масла, сиру, вершків з жирністю понад 8 %)

заливають 3,0 см³ HNO₃(1,0:1,0) і одночасно піддають впливу УЗ частотою 10,0-12,0 МГц, інтенсивністю 14,0-17,0 Вт/см² протягом 3,0-4,0 хв [9].

Після цього мінералізатор розбавляють дистильованою водою до об'єму 6 см³. У отриманому розчині визначають вміст Pb та Cd електротермічним атомно-абсорбційним методом згідно з описаним в [1]. Одночасно ті ж самі проби МолП готують за методом за стандартом і визначають вміст Pb та Cd. Крім того, в проби, які аналізуються, вводять відому кількість Pb і Cd - 0,10 мг/кг і проводять аналіз відповідно до вищеописаного.

У табл. 2.14 представлені результати порівняння методів підготовки проб МолП при визначенні Pb та Cd [9].

За стандартною методикою використовувався вплив УЗ частотою 22,0 кГц, інтенсивністю 7,0 Вт/см² протягом 3,0 хвилин. При аналізі вершкового масла, сиру, вершків з жирністю понад 8,0 % використовувалася суміш азотної (1,0:1,0) та соляної (1,0:1,0) кислот у співвідношенні 3:1; в інших випадках для мінералізації використовувалася одна HNO₃ (1,0:1,0) [9].

За запропонованою методикою використовувався вплив надвисокочастотного УЗ частотою 10,0 МГц, інтенсивністю 14,0 Вт/см² протягом 3,0 хвилин. Для мінералізації використовувалася HNO₃ (1,0:1,0)..

Таблиця 2.14

Порівняння метрологічних характеристик способів мінералізації проб харчових продуктів при визначенні свинцю та кадмію

Найменування продукту	Введено Pb і Cd по мг/кг		Знайдено мікроелементів, мг/кг Відносне стандартне відхилення (n = 6). /			
	Pb	Cd	Pb	S _r	Cd	S _r
За пропонуємою методикою						
Вершки «Малютко» жирністю 7%	0	0	0.124	0.063	0.032	0.055
	0.100	0.050	0.219	0.065	0.080	0.052
Сметана «Президент», 15%	0	0	0.114	0.064	0.014	0.052
	0.200	0.020	0.310	0.063	0.031	0.053
Молоко пастеризоване, 3,2%	0	0	0.009	0.065	0.016	0.052
	0.100	0.010	0.107	0.068	0.025	0.058
Вершки «Президент», жирністю 20%	0	0	0.143	0.069	0.015	0.055
	0.200	0.050	0.341	0.065	0.062	0.054
Творог «Президент», жирністю 9%	0	0	0.062	0.060	0.032	0.055
	0.200	0.050	0.260	0.064	0.080	0.057
Сир пирятинський	0	0	0.043	0.063	0.011	0.057
	0.200	0.050	0.242	0.061	0.060	0.059
За стандартною методикою						
Вершки «Малютко» жирністю 7%	0	0	0.112	0.111	0.047	0.118
	0.100	0.050	0.198	0.110	0.074	0.119
Сметана «Президент», 15%	0	0	0.086	0.112	0.018	0.120
	0.200	0.020	0.211	0.114	0.032	0.119
Молоко пастеризоване, 3,2%	0	0	0.006	0.110	0.011	0.114
	0.100	0.020	0.087	0.110	0.027	0.116
Вершки «Президент», жирністю 20%	0	0	0.159	0.110	0.013	0.118
	0.200	0.050	0.221	0.111	0.052	0.120
Творог «Президент», жирністю 9%	0	0	0.073	0.112	0.039	0.118
	0.200	0.050	0.228	0.114	0.076	0.117
Сир пирятинський	0	0	0.062	0.110	0.016	0.116
	0.200	0.050	0.219	0.112	0.058	0.119

З табл. 2.14 можна зробити висновок, що методика, яку ми пропонуємо, дозволяє отримати найкращі метрологічні результати при визначенні вмісту Pb та Cd. При використанні відомої методики Sr результатів хімічного аналізу складає Sr = 0,081-0,0890 для визначення Cd і Sr = 0,093-0,1010 для визначення Pb, тоді як у запропонованому методі відповідно Sr = 0,052-0,0590 і Sr = 0,060-0,0690 [9].

У табл. 2.15 наведено характеристики методів підготовки проб МолП для визначення вмісту Pb та Cd згідно з стандартом і запропонованим методом. З цієї табл. видно, що метод за стандартом забезпечує ступінь витягу Pb і Cd на

рівні 90,0-94,0 %, у той час як запропонований метод дає результати в діапазоні 97,0-99,00 %. Метод за стандартом дозволяє отримати кількісні результати за умови використання двокомпонентного окиснювача для жирних МолП і однокомпонентного для інших. Запропонований метод дозволяє отримати кількісні результати при використанні однокомпонентного окиснювача. За іншими показниками запропонований метод не поступається методу за стандартом [14].

Таблиця 2.15

Характеристика методик підготовки проб молокопродуктів для визначення свинцю та кадмію

Найменування показника	Результат показника	
	Спосіб за прототипом	Спосіб, що пропонується
Тип окиснювача	Суміш $\text{HNO}_3(1:1)$ та $\text{HCl}(1:1)$ у співвідношенні 3:1 для жирних молокопродуктів; для інших - $\text{HNO}_3(1:1)$	$\text{HNO}_3(1:1)$
Ступінь витягу свинцю і кадмію	90-94%	97-99%
Відносне стандартне відхилення результатів визначення свинцю	0,110-0,114	0,060-0,069
Відносне стандартне відхилення результатів визначення кадмію	0,114-0,120	0,052-0,059
Час, що витрачається на підготовку проб молокопродуктів для визначення свинцю та кадмію	15-20 хв.	15-20 хв.

Зміна частоти УЗ при екстракції Рb і Cd від 10,0 до 12,0 МГц на величині витягу Рb і Cd практично не позначилася (табл.2.16).

Таблиця 2.16

Вплив частоти ультразвуку на ступінь витягу свинцю і кадмію з молокопродуктів

Частота УЗ, МГц	Ступінь витягу, %			
	Молоко пастеризоване, 3,2%		Вершки «Президент», жирністю 20%	
	Pb	Cd	Pb	Cd
8	45	54	42	44
9	80	85	80	79
10	98	99	97	97
11	98	98	97	97
12	98	99	97	98
13	87	99	97	98
14	70	78	73	74

У цій таблиці і у наступних наведені середні результати шести дослідів. Інтенсивність УЗ 14,0 Вт/см², час дії УЗ - 3,0 хв. Окиснювач - HNO₃(1:1).

При цьому інтенсивність УЗ повинна бути 14,0-17,00 Вт/см²(табл. 2.17).

Таблиця 2.17

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь витягу свинцю і кадмію з молокопродуктів

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см ²	Ступінь витягу, %			
	Молоко пастеризоване, 3,2%		Вершки «Президент», жирністю 20%	
	Pb	Cd	Pb	Cd
12	65	69	63	65
13	78	85	82	80
14	98	99	97	97
15	98	99	98	98
16	98	98	98	98
17	99	99	98	98
18	80	72	70	72

Частота УЗ 10,0 МГц, час дії УЗ - 3,0 хв. Окиснювач - HNO₃(1:1).

При цьому час дії УЗ повинен бути 3,0-4,0 хв. (табл. 2.18).

У табл. 2.19 наведені результати дослідів що були використані з різними окиснювачами. З даних наведених у табл. 8,0 виходить, що достатньо однокомпонентного окиснювача, з них найкращим є HNO₃(1,0:1,0).

Таблиця 2.18

Вплив часу дії ультразвуку на ступінь витягу свинцю і кадмію з молокопродуктів

Час дії УЗ, хв	Ступінь витягу, %			
	Молоко пастеризоване, 3,2%		Вершки «Президент», жирністю 20%	
	Pb	Cd	Pb	Cd
2,0	64	65	76	78
2,5	90	91	87	89
3,0	98	99	97	97
3,5	97	97	97	98
4,0	98	97	97	98
4,5	84	86	80	83
5,0	80	82	91	90

Частота УЗ 10,0 МГц, інтенсивність УЗ 14,0 Вт/см². Окиснювач - HNO₃(1:1).

Таблиця 2.19

Вплив окиснювачів на ступінь витягу свинцю і кадмію з молокопродуктів

Окиснювач	Ступінь витягу, %			
	Молоко пастеризоване, 3,2%		Вершки «Президент», жирністю 20%	
	Pb	Cd	Pb	Cd
Суміш HNO ₃ (1:1) та HCl(1:1) у співвідношенні 3:1	98	99	98	98
HNO ₃ (1:1)	98	99	97	97
HCl(1:1)	89	90	86	88
H ₂ O ₂ , 30 %	86	83	78	80

Частота УЗ 10,0 МГц, інтенсивність УЗ 14,0 Вт/см². Час дії УЗ – 3 хв.

