

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61 + 546.48 + 549.6 + 637.35

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ МАЛАХИТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В МЯСЕ, МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Ж. М. АРСТАМЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 IX 2003

Изучено взаимодействие иодистого анионного комплекса кадмия с основным красителем трифенилметанового ряда — малахитовым зеленым. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью толуола с дихлорэтаном (3:1). Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя и др.. Метод применен для определения кадмия в мясе, молоке, сметане и твороге. Метод отличается чувствительностью и доступен для применения в заводских лабораториях.

Табл. 1, библи. ссылок 14.

Кадмий — высокотоксичный кумулятивный яд, блокирующий работу ряда ферментов, поражает почки (30-60%), печень (20-25%) и нарушает фосфорнокальциевый обмен. Недельная безопасная доза составляет 6,7-8,3 мкг/кг. В растительных продуктах кадмий накапливается от удобрения — суперфосфата. Кадмий поступает в организм вместе с пищей (90-95%), водой (5-10%) и воздухом (1%).

Среднее содержание кадмия в мясе, молоке и сметане — 0,02, в твороге — 0,1, в сухом молоке — 0,03 мкг/кг. Поэтому аналитический контроль за содержанием кадмия должен проводиться достаточно надежными методами [1].

Для определения кадмия в пищевых продуктах чаще всего используют полярографический метод [2], а в качестве арбитражного — атомно-абсорбционный [3]. Колориметрия с дитизоном [6] не рекомендуется, т. к. не позволяет определить величины ПДК. Кроме того, метод малоизбирателен, т. к. с дитизоном реагирует более десяти

элементов. Спектрофотометрический метод определения кадмия 1,2-пиридилазо-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде по двумерным спектрам поглощения также малоизбирателен и малочувствителен [7]. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии отличается высокой чувствительностью (0,005-0,1 мкг/мл) [8]. Так, этот метод применен для определения кадмия в печени и теле рыб Японского моря и Тихого океана [5], а также в твердых пищевых продуктах (фруктах, овощах) [3]. Однако требуется предварительная обработка пробы и электрохимическое или сорбционное концентрирование кадмия [4]. Это может привести к загрязнению проб, что делает метод трудоемким. С этой точки зрения экстракционно-абсорбиметрический метод определения микрограммовых количеств элементов с применением основных красителей отличается чувствительностью и избирательностью. Литературные данные по определению кадмия основными красителями немногочисленны и не обеспечивают надежность при определении весьма низких концентраций. Так, при проведении реакции Cd(II) с родамином С [9] или метиловым фиолетовым [10] фотометрируют взвесь образовавшегося комплекса. Ошибка определения кадмия составляет 20%. При применении бутилродамина С фотометрическое определение невозможно из-за высокого значения холостого опыта [11]. Кадмий(II) с кристаллическим фиолетовым образует осадок, который после декантации водного раствора растворяют в ацетоне и сине-фиолетовый раствор используют для спектрофотометрического определения кадмия. Однако метод невоспроизводим [12].

В настоящей работе рассмотрена возможность применения красителя трифенилметанового ряда — малахитового зеленого (МЗ) для непосредственного экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств кадмия.

Экспериментальная часть

Раствор кадмия готовили растворением CdCl_2 в воде. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим методом [13,14]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой.

Растворы красителя МЗ и иодистого калия готовили растворением навески препаратов марки "ч.д.а. в воде". Раствор МЗ отфильтровывали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16". Для установления оптимальных условий образования и извлечения ионного ассоциата экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, в качестве экстрагентов были испытаны различные растворители и их смеси: донорно-активные или их смеси с инертными растворителями, а также инертные или их смеси с растворителями с высокой диэлектрической проницаемостью и малой

сольватирующей способностью. Опыты показали, что лучшим экстрагентом является смесь толуола с дихлорэтаном (3:1), при которой наблюдаются максимальное значение ОП экстрактов ионного ассоциата и минимальное значение ОП холостого опыта. Опыты проводились как в солянокислой, так и в сернокислой средах. Однако в солянокислой среде ОП холостого опыта дает высокое значение, поэтому далее опыты проводились в сернокислой среде. Йодидный анионный комплекс кадмия практически полностью извлекается из 2-3 н по H_2SO_4 растворов. Максимум светопоглощения и водного раствора МЗ и экстрактов ионного ассоциата наблюдается при длинах волн $\lambda = 630-634$ нм.

Оптимальная концентрация йодистого калия в водном растворе составляет $4 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$ М, а реагента-красителя — $5,4 \cdot 10^{-4} - 8,24 \cdot 10^{-4}$ М. Экстракционное равновесие достигается за 30 с. Окрашенные экстракты устойчивы в течение 32 ч. Кадмий (II) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,97$. Подчиняемость основному закону светопоглощения соблюдается в интервале концентраций 0,125-6,0 мкг/мл. Кажущийся молярный коэффициент погашения определен по калибровочному графику $\epsilon_{632} = 112000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение кадмия (II) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1. Изучено влияние некоторых макро- и микроэлементов, содержащихся в молоке и мясе на экстракцию кадмия. Определению не мешают: $2,86 \cdot 10^4$ -кратные количества Са, Mg, Al; $5,4 \cdot 10^3$ -кратные Mn, Zn; $2,4 \cdot 10^3$ -кратные Co; $1,12 \cdot 10^2$ -кратные Ni. Мешают Cu, Fe, Cr.

Разработанная нами методика применена для определения кадмия в мясе, молоке, сметане и твороге.

