

Химия

УДК 542.61+546.48+549.6+637.35

С. В. МКРТЧЯН, Ж. М. АРСТАМЯН

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

Изучено взаимодействие йодидного анионного комплекса кадмия с основным красителем трифенилметанового ряда метиловым зеленым. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией ($R=0,98$) бутилацетатом. Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрации красителя, йодистого калия, кадмия и др. Метод применен для определения кадмия в табаке, мясе, молоке, твороге и сметане. Метод отличается чувствительностью, избирательностью и доступен для применения в заводских лабораториях.

В последнее десятилетие в связи с интенсивным развитием промышленности в окружающей среде значительно возросло содержание тяжелых металлов [1, 2]. Кадмий, высокотоксичный кумулятивный яд, попадает различными путями в атмосферу и почву, а по пищевым цепям – в организм животных и человека. В растения кадмий попадает из минерального удобрения суперфосфата [3].

Важно отметить, что растения усваивают только водорастворимые и обменные подвижные формы металлов [4]. Среднее содержание кадмия в табаке, мясе, молоке и сметане – 0,02, в твороге – 0,1, в сухом молоке – 0,03 *мкг/кг*. Поэтому аналитический контроль за содержанием кадмия нужно проводить достаточно надежными методами [5].

В настоящее время для определения подвижных форм кадмия в растениях и др. объектах используют метод атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной [6] и электротермической атомизацией [7] и вольт-амперометрический метод [8]. Для определения кадмия в пищевых продуктах [9] и растений [10] используют ферментативные методы.

Ранее нами была показана возможность экстракционно-абсорбциометрического (ЭА) определения микрограммовых количеств кадмия основными красителями трифенилметанового (ТФМ) ряда фуксином [11] и кристаллическим фиолетовым [12]. Методы отличаются чувствительностью и избирательностью.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения для определения кадмия другого представителя ТФМ-ряда метилового зеленого (MeЗ). В отличие от других ТФМ-красителей он содержит двухзарядный катион. Согласно литературным данным, такие красители малореакционно-способны. С этой точки зрения исследование взаимодействия Cd (II) с MeЗ представляет большой интерес.

Экспериментальная часть. Раствор кадмия готовили растворением $CdCl_2$ в воде. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим методом [13]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой. Растворы красителя MeЗ и йодистого калия готовили растворением навески препаратов марки ч.д.а. в воде. Раствор MeЗ отфильтровывали.

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16, а pH растворов – на потенциометре ЛПУ-0,1 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 различные растворители и их бинарные смеси: хлорпроизводные предельных углеводов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты. Опыты показали, что лучшим экстрагентом является бутилацетат. 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 MeЗ и экстрактов ИА наблюдался при длинах волн $\lambda = 635-640$ нм. Последующие измерения проводили при $\lambda = 636$ нм.

Максимальное и постоянное значение ОП экстрактов ИА наблюдалось при pH=1. ОП “холостого опыта” $A_{хол} = 0,01$. В качестве раствора сравнения использовали бутилацетат. Оптимальная концентрация йодистого калия составляла $3 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$ М, а красителя – $6,88 \cdot 10^{-4} - 1,204 \cdot 10^{-3}$ М. Экстракционное равновесие устанавливается за 30 с. Кадмий (II) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Окрашенные экстракты устойчивы в течение 2 ч. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R=0,98$. Подчиняемость основному закону светопоглощения соблюдается в интервале концентраций 0,24–10,0 мг/мл. Молярный коэффициент поглощения определен по калибровочному графику: $\epsilon_{636} = (9,4 \pm 0,06) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что мольное соотношение кадмия (II) к катиону красителя в ИА равно 1:1. Состав ИА можно представить как $[MeЗ]^+ [CdI_3]^-$. Изучено влияние некоторых макро- и микроэлементов, содержащихся в мясе, табаке, молоке и других объектах, на экстракцию кадмия. Определению 2 мг кадмия не мешают: $2,1 \cdot 10^4$ -кратные количества Al; $2,2 \cdot 10^3$ -кратные Mg, Mn; $8,6 \cdot 10^3$ -кратные Zn; $1,4 \cdot 10^4$ -кратные Ca; $9,5 \cdot 10^3$ -кратные Co, Ni; $4 \cdot 10^3$ -кратные Fe; мешают – Cu, Cr.

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

Определение кадмия в табаке. В корундовой чашке на электрической плите обугливают табак из 30 штук сигарет. Прокаливание продолжают в муфельной печи при температуре 600–700⁰С. Затем приливают 5–7 мл HNO₃

($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$) и снова прокаливают 10–15 мин. К сухому остатку приливают H_2SO_4 (рН=1), нагревают до 70–80⁰С. После фильтрования раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, доливают H_2SO_4 до метки (рН=1).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) приливают 2 мл H_2SO_4 (рН=1), 0,5 мл 0,1N раствора KI, 0,5 мл 0,1%-го раствора Me_3 , 2 мл бутилацетата. После встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта на спектрофотометре СФ-16 при $\lambda = 636 \text{ нм}$, $v = 0,1 \text{ см}$.

