

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №2, 2010 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+546.48+549.6+637.35

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ БРИЛ-
ЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ТАБАКЕ,
МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. В. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна 1
E-mail: st.la@mail.ru

Поступило 10 X 2009

Изучено взаимодействие йодистого анионного комплекса кадмия (II) с основным красителем трифенилметанового ряда – бриллиантовым зеленым. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтана с толуолом (1:4). Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии и др.

Метод применен для определения кадмия в табаке, молоке и молочных продуктах. Он отличается чувствительностью и избирательностью и доступен для применения в заводских лабораториях.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 11.

В связи с повышенным интересом к проблеме окружающей среды возникает вопрос об определении микроколичеств токсичных элементов в различных объектах.

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/мл*. В растительных продуктах кадмий накапливается от удобрения – суперфосфата. Кадмий поступает в организм вместе с пищей (90-95%), водой (5-10%) и воздухом (1%) [1].

Среднее содержание кадмия в молоке и сметане – 0,02, твороге – 0,1, сухом молоке – 0,03 *мг/кг*. Поэтому аналитический контроль за содержанием кадмия должен проводиться достаточно надежными методами [2].

Методы определения кадмия в пищевых продуктах ограничены. Так, колориметрия с дитизином [3] не позволяет определить величины ПДК. Метод также малоизбирателен, т. к. с дитизином реагируют более десяти элементов.

Метод (арбитражный) атомно-абсорбционной спектроскопии отличается высокой чувствительностью (0,005-0,1 мкг/мл) [4]. Однако требуется предварительная обработка пробы и сорбционное или электрохимическое концентрирование кадмия, что приводит к загрязнению проб и делает метод трудоемким [5].

Разработана методика определения кадмия и других тяжелых металлов в табаке в виде хелата с тетра-4-аминофенилпорфирином с использованием микроволнового разложения и ВЭЖХ. ПРО составляет 4 нг/л. Хелат концентрируют твердофазной экстракцией [6].

Контроль за содержанием кадмия на уровне ПДК остается важной экологической задачей. Красители как реагенты имеют особое значение для определения элементов (в частности, кадмия), не обладающих хромофорным действием. С этой точки зрения экстракционно-абсорбциометрический (ЭА) метод определения микрограммовых количеств элементов с применением основных красителей отличается высокой чувствительностью и избирательностью [7]. При экстракции в органический слой переходит ионный ассоциат (ИА) кадмия (II) с катионом красителя, а избыток красителя и большинство сопутствующих кадмию ионов остаются в водной фазе.

Ранее нами были разработаны ЭА метода определения кадмия основными красителями трифенилметанового (ТФМ) ряда – фуксином (Ф) [8] и кристаллическим фиолетовым (КФ) [9].

В настоящей работе рассмотрена возможность применения другого представителя ТФМ ряда – бриллиантового зеленого (БЗ), для ЭА определения кадмия.

Экспериментальная часть

Раствор кадмия готовили растворением CdCl_2 в воде. Титр раствора устанавливали комплексометрическим методом [10]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой. Растворы красителя и йодистого калия готовили растворением навески препаратов марки «ч.д.а.» в воде и отфильтровали (кроме КJ).

Оптическую плотность (ОП) окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре «СФ-16», а pH растворов – на потенциометре со стеклянным электродом.

Для установления оптимальных условий образования и извлечения ИА экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, в качестве экстрагентов были испытаны полярные и неполярные растворители: сложные эфиры уксусной кислоты, хлорпроизводные предельных углеводов, бензол и его гомологи, а также их бинарные смеси.

Опыты показали, что лучшим растворителем оказалась смесь дихлорэтана с толуолом (1:4). Максимум светопоглощения водного раствора БЗ и экстрактов ИА наблюдается при длинах волн $\lambda=625-640$ нм. Далее измерения проводили при $\lambda=630$ нм. Изучена зависимость ОП экстрактов от кислотности водной фазы. Опыты проводили в интервале от pH 1 до 3 н

H₂SO₄. Оптимальной оказалась 2 н H₂SO₄, где реагент извлекается незначительно. При кислотности менее 1 н H₂SO₄ сильно извлекается простая соль красителя (рис. 1).

