

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ РОДАМИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ В
ТАБАКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ**

С.В. Мкртчян, А.С. Сааков, Ж.М. Арстамян

Институт геологических наук НАН РА

Кадмий является токсичным и кумулятивным тяжелым металлом, который даже в низких концентрациях представляет угрозу для здоровья человека. Интоксикация кадмием, в основном, происходит в результате его применения в промышленности. Кадмий поступает в окружающую среду при переработке руды, сжигании мусора – пластмасс, кадмиево-никелевых батареек и пр., из табачного дыма и транспорта.

Несмотря на появление современных методов анализа элементов, экстракционно-абсорбциометрический метод остается актуальным благодаря своей доступности и высокой чувствительности. А преимущество применения основных красителей заключается в том, что с анионными комплексами металлов они образуют ионные ассоциаты (ИА), которые извлекаются органическими растворителями, оставляя избыток красителя в водном растворе. Таким образом, метод становится высокочувствительным и избирательным.

Изучено взаимодействие йодидного анионного комплекса кадмия с катионом красителей родаминового ряда — родамином С (РС) и родамином БЖ (РБЖ). Образующийся ИА извлекается однократной экстракцией бутилацетатом (при применении РС) и бинарной смесью дихлорэтана с толуолом (1:3) (при применении РБЖ). Оптическую плотность органической фазы измеряли при длине волн $\lambda=555$ нм (РС) и $\lambda=515$ нм (РБЖ). Установлены оптимальные условия образования и экстракции ИА: кислотность водной фазы; концентрации красителей, йодистого калия, кадмия и др. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации кадмия 0,625...10 мкг/мл (для РС) и 0,65...10 мкг/мл (для РБЖ). Молярный коэффициент поглощения составляет 62300 ± 400 л·моль⁻¹·см⁻¹ и 28700 ± 300 л·моль⁻¹·см⁻¹ для РС и РБЖ соответственно. Состав ИА кадмия был установлен спектрофотометрическими методами: прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Мольное отношение катиона красителя к йодидному комплексу кадмия (для двух красителей) равно 1:1.

Разработанный нами прямой экстракционно-абсорбциометрический метод был применен для определения кадмия в табаке и молочных продуктах.

Ключевые слова: экстракционно-абсорбциометрический метод, кадмий, родамин С, родамин БЖ, ионный ассоциат, растворитель.

Введение. Кадмий – токсичный тяжелый металл, широко распространенный в окружающей среде. Источники загрязнения кадмием многообразны. Кадмий используется в технике, металлургии, в промышленном производстве сплавов, неорганических красящих веществ, пластмасс и аккумуляторов.

Соединения кадмия вызывают заболевания желудка, блокируют работу ряда ферментов, поражают почки, печень, нарушают работу центральной нервной системы [1,2].

В организм человека кадмий проникает с дымом сигарет (Cd накапливается в табачных листьях), из воздуха, особенно городского (в нем много дорожной пыли, получающейся при истирании шин и тормозных колодок, в состав которых входит кадмий), а также с пищей и водой [3].

Недельная безопасная доза кадмия составляет 6,7...8,3 мкг/кг массы тела человека. Среднее содержание кадмия в табаке – 1 мг/кг, в молоке и сметане – 0,02 мкг/кг, твороге – 0,1 мкг/кг.

Поэтому аналитический контроль за содержанием кадмия в объектах окружающей среды на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК), который нужно проводить достаточно надежными методами, остается важной экологической задачей.

Для определения кадмия используются такие методы, как колориметрия [4], атомно-абсорбционная спектрометрия [5-8], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [9], инверсионная вольтамперометрия [10], высокоэффективная жидкостная хроматография [11], тест-методы [12,13].

Однако эти методы требуют дорогостоящей аппаратуры, малоизбирательны, не позволяют определить кадмий на уровне ПДК, или требуют проведения предварительного концентрирования кадмия.

Для определения микрограммовых количеств кадмия ранее нами был применен экстракционно-абсорбциометрический (ЭА) метод с использованием основных красителей трифенилметанового ряда [14]. Основные красители с анионными комплексами элементов образуют ионные ассоциаты (ИА). При экстракции ИА кадмия переходит в органический слой, а избыток красителя и сопутствующие кадмию ионы остаются в водной фазе. Это позволяет повысить чувствительность метода и определить кадмий без предварительного концентрирования.

