

УДК 628.54

**О.И.Юрченко, А.Н.Бакланов, Е.А.Белова, О.С.Калиненко, Л.В.Бакланова, В.И.Ларин**

### **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СУХОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ПАРАМИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ С ИК-ОБЛУЧЕНИЕМ**

Исследовано использование совместного действия паров окислителей и ИК-облучения для интенсификации сухой минерализации пищевых продуктов. Показано, что по сравнению с классическим вариантом сухой минерализации экспрессность процесса повышается в 2–4 раза. Метрологические характеристики результатов анализа не уступают стандартному методу.

**ВВЕДЕНИЕ.** Сухая минерализация, заключающаяся в сжигании проб пищевых продуктов в электропечах, широко применяется в лабораторной практике вследствие простоты аппаратного оформления и возможности одновременной минерализации значительного количества проб (до шестидесяти и более) без необходимости постоянного присутствия персонала лаборатории. Существенным недостатком сухой минерализации является ее длительность, составляющая от 5 до 40 ч в зависимости от вида пищевого продукта [1, 2].

Процесс сухой минерализации протекает в две основных стадии: сухая перегонка органического вещества, в конце которой озоленная проба полностью обугливается; окисление всего углерода до  $\text{CO}_2$  и, как результат, получение золы. Бурное протекание сухой перегонки приводит к потерям определяемых элементов, поэтому температуру на первой стадии повышают медленно. Наиболее важное значение имеет второй этап, температура должна быть 400–550 °С [1–3].

Процессы сухой минерализации интенсифицируют одновременным облучением пробы ИК-лампой в присутствии различных окислителей, используя плазменную деструкцию [4–9].

Последний способ наиболее эффективен, поскольку позволяет проводить процесс при низких температурах (300–400 °С), и, как следствие, избежать потерь легколетучих элементов [9]. Однако плазменная деструкция требует сложной и дорогостоящей аппаратуры, поэтому широкого распространения не получила [9].

Действующими государственными стандартами [3, 4] допускается интенсификация сухой минерализации ИК-излучением от ИК-лампы мощностью 500 Вт. Благодаря этому можно сокра-

тить технологический процесс на 10–12 %.

В работе [10] описан метод, позволяющий ускорить минерализацию растений на 30–40 %, который заключается в непрерывной обработке анализируемых проб парами окислителей. Однако при этом интенсифицируется только вторая стадия сухой минерализации. Введение паров окислителей на первой стадии приводит к бурному протеканию перегонки органического вещества и, в связи с этим, к значительным потерям определяемых элементов [10].

Анализ литературных данных показывает, что низкая скорость сухой минерализации обусловлена прежде всего недостаточным количеством окислителей органических веществ [9–13].

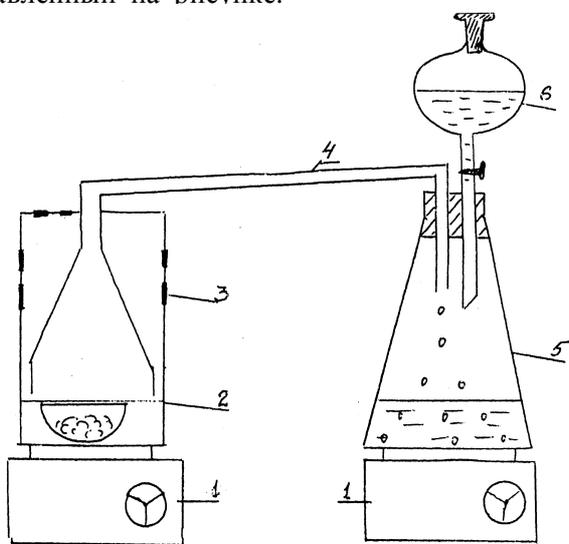
Цель данной работы — ускорение процессов сухой минерализации и повышение экспрессности анализа при совместном действии ИК-облучения и непрерывного потока окислителей в парообразной форме.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Использовали атомно-абсорбционный спектрометр ААС-3 (Германия, Карл Цейс Йена); пламя ацетилен—воздух; лампы с полым катодом Na<sub>rga</sub> и графитовые кюветы с пирролитическим покрытием производства Германии. Все реактивы готовили на бидистиллированной воде из препаратов квалификации не ниже х.ч. Хлоридную кислоту дополнительно очищали изопиестической дистилляцией, азотную — перегонкой в кварцевом приборе [10].