Порівняння запропонованої методики зі стандартною свідчить про те, що наш метод володіє вищим ступенем вилучення Pb та Cd, а також демонструє менше Sr результатів хімічного аналізу. У результаті експерименту було виявлено, що використання УЗ частотою 10,0-12,0 МГц, інтенсивністю 14,0-17,0 Вт/см² протягом 3,0-4,0 хвилин дозволяє підвищити ефективність вилучення Pb та Cd, поліпшити відтворюваність результатів хімічного аналізу використовувати лише однокомпонентний окиснювач – азотну кислоту (1,0:1,0)..

2.8 УЗ в інтенсифікації екстракції Pb, Cd та Cu із розчинів цукру

Аналіз цукру та його продуктів стає складнішим через необхідність проведення мінералізації (озолення) [14]. Для визначення ТЕ у цукрі використовується суха мінералізація, яка включає обвуглювання продукту на електроплитці та термообробку в муфельній печі при температурі від 150,0 до 450,0 °С [2]. Цукор відомий як продукт, що складно мінералізується (час СМ триває понад 30 годин), при цьому можливі втрати елементів, які визначаються [19].

Згідно з відомостями [21], виняток становить застосування екстрагування Pb, Cu та Cd безпосередньо з розчинів цукру. Однак цей процес можливий лише з розчинів цукру з концентрацією не більше 15,0 г/л, а ступінь витягу не перевищує 80,0 %.

У наших попередніх роботах [14], ми запропонували використовувати попередню обробку розчинів УЗом (УЗ) частотою 20,0-44,0 кГц протягом не менше 3 хв. Це дозволяло проводити екстрагування Pb, Cu та Cd з розчинів концентрацією до 50,0 г/л. Однак використання інтенсивного УЗ із інтенсивністю $> 10,0$ Вт/см² не забезпечувало задовільних метрологічних характеристик аналізу ($S_r > 0,10$) [22].

Згідно з [14], також відоме використання одночасної дії УЗ високої та низької частоти у пробопідготовці кухонної солі для визначення токсичних елементів. Проте застосування одночасної дії УЗ високої та низької частоти у пробопідготовці цукру та його продуктів для визначення токсичних елементів не відоме, принаймні, за даними доступної літератури.

Основною метою нинішньої роботи є вивчення можливості використання одночасної дії УЗ високої і низької частоти у пробопідготовці для атомно-абсорбційного визначення Pb, Cu та Cd у цукрі та його продуктах.

УЗову обробку проводили в хімічному реакторі, який дозволяє одночасно діяти на розчин УЗом частотою 18,0-100,0 кГц і 1,0-5,0 МГц [15].

Магнітострикційні і п'єзоелектричні випромінювачі були використані як джерела УЗа з робочими частотами від 18,0 кГц до 5,0 МГц, підключені до лампового генератора 24–УЗГИ–К–1,2 (Росія) та УЗового модернізованого диспергатору УЗДН-1М (Україна). Атомно-абсорбційний спектрометр ААС-3 (Німеччина) також був використаний.

Методика експерименту включала розчинення продукту у воді, розведення об'єму водою до 1000,0 мл, дію УЗа частотою 18,0-100,0 кГц і 1,0-5,0 МГц відповідної інтенсивності протягом певного часу. Отриманий розчин переносили в ділильну воронку, де проводили дії відповідно до описаного раніше в роботі [14]. Паралельно проводили "холостий" дослід для визначення домішок металів у використовуваних реагентах, а також досліди без впливу УЗа.

Попередня обробка розчинів цукру УЗом дозволяла кількісно екстрагувати свинець, мідь і кадмій з розчинів з концентрацією цукру до 100,0 г/л (таблиця 2.20). При цьому час екстрагування можна було скоротити з 8,0-10,0 до 5,0-7,0 хв порівняно з використанням УЗа однієї частоти за рахунок переходу Pb, Cu і Cd в більш кінетично лабільні з'єднання [56].

Зміна частоти низькочастотного УЗа від 18,0 до 100,0 кГц майже не впливала на ступінь витягу Pb, Cu та Cd (таблиця 2.21). Порівняння результатів, отриманих за використання високочастотного УЗа частотою 1-5 МГц, показало, що кращі результати були досягнуті при використанні УЗа частотою 1,0-2,5 МГц (таблиця 2.22). При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1,5-2,0 Вт/см², а високочастотного – 2,5-4,0 Вт/см² (табл. 2.23). Час дії УЗа повинен бути не менше 1 хвилини.

Таблиця 2.20

Вплив концентрації цукру на ступінь витягу (R) мікроелементів свинцю, міді та кадмію і час екстрагування

Концентрація цукру, г/л	Ступінь вилучення мікроелементів (R), % час екстрагування, хв					
	Pb		Cu		Cd	
	R	t**	R	t**	R	t**
40	97	5	99	5	98	5
40 [*]	94	10	98	8	96	10
50	97	5	99	5	98	5
50 [*]	90	10	96	8	92	10
50 [?]	-	10	-	10	-	10
50 ^{??}	-	10	-	10	-	10
60	95	6	98	5	96	5
60 [*]	80	10	87	9	83	10
70	94	5	96	5	95	5
80	93	5	97	5	94	5
90	93	7	95	5	94	5
100	92	7	94	5	93	5
110	81	7	87	5	84	5
120	74	7	80	5	76	5

У цій таблиці, як і у наступних представлені усереднені результати 6 дослідів.

^{*} Використано УЗ частотою 22 кГц, інтенсивністю 12 Вт/см² на протязі 5 хв.

Використовували одночасну дію ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 2,0 Вт/см² та ультразвуку частотою 1,0 МГц, інтенсивністю 2,5 Вт/см² на протязі 2 хв. [?] Використовувався оптимальний час екстрагування, який забезпечував максимально можливий ступінь витягу мікроелементів. [?] Досіди проводили в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій, при насиченні проб СО₂. ^{??} Досіди проводили без використання ультразвуку, після попереднього кип'ятіння проб з оцтовою кислотою згідно.

Таблиця 2.21

Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь витягу свинцю, міді та кадмію з розчинів цукру

Мікроелемент	Ступінь витягу мікроелементів, %							
	18	22	44	50	60	80	10	11
	кГ	кГ	кГ	кГ	кГ	кГ	0	0
	ц	ц	ц	ц	ц	ц	кГ	кГ
							ц	ц
Свинець	90	92	92	91	90	90	89	78
Мідь	93	94	93	93	92	91	91	84
Кадмій	93	93	93	92	92	81	90	82

Частота високочастотного УЗ 1,0 МГц, інтенсивність – 2,5 Вт/см². Інтенсивність низькочастотного УЗ - 2 Вт/см². Час дії УЗ – 2 хв. Використовували розчин цукру концентрацією 100 г/л

Таблиця 2.22

Вплив частоти високочастотного УЗ на ступінь витягу свинцю, міді та кадмію з розчинів цукру

Мікроелемент	Ступінь витягу мікроелементів, %					
	1 МГц	2 МГц	2,5 МГц	3 МГц	4 МГц	5 МГц
Свинець	92	91	90	86	80	45
Мідь	94	93	90	89	78	43
Кадмій	93	92	90	87	69	38

Частота низькочастотного УЗ 22,0 кГц, інтенсивність – 3 Вт/см². Інтенсивність високочастотного УЗ – 2,5 Вт/см². Час дії УЗ – 2 хв.

Таблиця 2.23

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь витягу мікроелементів свинцю, міді та кадмію з розчинів цукру

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см ²	Інтенсивність УЗ високої частоти, Вт/см ²					
	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Ступінь витягу свинцю, %						
1,0	65	66	71	74	75	77
1,5	85	91	92	91	83	80
2,0	89	92	93	91	84	82
2,5	89	89	88	84	82	77
Ступінь витягу міді, %						
1,0	76	62	65	70	72	74
1,5	80	97	96	93	84	85
2,0	87	94	94	92	83	84
2,5	86	89	88	85	80	83
Ступінь витягу кадмію, %						
1,0	72	62	65	70	72	74
1,5	79	93	93	92	84	85
2,0	83	93	92	91	83	84
2,5	82	84	88	87	82	81

Частота низькочастотного УЗ – 22 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц.
Час дії УЗ – 2 хв.

При обробці водних розчинів насичених CO₂, звукохімічні реакції не відбуваються через те, що CO₂ проникає в кавітаційну порожнину ще на початковому етапі розвитку, перешкоджаючи пробою або ефективно дезактивує так звані збуджені стани [15]. У випадку проведення

експериментів при відсутності звукохімічних реакцій не спостерігалось жодного позитивного ефекту (таблиця 2.20).