Определение кадмия в мясе¹. Пробу мяса (10 г) разрезают на мелкие куски и растирают в фарфоровой ступке. Растертую ткань пропускают через фильтровальную бумагу для удаления твердой массы. Жидкость переносят в корундовый тигель, нагревают, обугливают на электрической плите, затем пробу подвергают сжигению при $650-700^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Приливают 3-5 мл HNO_3 ($\rho = 1,4$), снова прокалывают 10-15 мин. К сухому остатку приливают 2,0 н H_2SO_4 , нагревают до $70-80^\circ\text{C}$ и фильтрованием раствор переносят в мерную колбу на 25 мл и доливают до метки 2,0 н H_2SO_4 .

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) приливают 2 мл 2,0 н раствора H_2SO_4 , 0,5 мл 0,1 н KI, 0,5 мл 0,05% раствор МЗ, 5 мл смеси толуола с дихлорэтаном 3:1. После минутного

¹ Термином "мясо" определяют ткани животного происхождения, т.е. свежие скелетные мышцы и органы, употребляемые в пищу.

встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта при длине волны $\lambda = 632 \text{ нм}$, $b = 0,1 \text{ см}$. Результаты приведены в таблице.

Определение кадмия в молоке, сметане, твороге. Навеску пробы сухого молока (2 г) или сметаны (3 г), или творога (3 г) в корундовом тигле обугливают на плите, затем прокаливают в муфельной печи при $600-650^\circ\text{C}$. К сухому остатку приливают 5-7 мл HNO_3 ($\rho = 1.4$), выпаривают, снова прокаливают 10-15 мин. Далее продолжают по вышеописанной методике для определения кадмия в мясе. Результаты приведены в таблице.

Во всех случаях количество кадмия в пробах находили по калибровочной кривой. Так как в исследуемых образцах кадмий отсутствовал, правильность результатов анализа проверена методом добавок.

Таблица

Определение кадмия в мясе, молоке, сметане и твороге
($n=6, p=0.95, t_\alpha=2.57$)

Объект	Кадмий, мкг		Sr. 10^{-2}	$\bar{\Delta}C \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \text{ мкг}$
	введено	найдено		
Мясо	- 10	- 10,07	1,20	$10,07 \pm 0,032$
Молоко	- 10	- 9,97	1,50	$9,97 \pm 0,039$
Сметана	- 10	- 9,95	1,17	$9,95 \pm 0,028$
Творог	- 10	- 9,96	1,04	$9,96 \pm 0,027$

Таким образом, используя в качестве экстрагента бинарную смесь высокополярного растворителя дихлорэтана с инертным растворителем толуолом разработан прямой экстракционно-фотометрический метод определения микрограммовых количеств кадмия. Не требуется предварительного образования и флотации осадка, что сокращает продолжительность анализа и повышает воспроизводимость метода. Метод также более чувствителен и избирателен, чем ранее описанные в литературе фотометрические методы.

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲԵՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՄԱՆԱՔԻՏԱՅԻՆ ԿԱՆԱՉՈՎ ՄՍԻ, ԿԱԹԻ ԵՎ ԿԱԹՆԱՍԹԵՐՔՆԵՐԻ ՄԵՋ

Ժ. Մ. ԱՌՄՏԱՄՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Հետազոտված է կադմիումի յոդիդային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆե նիլմեթանային շաբի ներկանյութ՝ մալաքիտային կանաչով: Առաջացած իոնական

ասոցիատը միանվագ լուծաձանվում է տոլուոլ-դիքլորէթան (3:1) խառնուրդով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծաձանման օգտին ալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է կադմիումի միկրոգրամային քանակները մսի, կաթի, թթվասերի, կաթնաչոռի մեջ որոշելու համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM BY MALACHITE GREEN IN MEAT, MILK AND MILK PRODUCTS

Zh. M. ARSTAMYAN and N. G. KARAPETYAN

In interaction of iodide complex of cadmium with basic dye malachite green has been investigated. Forming ionic associate could be extracted by toluole-dichlorethan (3:1) binary mixture. Maximal light absorption observed at $\lambda = 630-634 \text{ nm}$ wavelengths. The optimal acidity of aqueous phase is $2-3 \text{ n H}_2\text{SO}_4$, optimal concentration of reactant is $5,4 \cdot 10^{-4}-8,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. The range of determined concentration is $0.125-6.0 \text{ mcg/ml}$ ($\epsilon_{632} = 112000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The method was used for determination of cadmium contents in meat, milk, sour cream and curd. The method more sensitive and simple than those reported earlier.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с. 133.
- [2] Методы определения токсичных элементов. М., Госком СССР по стандартам, 1986, с. 85.
- [3] Вильпан Ю.А., Гринштейн И.Л., Колейкин В.А., Соловьева С.И. //ЖАХ, 1997, т. 52, №5, с. 543.
- [4] Абдулин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К.//ЖАХ, 2000, т. 55, №6, с. 630.
- [5] Wehcter C., Osteryoung J. //Anal.Chem.Acta, 1990, с. 257.
- [6] Методы анализа пищевых сельскохозяйственных продуктов и медицинских препаратов. М., Пищевая промышленность, 1974, с. 743.
- [7] Дрозд А.В., Баскар И.М. // ЖАХ, 2002, т. 57, №1, с. 16.
- [8] Алексеев А.А., Ильин И.П., Лурье Е.М. //Агрохимия, 1982, №11, с.136.
- [9] Лазарев А.И. //Заводская лаборатория, 1959, т. 25, №3, с. 783.
- [10] Шахверди Н.И., Туманов А.А.// Методы анализа веществ высокой частоты. М., Наука, 1965, с. 418.
- [11] Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с. 134.
- [12] Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. М., Наука, 1973, с. 91.
- [13] Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Наука, 1964.
- [14] Мейке В.А. Руководство для препаратов химико-аналитических лабораторий. М., Госгеолтехиздат, 1956, с. 112.