В качестве окислителей применяли: 1) кислород, полученный при взаимодействии пероксида водорода с перманганатом калия в кислой среде; 2) хлор (взаимодействие хлоридной кислоты и пероксида водорода); 3) оксиды азота (пары) (кипячение азотной кислоты); 4) оксиды

азота (пары) (нагревание нитрата аммония и концентрированной азотной кислоты); 5) оксиды азота (пары) (нагревание смеси азотной и серной кислот). Выбор окислителей осуществляли исходя из рекомендаций, изложенных в работах [8–10].

Методика эксперимента была следующей. Навеску образца массой 10 г взвешивали в кварцевой чашке с погрешностью не более 0.0002 г. Причем пробу размазывали по дну чашки. Озоление проводили, нагревая на электроплитке с одновременным облучением пробы от зеркальной ИК-лампы мощностью 750 Вт. Температуру нагрева и высоту облучения регулировали таким образом, чтобы обеспечить равномерное, без разбрызгиваний, высушивание и последующее обугливание пробы. Затем чашку с обугленной пробой снимали и устанавливали в прибор, представленный на рисунке.



Прибор для обработки обугленной пробы парами окислителей.

Прибор состоял из электроплитки (1) с регулируемой мощностью до 1.5 кВт, на которую устанавливали кварцевый сосуд (2), вместимостью 1500 мл, состоящий из двух частей. В верхней части имелись отверстия для подсоса воздуха и вывода дымовых газов (3), а также отводная трубка (диаметром 7 мм) (4), соединенная с колбой (5). Колба предназначена для получения окислителей в парообразной форме, снабжена шлифованной пробкой с капельницей (6). Она установлена на электроплитке с регулируемой мощностью 600 Вт. Длина отводной трубки — 250 мм.

Т а б л и ц а 1

Условия определения свинца, меди и кадмия

Элемент	$\lambda$ , нм	$l$ , мм	$i$ , мА
Свинец	283.3	20	5.0
Медь	324.7	15	3.5
Кадмий	228.8	20	3.0

П р и м е ч а н и я.  $\lambda$  — длина волны;  $l$  — ширина спектральной щели;  $i$  — ток лампы Narva.

Т а б л и ц а 2

Температурно-временная программа определения свинца и кадмия

Элемент	Стадия анализа	$t$ , °С	$\tau$ , с	$v$ , °С/с
Свинец	Высушивание	100	30	10
	Озоление	800	20	100
	Атомизация	1500	5	2000
	Очистка	2500	3	2000
Кадмий	Высушивание	100	30	10
	Озоление	780	20	100
	Атомизация	1200	5	2000
	Очистка	2500	3	2000

П р и м е ч а н и е.  $\tau$  — Выдержка при заданной температуре;  $v$  — скорость подъема температуры. Атомизацию проводили в режиме газ—стоп.

В колбу и в капельницу помещали определенные количества реактивов и пропускали пары окислителей в течение выбранного времени. После чего кварцевую чашку с пробой вынимали из прибора, перетирали спекшиеся комочки золы стеклянной палочкой, а золу с палочки смывали водой. Воду упаривали на электроплитке и помещали чашку с пробой в муфельную печь; температуру плавно поднимали от 250 до 450 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Об окончании процесса судили по появлению золы белого или светло-серого цвета без отчетливых темных включений [3, 4]. После остывания пробы ее растворяли в 5–6 мл азотной кислоты (1:1) и доводили объем в мерной колбе бидистиллированной водой до метки 10 мл. Для установления содержания меди пробу растворяли в 5–6 мл хлоридной кислоты (1:1) и доводили объем

