

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

УДК 542.61+546.766+668.813+537.35

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХРОМА АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ В МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ
ПРОДУКТАХ

Ж. М. АРСТАМЯН и К. К. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 2006

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем акридинового ряда – акридиновым оранжевым. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтана с бутилацетатом (1:1): Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, пределы подчиняемости основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата, избирательность экстракции и т.д. Метод применен для определения хрома (VI) в молоке, сметане и твороге.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Среди экологических проблем особое место занимает качество продуктов питания. Качество молока и продуктов его переработки определяется содержанием в них микроэлементов. В цельном молоке обнаружено около 18 макро- и микроэлементов, которые играют важную роль во многих жизненных процессах человека.

Хром – необходимый микроэлемент, участвующий в углеводном обмене как кофактор инсулина. Его потребность для организма 50-200 мкг в сутки. Однако в повышенных количествах, особенно хром (VI), токсичен (ПДК составляет 0,1 мг/кг). Содержание хрома в молоке составляет 0,06-0,2 мг/кг [1]. Поэтому аналитический контроль за содержанием хрома должен проводиться достаточно надежными методами. Из известных в литературе методов для определения хрома рекомендуется атомно-абсорбционная спектроскопия как арбитражный метод [2,3]. Для текущих исследований применяется дифенилкарбазидный малочувствительный ($\epsilon=4,9 \cdot 10^4$) и малоизбирательный спектрофотометрический метод [4]. С этой точки зрения определение хрома

(VI) основными красителями тиазинового ряда – метиленового голубого [5], и трифенилметанового ряда – метилового зеленого [6], отличается чувствительностью и избирательностью.

Акридиновые красители с этой целью не применялись. Ранее нами была показана возможность применения акридинового желтого для определения хрома (VI) в природных и сточных водах [7].

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения акридинового оранжевого (АО) для определения микрограммовых количеств хрома в молоке и молочных продуктах.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор хрома (VI) готовили растворением в воде точной навески высушенного при 140°C $K_2Cr_2O_7$. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Раствор красителя готовили растворением навески препарата (марки “ч.д.а.”) в воде и отфильтровывали. Оптическую плотность (ОП) измеряли на спектрофотометре “СФ-16”.

Предварительными опытами было установлено, что катион акридинового оранжевого (АО) с анионом хрома(VI) образует ионный ассоциат (ИА) оранжевого цвета. Для выбора экстрагента испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси: бензол и его гомологи, хлорпроизводные алифатических углеводородов, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Опыты показали, что из многочисленных испытуемых растворителей пригодным оказался только дихлорэтан, который экстрагирует также краситель. В результате $A_{хол}$ также дает высокое значение. Поэтому были испытаны бинарные смеси дихлорэтана с другими растворителями. Лучшим экстрагентом оказалась смесь дихлорэтана с бутилацетатом, 1:1.

Максимум поглощения ИА наблюдается при длинах волн $\lambda = 495-500$ нм. Далее измерения проводили при $\lambda = 497$ нм. Оптимальная кислотность водной фазы составляет $pH = 1-1,0$ и HCl (рис. 1), а концентрация красителя реагента $3,9 \cdot 10^{-4} - 5,86 \cdot 10^{-4} M$. При дальнейшем повышении концентрации красителя АО ОП “холостого опыта” повышается, ОП ионного ассоциата уменьшается. Методом повторной экстракции был определен фактор извлечения: $R=0,982$. Хром (VI) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за 30 с. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при 0,628-6,25 $мкг \cdot см / мл$. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения: $\bar{\epsilon} = 44500 \pm 500$. Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия (рис. 2) установлено, что мольное отношение аниона хрома (VI) к катиону красителя составляет 1:1. Таким образом, состав ИА можно представить в таком виде: $[AO]^+ HCrO_4^-$ (рис. 2).

