

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИИ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](https://doi.org/10.15863/TAS) DOI: [10.15863/TAS](https://doi.org/10.15863/TAS)

International Scientific Journal
Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2022 Issue: 02 Volume: 106

Published: 28.02.2022 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article

**Oleg Ivanovich Yurchenko**

Kharkiv National University named after V.N. Karazin
Doctor of chemical sciences, Professor,
Head of the Department of Chemical Merology, Ukraine
yurchenko@karazin.ua

Tatyana Vasilievna Chernozhuk

Kharkiv National University named after V.N. Karazin
Candidate of chemical sciences, Associate Professor of
Department of Inorganic Chemistry, Ukraine
chernozuk@karazin.ua

Aleksandr Nikolaevich Baklanov

Kharkiv National University named after V.N. Karazin
Doctor of chemical sciences, Professor of the
Department of Chemical Merology, Ukraine
baklanov_oleksandr@meta.ua

SUPERHIGH-FREQUENCY ULTRASOUND IN THE INTENSIFICATION OF ACID EXTRACTIONS OF LEAD AND CADMIUM FROM FATS AND OILS

Abstract: The use of ultrahigh frequency ultrasound for the intensification of the acid extraction of lead and cadmium from fats and oils is proposed. The optimal parameters of ultrasound were experimentally established: frequency 12-15 MHz, intensity 5.0-7.0 W/cm² for 5-8 minutes. The intensifying effect of microwave ultrasound is based on a combination of acoustic flows and cavitation effects. It has been shown that the use of intensification of acid extraction by microwave ultrasound makes it possible to increase the degree of extraction of lead and cadmium to 98-99%, which is more effective than the use of low-frequency ultrasound - 92-93%, and even the use of simultaneous exposure to high and low frequency ultrasound - 96 - 97%.

Key words: fats and oils, high frequency ultrasound, recovery, lead and cadmium.

Language: Russian

Citation: Yurchenko, O. I., Chernozhuk, T. V., & Baklanov, A. N. (2022). Superhigh-frequency ultrasound in the intensification of acid extractions of lead and cadmium from fats and oils. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 02 (106), 68-73.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-02-106-8> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2022.02.106.8>

Scopus ASCC: 1500.

СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ УЛЬТРАЗВУК В ИНТЕНСИФИКАЦИИ КИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ СВИНЦА И КАДМИЯ ИЗ ЖИРОВ И МАСЕЛ

Аннотация: Предложено использование ультразвука сверхвысокой частоты для интенсификации кислотной экстракции свинца и кадмия из жиров и масел. Экспериментально установлены оптимальные параметры ультразвука: частота 12-15 МГц, интенсивность 5,0-7,0 Вт/см² в течение 5-8 мин. В основе интенсифицирующего действия сверхвысокочастотного ультразвука лежит комбинация акустических течений и кавитационных эффектов. Показано, что использование интенсификации кислотной экстракции сверхвысокочастотным ультразвуком позволяет повысить степень извлечения свинца и кадмия до 98-99%.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

что является более эффективным, чем использование ультразвука низкой частоты - 92 – 93 % и даже, использование одновременного воздействия ультразвука высокой и низкой частот - 96 – 97 %.

Ключевые слова: жиры и масла, сверхвысокочастотный ультразвук, степень извлечения, свинец и кадмий.

Введение

Определение содержания свинца и кадмия в жирах и маслах усложняется необходимостью проведения минерализации [1]. Сухая минерализация в классическом варианте занимает более 40 ч, при этом возможны потери определяемых элементов [2].

Предложенная нами ранее интенсификация сухой минерализации парами окислителей и ИК облучением оказалась непригодной для минерализации жиров и масел из-за опасности образования взрывчатого вещества – нитроглицерина [3]. Замена ИК облучения ультразвуком (УЗ) в интенсификации сухой минерализации позволила уменьшить, но не исключить риск образования нитроглицерина при минерализации жиров и масел [4].