Т а б л и ц а 3

Влияние паров различных окислителей на время процесса сухого озоления

Окислитель	$\tau_1$ , ч		$\tau_2$ , мин	$\tau_3$ , ч	Окислитель	$\tau_1$ , ч		$\tau_2$ , мин	$\tau_3$ , ч
	Электроплита	Электроплита с ИК-лампой				Электроплита	Электроплита с ИК-лампой		
1	2	3	4	5	4	—	15	10	6
0*	6	—	—	10	4	—	15	15	5
0	—	4	—	11	4	—	15	20	4
1	6	—	Сжигание пробы		4	—	15	30	4
1	—	4	бурное, с потерями материала		4	16	—	30	6
2	—	4	10	9	5	—	15	10	5
2	—	4	15	8	5	—	15	15	4
2	—	4	30	8	5	—	15	20	4
2	6	—	30	9	5	—	15	30	4
3	—	4	10	7	5	6	—	30	5
3	—	4	15	6	0***	26	—	—	18
3	—	4	30	6	0	—	23	—	17
3	6	—	30	8	1	26	—	Сжигание пробы бурное, с потерями материала	
4	—	4	10	5	1	—	23	10	15
4	—	4	15	4	2	—	23	15	14
4	—	4	20	3	2	—	23	30	14
4	—	4	30	3	2	—	23	30	14
4	6	—	30	6	2	26	—	30	15
5	—	4	10	4	3	—	23	10	11
5	—	4	15	3	3	—	23	15	11
5	—	4	20	2	3	—	23	30	10
5	—	4	30	2	3	26	—	30	11
5	6	—	30	4	4	—	23	10	8
0**	16	—	—	13	4	—	23	15	7
0	—	15	—	13	4	—	23	20	7
1	16	—	Сжигание пробы бурное, с потерями материала		4	—	23	30	7
1	—	15	бурное, с потерями материала		4	26	—	30	8
2	—	15	10	12	5	—	23	10	7
2	—	15	15	11	5	—	23	15	6
2	—	15	30	11	5	—	23	20	5
2	16	—	30	12	5	—	23	30	5
3	—	15	10	9	5	26	—	30	6
3	—	15	15	8					
3	—	15	30	7					
3	16	—	30	9					

П р и м е ч а н и я.  $\tau_1$  — Время обугливания пробы;  $\tau_2$  — обработка парами окислителя;  $\tau_3$  — обработка в муфельной печи до получения золы светло-серого или белого цвета; \* хлеб белый 1 сорта; \*\* мясо говядина; \*\*\* масло подсолнечное; 0 — без введения окислителей; 1–5 — окислители, см. текст.

раствора бидистиллированной водой до метки 10 мл. Свинец и кадмий определяли непламенным атомно-абсорбционным методом, медь —

пламенным атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен—воздух. Условия атомно-абсорбционного определения свинца, меди и кад-

мия приведены в табл. 1, температурно-временная программа определения свинца и кадмия — в табл. 2.

Как видно из табл. 3, обработка проб парами окислителей ускоряет процесс сухой минерализации в 1.5–4.0 раза по сравнению с использованием классической сухой минерализации [1]. Причем наиболее существенное ускорение наблюдается для хлебопродуктов. При озолении продуктов животного происхождения метод менее эффективен, что объясняется длительностью обугливания пробы. Пробные опыты показали, что попытка введения окислителей в необугленную пробу приводит к ее возгоранию и, следовательно,

но, к значительным потерям анализируемого вещества, что совпадает с данными, приведенными в работе [9].

Из табл. 3 также следует, что использование интенсификации сухого озоления ИК-облучением пробы способствует ускорению процесса на 10–12 %, а время прокаливания пробы в муфельной печи может быть при этом сокращено в 1.5–2.0 раза.