Определение кадмия в мясе. Пробу мяса (3 г) нарезают на мелкие куски, переносят в корундовый тигель, нагревают, обугливают на электрической плите, затем прокаливают в муфельной печи при 600–700⁰С. Приливают 5–7 мл HNO_3 ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$), выпаривают и снова прокаливают 10–15 мин. Далее продолжают по вышеописанной методике для определения кадмия в табаке.

Определение кадмия в молоке, сметане, твороге. Навеску пробы сухо-го молока (3 г), сметаны (3 г) или творога (3 г) обугливают на электрической плите. Далее определение продолжают по вышеописанной методике.

Во всех случаях количество кадмия в пробах находили по калибровочному графику. Так как в исследуемых объектах кадмий отсутствовал, правильность результатов анализа проверяли методом добавок.

Статистическая обработка результатов приведена в таблице.

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

Объект	Кадмий, мкг		Sr · 10 ⁻²	$\Delta\bar{C}_x \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено		
табак	– 10,0	– 10,17	1,15	10,17 ± 0,107
мясо	– 10,0	– 9,88	0,91	9,88 ± 0,08
молоко	– 10,0	– 9,94	1,1	9,94 ± 0,01
сметана	– 10,0	– 9,99	1,64	9,99 ± 0,015
творог	– 10,0	– 9,84	1,4	9,84 ± 0,013

Таким образом, используя в качестве экстрагента бутилацетат, нам удалось разработать прямой экстракционно-фотометрический метод определения микрограммовых количеств кадмия (II). Флотации, декантации и растворения осадка в ацетоне не требуется, что сокращает продолжительность анализа и повышает воспроизводимость метода. Он более чувствителен и избирателен по сравнению с ранее известными фотометрическими методами.

Кафедра аналитической химии

Поступила 12.10.2009

ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Экологический мониторинг для супертоксикантов. М.: Химия, 1996.
2. Зигель Х., Зигель А. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993.

3. **Кривошеин Д.А., Муравей Л.А., Роева Н.Н.** Экология и безопасность жизнедеятельности. М.: ЮНИТИ, 2000.
4. **Ильин В.Б.** Химия в сельском хозяйстве, 1987, № 8, с. 63.
5. Методы анализа пищевых продуктов. М.: Наука, 1988, с. 133.
6. **Pereira-Filto E.R., Berndt H., Arruda M.A.** J. Anal. At. Spectrom, 2002, v. 17, p. 1308.
7. **Milacic R., Kralj B.** Eur. Food Res. Technol., 2003, v. 217, p. 211.
8. **Mamani M.C.V., Aleixo L.M., de Abreu M.F., Rath S.** J. Pharm. and Biomed. Anal., 2005, v. 37, № 4, p. 709.
9. **Шеховцева Т.Н., Мутинова С.В., Веселова И.А.** Рос. хим. ж., 2004, т. 48, № 4, с. 95.
10. **Мутинова С.В., Веселова И.А., Парова Л.М., Шеховцева Т.Н.** ЖАХ, 2008, т. 63, № 10, с. 1103.
11. **Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.** Информ. техн. и управл., 2007, № 6, с. 146.
12. **Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.** Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2009, № 1, с. 29.
13. **Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964.

Ս. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

ԿԱԳՄԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐՔՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱՉՈՎ ԾԽԱԽՈՏԻ, ՄՍԻ, ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ
ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՈՒՄ

Ամփոփում

Հետազոտված է կադմիումի յոդիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը եռֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ մեթիլային կանաչի հետ: Ստացված իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է բութիլացետատով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման պայմանները՝ միջավայրի թթվայնությունը, ներկանյութի և կալիումի յոդիդի կոնցենտրացիաները, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները և այլն: Մեթոդը կիրառվել է ծխախոտի, մսի, կաթի, կաթնաշոռի և թթվասերի մեջ կադմիումի որոշման համար: Այն աչքի է ընկնում իր զգայունությամբ, ընտրողականությամբ և մատչելի է գործարանային լաբորատորիաներում կիրառելու համար:

S. V. MKRTCHYAN, Zh. M. ARSTAMYAN

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

Summary

The interaction of iodide anion complex of cadmium with basic dye methyl green (MG) has been investigated. Forming ionic associate could be extracted by butylacetate. Maximal light absorption is observed at $\lambda=635-640$ nm wavelengths. The optimal acidity of aqueous phase is pH=1, optimal concentration of MG is $6,88 \cdot 10^{-4}-1,204 \cdot 10^{-3}$ M and KI – $3 \cdot 10^{-2}-7 \cdot 10^{-2}$ M. The range of determined concentration is 0,24–10 mcg/ml ($\epsilon_{636} = 94000 \pm 600$ l·mol⁻¹·cm⁻¹). The method was used for determination of cadmium contents in tobacco, meat, milk, sour cream and curd. The method is more sensitive and simple than those reported earlier.