

Химия

УДК 542.61+646.766+549.6+637.35

Ж.М. АРСТАМЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем трифенилметанового ряда – метиловым зеленым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, избирательность экстракции и т.д. Метод применен для определения хрома в молоке, сметане и твороге.

Метод прост и доступен для применения в заводских лабораториях.

Высокое качество молока и продуктов его переработки частично определяется сбалансированным содержанием в них микроэлементов. В цельном молоке обнаружено 18 макро- и микроэлементов, которые играют существенную роль во многих жизненных процессах человека. В наибольшем количестве (50–200 мг/кг) в нем содержатся кальций, натрий, фосфор, магний, в наименьшем – стронций, никель, хром. Последний в виде трехвалентных соединений является незаменимым питательным элементом. Его потребность для организма 50–200 мкг в день. В повышенных количествах особенно хром (VI) токсичен. Содержание хрома в молоке составляет 0,06–0,2 мг/кг [1]. Однако минеральный состав молока подвергается сезонным и антропогенным изменениям. Поэтому аналитический контроль за содержанием хрома должен проводиться достаточно надежными методами.

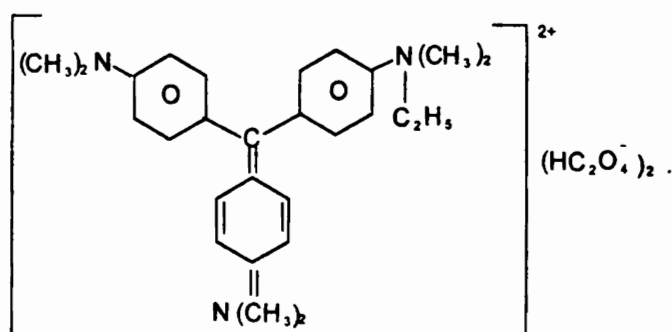
Из известных в литературе методов для определения хрома рекомендуется атомно-абсорбционная спектрофотометрия как арбитражный метод [2, 3], для текущих исследований применяется дифенилкарбазидный мало-чувствительный, малоизбирательный спектрофотометрический метод [4].

Ранее нами была показана возможность применения различных основных красителей для определения микрограммовых количеств хрома в объектах окружающей среды [5–7].

Для определения хрома в молоке, сметане и твороге был применен краситель тиазинового ряда – метиленовый голубой [8].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя трифенилметанового ряда – метилового зеленого (МЗ) для определения микрограммовых количеств хрома.

МЗ, в отличие от других красителей, имеет двухзарядный катион.



Согласно литературным данным, такие красители образуют неэкстрагирующийся ионный ассоциат. С этой точки зрения взаимодействие хрома (VI) с МЗ представляет большой интерес и никем не изучено.

Экспериментальная часть. Раствор хрома (VI) готовили растворением точной навески $K_2Cr_2O_7$ (высушенного при $140^\circ C$) в воде, а раствор красителя – по навеске препарата марки “Reanal” в воде и отфильтровали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ–16, а pH растворов – на потенциометре ЛПУ–01 со стеклянным электродом.

Предварительными опытами установлено, что хром (VI) с катионом МЗ образует ионный ассоциат (ИА).

С целью установления оптимальных условий определения хрома экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, для извлечения ИА в качестве экстрагентов использовали предельные углеводороды, их хлорпроизводные, ароматические углеводороды, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Опыты показали, что лучшим экстрагентом является бензол. ОП холостого опыта при этом равняется нулю. Максимальное светопоглощение экстрактов ИА наблюдается при длине волны 640 нм . Хром (VI) практически полностью извлекается из pH 1,0 до $1,0M$ растворов HCl. Далее, экстракцию проводили из $0,5M$ раствора HCl.

Оптимальная концентрация красителя составляет $3,21 \cdot 10^{-3} - 4,81 \cdot 10^{-3} M$. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R=0,97$. ИА хрома (VI) с МЗ извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие достигается за 1 мин. ОП экстрактов ИА сохраняется в течение 4 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации хрома $0,125-5,0\text{ мкг/мл}$. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент поглощения $\bar{\epsilon}_{640} = 65000\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Методами Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение хрома (VI) к катиону красителя в ИА равно 1:1. Состав ИА можно представить так: $[M3]^+ [HCrO_4]^-$.

