

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХРОМА МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ В МОЛОКЕ
И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 XII 1996

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем тиазинового ряда — метиленовым голубым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, пределы подчиняемости основному закону фотометрии, избирательность экстракции и т.д. Метод применен для определения хрома в молоке, сметане и твороге.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 9.

Среди экологических проблем особое место занимает качество продуктов питания. Хром — необходимый микроэлемент, участвующий в углеводном обмене как кофактор инсулина. Однако в повышенных количествах (ПДК составляет 0,1 мг/кг), особенно хром (VI), токсичен [1]. Литературные данные по определению микроколичеств хрома в пищевых продуктах немногочисленны. Так, для определения общего хрома используют атомно-абсорбционный метод [2], а для хрома (VI) — фотометрический метод с дифенилкарбазидом [3]. Однако метод мало чувствителен ($\epsilon = 4,9 \cdot 10^4$) и избирателен.

Экстракционно-фотометрические методы с применением основных красителей отличаются чувствительностью и избирательностью. Для определения хрома в почвах, растениях и

промстоках ранее нами были применены основные красители трифенилметанового [4-6], родаминового [7,8] и др. рядов.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя тиазинового ряда — метиленового голубого (МГ) для определения микрограммовых количеств хрома в молоке и молочных продуктах.

Экспериментальная часть

Раствор хрома (VI) готовили растворением точной навески $K_2Cr_2O_7$ (высушенного при $140^\circ C$) в воде. Раствор красителя готовили по навеске препарата МГ марки "для микроскопии" в воде. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", а рН растворов — на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

Для выбора экстрагента были испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси. Опыты показали, что лучшими экстрагентами являются бинарные смеси дихлорэтана с бензолом (2:1) и дихлорэтана с толуолом (3:1). Далее была применена смесь дихлорэтана с толуолом (3:1), т.к. ОП холостого опыта при этом почти равняется нулю, и толуол менее токсичен, чем бензол. Максимальное светопоглощение экстрактов ионного ассоциата наблюдается при длинах волн $\lambda = 656-664$ нм. Далее измерения проводили при длине волны 660 нм. Хром (VI) практически полностью извлекается из 1-2 М HCl растворов (рис.1) в присутствии $2,6 \cdot 10^{-1}$ до $3,12 \cdot 10^{-4}$ М красителя однократной экстракцией. Фактор извлечения составляет $R = 0,97$.

Экстракционное равновесие создается в течение 0,5 мин. Оптическая плотность ионного ассоциата сохраняется в течение 36 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрациях хрома 0,125-4,0 мкг/мл. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения равно $\epsilon = (9,3 \pm 0,4) \cdot 10^4$. Исследовано влияние сопутствующих хрому многих элементов. Определению 2 мкг хрома не мешают: $1,3 \cdot 10^4$ — кратные количества Cu, Fe, $5,8 \cdot 10^3$ — кратные Zn, Cd, Al, $1,3 \cdot 10^3$ — кратные Pb, $3,6 \cdot 10^2$ — кратные Ge (VI). Определению хрома мешает никель.

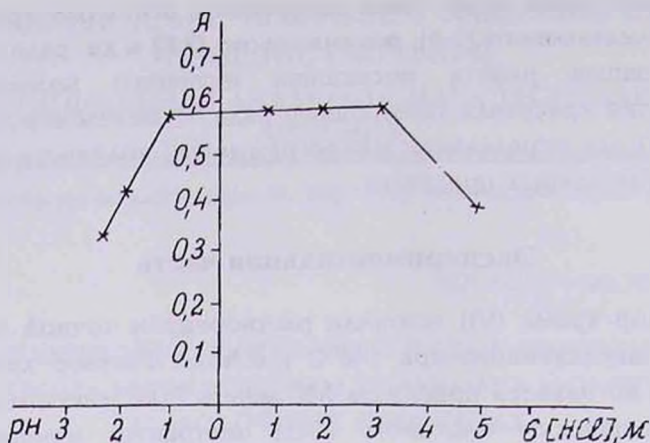


Рис.1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с МГ от концентрации соляной кислоты. $\lambda=660$ нм, $v = 0,1$ см, $[Cr(VI)] = 3,84 \cdot 10^{-5} M$.