Постановка задачи и методика исследования. Целью настоящей работы является разработка ЭА метода определения кадмия в табаке и

молочных продуктах с применением основных красителей родаминового ряда - родамина С (РС) и родамина 6Ж (Р6Ж).

Раствор кадмия готовили растворением CdCl_2 в воде. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим методом [15]. Растворы красителей и йодистого калия готовили растворением навески реагентов в воде. Растворы красителей фильтровали. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой. Раствор серной кислоты готовили разбавлением концентрированной кислоты. Нормальность растворов уточняли при помощи ареометра.

Оптическую плотность (ОП) окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 в кюветах толщиной 0,1 см.

Для установления оптимальных условий образования и извлечения ИА экстракцию проводили в зависимости от основных факторов: выбор растворителя, влияние кислотности водной фазы, концентрации красителей и йодистого калия, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ИА и др.

Результаты исследования и их обсуждение. С целью выбора экстрагента были испытаны различные растворители (ароматические углеводороды, хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты) и их бинарные смеси. Опыты показали, что лучшим растворителем для РС является бутилацетат, а для Р6Ж – смесь дихлорэтана с толуолом (1:3).

Максимум светопоглощения водных растворов красителей и экстрактов ИА наблюдается при длинах волн $\lambda = 550 \dots 560 \text{ нм}$ (для РС) и $\lambda = 510 \dots 520 \text{ нм}$ (для Р6Ж). Далее измерения проводили при $\lambda = 555 \text{ нм}$ (РС) и $\lambda = 515 \text{ нм}$ (Р6Ж).

Изучена зависимость ОП экстрактов от кислотности водной фазы. Максимальное значение ОП экстрактов ИА наблюдается при 3...4 н (РС) и 1...2 н (Р6Ж) по серной кислоте (рис. 1).

Опыты показали, что оптимальная концентрация лиганда-йодида составляет $5 \cdot 10^{-2} \dots 8 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ (РС) и $3 \cdot 10^{-2} \dots 6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ (Р6Ж), а оптимальная концентрация красителей: РС - $2,64 \cdot 10^{-4} \dots 4,176 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, Р6Ж - $5,2 \cdot 10^{-4} \dots 7,28 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Кадмий практически полностью извлекается однократной экстракцией. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,98$ (РС) и $R = 0,97$ (Р6Ж).

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации кадмия $0,625 \dots 10 \text{ мкг/мл}$ (РС) и $0,65 \dots 10 \text{ мкг/мл}$ (Р6Ж) (рис. 2).

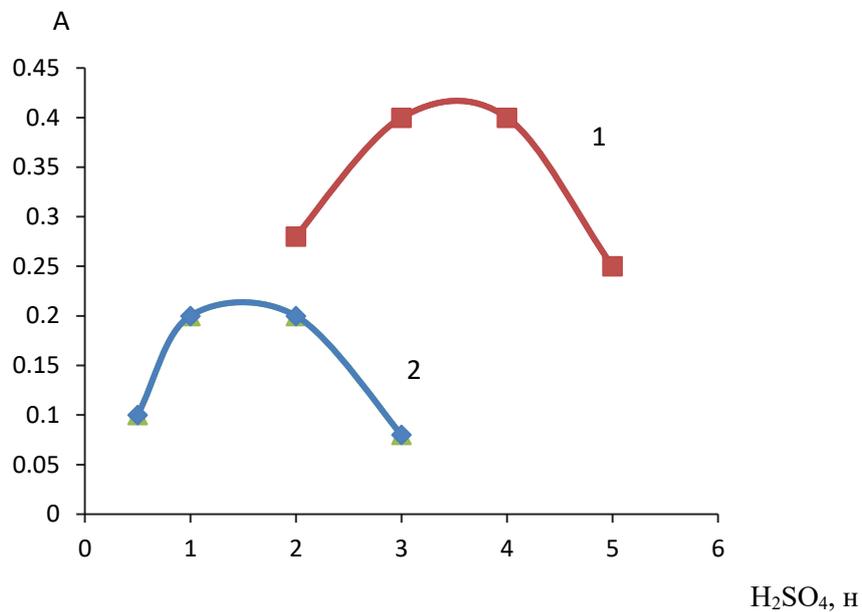


Рис. 1. Зависимость ОП экстрактов ИА кадмия с РС (1) и Р6Ж (2) от кислотности водной фазы; $[Cd(II)] = 4,46 \cdot 10^{-5} M, b = 0,1 \text{ см}$

