

*Химия*

УДК 542.61+546.48+549.6+637.35

Ж. М. АРСТАМЯН, С. В. МКРТЧЯН

### ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В ТАБАКЕ, МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Изучено взаимодействие йодидного комплекса кадмия с основным красителем трифенилметанового ряда кристаллическим фиолетовым. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтана с толуолом (1:2). Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрации красителя, йодистого калия, кадмия и др. Метод применен для определения кадмия в табаке, молоке, сметане и твороге. Он отличается чувствительностью, избирательностью и доступен для применения в заводских лабораториях.

Кадмий – высокотоксичный кумулятивный яд, который блокирует работу ряда ферментов, поражает почки, печень и нарушает фосфорно-кальциевый обмен. В растительных продуктах кадмий накапливается из-за использования в качестве удобрения суперфосфата. Недельная безопасная доза составляет 6,7–8,3 мкг/кг.

Среднее содержание кадмия в табаке, молоке, сметане – 0,02 мкг/кг, 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 используют полярографический метод [2]. Колориметрия с дитизоном [3] не позволяет определить величины ПДК. Метод также малоизбирателен, так как с дитизоном реагируют больше десяти элементов [4]. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии отличается высокой чувствительностью (0,005–0,1 мкг/мл), однако требуется электрохимическое или сорбционное концентрирование [5–8], что делает его достаточно трудоемким. С этой точки зрения экстракционно-абсорбциометрический (ЭА) метод определения микрограммовых количеств элементов с применением основных красителей является чувствительным, избирательным и простым в применении.

Литературные данные по определению кадмия основными красителями немногочисленны, причем известные методы не обеспечивают надежности

при определении низких концентраций. Так, при применении родамина С [9], метилового фиолетового [10] фотометрируют взвесь образующегося соединения, ошибка определения составляет 20%. Фотометрическое определение с бутилпроламином С невозможно из-за высокого значения «холостого опыта» [11]. Йодид кадмия при взаимодействии с кристаллическим фиолетовым образует осадок, флотируемый изопропилоксидом. После тщательной декантации осадок растворяют в ацетоне и используют для спектрофотометрического определения кадмия. Метод невоспроизводим, так как в осадок переходит также избыток красителя [12].

Ранее нами была показана возможность применения красителя фуксина для прямого экстракционно-абсорбциометрического определения кадмия. При экстракции в органический слой переходит ионный ассоциат, а избыток красителя и большинство сопутствующих ионов остается в водной фазе, поэтому этот метод является чувствительным, избирательным и воспроизводимым [13].

В настоящей работе рассмотрена возможность применения другого представителя трифенилметанового ряда – кристаллического фиолетового (КФ), для ЭА определения кадмия.

**Экспериментальная часть.** Раствор кадмия готовили растворением  $\text{CdCl}_2$  в воде. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим методом [12]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой. Растворы красителя и йодистого калия готовили растворением навески марки ч.д.а. в воде, краситель отфильтровывали.

Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре СФ-16, а рН растворов – на потенциометре со стеклянным электродом.

Для установления оптимальных условий образования и извлечения ионного ассоциата (ИА) экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, в качестве экстрагентов были испытаны хлорпроизводные предельных углеводов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты и их бинарные смеси. Опыты показали, что лучшим растворителем является смесь дихлорэтана с толуолом (1:2). Опыты проводились как в солянокислой, так и в сернокислой средах. Однако в солянокислой среде ОП «холостого опыта» дает высокое значение, поэтому далее опыты проводили в сернокислой среде. Максимум светопоглощения водного раствора КФ и экстрактов ИА наблюдается при длинах волн  $\lambda=575-590$  нм. Далее измерения проводили при  $\lambda=585$  нм.

Важным фактором является влияние концентрации водородных ионов. С этой целью опыты проводили в интервале кислотности от рН 3 до 2,0 N по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Максимальное и постоянное значение ОП экстрактов ИА наблюдается при рН 1. ОП «холостого опыта» незначительна ( $A_{\text{хол}}=0,03$ ). Оптимальная концентрация лиганда-йодида составляет  $3 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$  М, а красителя –  $6,3 \cdot 10^{-4} - 7,56 \cdot 10^{-4}$  М. Экстракционное равновесие устанавливается за 1 мин. Кадмий (II) практически полностью извлекается однократной экстракцией.

Методом повторной экстракции определен фактор извлечения:  $R=0,97$ . Подчиняемость основному закону светопоглощения соблюдается в интер-

вале концентрации кадмия 0,25–5,0 *мкг/мл*. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon_{585} = (9,7 \pm 0,06) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

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

Согласно теории экстракции, подтверждается тот факт, что реакционноспособной формой для Cd(II) является  $\text{CdI}_3^-$ . Состав ИА можно представить так:  $[\text{K}\Phi^+][\text{CdI}_3^-]$ .

Изучено также влияние некоторых макро- и микроэлементов, содержащихся в молоке, табаке и других объектах. Определению 2 *мкг* кадмия не мешают:  $1,05 \cdot 10^5$ -кратные количества Al, Ca;  $1,14 \cdot 10^4$ -кратные Mg;  $4,37 \cdot 10^4$ -кратные Zn;  $5,68 \cdot 10^2$ -кратные Co, Ni. Мешают: Fe, Cr, Cu.