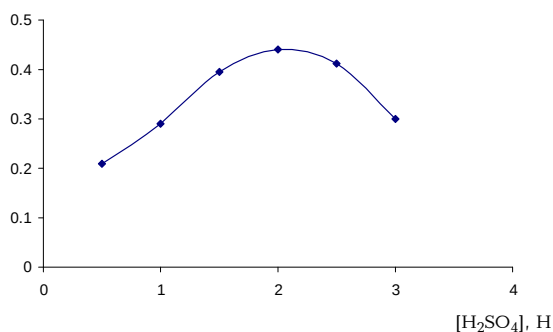


Рис. 1. Зависимость ОП экстрактов ИА кадмия от кислотности водной фазы, [Cd(II)]= $4,46 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda=630$ нм, $v=0,1$ см.

Важную роль играет влияние концентрации галогенид-иона. С увеличением концентрации йодид-ионов ОП экстрактов ИА возрастает и принимает постоянное значение при добавлении 0,4-0,6 мл 0,1 н раствора КJ. При дальнейшем увеличении концентрации йодид-ионов ОП экстрактов уменьшается, что связано с образованием координационно-насыщенного комплекса кадмия с более высоким зарядом CdJ_4^{2-} , не экстрагируемого основными красителями.

Оптимальная концентрация красителя составляет 0,4-0,6 мл 0,1% раствора БЗ, что составляет $8,3 \cdot 10^{-4}$ – $1,245 \cdot 10^{-3}$ М.

Экстракционное равновесие устанавливается за 1,0 мин. Кадмий (II) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R=0,98$.

Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации кадмия 0,125-10 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент поглощения $\epsilon_{630}=1,01 \cdot 10^5 \pm 300$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное соотношение Cd(II) к катиону красителя в ИА составляет 1:1 (рис. 2).

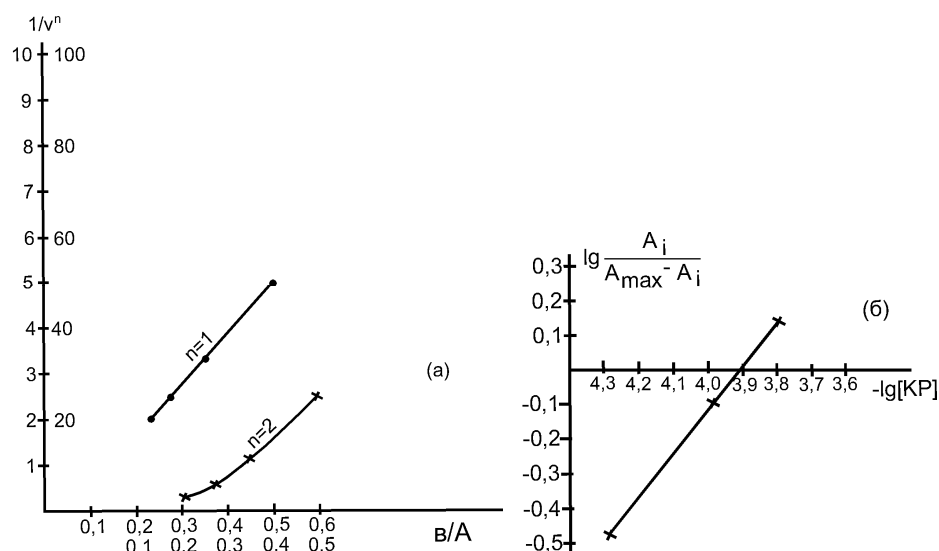


Рис. 2. Определение состава ИА: а) методом прямой линии Асмуса, б) методом сдвига равновесия. (A_i – ОП ИА при i -ом объеме, $A_{\max}$ – ОП ИА в точке насыщения).

Согласно теории экстракции, подтверждается тот факт, что реакционноспособной формой кадмия (II) является CdJ_3^- . Состав ИА можно представить так: $[BZ^+][CdJ_3^-]$.

Изучено влияние некоторых макро- и микроэлементов, содержащихся в табаке, молоке и других объектах. Определению 2 мкг кадмия не мешают: $2,25 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca, Mg; $8,6 \cdot 10^3$ -кратные Zn; $2,25 \cdot 10^3$ -кратные Co, Ni, Al, Mn. Мешают Fe, Cr.

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

Определение кадмия в табаке. Из 30 штук сигарет снимают табак, обугливают на электрической плитке в корундовой чашке, затем прокаливают в муфельной печи при $600-700^\circ C$. Приливают 5-7 мл HNO_3 ($p=1,4$), и снова прокаливают в течение 10-15 мин. К сухому остатку приливают H_2SO_4 (2 н), нагревают до $70-80^\circ C$ и после фильтрования раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, доливают до метки H_2SO_4 той же концентрации.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) приливают 1 мл H_2SO_4 (2 н), 0,4 мл 0,1 н KJ, 0,5 мл 0,05% раствора БЗ, 2 мл смеси толуола с дихлорэтаном (4:1). После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП на спектрофотометре "СФ-16" при $\lambda=630$ нм, $b=0,1$ см.