Мокрая минерализация жиров и масел длительна, занимает около 16 ч. При этом вероятность образования нитроглицерина очень велика, особенно при использовании хлоридной кислоты [2]. Применение микроволнового облучения в закрытых системах для интенсификации мокрой минерализации жиров и масел также может привести к образованию взрывоопасных соединений, в частности нитроглицерина [5], поэтому использование всех возможностей современных микроволновых систем, обеспеченных автоклавами затруднено.

Для определения свинца и кадмия в жирах и маслах рекомендуется использовать кислотную экстракцию азотной кислотой (1:1) при кипячении в течение 1,5 - 2,0 с последующим атомно-абсорбционным определением [2]. Однако и при этом есть риск образования нитроглицерина, что может привести к взрыву.

Ранее нами была предложена методика атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия [6], включавшая растворение навески в хлористом углеводе и экстракцию свинца и кадмия азотной кислотой (1:2), содержащей 0,2 % трилона Б под действием ультразвука частотой 18-44 кГц, интенсивностью 1,4-1,5 Вт/см² в течение 2-3 мин. При этом, степень извлечения элементов составляла 92 - 93%, а соотношение органической и водной фаз не могло быть больше 2:1. Последнее не позволяло определять свинец и кадмий с чувствительностью меньше 10 ПДК [6].

Использование одновременного воздействия ультразвуком частотой 20-45 кГц, интенсивностью 1,0-2,5 Вт/см² и ультразвуком частотой 1,0-2,5 МГц, интенсивностью 0,50-0,75 Вт/см² в течение 2-3 мин. для интенсификации кислотной минерализации жиров и масел

позволяет повысить степень извлечения свинца и кадмия до 96-97 % [7]. Однако, метод широкого распространения не получил из-за технических сложностей – необходимости одновременного воздействия на систему ультразвуком высокой и ультразвуком низкой частот [7].

Нами была показана возможность интенсификации массообменных процессов, в частности сорбции и соосаждения, воздействием сверхвысокочастотного ультразвука частотой ≥ 10 МГц. При этом, было установлено, что ультразвук сверхвысокой частоты по интенсификации массообменных процессов позволяет получить лучшие результаты, чем ультразвук низких, средних и высоких частот. А также следует отметить, что полученные результаты были несколько лучше результатов, полученных при использовании одновременного действия ультразвука высокой и ультразвука низкой частот [8].

Использование сверхвысокочастотного ультразвука для интенсификации кислотной экстракции свинца и кадмия из жиров и масел не изучено и, во всяком случае, нами в литературе не найдено.

Предлагаемая работа посвящена изучению возможности использования сверхвысокочастотного ультразвука для интенсификации кислотной экстракции свинца и кадмия из жиров и масел.

Экспериментальная часть.

Применяли атомно-абсорбционный спектрометр ААС-3 с электротермическим атомизатором ЕА-3 фирмы Карл Цейсс Йена (Германия). Использовали графитовые кюветы с пиролитическим покрытием, лампы с полым катодом Nurva (Германия).

Применяли пьезоэлектрические излучатели ультразвука (УЗ) с рабочими частотами 11, 12, 13, 14, 15 и 16 МГц типа ЦТС–19М, изготовленные из цирконата титана–свинца с защитным покрытием из фторопласта, которые подключались к ламповому генератору типа 24–УЗГИ–К–1,245М, позволяющему изменять частоты ультразвука от 11,0 до 16,0 МГц, интенсивностью до 10 Вт/см² [8].

Методика исследований была следующей. Навеску продукта массой в 12,00 г растворяли в пробирке в равном количестве четыреххлористого углерода. Растворение пробы в четыреххлористом углеводе способствует при кислотной экстракции уменьшению образования эмульсий [7, 8]. Приливали соответствующее количество азотной кислоты (1:1), содержащей 0,2 % трилона Б