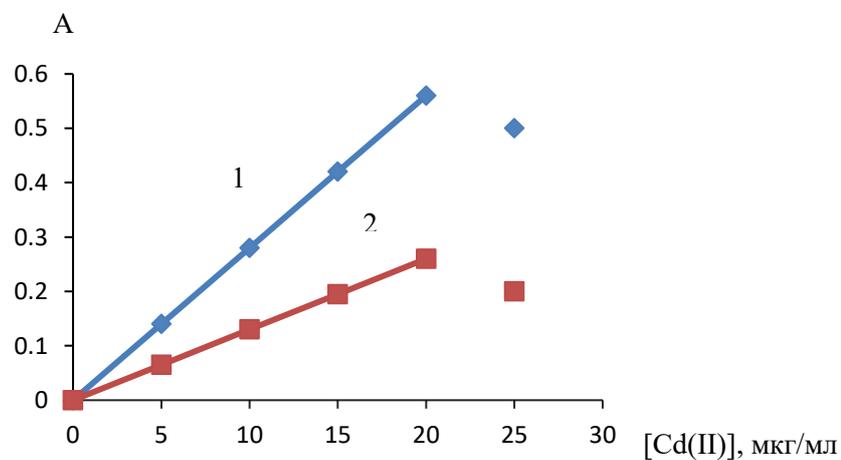


Рис. 2. Зависимость ОП экстрактов ИА Cd(II) с РС (1) и Р6Ж (2) от концентрации кадмия; $[Cd(II)] = 4,46 \cdot 10^{-5} M, b = 0,1 \text{ см}$

На основании данных калибровочного графика рассчитано среднее значение молярного коэффициента поглощения: $\epsilon_{555} = 62300 \pm 400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (РС) и $\epsilon_{155} = 28700 \pm 300 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (Р6Ж).

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

Экстракционное равновесие для обоих красителей устанавливается за 0,5...1 мин. Определению кадмия (II) мешают железо (III) и хром (III).

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

Определение кадмия в табаке. Из 30 штук сигарет снимают табак и обугливают в корундовой чашке на электрической плите. Затем прокаливают в муфельной печи при 600...700°C. После приливают 5...7 мл HNO₃ (ρ=1,4) и снова прокаливают в течение 10...15 мин. К сухому остатку приливают 3 н H₂SO₄ (в случае РС) или 2 н H₂SO₄ (в случае Р6Ж). Раствор нагревают до 70...80°C, затем фильтруют и переносят в мерную колбу на 25 мл, доливают до метки серной кислотой и перемешивают.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) приливают 1 мл H₂SO₄, 0,5 мл 0,1 н КJ, 0,5 мл красителя, 2 мл растворителя. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП органического слоя на спектрофотометре СФ-46 при λ=555 нм (РС) и λ=515 нм (Р6Ж).

Определение кадмия в молоке, сметане и твороге. Навеску пробы сухого молока (3 г), сметаны (3 г) и творога (3 г) обугливают на электрической плите, затем прокаливают в муфельной печи при 600...700°C. К сухому остатку приливают 5...7 мл HNO₃ (ρ=1,4), выпаривают и снова прокаливают 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

Объект	Краситель	Кадмий, мкг		S _r	$\Delta \bar{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$ мкг
		введено	найдено		
Табак	РС	10	9,88	0,04	9,88±0,37
	Р6Ж	10	10,3	0,038	10,3±0,4
Молоко	РС	10	10,13	0,0324	10,13±0,29
	Р6Ж	10	10,2	0,022	10,2±0,3
Сметана	РС	10	10,03	0,0387	10,03±0,38
	Р6Ж	10	10,15	0,029	10,15±0,25
Творог	РС	10	9,73	0,0226	9,73±0,27
	Р6Ж	10	10,13	0,026	10,13±0,28

Правильность результатов анализа проверена методом добавок ($n=7$; $p=0,95$; $t_{\alpha}=2,45$), где n - число опытов; p - коэффициент вероятности; t_{α} - коэффициент Стьюдента; S - стандартное отклонение; S_r - относительное стандартное отклонение; \bar{C}_x - среднее значение полученных концентраций.

Заключение. Разработан прямой ЭА метод определения микрограммовых количеств кадмия с применением родаминовых красителей – РС и Р6Ж. Предлагаемый метод отличается высокой чувствительностью и избирательностью, что позволяет определять кадмий в многокомпонентных системах без предварительного концентрирования или отделения от сопутствующих ионов, т.е. исключает соэкстракцию. Таким образом, сокращается продолжительность анализа и повышается воспроизводимость метода. Простота используемой аппаратуры делает метод практичным и доступным для производственных и аналитических лабораторий.