Определение кадмия в молоке, сметане и твороге. Навеску пробы сухого молока (3 г), сметаны (3 г) и творога (3 г) обугливают на электрической плитке, затем прокаливают в муфельной печи при $600-700^\circ C$. К сухому остатку приливают 5-7 мл HNO_3 ($p=1,4$), выпаривают, снова прокаливают в течение 10-15 мин. Далее продолжают по вышеописанной методике для определения кадмия в табаке.

Статистическая обработка всех результатов приведена в таблице.

Таблица

**Определение кадмия в табаке, молоке, сметане и твороге. Правильность результатов анализа.
Проверка методом добавок (n=7; p=0,95; t_α=2,45)**

Объект	Кадмий, мкг		S·10 ⁻²	$\Delta \bar{c}_x \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено		
табак	10,0	10,11	1,06	10,11-0,01
молоко	10,0	10,03	1,10	10,03-0,11
сметана	10,0	10,12	0,80	10,12-0,07
творог	10,0	10,07	1,30	10,07-0,12

Количество кадмия в пробах находили по калибровочному графику. Так как в исследуемых образцах кадмий отсутствовал, правильность результатов анализа проверяли методом добавок.

Таким образом, с использованием в качестве экстрагента бинарной смеси высокополярного растворителя дихлорэтана и инертного растворителя толуола разработан прямой ЭА метод определения микрограммовых количеств кадмия (II). Также не требуется флотации, декантации и растворения осадка в ацетоне, что сокращает продолжительность анализа и повышает воспроизводимость метода. Разработанный нами метод более чувствителен и избирателен, чем ранее описанные в литературе фотометрические методы [11].

**ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՇՈՂԱԿՆՑԱ
ԿԱՆԱՉՈՎ ԾԽԱԽՈՏԻ, ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՈՒՄ**

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Վ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Հետազոտված է կադմիումի յոդիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ շողակնյա կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է տոլուոլ-դիքլորէթան (4:1) հարաբերությամբ բինար խառնուրդով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի, կալիումի յոդիդի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները և այլն: Մեթոդը կիրառվել է ծխախոտի, կաթի, թթվասերի և կաթնաշոռի մեջ կադմիումի որոշման համար: Մեթոդը աչքի է ընկնում բարձր զգայունությամբ, ընտրողականությամբ և մատչելի է գործարանային լաբորատորիաներում կիրառելու համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM BY BRILLIANT GREEN IN TOBACCO, MILK AND MILK PRODUCTS

Zh. M. ARSTAMYAN and S. V. MKRTCHYAN

Yerevan State University
1A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: st.la@mail.ru

The interaction of iodide anion complex of cadmium with basic dye brilliant green has been investigated. The forming ionic associate could be extracted by toluene-dichloroethane (4:1) binary mixture. Maximal light absorption is observed at $\lambda=625-640\text{ nm}$ wavelengths. The optimal acidity of aqueous phase is $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$, optimal concentration of reagent is $8,3\cdot 10^{-4} - 1,245\cdot 10^{-3}\text{ M}$ and KJ - $4\cdot 10^{-2} - 6\cdot 10^{-2}\text{ M}$. The range of determined concentration is $0,125-10\text{ mcg/ml}$, $\varepsilon_{630}=1,01\cdot 10^5\pm 300\text{ (l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$.

The method was used for determination of cadmium contents in tobacco, milk, sour cream and curds. The method is 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] *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961, с. 264.
- [4] *Алексеев А.А., Ильин И.П., Лурье Е.М.* // Агрохимия, 1982, №11, с. 136.
- [5] *Гринштейн И.П., Васильева Л.А., Максимова Ю.В.* // ЖАХ, 2003, т. 58, №7, с. 699.
- [6] *Гуанью Янг, Жанг Ли, Хонглин Ши, Юнус Ванг* // ЖАХ, 2005, т. 60, №5, с. 542.
- [7] *Блюм И.А.* Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с. 134.
- [8] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Информационные технологии и управление, 2007, 16, с. 146.
- [9] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Ученые записки ЕГУ, 2009, №1, с. 29.
- [10] *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Наука, 1964.
- [11] *Щербов Д.П., Матвеец М.А.* Аналитическая химия кадмия. М., Наука, 1973, с. 91. №