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

согласно рекомендации работы [7]. Далее на систему действовали ультразвуком частотой 11,5 - 15,5 МГц, интенсивностью 4,5 - 7,5 Вт/см² в течение 4,5 - 9,0 мин. Для ускорения разделения фаз систему центрифугировали в течение 4 мин при 5000 об/час. Смесь переносили в делительную воронку. После разделения фаз, водную переносили в фарфоровую чашку. Экстракцию повторяли. Объединенный экстракт осторожно упаривали до сухого остатка на электроплитке, растворяли в азотной кислоте (1:1) и доводили объем раствора до 5 мл. В полученном растворе определяли содержание свинца и кадмия электротермическим атомно-абсорбционным методом [8]. Параллельно подготовку тех же проб проводили согласно [7] и также определяли содержание свинца и кадмия атомно-абсорбционным методом [7]. Кроме того, в анализируемые пробы вводили известное количество раствора свинца и кадмия – по 0,10 мг/кг и проводили анализ в соответствии с вышеприведенным. Также проводили "холостой" опыт для определения примесей определяемых элементов в используемых реагентах, а также опыт в условиях невозможности протекания звукохимических реакций, т.е. при насыщении пробы CO₂ [8, 9].

Результаты их обсуждение.

В табл. 1 приведено сравнение способов кислотной экстракции свинца и кадмия с использованием высокочастотного ультразвука частотой 12 МГц, интенсивностью 5,0 Вт/см² в течении 5 мин и с использованием одновременного воздействия ультразвука частотой 20кГц, интенсивностью 1,0 Вт/см² и ультразвука частотой 1,0 МГц, интенсивностью 0,50 Вт/см² в течение 2 мин. При этом, в качестве экстракционного реактива использовали азотную кислоту (1:2) с трилоном Б 0,2%. Соотношение органической и водной фаз 5:1.

Условия определения свинца электротермическим атомно-абсорбционным методом: длина волны 283,3 нм, ширина спектральной щели монохроматора – 0,20 мм, величина тока лампы Narva – 5 мА, объем пробы – 20 мкл. В качестве модификаторов матрицы использовали раствор нитрата палладия (0,1

мкг/мл), рекомендованного при анализе жиров и масел [7, 8]. Определения выполняли по такой программе: высушивание при температуре 100 °С, скорость подъема температуры 10 град/с с выдержкой при данной температуре 30 с; температура пиролиза – 590 °С, 100 град/с, 20 с; температура атомизации – 1300 °С, 2000 град/с, 5с; очистка –2500 °С [7].

Условия определения кадмия электротермическим атомно-абсорбционным методом: длина волны 228,8 нм, ширина спектральной щели монохроматора – 0,20 мм, величина тока лампы Narva – 3 мА, объем пробы – 20 мкл. В качестве модификаторов матрицы использовали раствор нитрата палладия (0,1 мкг/мл), рекомендованного при анализе жиров и масел [7, 8]. Определения выполняли по программе: высушивание при температуре 100°С, скорость подъема температуры 10 град/с с выдержкой при данной температуре 30 с; температура пиролиза – 500 °С, 100 град/с, 20 с; температура атомизации – 1300 °С, 2000 град/с, 5с; очистка –2500 °С.

На стадии атомизации использовали режим "газ-стоп". В качестве защитного газа – гелий осч. Измерения проводили по однолучевой схеме с дейтериевым корректором фона [7].

Из табл. 1 видно, что наиболее точные результаты определения свинца и кадмия были получены при использовании сверхвысокочастотного ультразвука. При использовании сверхвысокочастотного ультразвука относительное стандартное отклонение результатов определения свинца составляет $S_r = 0,061-0,064$, а кадмия - $S_r = 0,050-0,053$. При использовании одновременного воздействия ультразвука высокой и ультразвука низкой частот относительное стандартное отклонение результатов определения свинца составляет $S_r = 0,073-0,077$, а кадмия - $S_r = 0,062-0,065$. Лучшие метрологические характеристики результатов определения свинца и кадмия полученные при использовании сверхвысокочастотного ультразвука можно объяснить большей стабильностью пьезоэлектрических излучателей ультразвука по сравнению с магнитострикционными [8].