Несмотря на то, что исходные формы катиона МЗ и аниона хрома (VI) двухзарядные, в состав ИА входят однозарядные ионы. Это объясняется тем, что экстракция осуществляется при низкой кислотности водной фазы,

где краситель переходит в реакционноспособную однозарядную форму. Известно, что основные красители в той или иной степени подвергаются протонизации в кислых растворах. При низкой кислотности хром (VI) также переходит в однозарядную форму HCrO_4^- . Изучено влияние некоторых макро- и микроэлементов, содержащихся в молоке, на экстракцию ИА хрома (VI) с МЗ.

Опыты показали, что определению 2мкг хрома не мешают: $3,3 \cdot 10^4$ -кратные количества Са, Mg; $2,6 \cdot 10^3$ -кратные Mn, Al, Co; $1,98 \cdot 10^{-2}$ -кратные Zn, Cd. Мешают Ni, Fe.

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

Определение хрома (VI) в молоке. Пробу молока (25мл) выпаривают на слабой плите в фарфоровой чашке досуха, прокаливают в муфельной печи при 500–600°C. Добавляют 3–5мл HNO_3 ($\rho=1,4$), снова выпаривают и прокаливают 10–15 мин. К сухому остатку приливают 0,5М HCl, нагревают до 60–70°C, фильтруют и в 25мл мерной колбе доливают кислоту до метки.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2мл) приливают 2мл 0,5М HCl, 0,8мл 0,2%-го раствора МЗ, 5мл бензола. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта при длине волны $\lambda = 640\text{нм}$, $b=0,1\text{см}$. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома (VI) в сметане и твороге. Навеску сметаны (3г) или творога (3г) в фарфоровом тигле обугливают на плите, затем прокаливают в муфельной печи при 500–600°C. К сухому остатку приливают 5–7мл HNO_3 ($\rho=1,4$), выпаривают. Далее, 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		$S_r \cdot 10^{-2}$	$\overline{\Delta C_x} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \text{мкг}$
	введено	найдено		
молоко	—	—	—	—
	5,0 10,0	4,97 9,97	1,15 0,98	$4,97 \pm 0,06$ $9,97 \pm 0,10$
сметана	—	—	—	—
	5,0 10,0	5,08 10,02	1,10 1,05	$5,08 \pm 0,09$ $10,02 \pm 0,10$
творог	—	—	—	—
	5,0 10,0	4,98 9,98	1,13 0,95	$4,98 \pm 0,06$ $9,98 \pm 0,09$

* Для определения хрома (III) при его наличии к сухому остатку приливают 5–7мл 1,0М раствора KOH, 0,4–0,5мл 3%-го раствора H_2O_2 , раствор нагревают до 70–80°C 5–7мин, выпаривают досуха. Приливают 5мл H_2O , упаривают досуха, затем добавляют 0,5М HCl и продолжают по вышеописанной методике.

Разработанный нами метод прост и доступен для определения хрома в заводских лабораториях.

Кафедра аналитической химии

Поступило 06.02.2003

ЛИТЕРАТУРА

1. Хремцов А.Г., Рагимова А.М. – Сб.: Физико-химические методы анализа и контроля производства. Махачкала, 1986, с. 150.
2. Методы анализа пищевых продуктов. М.: Наука, 1988, с. 146.
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. 91, 43.
5. Арстамян Ж.М., Шамилян К.А. – Ученые записки ЕГУ, 1988, № 1, с. 83.
6. Арстамян Ж.М. – Там же, 1986, № 1, с. 101.
7. Арстамян Ж.М., Каринян Р.С. – Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 7, с. 442.
8. Арстамян Ж.М. – Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, № 2, с. 28.

Ժ.Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱՉՈՎ ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՆԵՐՈՒՄ

Ամփոփում

Հետազոտված է քրոմի (VI) փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ մեթիլային կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է բենզոլով pH 1,0-ից մինչև 1,0Մ աղաթթվային լուծույթներից: Հաստատված են լուծահանման օպտիմալ պայմանները: Լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները կազմում են 0,125–5,0 մկգ Cr/մլ ($\bar{\epsilon}_{\lambda_{\max}} = 65000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):

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

Zh.M. ARSTAMYAN

EXTRACTION ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY METHYLENE GREEN IN MILK AND MILK PRODUCTS

Summary

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

The formed ionic associate is extracted by bensole from pH 1,0–1,0M HCl solutions. The optimal concentrations of basic dye is $3,21 \cdot 10^{-3} - 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. The range of determined concentration is 0,125–5,0mcg Cr/ml ($\bar{\epsilon}_{\lambda_{\max}} = 65000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

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