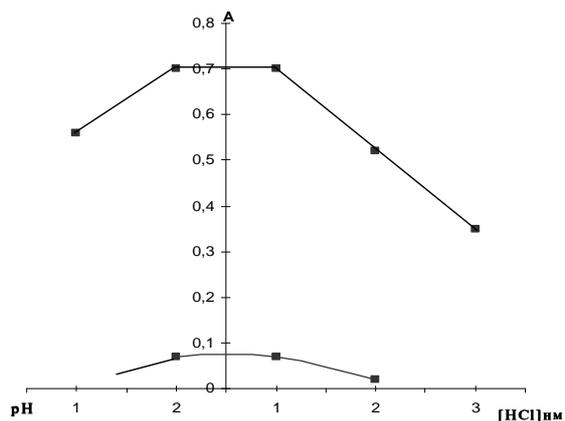


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с АО от кислотности водной фазы: $[Cr(VI)] = 7,92 \cdot 10^{-5} M$, $(\lambda = 497 \text{ нм}, b = 0,1 \text{ см})$.

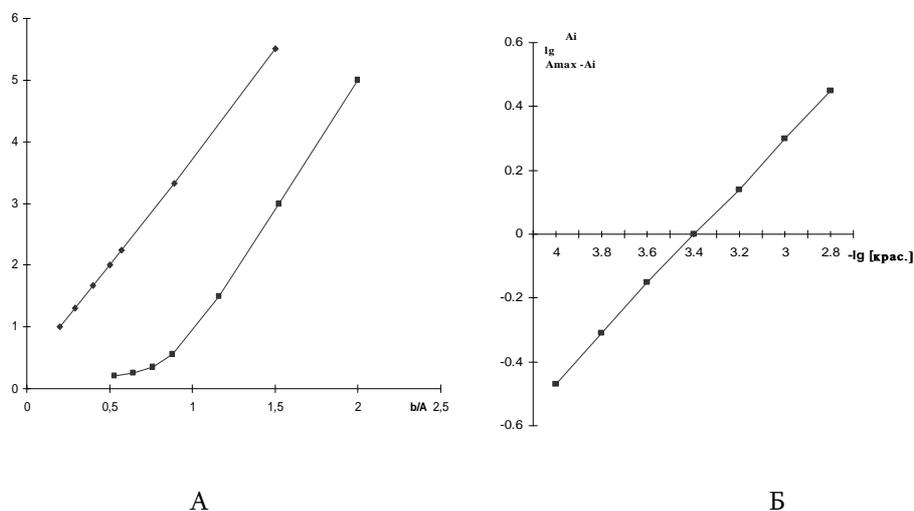


Рис. 2. Определение мольного отношения хрома (VI) и катиона красителя АО в ионном ассоциате методом А) прямой линии Асмуса, Б) сдвига равновесия. $\lambda = 497 \text{ нм}$, $[Cr(VI)] = 7,92 \cdot 10^{-5} M$, $b = 0,1 \text{ см}$.

Исследовано также влияние сопутствующих хрому ионов в различных объектах. Определению $2,0 \text{ мкг}$ хрома не мешают $9,64 \cdot 10^4$ – кратные количества Al; $2 \cdot 10^4$ -кратные Zn; $2,7 \cdot 10^4$ -кратные Mg; $2,6 \cdot 10^3$ -кратные Cu; $1,3 \cdot 10^3$ – кратные Mn, Ni; мешают Cd, Co.

Разработанная методика применена для определения хрома (VI) в молоке, сметане и твороге.

Определение хрома(VI) в молоке. Пробу молока (25 мл) выпаривают на слабой плите в фарфоровой или корундовой чашке досуха. Сухой остаток прокаливают в муфельной печи при $500-600^\circ C$. Приливают $3-5 \text{ мл}$ азотной

кислоты ($\rho = 1,4$), снова выпаривают досуха, затем прокаливают в течение 10-15 мин. К сухому остатку приливают 5-10 мл 1,0 н HCl. Раствор нагревают до 60-70°C, фильтруют и в 25 мл мерной колбе доливают до метки 1,0 н HCl. В делительной воронке к аликвотной части раствора (2,0 мл) приливают 2 мл 1,0 н HCl, 0,5 мл 0,06% АО, 4 мл смеси дихлорэтана с бутилацетатом, 1:1. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстрактов на спектрофотометре "СФ-16" при длине волны $\lambda = 497$ нм ($b = 0,1$ см).