В табл. 4 приведены результаты анализа различных видов пищевых продуктов согласно разработанной и стандартной методикам. В качестве стандартной применяли методику, основанную на сухой минерализации и пламенном ато-

Т а б л и ц а 4

**Результаты определения свинца, меди и кадмия в пищевых продуктах**

Проба	Введено, мг/кг			Найдено, мг/кг					
	Pb	Pb	Pb	Pb	$S_r$	Cd	$S_r$	Cu	$S_r$
Предлагаемый метод									
Мясо (свинина)	0	0	0	$0.14 \pm 0.01$	0.10	$0.047 \pm 0.004$	0.09	$4.32 \pm 0.32$	0.08
	0.10	0.050	2.50	$0.23 \pm 0.02$	0.10	$0.102 \pm 0.009$	0.09	$6.79 \pm 0.50$	0.08
Рыба “Тунец” охлажденная	0	0	0	$0.78 \pm 0.07$	0.10	$0.042 \pm 0.004$	0.09	$3.01 \pm 0.22$	0.08
	0.20	0.020	2.50	$0.99 \pm 0.08$	0.09	$0.059 \pm 0.005$	0.09	$5.53 \pm 0.36$	0.07
Молоко пастеризованное	0	0	0	$0.08 \pm 0.01$	0.10	$0.014 \pm 0.001$	0.09	$0.78 \pm 0.06$	0.08
	0.10	0.020	0.50	$0.09 \pm 0.01$	0.10	$0.035 \pm 0.003$	0.10	$1.19 \pm 0.09$	0.08
Крупа пшеничная, в/с	0	0	0	$0.25 \pm 0.02$	0.09	$0.016 \pm 0.001$	0.09	$3.31 \pm 0.25$	0.08
	0.15	0.020	2.50	$0.38 \pm 0.03$	0.09	$0.032 \pm 0.003$	0.09	$5.77 \pm 0.43$	0.08
Хлеб “Урожайный”	0	0	0	$0.08 \pm 0.01$	0.09	$0.033 \pm 0.002$	0.08	$1.21 \pm 0.08$	0.07
	0.10	0.030	1.00	$0.09 \pm 0.01$	0.09	$0.064 \pm 0.005$	0.09	$2.14 \pm 0.14$	0.07
Яблоки	0	0	0	$0.07 \pm 0.01$	0.08	$0.012 \pm 0.001$	0.08	$1.23 \pm 0.08$	0.07
	0.10	0.020	1.00	$0.15 \pm 0.01$	0.08	$0.030 \pm 0.002$	0.07	$2.20 \pm 0.14$	0.07
Стандартный метод *									
Мясо (свинина)	0	0	0	$0.12 \pm 0.01$	0.09	$0.045 \pm 0.004$	0.09	$4.34 \pm 0.28$	0.07
	0.10	0.050	2.50	$0.20 \pm 0.02$	0.09	$0.100 \pm 0.009$	0.10	$6.85 \pm 0.51$	0.08
Рыба “Тунец” охлажденная	0	0	0	$0.10 \pm 0.01$	0.10	$0.019 \pm 0.002$	0.10	$2.87 \pm 0.19$	0.07
	0.20	0.020	2.50	$0.19 \pm 0.02$	0.09	$0.040 \pm 0.003$	0.09	$5.49 \pm 0.41$	0.08
Молоко пастеризованное	0	0	0	$0.07 \pm 0.01$	0.09	$0.012 \pm 0.001$	0.10	$0.67 \pm 0.04$	0.07
	0.10	0.020	0.50	$0.08 \pm 0.01$	0.09	$0.020 \pm 0.002$	0.09	$1.14 \pm 0.08$	0.08
Крупа пшеничная, в/с	0	0	0	$0.15 \pm 0.01$	0.09	$0.013 \pm 0.001$	0.10	$3.22 \pm 0.21$	0.07
	0.15	0.020	2.50	$0.23 \pm 0.02$	0.08	$0.029 \pm 0.002$	0.08	$5.64 \pm 0.42$	0.08
Хлеб “Урожайный”	0	0	0	$0.07 \pm 0.01$	0.08	$0.039 \pm 0.003$	0.08	$1.26 \pm 0.07$	0.06
	0.10	0.030	1.00	$0.08 \pm 0.01$	0.08	$0.065 \pm 0.005$	0.08	$2.18 \pm 0.14$	0.07
Яблоки	0	0	0	$0.06 \pm 0.01$	0.08	$0.016 \pm 0.001$	0.07	$1.25 \pm 0.08$	0.07
	0.10	0.020	1.00	$0.12 \pm 0.01$	0.09	$0.031 \pm 0.002$	0.07	$2.21 \pm 0.12$	0.06

