

*Химия*

УДК 542.61+646.766+668.813+63735

К. К. МКРТЧЯՆ, Ж. М. АՐՏԱՄՅԱՆ

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ХРОМА РИВАНОЛОМ В МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Изучено взаимодействие аниона хрома (VI) с основным красителем акридинового ряда риванолом. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтана с ацетоном (1:1). Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, состав ионного ассоциата и др.

Метод применен для определения хрома(VI) в молоке и молочных продуктах.

Высокое качество пищевых продуктов, в частности 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.

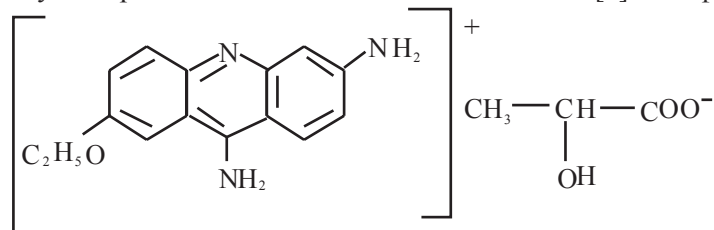
Хром является незаменимым питательным элементом. Его потребность для организма 50–200 мкг в день. В повышенных количествах он (особенно Cr(VI)) токсичен. Содержание хрома в молоке составляет 0,06–0,2 мг/кг [1], поэтому аналитический контроль за содержанием хрома должен проводиться достаточно надежными методами.

Из известных методов для определения хрома рекомендуется атомно-абсорбционная спектрофотометрия как арбитражный метод [2, 3], который, однако, становится устаревшим. Для текущих исследований применяется дифенилкарбазидный малочувствительный спектрофотометрический метод [4].

С этой точки зрения определение хрома основными красителями тиазинового ряда метиленовым голубым [5] и трифенилметанового ряда метиловым зеленым [6] отличается чувствительностью и избирательностью. Акридиновые красители для этой цели не применялись. Ранее нами была показана возможность применения акридинового желтого для определения хрома (VI) в природных и сточных водах [7].

Настоящее сообщение посвящено изучению фотометрической реакции хрома (VI) с красителем акридинового ряда риванолом и разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения хрома.

Риванол (этакридин, лактат 2-этокси-6,9-диаминоакридина), известный в медицине как мощное антисептическое средство (противомалярийный препарат), получил применение и в аналитической химии [8]. Его формула:



**Экспериментальная часть.** Стандартный раствор хрома (VI) готовили растворением в воде точной навески  $K_2Cr_2O_7$  (высушенного при  $140^{\circ}C$ ). Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Раствор красителя готовили растворением навески медицинского препарата в воде. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16.

Предварительными опытами было установлено, что катион риванола с анионом хрома (VI) образует ионный ассоциат (ИА) желтого цвета. Для выбора экстрагента испытали ряд органических растворителей: бензол и его гомологи, хлорпроизводные предельных углеводородов, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Из испытанных растворителей только дихлорэтан извлекает ИА в солянокислой среде. ОП «холостого опыта» равняется нулю. Однако ОП ионного ассоциата также имеет низкие значения. С целью повышения чувствительности экстракцию проводили в присутствии ацетона [9]. Максимальное значение ОП ИА получается при применении смеси дихлорэтана с ацетоном (1:1)\*. Максимум светопоглощения ИА наблюдается при длине волны  $\lambda=360-365$  нм. Оптимальная кислотность водной фазы составляет 1–1,5 N HCl. При повышении кислотности наблюдается явление флотации, что нарушает экстракционное равновесие. При повышении концентрации красителя ОП ионного ассоциата увеличивается и принимает постоянное значение при достижении концентрации  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M. Методом повторной экстракции был определен фактор извлечения:  $R=0,98$ . Хром (VI) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за 30 секунд. ОП экстрактов ИА сохраняется постоянной в течение 5 часов. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации хрома 0,6–10  $\mu\text{g/l}$ . На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения  $\bar{\epsilon} = 7,0 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что мольное отношение аниона хрома(VI) к катиону красителя составляет 1:1. Таким образом, состав ИА будет  $[\text{Рив.}]^+ [\text{HCrO}_4]^-$ . Исследовано также влияние сопутствующих хрому ионов в различных объектах. Определению 2 мкг хрома не мешают:  $5 \cdot 10^4$ -кратные количества Al, Ca, Mg;  $4,4 \cdot 10^4$ -кратные Cd, Mn;  $1,0 \cdot 10^4$ -кратные Co, Ni;  $3,3 \cdot 10^3$ -кратные Cu, Fe. Мешают: Sb(V), Au.