Результаты приведены в таблице.

Определение хрома (VI) в сметане и твороге. Навеску сметаны (3 г) или творога (3 г) в фарфоровом или корундовом тигле обугливают на плите, затем прокаливают в муфельной печи при 500-600°C. К сухому остатку приливают 5-7 мл азотной кислоты ($\rho = 1,4$), выпаривают досуха. Далее продолжают опыт по вышеописанной методике для определения хрома в молоке.

Результаты приведены в таблице.

Таблица

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок
($P=0,95$; $n=6$, $t_{\alpha}=2,54$)

Объект	Сг, мкг		$S_f \cdot 10^{-2}$	$\Delta \bar{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено		
молоко	—	—	—	—
	5,0 10	5,06 10,11	1,20 1,31	$5,06 \pm 0,10$ $10,11 \pm 0,14$
сметана	—	—	—	—
	5,0 10	5,10 9,94	1,28 2,10	$5,10 \pm 0,11$ $9,94 \pm 0,16$
творог	—	—	—	—
	5,0 10	4,96 9,95	2,13 1,81	$4,96 \pm 0,12$ $9,95 \pm 0,15$

Разработанный нами метод более чувствителен, чем метод с АЖ, менее чувствителен, чем метод с риванолом, и доступен для определения хрома в заводских лабораториях.

**ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱՐՋԱԳՈՒՅՆՈՎ ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՈՒՄ**

Ճ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ և Կ. Կ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քրոմի (VI) որոշման հնարավորությունը ակրիդինային շարքի ներկանյութ՝ ակրիդինային նարնջագույնով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվայնությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման

հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն:

Գունավոր իոնական ասոցիատը լուծահանվում է դիքլորէթանի և բուտիլացետատի 1:1 հարաբերությամբ խառնուրդով:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է քրոմի միկրոգրամային քանակները կաթի, թթվասերի և կաթնաշոռի մեջ որոշելու համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY ACRIDINE ORANGE IN MILK AND MILK PRODUCTS

Zh. M. ARSTAMYAN and K. K. MKRTCHYAN

In interaction of chromium (VI) with acridine basic dye - acridine orange has been studied. The colored ionic associate could be extracted by dichlorethane:butilacetate (1:1) binary mixture on pH1 to 1.0 N hydrochloric acid solutions. The optimal concentrations of acridine orange is $3.9 \cdot 10^{-4}$ - $5.85 \cdot 10^{-4}$ M. The range of determined concentration is 0.625-6.25 mcg Cr/ml ($\epsilon = 4,43 \cdot 10^4$ l·mol⁻¹·cm⁻¹).

The molar, ratio between Cr (VI) anion and acridine orange cation in ionic associate has been determinate by Asmuse straight line and shifts of equilibrium methods, which 1:1. The influence of interfering elements on the determination of chromium has been studied.

Methods elaborate have been applied for determination of chromium in milk, sour cream and curds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1986, с. 146.
- [2] Хремцов А.Г., Рагимова А.М. // Сб. "Физико-химические методы анализа и контроль производства". Махачкала, 1986, с. 150.
- [3] Rove C. // J.Food Analysis by Atomic Absorption. I, 1973, p. 44.
- [4] Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1979, с. 43,91.
- [5] Арстамян Ж.М. / Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №2, с. 28.
- [6] Арстамян Ж.М. / Ученые записки ЕГУ, 2003, №2, с. 143.
- [7] Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К. / Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №3, с. 39.