Литература

1. **Ершов Ю.А., Плетенева Т.В.** Механизмы токсического действия неорганических соединений. - М.: Медицина, 1989. – 272 с.
2. **Mezynska M., Brzóska M.M.** Environmental exposure to cadmium – A risk for health of the general population in industrialized countries and preventive strategies // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – V. 25 (4). – P. 3211-3232.
3. **Крайнов П.Е.** Влияние соединений кадмия на организм человека // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – N 5 (2). – С. 102-103.
4. **Иванчев Г.** Дитизон и его применение. – М.: Наука, 1961. – 450 с.
5. Solid phase extraction vis-à-vis coprecipitation preconcentration of cadmium and lead from soils onto 5,7-dibromoquinoline-8-ol embedded benzophenone and determination by FAAS / **K. Prasad, P. Gopikrishna, R. Kala, T. Prasada Rao, G.R.K. Naidu** // Talanta. – 2006. – V. 69 (4). – P. 938-945.
6. Determination of Cd levels in smoke condensate of Brazilian and Paraguayan cigarettes by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS) / **K. Miranda, A.G.G. Dionisio, O.D.P. Neto, M.S. Gomes, E.R. Pereira-Filho** // Microchemical Journal. – 2012. – V. 100. – P. 27-30.
7. **Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К.** Атомно-абсорбционное определение меди и кадмия с предварительным электрохимическим и сорбционным концентрированием // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55, N 6. – С. 630-632.
8. Прямое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в питьевых молочных продуктах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / **Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина, С.И. Хасанова, Д.И. Ирисов, Р.Р. Хайбуллин** // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, N 3. – С. 275-280.

9. **Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И.** Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73, №9. – С. 680-687.
10. Simultaneous determination of cadmium, lead and copper in the constituent parts of the illegal cigarettes by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry / **T.P. Lisboa, L.V. de Faria, M.A.C. Matos, R.C. Matos, R.A. de Sousa** // Microchemical Journal. – 2019. – V. 150. Article 104183.
11. **Гуанью Янг, Жанг Ли, Хонглин Ши, Юнде Ванг.** Определение ионов тяжелых металлов в табаке и в добавках к табаку с использованием микроволнового разложения и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60, №5. – С. 542-549.
12. **Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б.** Тест-метод отдельного определения ртути (II), кадмия и свинца из одной пробы на волокнистом сорбенте ПАНВ-АВ-17 // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, №6. – С. 592-597.
13. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение кадмия (II) гетарилформазанами / **Т.В. Скорых, И.Г. Первова, Т.И. Маслакова, Т.А. Мельник, И.Н. Липунов** // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, №8. – С. 880-885.
14. **Мкртчян С.В.** Экстракционно-абсорбциометрическое определение кадмия основными красителями трифенилметанового ряда: Автореферат дис. ... к.х.н. – Ереван, 2014. – 26 с.
15. **Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М.: Наука, 1964. - 202 с.

*Поступила в редакцию 19.11.2025.
Принята к опубликованию 25.12.2025.*

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ԼՈՒԾԱՀԱՆԱ-ԿԼԱՆԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈԴԱՄԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ԾԽԱԽՈՏԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՈՒՄ

Ս.Վ. Մկրտչյան, Ա.Ս. Սահակով, Ժ.Մ. Առստամյան

Կադմիումը թունավոր և կուտակվելու ունակություն ունեցող ծանր մետաղ է, որը նույնիսկ ցածր կոնցենտրացիաներում վտանգ է ներկայացնում մարդու առողջության համար: Կադմիումով թունավորումը հիմնականում տեղի է ունենում արդյունաբերության մեջ նրա օգտագործման հետևանքով: Կադմիումը շրջակա միջավայր է ներթափանցում հանքաքարերի վերամշակումից, աղբի՝ պլաստմասսաների, կադմիում-նիկելային և այլնի այրումից, ծխախոտի ծխից և տրանսպորտից:

Չնայած էլեմենտների անալիզի ժամանակակից մեթոդների ի հայտ գալուն, լուծահանա-կլանաչափական մեթոդը շարունակում է մնալ արդիական՝ շնորհիվ իր