Таблица 1. Сравнение способов интенсификации кислотной экстракции свинца и кадмия из жиров и масел

Наименование продукта	Введено свинца и кадмия по мг/кг	Найдено микроэлементов, мг/кг / Относительное стандартное отклонение (n = 6)	
		свинец	кадмий
Использование сверхвысокочастотного ультразвука			
Масло подсолнечное нерафинированное	0	0,114/0,061	0,033/0,053

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

	0,100	0,211/0,063	0,125/0,050
Жир свиной	0	0,107/0,064	0,046/0,052
	0,100	0,203/0,062	0,140/0,050
Одновременное воздействие ультразвука высокой и низкой частот			
Масло подсолнечное нерафинированное	0	0,105/0,077	0,027/0,064
	0,100	0,203/0,073	0,121/0,065
Жир свиной	0	0,103/0,076	0,044/0,062
	0,100	0,187/0,074	0,137/0,063

В табл. 2 приведены характеристики способов подготовки проб жиров и масел для определения свинца и кадмия с использованием сверхвысокочастотного ультразвука и одновременного воздействия ультразвука

высокой и ультразвука низкой частот. Из табл. 2 следует, что в первом случае, степень извлечения свинца и кадмия составляет 98-99 %, а во втором 96-97 %.

Таблица 2. Характеристика способов подготовки проб жиров и масел для определения свинца и кадмия

Наименование показателя	Показатели	
	УЗ сверхвысокой частоты	УЗ высок.+УЗ низкой частот
Соотношение органической и водной фаз, обеспечивающей при экстракции количественное извлечение свинца и кадмия (более 90%)	5:1	5:1
Степень извлечения свинца и кадмия	96-97%	96-97%
Относительное стандартное отклонение результатов определения свинца	0,061-0,064	0,073-0,077
Относительное стандартное отклонение результатов определения кадмия	0,050-0,053	0,062-0,065
Время пробоподготовки	18-20 мин	18-20 мин

Также первый способ обеспечивает получение результатов анализа с лучшими метрологическими характеристиками. Кроме того, использование ультразвука только одной частоты проще в аппаратном оформлении. По

остальным показателям оба способа подготовки проб жиров и масел являются идентичными. Изменение частоты ультразвука при экстракции свинца и кадмия от 12 до 15 МГц на величину степени извлечения свинца и кадмия не отразилось (табл.3).

Таблица 3. Влияние частоты ультразвука на степень извлечения свинца и кадмия из жиров и масел

Частота УЗ, МГц	Степень извлечения, %			
	Жир свиной		Масло подсолнечное нерафинированное	
	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

Impact Factor:	ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

В данной таблице и в последующих приведены средние результаты шести опытов.

Интенсивность ультразвука 5,0 Вт/см², время действия ультразвука – 5,0 мин.

Таблица 4. Влияние интенсивности ультразвука на степень извлечения свинца и кадмия из жиров и масел

Интенсивность УЗ, Вт/см ²	Степень извлечения, %			
	Жир свиной		Масло подсолнечное нерафинированное	
	Pb	Cd	Pb	Cd
4,5	87	86	85	84
5,0	98	99	98	99
*5,0	96	97	96	97
6,0	98	98	98	99
7,0	98	99	98	98
7,5	83	84	83	88

*Частота ультразвука 12 МГц, время действия ультразвука – 5,0 мин. * При насыщении пробы CO₂*

Из табл. 4 видно, что интенсивность ультразвука 5,0-7,0 Вт/см² обеспечивает степень извлечения свинца и кадмия из жиров и масел 98-99%. Также из табл. 4 следует, что в основе интенсифицирующего действия ультразвука предположительно лежит комбинация действия акустических течений и кавитационных эффектов. Так, при проведении исследований в условиях не протекания звукохимических реакций – при насыщении пробы CO₂ [8, 9], степень извлечения свинца и кадмия несколько уменьшалась (табл. 4). При озвучивании растворов в условиях насыщения пробы CO₂, звукохимические реакции не идут, потому что CO₂ проникает в

кавитационную полость уже на ранней стадии ее развития и препятствует электрическому пробую или эффективно дезактивирует возбужденные состояния [8, 9].