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

*Определение кадмия в табаке.* Из 30 штук сигарет снимают табак, в корундовой чашке обугливают на электрической плите, затем прокаливают в муфельной печи при температуре 600–700° С. Затем приливают 5–7 *мл*  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4$ ), снова прокаливают 10–15 *мин*. К сухому остатку приливают  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 1), нагревают до 70–80° С и после фильтрования раствор переносят в мерную колбу на 25 *мл*, доливают до метки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  той же концентрации.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 *мл*) приливают 2 *мл*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 1), 0,5 *мл* 0,1 *N* раствора KI, 0,5 *мл* 0,025%-го раствора КФ, 4 *мл* смеси толуола с дихлорэтаном (2:1). После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП на спектрофотометре СФ–16 при  $\lambda=585 \text{ нм}$ ,  $\epsilon=0,1 \text{ см}$ .

*Определение кадмия в молоке, сметане и твороге.* Навеску пробы сухого молока (3 *г*), сметаны (3 *г*) или творога (3 *г*) обугливают на электрической плите, затем прокаливают в муфельной печи при температуре 600–700° С. К сухому остатку приливают 5–7 *мл*  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4$ ), выпаривают, снова прокаливают 10–15 *мин*. Далее продолжают по вышеописанной методике для определения кадмия в табаке.

Статистическая обработка всех результатов приведена в таблице.

*Определение кадмия в табаке, молоке, сметане и твороге. Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок ( $n=7$ ;  $P=0,95$ ;  $t_\alpha=2,45$ )*

Объект	Кадмий, <i>мкг</i>		$Sr \cdot 10^{-2}$	$\Delta \bar{C}_x \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$ , <i>мкг</i>
	введено	найдено		
табак	– 10,0	– 10,17	1,15	$10,17 \pm 0,107$
молоко	– 10,0	– 10,07	0,92	$10,07 \pm 0,086$
сметана	– 10,0	– 10,15	0,95	$10,15 \pm 0,090$
творог	– 10,0	– 10,12	0,80	$10,12 \pm 0,087$

Во всех случаях 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 экстракционно-абсорбциометрический метод определения микрограммовых количеств кадмия (II). При его использовании 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.

Кафедра аналитической химии

Поступила 22.10.2007

#### 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 П.** Дитизон и его применение. М.: Наука, 1961, с. 196.
4. **Вильпан Ю.А., Гринштейн И.А., Копейкин В.А., Соловьева С.И.** Ж. аналит. химии, 1997, т. 52, № 5, с. 543.
5. **Алексеев А.А., Ильин П.П., Лурье Е.М.** Агрехимия, 1982, № 11, с. 136.
6. **Webster C., Osteryoung J.** Anal. Chim. Acta, 1990, v. 241, p. 161.
7. **Дрозд А.В., Баскар И.М.** Ж. аналит. химии, 2002, т. 57, № 1, с. 16.
8. **Абдулин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К.** Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, № 6, с. 630.
9. **Лазарев А.И.** Заводск. лаборатория, 1959, т. 25, № 3, с. 783.
10. **Шахверди Н.И., Туманов Л.А.** Методы анализа веществ высокой чистоты. 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, сс. 91, 162.
13. **Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.** Информ. технологии и управление, 2007, № 6, с. 146.

ժ. Դ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ, Ս. Վ. ՍԿՐՏՉՅԱՆ

ԿԱԳՄԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ  
ԲՅՈՒՆԵՂԱՅԻՆ ՍԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆՈՎ ԾԽԱԽՈՏԻ, ԿԱԹԻ ՄԵՋ  
ԵՎ ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է կադմիումի յոդիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ բյուրեղային մանուշակագույնի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է տոլուոլ:դիքլորէթան 2:1 հարաբերակցությամբ բինար խառնուրդով:

Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները: Միջավայրի թթվայնությունը, 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 զգայունությամբ, ընտրողականությամբ և մատչելի է գործարանային լաբորատորիաներում կիրառելու համար:

Zh. M. ARSTAMYAN, S. V. MKRTCHYAN

## EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM BY CRYSTAL VIOLET IN TOBACCO, MILK AND MILK PRODUCTS

### Summary

Interaction of iodide anion complex of cadmium with basic dye crystal violet has been investigated. Formed ionic associate could be extracted by toluene-dichlorethan (2:1) binary mixture. Maximal light absorption is observed at  $\lambda=575-590 \text{ nm}$  wavelengths. The optimal acidity of aqueous phase is pH 1, optimal concentration of crystal violet is  $6,3 \cdot 10^{-4}-7,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  and KI –  $3 \cdot 10^{-2}-7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . The range of determined concentration is  $0,25-5,0 \text{ mcg/ml}$ ,  $\varepsilon_{585} = 97000 \pm 600 (l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ .

The method was used for determination of cadmium contents in tobacco, milk, sour cream and curd. The method is more sensitive and simple than those reported earlier.