\* Ацетон разрушает ИА, освобождается эквивалентное количество красителя, который в ацетоне устойчив длительное время.

Разработанный метод применен 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<sup>0</sup>С. Приливают 3–5 мл азотной кислоты ( $\rho = 1,4$ ), снова выпаривают досуха, затем прокаливают 10–15 мин при той же температуре. К сухому остатку приливают 5–10 мл 1,0 М НСl, раствор нагревают до 60–70<sup>0</sup>С, фильтруют и в 25 мл мерной колбе доливают до метки 1,0 М НСl. В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) приливают 2 мл 1,0 М НСl, 0,6 мл 0,1%-го раствора риванола, 4 мл смеси дихлорэтана с ацетоном (1:1). После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстрактов на спектрофотометре СФ-16 при длине волны  $\lambda=362,5$  нм ( $b=0,1$  см).

*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 600–700<sup>0</sup>С. К сухому остатку приливают 5–7 мл HNO<sub>3</sub> ( $\rho = 1,4$ ) и выпаривают. Далее продолжают по вышеописанной методике для определения хрома в молоке.

Результаты приведены в таблице.

*Определение хрома (VI) в молоке, сметане и твороге (P=0,95; n=6; t<sub>α</sub>=2,54).  
Проверка методом добавок*

Объект	Хром, мкг		Sr·10 <sup>-2</sup>	$\Delta\bar{N}\bar{\sigma} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$ , мкг
	введено	найдено		
молоко	–	–	1,90	5,1 ± 0,1 10,08 ± 0,08
	5,0 10,0	5,10 10,08	0,80	
сметана	–	–	0,50	4,98 ± 0,03 10,15 ± 0,1
	5,0 10,0	4,98 10,15	0,95	
творог	–	–	2,30	5,14 ± 0,13 9,97 ± 0,11
	5,0 10,0	5,14 9,97	1,8	

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

*Кафедра аналитической химии*

*Поступило 10.07.2006*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа пищевых продуктов. М.: Наука, 1988, с. 146.
2. Хремцов А.Г., Рагимова А.М. Сб.: Физико-химические методы анализа и контроля производства. Махачкала, 1986, с. 150.
3. Rove C. – J. Food analysis by atomic absorption, 1973, v. I, p. 44.

4. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979, сс. 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 М.К. – Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, № 3, с. 39.
8. Григорян Л.А., Арстамян Ж.М., Тараян В.М. – Ж. аналит. химии, 1984, т. 39, № 11, с. 20–39.
9. Павлова Н.Н., Блюм И.А. Сб.: Методы химического анализа минерального сырья. 1963, вып. 7, с. 58.

Վ. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ  
ՌԻՎԱՆՈԼՈՎ ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՍԹԵՐՔՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է քրոմի (VI) փոխազդեցությունը ակրիդինային շարքի ներկանյութ ռիվանոլի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիքլորէթանի և ացետոնի (1:1) խառնուրդով: Հաստատված են լուծահանման օպտիմալ պայմանները: Լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները կազմում են 0,6–10 մկգ մլ ( $\bar{\epsilon} = 7,0 \cdot 10^4 \text{ Լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{սմ}^{-1}$ ).

Մեթոդը հաջողությամբ կիրառվել է կաթի, թթվասերի և կաթնաշոռի մեջ քրոմը որոշելու համար:

K. K. MKRTCHYAN, Zh. M. ARSTAMYAN

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM  
BY RIVANOL IN MILK AND MILK PRODUCTS

Summary

The interaction of chromium(VI) with acridine basic dye-rivanol has been studied. The colored ionic associate could be extracted by dichlorethane and acetone (1:1) binary mixture in 1 to 1,5 N hydrochloric acid solutions. The optimal concentration of rivanol is  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . The range of determined concentration is 0,6–10 mcgCr/ml ( $\bar{\epsilon} = 7,0 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

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