մատչելիության և բարձր զգայնության: Իսկ հիմնային ներկանյութերի օգտագործման առավելությունն այն է, որ մետաղների անիոնային կոմպլեքսների հետ առաջացնում են իոնական ասոցիատներ (ԻԱ), որոնք լուծահանվում են օրգանական լուծիչներով, թողնելով ներկանյութի ավելցուկը ջրային լուծույթում: Այդպիսով մեթոդը դառնում է բարձրազգայուն և ընտրողական:

Հետազոտված է կադմիումի յոդիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը ռոդամինային շարքի ներկանյութերի՝ ռոդամին Ս (ՌՍ) և ռոդամին 6ժ (Ռ6ժ)-ի կատիոնի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է բութիլացետատով (ՌՍ-ի կիրառման դեպքում) և դիքլորէթանի և տոլուոլի (1:3) բինար խառնուրդով (Ռ6ժ-ի կիրառման դեպքում): Օրգանական ֆազի օպտիկական խտությունը չափվել է $\lambda=555$ նմ (ՌՍ) և $\lambda=515$ նմ (Ռ6ժ) ալիքի երկարության դեպքում: Հաստատվել են ԻԱ առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային շերտի թթվությունը, ներկանյութերի, կալիումի յոդիդի, կադմիումի կոնցենտրացիաները և այլն: Լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու կադմիումի կոնցենտրացիան կազմում է $0,625 \dots 10$ մկգ/մլ (ՌՍ-ի համար) և $0,65 \dots 10$ մկգ/մլ (Ռ6ժ-ի համար): Կլանման մոյար գործակիցը կազմում է 62300 ± 400 լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹ և 28700 ± 300 լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹, համապատասխանաբար ՌՍ և Ռ6ժ-ի համար: Կադմիումի ԻԱ-ի բաղադրությունը հաստատվել է Ասմուսի ուղիղ գծային և հավասարակշռության տեղաշարժի կլանաչափական մեթոդներով: Ներկանյութի կատիոնի և կադմիումի յոդիդային կոմպլեքսի մոլային հարաբերությունը (երկու ներկանյութերի դեպքում) հավասար է 1:1:

Մեր կողմից մշակված ուղիղ լուծահանա-կլանաչափական մեթոդը կիրառվել է ծխախոտի մեջ և կաթնամթերքում՝ կադմիումի որոշման համար:

Առանցքային բառեր. լուծահանա-կլանաչափական մեթոդ, կադմիում, ռոդամին Ս, ռոդամին 6ժ, իոնական ասոցիատ, լուծիչ:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM BY RHODAMINE DYES IN TOBACCO AND MILK PRODUCTS

S.V. Mkrtchyan, A.S. Saakov, J.M. Arstamyan

Cadmium is a toxic and cumulative heavy metal that poses a threat to human health even in low concentrations. Cadmium poisoning mainly occurs as a result of its use in industry. Cadmium enters the environment during ore processing, waste incineration-plastics, cadmium-nickel batteries, etc., tobacco smoke and transport.

Despite the emergence of modern methods of element analysis, the extraction-absorptiometric method remains relevant due to its accessibility and high sensitivity. The advantage of using basic dyes is that they form ionic associates (IA) with anionic metal complexes, which are extracted with organic solvents, leaving excess dye in the aqueous solution. This makes the method highly sensitive and selective.

The interaction of the cadmium iodide anion complex with the cation of rhodamine dyes—rhodamine S (RS) and rhodamine 6G (R6G) has been studied. The ionic associate formed is extracted by a single extraction with butylacetate (when using RS) and a binary mixture of dichloroethane and toluene (1:3) (when using R6G). The optical density of the organic phase was measured at wavelengths $\lambda=555 \text{ nm}$ (RS) and $\lambda=515 \text{ nm}$ (R6G). The optimal conditions for the formation and extraction of IA have been established: acidity of the aqueous phase; concentrations of dyes, potassium iodide, cadmium, etc. The compliance with the basic law of photometry is observed in the cadmium concentration interval of 0.625–10 $\mu\text{g/ml}$ (for RS) and 0.65–10 $\mu\text{g/ml}$ (for R6G). The molar absorption coefficient is $62300 \pm 400 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $28700 \pm 300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ for RS and R6G, respectively. The composition of cadmium IA was determined using spectrophotometric methods: Asmus direct line and equilibrium shift. The molar ratio of the dye cation to the cadmium iodide complex (for two dyes) is 1:1.

Our direct extraction-absorptiometric method was used to determine cadmium in tobacco and milk products.

Keywords: extraction-absorptiometric method, cadmium, rhodamine S, rhodamine 6G, ionic associate, solvent.