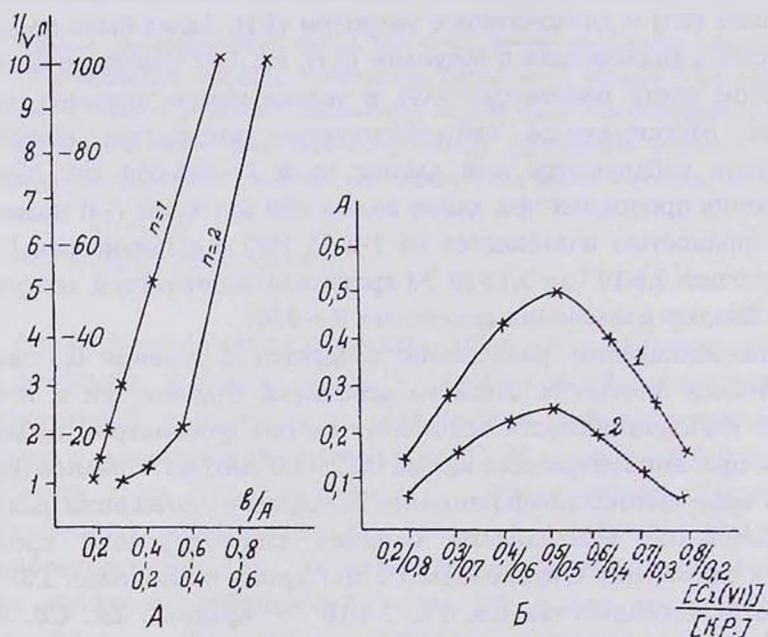


Рис.2. Определение мольного отношения хрома (VI) и катиона красителя в ионном ассоциате: А — методом прямой линии Асмуса, Б — методом изолялярных серий. Общая мольная концентрация: 1. $7,68 \cdot 10^{-4} M$; 2. $3,84 \cdot 10^{-4} M$.

Методами Асмуса (рис.2,А) и изомолярных серий (рис.2,Б) установлено, что мольное отношение хрома (VI) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1. Состав ионного ассоциата можно представить так: $[Mg]^{-}[HCrO_4]^{-}$

На основании полученных данных нами разработана методика, которая успешно применена для определения хрома в продажном молоке, сметане и твороге. Окисление хрома (III) до хрома (VI) проводили с помощью пероксида водорода [4]. Предварительную обработку молока проводили по [9].

Определение хрома в молоке

Пробу молока (10 мл) выпаривают на водяной бане в фарфоровой чашке досуха, обугливают, приливают 1 мл конц. HNO_3 , выпаривают, затем прокаливают в муфельной печи при 450-500°C. К сухому остатку добавляют 5-7 мл 1 М раствора KOH, 0,4-0,5 мл 3% раствора H_2O_2 , раствор нагревают до 70-80°C 5-10 мин, выпаривают досуха, приливают 5-7 мл воды, снова упаривают досуха. Затем добавляют 1 М раствора HCl, нагревают до 60-70°C, фильтруют и в мерной колбе емкостью 25 мл доливают до метки 1 М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (3 мл) приливают 1,5 мл HCl, 0,4 мл 0,1% раствора МГ, 5 мл смеси дихлорэтана с толуолом (3:1). После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта при длине волны $\lambda = 660$ нм, $v = 0,1$ см. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в сметане и твороге

Навеску сметаны (10 г) или творога (10 г) в корундовом или фарфоровом тигле обугливают на плите, приливают 1 мл конц. HNO_3 , выпаривают, затем прокаливают в муфельной печи при 450-500°C. Далее определение хрома продолжают по вышеописанной методике для определения хрома в молоке.

Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в молоке, сметане и твороге. Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок ($P = 0,95$; $n = 6$).

Объект	Хром, мкг		$S, 10^{-2}$	$\Delta \bar{C}_x \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \text{ мкг}$
	введено	найденно		
Молоко	—	—	—	—
	5,0 10	5,10 9,88	0,37 0,36	5,10±0,040 9,88±0,038
Сметана	—	—	—	—
	5,0 10	5,13 10,10	0,50 0,90	5,13±0,30 10,10±0,015
Творог	—	—	—	—
	5,0 10	4,92 9,94	0,81 0,41	4,9210±0,042 9,94±0,043

Разработанный нами метод отличается чувствительностью и избирательностью. Метод прост и доступен для применения в заводских лабораториях.

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ–ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՆԵՐՈՒՄ

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քրոմի (VI) որոշման հնարավորությունը՝ թիազինային շարքի ներկանյութ մեթիլենային կապույտով: Հաստատված են առաջացած իոնական ասոցիատի լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները և այլն: Մեթոդը կիրառվել է վաճառքի կաթի, թթվասերի և լոռի մեջ քրոմի միկրոքանակների որոշման համար:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY METHYLENES BLUE IN MILK AND MILK PRODUCTS

Zh. M. ARSTAMYAN

The reaction of chromium(VI) ion with methylene blue basic dye in the solutions of hydrochloric acid has been studied.

The optimal conditions for extraction of the ion associate, the acidity of the solution, the dye concentration, the limits of Lamberth-Beer law compliance have been determined.

The method used for determination of small amounts of chromium in milk, sour cream and curds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шапошников А.А., Габрук Н.Г. // Молочная пром., 1994, №6, с.26
- [2] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с.146.
- [3] Rowe C. // J. Food analysis by atomic absorption. L., 1973, p.44.
- [4] Арстамян Ж.М., Шамилян К.А. // Уч.зап.ЕГУ, 1988, №1, с83.
- [5] Арстамян Ж.М., Акопян С.В. // Межвуз.сб.ЕГУ, химия и хим. технология, 1983, вып.2, с.64.
- [6] Арстамян Ж.М. // Уч.зап.ЕГУ, 1986, №1, с.101.
- [7] Арстамян Ж.М., Каринян Р.С. // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №7, с.442.
- [8] Арстамян Ж.М. // Уч.зап.ЕГУ, 1989, №2, с.77.
- [9] Balia S., Garg B.S., Singh R.P., Singh I. // L. Indiom Chem. Soc., v.60, №1, p.64.