Отже, основою зафіксованого явища є відсутність звукохімічних реакцій, які призводять до конкретних структурних змін у розчині [5, 7]. Це припущення підтверджується також тим, що кип'ятінням проб з оцтовою кислотою для переходу Pb, Cu і Cd в кінетично лабільні з'єднання не призвело до підвищення ступеня витягу (таблиця 2.20).

У табл. 2.24 наведені порівняльні результати визначення вмісту Pb, Cu та Cd у цукрі, використовуючи одночасну дію УЗа високої та низької частот і УЗ тільки однієї низької частоти, а також стандартний метод після СМ .Таблиця 2.24.

Результати визначення свинцю, міді та кадмію у цукрі та продуктах на його основі

Найменування продукту	Введено Pb, Cu, Cd по мг/кг	Найдено мікроелементів, мг/кг / Відносне стандартне відхилення (n=6)		
		Свинець	Мідь	Кадмій
Використано одночасну дію УЗ частотою 22 кГц і 1 МГц, інтенсивністю 2,0 та 2,5 см ² відповідно на протязі 2 хвилини				
Цукор	0	0,302/0,070	0,253/0,058	0,0045/0,087
	0,100	0,394/0,077	0,349/0,056	0,1032/0,056
Напій «Оранж»	0	0,383/0,080	0,294/0,056	0,0052/0,089
	0,100	0,465/0,077	0,387/0,057	0,1048/0,063
Напій «Вишня»	0	0,311/0,080	0,229/0,056	0,0032/0,091
	0,100	0,408/0,077	0,325/0,057	0,1028/0,064
Напій «Лимонний»	0	0,229/0,080	0,220/0,056	0,0043/0,090
	0,100	0,321/0,079	0,319/0,057	0,1045/0,067
Використано дію УЗ частотою 22 кГц, інтенсивністю 12 Вт/см ² на протязі 5 хвилини [14]				
Цукор	0	0,289/0,094	0,247/0,077	0,0043/0,107
	0,100	0,379/0,095	0,332/0,078	0,1020/0,096
Напій «Оранж»	0	0,370/0,093	0,287/0,074	0,0050/0,105
	0,100	0,450/0,096	0,369/0,077	0,1012/0,094
Напій «Вишня»	0	0,306/0,093	0,218/0,075	0,0029/0,109
	0,100	0,400/0,096	0,310/0,078	0,1017/0,095
Напій «Лимонний»	0	0,217/0,092	0,214/0,076	0,0040/0,102
	0,100	0,311/0,097	0,308/0,077	0,1021/0,091

Визначено атомно-абсорбційним методом після сухої мінералізації [4, 8]				
Цукор	0	0,280/0,116	0,243/0,114	0,0041/0,123
	0,100	0,367/0,116	0,319/0,112	0,0975/0,114
Напій «Оранж»	0	0,365/0,116	0,278/0,114	0,0048/0,121
	0,100	0,436/0,115	0,360/0,115	0,0990/0,115
Напій «Вишня»	0	0,306/0,115	0,211/0,114	0,0026/0,127
	0,100	0,379/0,116	0,295/0,112	0,9546/0,122
Напій «Лимонний»	0	0,204/0,115	0,200/0,116	0,0036/0,120
	0,100	0,277/0,115	0,279/0,117	0,1005/0,117

Для аналізів використали сухі напої Слов'янської солевидобувної компанії

Кращі метрологічні характеристики результатів хімічного аналізу були отримані при застосуванні одночасної дії УЗ високої та низької частот (таблиця 2.24).

Методика аналізу передбачає зважування близько 100,0 г цукру (або продукту на його основі) з точністю до 0,01 г, розчинення у воді, розбавлення об'єму розчину до 1000,0 мл, та опромінення УЗом частотою 18,0-100,0 кГц і 1,0-1,5 МГц. При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути в діапазоні 1,5-2,5 Вт/см², а високочастотного – 1,5-3,0 Вт/см², а час опромінення УЗом повинен становити 1,0-3,0 хвилини.

Отриманий розчин переносять в дільничу воронку, додають 3,0 М розчин NaOH до досягнення рН 9, 5 мл 3% розчину діетилдитіокарбаміату натрію, 10,0 мл хлороформу і екстрагують мікроелементи з використанням механічного підтрушувача (120,0 струшувань в хвилину) протягом певного часу. Після розділення шарів, екстракт зливають у фарфорову чашку. Екстракцію повторюють, а екстракти об'єднують. Потім екстракти обережно випаровують на електроплиті у присутності 5,0 мл HNO₃(1,0:1,0). Сухий залишок розчиняють в 5 мл соляної кислоти (1,0:1,0). Визначення вмісту Pb, Cu і Cd проводять ПААС при наступних умовах: довжина хвилі 283,3, 324,7, 228,8 нм, величина струму ламп "Narva" - 5, 3, і 3 мА, ширина спектральної щілини монохроматора - 0,20 мм, витрата ацетилену - 2,0, повітря - 13,0 л/хв.

Чутливість визначення Pb, Cu і Cd складає відповідно 0,067, 0,013 і 0,004 мг/кг

Методику перевіряли за допомогою методу добавок до розчинів цукру і різних напоїв. Також проводили аналіз тих самих проб за допомогою стандартного атомно-абсорбційного методу після СМ (таблиця 2.24). Паралельно проводили контрольний експеримент для визначення наявності домішок металів у використуваних реагентах. Розроблена експрес-методика визначення Pb, Cu та Cd у цукрі та продуктах на його основі передбачає відсутність етапу мінералізації. Експериментально доведено, що попередня обробка розчинів УЗом високої і низької частот підвищує чутливість і експресність аналізу, а також покращує метрологічні характеристики результатів аналізу. За експериментальними даними встановлено, що основою підвищення чутливості і експресності аналізу цукру за допомогою попередньої УЗ обробки розчинів лежить відсутність відповідних звукохімічних реакцій.

3 УЗ У ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТУ ДОМШОК ТОКСИЧНИХ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У КУХОННІЙ СОЛІ

3.1 Руйнування розчинних органічних речовин

Використання УЗ (УЗ) з інтенсивністю більше 10,0 Вт/см² для руйнування органічних речовин має негативний вплив на організм людини через виникнення вторинного звуку [1]. Крім того, використання УЗ високої інтенсивності потребує значних енергетичних затрат, що призводить до підвищення вартості аналізу через високу ціну енергоносіїв.

Для зменшення інтенсивності УЗ при руйнуванні органічних сполук в кухонній солі, ми вивчили використання ініціаторів утворення радикалів, таких як H₂O₂, HNO₃, суміш HNO₃ і HCl, які використовуються для ініціації утворення радикалів при мікрохвильовому і ультрафіолетовому руйнуванні органічних речовин [1, 57-60].

Методика експериментів включала руйнування органічних сполук розчинів кухонної солі з використанням УЗ частотою від 18,0 до 44,0 кГц та інтенсивністю від 1,0 до 15,0 Вт/см² протягом 1 хвилини [57]. Проби кухонної солі аналізувалися без УЗ обробки, з УЗ обробкою у присутності перекису водню, азотної кислоти, суміші HNO₃ і HCl, HNO₃і перекису водню.

Дослідження проводили в пробірках об'ємом 30,0 мл. Додавали розчин кухонної солі із вмістом відомих кількостей Pb, Cu і Cd (1,5 мг/кг, 2,0 мг/кг і 0,2 мг/кг відповідно). В якості речовин-ініціаторів утворення радикалів використовували H₂O₂, азотну кислоту, HNO₃ і HCl, азотну кислоту і H₂O₂ [107-109].

Експериментально визначали вміст Pb, Cu і Cd неполум'яним методом атомної абсорбції після концентрації співосадженням, за методикою, викладеною в роботі [1].

Як критерій повноти руйнування органічних сполук використовували ступінь руйнування (X), обчислюваний як відношення величини аналітичного сигналу (n) до максимально можливого аналітичного сигналу (m) за допомогою формули $X = (n/m) \cdot 100\%$.

Результати експериментів свідчать, що введення всіх речовин-ініціаторів утворення радикалів має позитивний ефект. Однак найкращі результати були досягнуті при введенні перекису водню (таблиця 3.1).