\* Использован пламенный атомно-абсорбционный метод после сухой минерализации.

мно-абсорбционном определении меди и непламенном атомно-абсорбционном определении свинца и кадмия [5, 14]. Из табл. 4 видно, что воспроизводимость результатов анализа пищевых продуктов с использованием предложенной методики не уступает результатам, полученным по стандартным методикам [4, 14]. В то же время предложенная методика в 2–4 раза повышает экспрессность по сравнению со стандартной.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, интенсификация сухой минерализации пищевых продуктов парами окислителей с ИК-облучением позволяет увеличивать экспрессность анализа в 2–4 раза. При этом воспроизводимость результатов не уступает таковой, полученным с использованием стандартной методики.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено використання сумісної дії парів окиснювачів та ІЧ-випромінювання для інтенсифікації сухої мінералізації харчових продуктів. Показано, що в порівнянні з класичним варіантом сухої мінералізації експресність процесу збільшується в 2–4 рази. Метрологічні характеристики результатів аналізу не поступаються стандартному методу.

**SUMMARY.** The using of the combined action of oxidant vapors and IR-emission for the intensification of food products dry mineralization were studied. It is shown the rapidity of the process is increased by 2–4 times in comparison with the classic version of dry mineralization. The metrological characteristics of the analysis are no worse than standard method.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Химический состав пищевых продуктов: справочные таблицы содержания аминокислот, жирных*

Харьковский национальный университет  
им. В.Н.Каразина  
Украинская инженерно-педагогическая академия,  
Артемовск

- кислот, витаминов, макро и микроэлементов, органических кислот и углеводов / Под ред. М.Ф.Нетесина, И.М.Скурихина. -М.: Пищ. пром-сть, 1979.
2. *Скурихин И.М.* // Методы анализа пищевых продуктов. Проблемы аналитической химии, 1988. -С. 132—152. -Т. 8.
3. *ГОСТ 26924-94.* Сырье и продукты пищевые. Минерализация для определения токсичных элементов. -Киев: Госстандарт Украины, 1997.
4. *ГОСТ 26927-ГОСТ 26935-86.* Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. -М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1986.
5. *ГОСТ 30178-96.* Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. -М.: Госстандарт России, 1998.
6. *ГОСТ Р 51301-99.* Пищевые продукты и продовольственное сырье. Методы инверсионно-вольтамперометрического анализа на содержание токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка). -М.: Госстандарт России, 1999.
7. *Алешко-Ожевский Ю.П.* Анализ пищевых продуктов методами атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрии пламени. -М.: Изд-во ин-та питания АМН СССР, 1986.
8. *Бок Р.* Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1984.
9. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. Хімія. -1998. -Вип. 3. -С. 117—128.
10. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* // Журн. аналит. химии. -1999. -**54**, № 1. -С. 6—16.
11. *Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б., Николаенко С.А.* // Изв. вузов. Пищевая технология. -2000. -№ 2–3. -С. 69—73.
12. *Ramaswamy R., Krishnamurthy K., Jun S.* // Microbial Decontamination in the Food Industry. -2012. -P. 344—369.
13. *Dantas A.N.S., Matos W.O., Gouveia S.T. et al.* // Talanta. -2013. -**107**. -P. 292—296.
14. *Методические указания № 01-19/47-11.* Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. -М.: Изд-во стандартов, 1993.

Поступила 25.02.2015