В табл. 5 представлены результаты исследований по установлению оптимального времени действия ультразвука при кислотной экстракции свинца и кадмия из жиров и масел. Из табл. 5 следует, что оптимальное время действия ультразвука 5-8 минут. При действии ультразвука менее 5 мин и более 8 мин степень извлечения микроэлементов меньше оптимальной. Последнее объясняется образованием стойких эмульсий.

Таблица 5. Влияние времени действия ультразвука на степень извлечения свинца и кадмия из жиров и масел

Время воздействия ультразвука, мин	Степень извлечения, %			
	Жир свиной		Масло подсолнечное нерафинированное	
	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 ультразвука 12 МГц, интенсивность ультразвука - 5,0 Вт/см².

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что возможно использование ультразвука сверхвысокой частоты для интенсификации кислотной экстракции свинца и кадмия из жиров и масел. Экспериментально установлены оптимальные параметры ультразвука: частота 12-15 МГц, интенсивность 5,0-7,0 Вт/см², время воздействия 5-8 мин. Также экспериментально установлено, что в основе интенсифицирующего действия сверхвысокочастотного ультразвука лежит комбинация акустических течений и кавитационных эффектов. Показано также, что использование интенсификации кислотной экстракции сверхвысокочастотным ультразвуком

позволяет повысить степень извлечения свинца и кадмия до 98-99%, что является более эффективным, чем использование ультразвука низкой частоты - 92 – 93 % и даже, использование одновременного воздействия ультразвука высокой и низкой частот - 96 – 97 %.

Разработана методика экспрессного определения свинца и кадмия в жирах и маслах. Правильность методики проверяли методом добавок, а также анализом одних и тех же проб альтернативной методикой, в качестве которой использовали методику с использованием одновременного действия ультразвука высокой и низкой частот (табл.1). Предел обнаружения свинца – 0,001 мг/кг, кадмия – 0,0004 мг/кг.

References:

1. (1992). *Atomno-absorbtsionnyye metody opredeleniya toksichnykh elementov v pishchevykh produktakh i pishchevom syr'ye*. Metodicheskiye ukazaniya Uтверzhdeny Gosudarstvennym komitetom sanitarno-epidemiologicheskogo nadzora Rossiyskoy Federatsii 25 dekabrya 1992 g. № 01-19/47-11.
2. (1994). *GOST 26929-94 Syr'ye i produkty pishchevyye. Podgotovka prob. Mineralizatsiya dlya opredeleniya soderzhaniya toksichnykh elementov*.
3. Yurchenko, O.I., Kalinenko, O.S., Belova, Ye.A., & Baklanov, A.N. (2015). Intensifikatsiya sukhoy mineralizatsii pishchevykh produktov parami okisliteley s IK oblucheniym. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*, 81 (4): 98-102.
4. Yurchenko, O.I., Baklanov, A.N., Belova, E.A., Kalinenko, O.S., & Baklanova, L.V. (2015). Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 07 (27): 122-129.
5. Kubrakova, I.V. (2002). Mikrovolnovoye izlucheniye v analiticheskoy khimii: *vozmozhnosti i perspektivy ispol'zovaniya. Uspekhi khimii*, T. 71, № 4, pp. 327-240.
6. Chmilenko, F.A., & Baklanova, L.V. (1998). Atomno-absorbtsionnoye opredeleniye toksichnykh elementov v zhirakh i maslakh. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*, 64 (2): 134-140.
7. Yurchenko, O.I., Kalinenko, O.S., Baklanova, L.V., Chernozhuk, T.V., et al. (2014). Dvukhchastotnyy ul'trazvuk v podgotovke prob zhirov i masel dlya opredeleniya zhirov i masel *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta. Seriya «Khimiya»*, №11(36).Vynp. 24 (47), pp. 126–133.
8. Yurchenko, O., Baklanov, A., & Chernozhuk, T. (2021). *Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brains and sodium chloride solutions*. Lambert academic publishing (2021) 185.
9. Margulis, M.A. (1986). *Zvukokhimicheskiye reaktsii i sonolyuminitsentsiya: monografiya*. (p.288). Moscow: Khimiya.