Слід відзначити, що, використовуючи УЗ, можна досягти позитивних результатів при набагато менших кількостях окисн. у порівнянні з іншими методами, такими як УФ опромінювання [14, 15]. Таблиця 3.1

Вплив речовин-ініціаторів утворення радикалів на ступінь руйнування органічних сполук свинцю, мідь і кадмію в розчинах кухонної солі

Інтен- сивність УЗ, Вт/см ²	Ступінь руйнування органічних сполук %																		
	1			2			3			4			5			6			
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	
1	-	-	-	87	86	85	56	43	57	80	76	83	92	90	93	88	90	87	
2	-	-	-	98	99	99	65	76	71	97	94	98	98	99	99	97	98	96	
3	47	56	49	98	99	98	90	88	98	98	97	99	99	98	99	98	97	98	
4	69	70	79	99	98	98	98	99	98	98	97	97	98	99	98	99	98	98	99
5	90	76	76	99	98	98	97	98	98	99	98	98	99	98	97	98	99	99	97
6	93	77	97	99	99	98	98	97	97	97	98	98	99	99	99	98	99	99	99
7	95	78	99	98	99	99	99	98	98	99	99	99	97	98	98	97	98	98	98
8	98	89	98	99	97	98	98	98	99	98	99	98	99	97	99	99	97	99	97
9	99	94	98	98	99	99	98	99	98	97	97	97	97	98	97	98	98	98	99
10	98	98	99	99	98	98	99	99	99	99	98	99	98	98	98	99	99	99	97

Примітка. 1 – без добавки речовин-ініціаторів утворення радикалів, 2 – з добавкою перекису водню, 3 – з добавкою азотної кислоти, 4 – з добавкою суміші азотної і соляної кислот, 5 – з добавкою суміші азотної кислоти і перекису водню, 6 – при насиченні розчину чотирихлористим вуглецем.

У табл. 3.2 представлені результати експериментів, які демонструють, що для ініціації утворення радикалів і, відповідно, забезпечення повного руйнування органічних речовин (зі ступенем руйнування більше 90,0%), що містяться в кухонній солі, достатньо ввести 0,05 мл розчину 90,0% перекису водню на 20,0 мл розчину кухонної солі.

З табл. 3.2 також випливає, що визначальним фактором, який підсилює вплив УЗ на процес руйнування POP, є проведення звукохімічних реакцій. Проведення експериментів в умовах, коли звукохімічні реакції неможливі (наприклад, при насиченні проби CO₂) [15], призводить до відсутності позитивного ефекту.

Таблиця 3.2

Вплив кількості введеного перекису водню на ступінь руйнування органічних сполук свинцю, міді і кадмію у розчинах кухонної солі

Введено перекису водню мл	Ступінь руйнування органічних сполук %		
	свинцю	мідь	кадмію
0	—	—	—
0,02	72	65	81
0,05	95	92	96
0,10	98	98	98
0,50	99	99	97
1,00	98	98	98
2,00	99	99	99
2,00 *	—	—	—

Використана дія ультразвуку частотою 20 кГц і інтенсивністю 2,0 Вт/см² протягом 1 хв. *Визначення проводили в умовах насичення проби CO₂.

В табл. 3.3 представлені результати аналізу кухонної солі, проведеного за допомогою руйнування POP УЗом великої інтенсивності та УЗом малої інтенсивності в присутності перекису водню. Як видно з табл. 3.3, використання УЗ малої інтенсивності в присутності H₂O₂ забезпечує кращу відтворюваність результатів аналізу, порівняно з руйнуванням УЗом інтенсивністю більше 10,0 Вт/см².

3.2 УЗ у визначенні вмісту нерозчинних у воді речовин

Наша розробка відноситься до галузі аналітичної хімії, зокрема до методів визначення вмісту НУВР у кухонній солі. Ця корисна модель може знайти застосування у соляній промисловості для оцінки вмісту нерозчинних у воді компонентів у кухонній солі[1].

Існуючий метод визначення вмісту НУВРу кухонній солі включає такі етапи:

- 1) зважування кухонної солі;
- 2) розчинення кухонної солі у дистильованій воді при нагріванні протягом години, уникаючи кипіння;
- 3) кількісний перенос нерозчинних у воді компонентів на паперовий фільтр "синя стрічка" з промивкою гарячою (60,0-70,0 °С) дистильованою водою до відсутності реакції на хлор (проба з азотнокислим сріблом); 4) висушування фільтру до постійної маси при температурі 105,0 °С; 5) охолодження фільтру до кімнатної температури і зважування [14]. Однак недоліком цього методу є тривалість процесу, яка становить 9,0-10,0 годин, залежно від виду кухонної солі.

Таблиця 3.3

Результати визначення свинцю, міді і кадмію у кухонній солі

Найменування підприємства	Введено Pb, Cu Cd по мг/кг	Знайдено мікроелементів, мг/кг / Відносне стандартне відхилення (n=6)		
		Свинець	Мідь	Кадмій
Руйнування органічних сполук дією УЗ інтенсивністю 10 Вт/см ²				
ДВО "Артемсіль" копальня № 3	0	0,172/0,079	0,349/0,074	0,036/0,085
	0,060	0,238/0,075	0,412/0,075	0,099/0,088
Геройське солепідприємство	0	0,129/0,080	0,229/0,076	0,032/0,087
	0,060	0,189/0,077	0,295/0,077	0,091/0,086
Руйнування органічних сполук дією УЗ інтенсивністю 2 Вт/см ² у присутності H ₂ O ₂				
ДВО "Артемсіль" копальня № 3	0	0,173/0,070	0,348/0,066	0,035/0,077
	0,060	0,235/0,068	0,415/0,068	0,096/0,075
Геройське солепідприємство	0	0,131/0,063	0,231/0,069	0,031/0,078
	0,060	0,193/0,065	0,291/0,067	0,095/0,076

Найбільш близьким аналогом запропонованої корисної моделі є метод визначення вмісту НУВРу кухонній солі, що включає такі етапи: 1) зважування кухонної солі; 2) розчинення кухонної солі у дистильованій воді під впливом УЗ з частотою 18,0-44,0 кГц та інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см²

протягом 20,0-25,0 секунд; 3) кількісний перенос НУВРна паперовий фільтр "синя стрічка" з промивкою гарячою (60,0-70,0 °C) дистильованою водою до відсутності реакції на хлор (проба з азотнокислим сріблом); 4) висушування фільтру до постійної маси при температурі 105,0 °C; 5) охолодження фільтру до кімнатної температури і зважування [66]. Недоліком цього методу є тривалість процесу, яка становить 8,0-9,0 годин, залежно від виду кухонної солі.

У нашій розробці основним завданням є скорочення тривалості процесу визначення вмісту НУВРу кухонній солі. Це завдання вирішується тим, що кухонну сіль розчиняють у дистильованій воді до досягнення концентрації вакуум-випарної кухонної солі на рівні 150,0 г/л, а для інших видів кухонної солі - від 100,0 до 120,0 г/л. Для стабілізації суспензії додають гліцерин у кількості 10,0-12,0% обсягу і впливають УЗом частотою 12,0-14,0 МГц та інтенсивністю 3,0-4,0 Вт/см² протягом принаймні 5 хвилин. Вміст НУВРвизначають, вимірюючи оптичну густину отриманої суспензії при 590,0-610,0 нм [66].

Спільними суттєвими ознаками між найближчим аналогом і запропонованим методом є використання УЗ для розчинення кухонної солі у дистильованій воді з частотою 18,0-44,0 кГц та інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20,0-25,0 секунд. Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю основних ознак моделі та отриманим результатом пояснюється використанням гліцерину для визначення вмісту НУВРу кухонній солі. Додавання гліцерину в розчин кухонної солі у кількості 10,0-12,0% обсягу та стабілізація суспензії за допомогою УЗ при частоті 12,0-14,0 МГц та інтенсивності 3,0-4,0 Вт/см² протягом не менше 5,0 хвилин призводять до отримання оптимального результату. Метод визначення вмісту НУВРздійснюється шляхом вимірювання оптичної густини суспензії при 590,0-610,0 нм. Використання гліцерину для стабілізації суспензії НУВРу кухонній солі має наукове обґрунтування, оскільки гліцерин повністю розчиняється в воді у всіх

співвідношеннях та є одним з найбільш ефективних реагентів для стабілізації суспензій [1]. Зменшення або збільшення кількості гліцерину від рекомендованих 10,0-12,0% обсягу призводить відповідно до недостатньої або зайвої стабілізації суспензії, що впливає на правильність визначення вмісту НУВР у кухонній солі. Застосування УЗ частотою 12,0-14,0 МГц та інтенсивністю 3,0-4,0 Вт/см² протягом принаймні 5,0 хвилин максимально стабілізує суспензію, підвищуючи точність визначення вмісту НУВР у кухонній солі.

Методика виконується наступним чином. Приблизно 10,0 г кухонної солі (у випадку аналізу солі сорту "Екстра" береться вага 15,0 г) зважують з точністю до 0,0002 г і переносять в мірну колбу об'ємом 100 мл з довгим горлом (з двома рисками), доливають 80,0 мл дистильованої води і піддають впливу УЗ частотою 18,0-44,0 кГц та інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20,0-25,0 секунд. Після цього додають 10,0-12,0 мл гліцерину, закривають колбу кришкою і перемішують отриману суміш протягом 5,0-7,0 секунд. Далі доводять об'єм суспензії дистильованою водою до першої риски і піддають систему впливу УЗ частотою 12,0-14,0 МГц та інтенсивністю 3,0-4,0 Вт/см² протягом принаймні 5,0 хвилин. Через 3,0 хвилини вимірюють оптичну густину отриманої таким чином суспензії на спектрофотометрі при 590,0-610,0 нм. Вміст НУВР визначають методом градуювального графіку [1]. З цією метою для кожного виду кухонної солі (басейнової, озерної, кам'яної, вакуум-випарної) виділяють відповідну кількість нерозчинного у воді залишку, висушують його до постійної маси і вводять у розчин кухонної солі з концентрацією 100,0 г/л [1, 14]. Правильність визначення вмісту НУВР перевіряють порівнянням із стандартним методом та методом "введено-знайдено". Результати вважаються прийнятними, якщо вони не відрізняються від результатів, отриманих стандартним методом, більше чим на $\pm 10,0\%$ [1]. Також перевіряється правильність отриманих результатів визначення вмісту НУВР методом "введено-знайдено", при цьому результати вважаються

прийнятними, якщо вони не відрізняються від введеної кількості більше чим на $\pm 10,0\%$ [1, 66]. У табл. 3.4 наведено порівняння результатів визначення вмісту НУВРз використанням методу за стандартом та методу, який пропонується. Порівняльний аналіз отриманих результатів проводиться з використанням відсоткового відхилення вимірних значень від введеної кількості.

Таблиця 3.4

Порівняння методик визначення вмісту нерозчинних в воді речовин у кухонній солі

Проба	Введено нерозчинних у воді речовин, г	Знайдено нерозчинних у воді речовин, г	Правильність, % (% від введеної кількості)	Кількість часу, що займає аналіз
Стандартна методика				
Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	0 0,0200	0,0239 0,0426	97,2	8 год. 03 хв. 8 год. 15 хв.
Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	0 0,0400	0,0448 0,0822	97,0	9 год. 05 хв. 9 год. 15 хв.
Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	0 0,1000	0,1243 0,2187	97,5	9 год. 15 хв. 9 год. 17 хв.
Кухонна сіль ДП 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)	0 0,0020	0,0017 0,0035	95,0	8 год. 00 хв. 8 год. 10 хв.
Методика, що пропонується				
Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	0 0,0200	0,0218 0,0402	96,1	8 хв. 10 хв.
Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	0 0,0400	0,0425 0,0797	96,7	8 хв. 10 хв.
Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	0 0,1000	0,1198 0,2132	97,0	8 хв. 10 хв.
Кухонна сіль 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)	0 0,0020	0,0016 0,0034	94,4	6 хв. 11 хв.

У таблиці наведені усереднені результати трьох дослідів. Кількість гліцерину – 10,0 об. %. Для стабілізації суспензії використано ультразвук частотою 12,0 МГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² на протязі 5 хв. Оптичну густину суспензії вимірювали при 590 нм.

З табл. 3.4 випливає, що наша запропонована методика є швидшею в порівнянні зі стандартним підходом, оскільки для аналізу однієї проби потрібно лише 6,0-11,0 хв, залежно від виробника кухонної солі, тоді як за стандартною методикою цей процес займає від 8,1 до 9,2 годин. Крім того, запропонована методика відзначається високою точністю результатів аналізу, яка становить від 94,400% до 97,000% [1, 66]. Зазначимо, що найменшу точність визначення вмісту НУВР має вакуум-випарна сіль. Це пояснюється низьким вмістом нерозчинних у воді складових (див. таблицю 3.4).

У табл. 3.5 представлені результати досліджень впливу різних стабілізаторів суспензії на точність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин. Для цих досліджень були обрані стабілізатори, рекомендовані для стабілізації суспензій неорганічних речовин [1].

Таблиця 3.5

Вплив виду стабілізатора на правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин

Стабілізатори суспензії	Правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин, % (% від знайденого стандартним способом)			
	Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	Кухонна сіль 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)
Гліцерин	96,1	96,7	97,0	94,4
Крохмаль водорозчинний, 5%	89,6	89,7	86,4	80,9
Етиленгліколь	82,7	83,2	84,1	76,3

У таблиці наведені усереднені результати трьох дослідів. Кількість стабілізатору суспензії – 10,0 об. %. Для стабілізації суспензії використано ультразвук частотою 12,0 МГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² на протязі 5 хв. Оптичну густину суспензії вимірювали при 590 нм.

З табл. 3.5 можна зробити висновок, що кращі результати були досягнуті при використанні гліцерину як стабілізатора суспензії [1, 66].

Результати досліджень впливу кількості гліцерину на точність визначення

вмісту НУВРу кухонній солі наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Вплив кількості гліцерину на правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин

Кількість гліцерину, об. %	Правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин, % (% від введеної кількості)			
	Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	Кухонна сіль 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)
9	88,7	89,8	85,7	79,8
10	96,1	96,7	97,0	94,4
11	96,4	96,9	97,4	94,6
12	96,1	96,7	97,0	94,4
13	90,5	85,7	86,3	86,4
14	88,4	83,1	82,9	77,5

У таблиці наведені усереднені результати трьох дослідів. Для стабілізації суспензії використано ультразвук частотою 12,0 МГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² на протязі 5 хв. Оптичну густину суспензії вимірювали при 590 нм. Концентрація розчину кухонної солі вакуум-випарної – 150 г/л, інших видів кухонної солі – 100 г/л

З табл. 3.6 можна зробити висновок, що оптимальна кількість гліцерину повинна знаходитися в межах 10,0-12,0 об. % [1, 66].

У табл. 3.7 представлені результати досліджень впливу концентрації кухонної солі на точність визначення вмісту НУВРу кухонній солі.

З табл. 3.7 випливає, що концентрація кухонної солі повинна знаходитися в межах 100,0-150,0 г/л. Саме при такій концентрації кухонної солі можна отримати прийнятні непогані результати щодо точності визначення вмісту НУВРу кухонній солі $\geq 90,0\%$ [1].

Зокрема, для кухонної солі озерного, басейнового та кам'яного походження найкращі результати були досягнуті при концентрації кухонної солі 100,0-120,0 г/л, а для вакуум-випарної кухонної солі – 140,0-150,0 г/л (таблиця 3.7).

Таблиця 3.7

Вплив концентрації кухонної солі на правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин

Концентрація кухонної солі, г/л	Правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин, % (% від введеної кількості)			
	Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	Кухонна сіль 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)
90	78,3	79,2	77,5	80,0
95	88,6	87,3	85,1	86,4
100	96,1	96,7	97,0	92,0
110	96,2	96,4	96,5	92,3
120	94,7	95,0	94,3	92,4
130	92,5	92,7	92,0	93,0
140	92,0	92,0	90,9	93,6
150	91,7	91,3	90,4	94,4
155	81,3	80,5	80,4	89,0
160	70,6	71,3	72,4	86,3

У таблиці наведені усереднені результати трьох дослідів. Для стабілізації суспензії використано ультразвук частотою 12,0 МГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² на протязі 5 хв. Кількість гліцерину – 10 об.%. Кількість гліцерину – 10,0 об.%. Оптичну густину суспензії вимірювали при 590 нм.

У табл. 3.8 представлені результати досліджень впливу частоти УЗ на точність визначення вмісту НУВРу кухонній солі. З табл. 3.8 можна зробити висновок, що оптимальна частота УЗ повинна знаходитися в межах 12,0-14,0 МГц. При частотах УЗ вище 14,0 МГц або нижче 12,0 МГц точність отриманих результатів стає меншою за допустимий рівень $\geq 90,0\%$ [1, 3].

У табл. 3.9 представлені результати досліджень впливу інтенсивності УЗ

на точність визначення вмісту НУВРу кухонній солі. З табл. 3.9 видно, що оптимальна інтенсивність УЗ повинна знаходитися в межах 3,0-4,0 Вт/см². При інтенсивності УЗ вище 4,0 Вт/см² або нижче 3,0 Вт/см² точність отриманих результатів стає меншою за допустимий рівень $\geq 90,0\%$ [1, 14].

Таблиця 3.8.

Вплив частоти ультразвуку на правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин

Частота ультразвуку, МГц	Правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин, % (% від введеної кількості)			
	Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	Кухонна сіль 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)
11,5	88,7	87,9	84,8	81,7
12,0	96,1	96,7	97,0	94,4
13,0	96,6	96,4	97,2	94,4
14,0	96,0	96,5	97,0	94,8
14,5	83,3	81,7	85,6	80,1

У таблиці наведені усереднені результати трьох дослідів. Для стабілізації суспензії використано ультразвук інтенсивністю 3,0 Вт/см² на протязі 5 хв. Концентрація розчину кухонної солі вакуум-випарної – 150 г/л, інших видів кухонної солі – 100 г/л. Кількість гліцерину – 10,0 об. %. Оптичну густину суспензії вимірювали при 590 нм.

Таблиця 3.9.

Вплив інтенсивності ультразвуку на правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин

Інтенсивність ультразвуку, Вт/см ²	Правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин, % (% від введеної кількості)			
	Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	Кухонна сіль 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)
2,5	85,3	86,3	84,5	81,2
3,0	96,1	96,7	97,0	94,4
4,0	96,0	96,4	97,1	93,8
4,5	85,2	86,1	85,4	80,2

У таблиці наведені усереднені результати трьох дослідів. Для стабілізації суспензії використано ультразвук частотою 12 МГц на протязі 5 хв. Концентрація розчину кухонної солі вакуум-випарної – 150 г/л, інших видів кухонної солі – 100 г/л. Кількість гліцерину – 10,0 об. %. Оптичну густину суспензії вимірювали при 590 нм.

У табл. 3.10 надано результати впливу часу УЗ на точність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин із дією кухонної солі.

Таблиця 3.10.

Вплив часу дії ультразвуку на правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин

Час дії ультразвуку, хв	Правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин, % (% від введеної кількості)			
	Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	Кухонна сіль 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)
4,5	88,4	87,4	88,5	71,6
5,0	96,1	96,7	97,0	94,4
6,0	95,9	96,8	97,5	94,1
7,0	96,0	96,0	96,5	94,8

У таблиці наведені усереднені результати трьох дослідів. Для стабілізації суспензії використано ультразвук частотою 12 МГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см². Концентрація розчину кухонної солі вакуум-випарної – 150 г/л, інших видів кухонної солі – 100 г/л. Кількість гліцерину – 10,0 об. %. Оптичну густину суспензії вимірювали при 590 нм.

З табл. 3.10 можна зробити висновок, що тривалість впливу УЗ повинна складати принаймні 5,0 хв. Якщо час впливу УЗ менше 5,0 хв, точність отриманих результатів знижується нижче допустимого рівня $\geq 90\%$ [1].

У табл. 3.11 представлені результати досліджень впливу довжини хвилі на точність визначення вмісту НУВР у кухонній солі при вимірюванні оптичної густини суспензії. З табл. 3.11 видно, що тривалість впливу УЗ повинна бути не менше 1,0 хв. Якщо час впливу УЗ менше 1,0 хв, точність отриманих результатів стає меншою за допустимий рівень $\geq 90,0\%$ [1, 14].

Отже, результати експерименту свідчать, що використання гліцерину для стабілізації суспензії у кількості 10,0-12,0 об. % у розчині кухонної солі з концентрацією 100,0 – 150,0 г/л, під впливом УЗ частотою 12,0-14 МГц та інтенсивністю 3,00-4,00 Вт/см² протягом не менше 5,0 хв, разом із

вимірюванням оптичної густини суспензії при 590,0-610 нм, дозволяє визначати вміст НУВРу кухонній солі протягом 6,0-11,0 хв з достатньою точністю аналізу, від 94,4% до 97,0%.

Таблиця 3.11.

Вплив довжини хвилі при вимірюванні оптичної густини суспензії на правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин

Довжина хвилі, нм	Правильність визначення вмісту нерозчинних у воді речовин, % (% від введеної кількості)			
	Кухонна сіль ДП «Артемсіль», рудник № 7 (Україна)	Кухонна сіль «Павлодарсіль» (Казахстан)	Кухонна сіль «Нахичеванський солерудник» (Азербайджан)	Кухонна сіль 000 «Слов'янська солевидобувна компанія» (Україна)
585	85,8	85,7	87,5	81,1
590	96,1	96,7	97,0	94,4
600	96,1	96,7	97,0	94,4
610	96,1	96,7	97,0	94,4
615	89,2	87,7	86,6	84,3

У таблиці наведені усереднені результати трьох дослідів. Для стабілізації суспензії використано ультразвук частотою 12 МГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² на протязі 5 хв. Концентрація розчину кухонної солі вакуум-випарної – 150 г/л, інших видів кухонної солі – 100 г/л. Кількість гліцерину – 10,0 об. %.

Порівняння методу, що пропонується, із методом, який є найближчим аналогом, свідчить про значущі відмінності. У відміну від методу за найближчим аналогом, запропонований метод включає суттєві особливості, які дозволяють скоротити час проведення процесу визначення вмісту НУВРу кухонній солі з 8,0-9,0 годин до 6,0-11,0 хвилин.

3.3 УЗ в гомогенізації екстрактів Pb, Cu та Cd

Відомий метод кількісного визначення Pb, Cu та Cd передбачає екстракційне концентрування метилізобутилкетонем з наступним введенням екстракту в полум'я атомно-абсорбційного спектрофотометра. Однак недоліком цього методу є низька чутливість, обумовлена малим коефіцієнтом

концентрування при екстракції (рівним 10,0), який виникає через розчинність метилізобутилкетону у воді [65].

Також існує метод визначення Pb, Cu та Cd, який включає екстракційне концентрування чотирихлористим вуглецем або хлороформом, реекстракцію соляною кислотою та введення реекстракту в полум'я атомно-абсорбційного спектрофотометра [67]. Однак цей метод має низьку чутливість через введення водного, а не органічного розчину, і недостатню відтворюваність результатів через неповну реекстракцію мікроелементів у водну фазу.

Найбільш близьким аналогом запропонованої моделі є метод, що визначає свинець, мідь та кадмій у вигляді диетилдитіокарбамінатів у чотирихлористий вуглець або хлороформ, вводить у екстракт суміш бутилового ефіру оцтової кислоти та ацетону, обробляє суміш УЗом та вводить у полум'я атомно-абсорбційного спектрометра [1]. Однак цей метод також має недоліки, такі як недостатня відтворюваність результатів через використання УЗ низької частоти, що призводить до утворення стійкої емульсії та нерівномірного розподілу мікроелементів.

Основною метою нашого методу є покращення відтворюваності результатів визначення Pb, Cu та Cd. Це досягається за допомогою обробки суміші екстракту оцтовою кислотою та ацетоном УЗом частотою 12,00-14,00 МГц та інтенсивністю 3,0-4,0 Вт/см². Порівняльний аналіз з аналогічним методом показує покращення відтворюваності результатів у нашому методі, а саме $Sr = 0,061-0,085$ порівняно з $Sr = 0,110-0,123$ у методі за стандартом ..

Таблиця 3.12.

Порівняння методик визначення свинцю, міді та кадмію

Проба	Введено Pb, Cu, Cd по мкг/л	Найдено Pb, Cu, Cd, мкг/л / відносне стандартне відхилення		
		Свинець	Мідь	Кадмій
Стандартна методика				
Розсіл Геройського родовища (Україна)	0	26,7/0,121	56,0/0,111	4,32/0,118
	10,0	33,7/0,117	58,9/0,112	12,79/0,116
Розсіл оз. Джакси- Клич(Казахстан)	0	39,9/0,119	67,3/0,110	8,76/0,115
	10,0	44,8/0,118	69,5/0,113	16,92/0,117
Розсіл оз. Баскунчак(Росія)	0	28,7/0,118	43,7/0,111	5,54/0,115
	10,0	34,8/0,118	48,3/0,112	13,94/0,117
Методика, що пропонується				
Розсіл Геройського родовища (Україна)	0	28,9/0,083	57,3/0,066	4,56/0,080
	10,0	38,7/0,076	58,9/0,078	13,81/0,083
Розсіл оз. Джакси- Клич(Казахстан)	0	43,1/0,078	68,1/0,069	8,99/0,081
	10,0	52,8/0,073	77,5/0,075	18,02/0,082
Розсіл оз. Баскунчак(Росія)	0	29,5/0,081	44,5/0,070	5,95/0,079
	10,0	39,3/0,077	53,7/0,078	15,12/0,082

У цій таблиці і у наступних представлені усереднені результати шести дослідів

У подальших експериментах використовувався штучний природний розсіл, який був створений на основі хлориду натрію для спектрального аналізу. До цього розсолу додавали по 10,00 мкг/л Pb, Cu та Cd.

Зміна частоти УЗ під час обробки суміші від 12,00 до 14,0 МГц не виявила впливу на виділення мікроелементів Pb, Cu та Cd (табл. 3.13). При цьому інтенсивність УЗ повинна бути у діапазоні від 3,00 до 4,00 Вт/см² (табл. 3.14).

Порівняльний аналіз між запропонованим методом і методом за стандартом свідчить про значущі відмінності. Зазначений метод, у відмінну від

прототипу, виявляє суттєві особливості, які сприяють покращенню відтворюваності результатів визначення Pb, Cu та Cd.

Таблиця 3.13.
Вплив частоти ультразвуку на ступінь витягу свинцю, міді та кадмію

ЕЛЕМЕНТ	Ступінь витягу, % при частоті ультразвуку, МГц				
	11,5	12	13	14	14,5
Свинець	83	99	98	98	87
Мідь	87	99	98	98	90
Кадмій	89	99	99	99	91

Інтенсивність ультразвуку 3 Вт/см².

Таблиця 3.14.
Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь витягу свинцю, міді та кадмію

ЕЛЕМЕНТ	Ступінь витягу, % при інтенсивності ультразвуку, Вт/см ²				
	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Свинець	89	99	99	98	80
Мідь	90	99	98	98	82
Кадмій	91	99	99	98	83

Частота ультразвуку 12 МГц.

Приклад.

У делільних лійках об'ємом 1500,0 см³ вводять по 1000,0 см³ розчинів для аналізу, додають 20,0 см³ аміачного буферного розчину з рН 9,0, а також 10,0 см³ чотирхлористого вуглецю (або хлороформу), 3,0 см³ 3% розчину диетилдитіокарбамінату натрію. Отриману суміш перемішують протягом 10,0 хв. Після розділення шарів органічний шар зливають в хімічний реактор об'ємом 25,0 см³, а водний шар промивають 2,0 см³ чотирхлористого вуглецю (або хлороформу) і об'єднують органічний шар з екстрактом. До отриманого екстракту додають 8,4-12,00 см³ суміші бутилового ефіру оцтової кислоти й ацетону в співвідношенні 1:(0,20-0,50) та обробляють УЗом одночасно частотою 18-100,0 кГц, інтенсивністю 0,50-1,00 Вт/см², та УЗом частотою 1,0-2,50 МГц, інтенсивністю 1,0-1,60 Вт/см² протягом 20,0-40,0 с.

Отриманий концентрат розпилюють у полум'я пальника атомно-абсорбційного спектрометра. Далі до тих самих проб додають по 10,0 мкг/л Pb, Cu і Cd та проводять аналіз так само, як описано вище. Паралельно ті ж самі проби піддають аналізу на вміст Pb, Cu і Cd за найближчим аналогом. Цей метод дозволяє визначати вміст Pb, Cu та Cd у розчинах.

ВИСНОВКИ

Проаналізувавши літературні джерела щодо визначення вмісту домішок у продуктах харчування з використанням УЗ, можна зробити наступні висновки.

- 1) УЗ може бути використаний для як джерело аналітичного сигналу: а) через швидкість розповсюдження УЗ, б) процеси поглинання УЗ; в) процеси затухання УЗ; г) через сонолюмінесценцію розчинів харчових продуктів: а) лінії металів; б) лінії іонів гідроксилу; в) лінії збудженої молекули води; г) гасіння основного сонолюмінесценції.

2. УЗ також може бути використаний для інтенсифікації таких етапів пробопідготовки:

- 1) розчинення та перемішування;
- 2) руйнування розчинених органічних комплексних речовин;
- 3) концентрування екстракцією;
- 4) концентрування флотацією;
- 5) концентрування сорбцією;
- 6) концентрування спів осадженням;
- 7) для інтенсифікації мокрої мінералізації;
- 8) для інтенсифікації СМ ;
- 9) для стабілізації суспензій;
- 10) для гомогенізації екстрактів;
- 11) для внесення необхідних змін у структуру розчинів при визначеннях мікроелементів полярографічним та потенціометричним методами

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Пателеймонов А.В., Бакланова Л.В., Бакланов О.М. Аналітична хімія кухонної солі, розсолів та високо мінералізованих вод: монографія- Харків: Вид. ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2022. - 285 с.-
2. Daniele Giuffrida Contamination of the food products by lead, cadmium and copper in the area at risk of Gela (Sicily). *Epidemiologia e Prevenzione*. 2021. 35(2):94-100.
3. Elżbieta Grochowska-Niedworok Assessment of cadmium and lead content in tomatoes and tomato products. *Rocz Panstw Zakl Hig.* 2020;71(3):313-319
4. Al-Maylay I.K., Hussein H.G.: Determination of some heavy metals concentrations in canned tomato paste. *RJEAS* 2014; 3 (3): 216-219.
- 5 Bansal R., Kaur J.: Physicochemical assessment and storage stability of fresh and processed tomato salsa with herbs. *Int. J. Eng. Res. Appl.* 2015; 3 (4): 69-80.
6. Belter A., Giel-Pietraszuk M., Oziewicz S., Chomczynski P., Barciszewski J.: Likopen – występowanie, właściwości oraz potencjalne zastosowanie [Lycopene - occurrence, properties and potential use]. *Postępy Biochemii* 2011; 57 (4): 373-377 (in Polish).
7. Bosiacki M.: The lead and cadmium content in edible parts of vegetables sold in the area of city of Poznań. *Roczn. Akademii Rolniczej w Poznaniu* 2007; 383 (41): 427-432.
8. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В. Спосіб підготовки проб олій, а також жирів для визначення Рb та Cd . Патент України на корисну модель № 150476 Опубл. 23.02.2022, бюл. № 8.

9. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В. Спосіб мінералізації проб МолП для визначення Pb та Cd . Патент на корисну модель №, заявка U 2021 06117, заявл. 01.11.2021, опубл. 15.03.2023, бюл. № 11/2023.
10. Bressy F.C., Brito G.B., Barbosa I.S., Teixeira L. S.G., Korn M.G.A.: Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. *Microchem J* 2013; 109, 145-149.
11. Gabriel Mustatea Risk Assessment of Lead and Cadmium in Some Food Supplements Available on the Romanian Market. *Foods*. 2021, 10(3), 581-590.
12. Determination of Lead, Cadmium, Zinc, Copper, and Iron in Foods by Atomic Absorption Spectrometry after Microwave Digestion: NMKL Collaborative Study. *Journal of AOAC International*. 2020. 83(5):1189-203.
13. Kingston, K.M., & Jassie, L.B. (2017) Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice, American Chemical Society, Washington, DC/
14. Oleg Yurchenko, Alexander Baklanov, Tatyana Chernozhuk. Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brina and sodium chloride solutions. *Lambert academic publishing*, 2021, 185.
14. Serife Tokalioglu. Determination of Lead and Cadmium in Food Samples by the Coprecipitation Method. 2009. *Food Chemistry* 113(4):1314-1317.
15. Acar, O. (2021). Determination of cadmium and lead in biological samples by Zeeman ETAAS using various chemical modifiers. *Talanta*, 55, 613–622.
16. Baytak, S., & Türker, A. R. (2016). Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amber Sorb-572 with EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, 129, 130–136.
17. Chen, H., Jin, J., & Wang, Y. (2017). Flow injection on-line coprecipitation–preconcentration system using copper(II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 353, 181–188.

18. Codex Alimentarius (1995). Codex general standard for contaminants and toxins in foods. Codex Stan, 193, 30–33.
19. Divrikli, Ü., & Elçi, L. (2021). Determination of some trace metals in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with cerium(IV) hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, 452, 231–235.
20. Dogheim, S. M., Ashraf, El. M. M., Alla, S. A. G., Khorshid, M. A., & Fahmy, S. M. (2022). Pesticides and heavy metals levels in Egyptian leafy vegetables and some aromatic medicinal plants. *Food Additives and Contaminants*, 21, 323–330.
21. Döner, G., & Ege, A. (2015). Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, 547, 14–17.
22. Elçi, L., Sahin, U., & Öztas, S. (2017). Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. *Talanta*, 44, 1017–1023.
23. Elson, C. M., & Macdonald, A. S. (2017). Determination of selenium in pyrite by an ion exchange – electrothermal atomic absorption spectrometric method. *Analytica Chimica Acta*, 110, 153–156.
24. Gama, E. M., da Silva, L. A., & Lemos, V. A. (2022). Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 757–762.
25. Karavoltos, S., Sakellari, A., Dimopoulos, M., Dasenakis, M., & Scoullou, M. (2022). Cadmium content in foodstuffs from the Greek market. *Food Additives and Contaminants*, 19, 954–962.
25. Korn, M. G. A., Andrade, J. B., Jesus, D. S., Lemos, V. A., Bandeira, M. L. S. F., Santos, W. N. L., et al. (2016). Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. *Talanta*, 69, 16–24.

26. Magda, A. A., Dalia, S. I., & Ahmed, A. E.-A. (2016). Precipitate flotation–separation, speciation and hydride generation atomic absorption spectrometric determination of selenium(IV) in food stuffs. *Microchemical Journal*, 83, 61–69.
27. Mao, X., Chen, H., & Liu, J. (2018). Determination of trace amount of silver by atomic-absorption-spectrometry-coupled flow injection on-line coprecipitation–preconcentration using DDTC-copper as coprecipitate carrier. *Microchemical Journal*, 59, 383–391.
28. Memon, S. Q., Hasany, S. M., Bhangar, M. I., & Khuhawar, M. Y. (2015). Enrichment of Pb(II) ions using phthalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 84–91.
29. Mendil, D., Uluözlu, Ö. D., Hasdemir, E., Tüzen, M., Sarı, H., & Suiçmez, M. (2015). Determination of trace metal levels in seven fish species in lakes in Tokat, Turkey. *Food Chemistry*, 90, 175–179.
30. Minami, T., Atsumi, K., & Ueda, J. (2003). Determination of cobalt and nickel by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with scandium hydroxide. *Analytical Science*, 19, 313–315.
31. Minami, T., Sohrin, Y., & Ueda, J. (2015). Determination of chromium, copper and lead in river water by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with terbium hydroxide. *Analytical Science*, 21, 1519–1521.
32. Nakajima, J., Hirano, Y., & Oguma, K. (2023). Determination of lead in seawater by flow-injection on-line preconcentration-electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitation with iron(III) hydroxide. *Analytical Science*, 19, 585–588.
33. Radwan, M. A., & Salama, A. K. (2016). Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food and Chemical Toxicology*, 44, 1273–1278.
34. Rahlenbeck, S. I., Burberg, A., & Zimmermann, R. D. (2022). Lead and cadmium in Ethiopian vegetables. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 30–33.

35. Ramesh, A., Devi, B. A., Hasewaga, H., Maki, T., & Ueda, K. (2017). Nanometer-sized alumina coated with chromotropic acid as solid phase metal extractant from environmental samples and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 86, 124–130.
36. Sağlam, Ö. F. Turkish food codex, Ankara. Sahin, U., Tokaliog̃lu, S., Kartal, S., & Ülgen, A. (2005).
37. Sato, H. Determination of trace metals in water samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with $\text{In}(\text{OH})_3$. *Chemia Analityczna*, 50, 529–537.
38. Sato, H., & Ueda, J. (2020). Determination of gold by graphite furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with nickel diethyldithiocarbamate. *Analytical Science*, 16, 1089–1090.
39. Sato, H., & Ueda, J. (2021). Coprecipitation of trace metal ions in water with bismuth(III) diethyldithiocarbamate for an electrothermal atomic absorption spectrometric determination. *Analytical Science*, 17, 461–463.
40. Seenivasan, S., Manikandan, N., Muraleedharan, N. N., & Selvasundaram, R. Heavy metal content of black teas from South India. *Food Control*, 2022. 19, 746–749.
41. Tōei, K., Motomizu, S., & Yokosu, H. (2019). Extraction-spectrophotometric determination of nickel with 4-chloro-2-nitroso-1-naphthol and crystal violet. *Analytica Chimica Acta*, 110, 329–334.
42. Tokaliog̃lu, S., Oymak, T., & Kartal, S. (2022). Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel. *Analytica Chimica Acta*, 511, 255–260.
43. Tokaliog̃lu, S., Oymak, T., & Kartal, S. (2020). Coprecipitation of lead and cadmium using copper(II) mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Microchimica Acta*, 159, 133–139.
44. Viñas, P., Pardo-Martínez, M., & Hernández-Córdoba, M. (2020). Rapid determination of selenium, lead and cadmium in baby food samples using

electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization. *Analytica Chimica Acta*, 412, 121–130.

45. Welz, B., & Melcher, M. (2015). Decomposition of marine biological tissues for determination of arsenic, selenium and mercury using hydride-generation and cold-vapor atomic absorption spectrometries. *Analytical Chemistry*, 57, 427–431.

46. Wu, J., & Boyle, E. A. (2018). Determination of iron in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after Mg(OH)₂ coprecipitation. *Analytica Chimica Acta*, 367, 183–191.

47. Dallatu Y.A., Abechi S.E., Abba H., Mohammed U.S., Ona E.C.: Level of heavy metals in fresh and canned foods consumed in North Central Nigeria Scholarly. *J Agric Sci* 2013; 3 (6): 210-213.

48. Monika Rusin Concentration of cadmium and lead in vegetables and fruits *Scientific Reports* volume 11, Article number: 11913 (2021)

49. Analysis of cadmium and lead content in organically and conventionally produced herbs and spices available on the Polish market. 2022. *Farmacja Polska* 78(7):355-360/

50. Munaf E., Goto M., Ishii D. Determination of Pb, Cd, Cu in food *Fresenius`Z.anal.Chem* 2021, 335(2), 10-22.

51. Welz B. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements *J. Anal. At. Spectrom.* **2020**. 7, 1257–1271.

52. Volynsky A.B. Solvent extraction-electrothermal atomic-absorption analysis *Talanta*. **2019**. 31, 6. 449–458.

53. Slovak Z. Direct sampling of ion-exchanger suspensions for atomic absorption spectrometry with electrothermal atomisation *Anal. chim. acta*. **1986**. 110, 36. 301–306.

54. Asher R.S. Ultrasonics in analytical chemistry. *Ultrasonics* **2000**, 38(4), 92–99.

55. Misexare J. Determination of Pb, Cu, Cd and Zn in food after microwave digest in a seal vessel//*J. Agr. and Food chem.* – 2014.–Vol.42, No.5. –P. 1126–1131.

56. Сіль кухонна. Методи випробувань. ДСТУ 4886.1:2007 - ДСТУ 4886.24:2007, Київ.: Держспоживстандарт України **2009**, 171 .
- 57.Hasan M.Z. A graphite furnace atomic absorption of lead in brines by chemical modification. *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.* **2020**. Т. 49, 6. 654-661.
- 58.Carnchick G.R. Direct determination of lead in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry *Anal. Chem.* **2021**. 55, 2. 201–207.
- 59.Harrington D.B. Determination of trace elements in brine by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* hio, **2021**. 6. 23. 122-134.P
- 60.Murhane M. Analysis of brine by atomic absorption with the graphite furnace using direct sample injection *Chem. N. Z.* **2020**. . 48, 2. 39–41.
- 61.Юрченко О.І., Бакланова Л.В., Черножук Т.В., Бакланов О.М. Сонолюмінісценція в хімічному аналізі: монографія. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна **2016**, 112.
- 62.Shengjum, M. Preconcentration of nickel and cobalt on algae and determination by slurry grafitе-furnace atomic absorption spectrometry *Talanta*. **1991**. 38, 5. . 503–510.
- 63.Takada T. Atomic absorption spectrometric determination of trace copper in water by sorption on an ion-exchange resin and direct atomization of the resin *Anal. chim. acta.* –**2020**. 198. 303–308.
- 64.Isozaki A. An atomic absorption spectrometric method for the individual determination of chromium(VI) and chromium(III) from a chelating resin in a graphite tube *Anal. chim. acta.* **2019**. 153. 15–22.
65. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В. Спосіб визначення в розсолах вмісту Pb, Cu та Cd . Патент на корисну модель №152559, заявка U 2021 07151, заявл. 10.12.2021, опубл. 15.03.2023, бюл. № 11/2023.
66. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В. Спосіб концентрування домішок токсичних елементів Pb, Cu та Cd з розчинів кухонної солі. Патент України на корисну модель № 150469 Опубл. 23.02.2022, бюл. № 8.

67. Oleg I. Yurchenko, Tetyana V. Chernozhuk, Kravchenko O.A., Oleksandr N. Baklanov Atomic-absorption determination of lead, copper and cadmium in brines using co-precipitation concentrating on two component collector. *ISJ Theoretical & Applied Science*, (2022), 02 (106), 18-25
68. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanova L.V., Baklanov O.M. Complex approach to the analysis of sodium chloride of pharmacopoeias purity *Theoretical & Applied Science*. – 2017. –V. 53- № 9. – P. 52-55
69. Юрченко О.И., Черножук Т.В., Бакланова Л.В., Бакланов А.Н. Двочастотний УЗ в підготовці проб природних розсолів для визначення меркурією абсорбцією холодної пари. *Вісник Харківського національного університету*, серія "Хімія", 2018? вип. 30 (53),. 58-66
70. O.I. Yurchenko, T.V. Chernozhuk, L.V. Baklanova, O. A. Kravchenko Analytical Signal Amplification Technologies In Sonoluminescence Spectroscopy By Double-Frequency Ultrasound. *METHODS AND OBJECTS OF CHEMICAL ANALYSIS*. 2018, 13(3), p. 103-109