

Invenția se referă la un procedeu de determinare rapidă a cianurilor în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație și poate fi utilizată în industria vinicolă.

Este cunoscut un procedeu de control analitic al ferocianurilor, bazat pe distrugerea compușilor complecși în soluții de acid sulfuric la temperaturi ridicate cu eliminarea, distilarea și absorbția acidului cianhidric și analiza ulterioară a acestuia [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că este foarte dificil, este periculos din cauza eliminării dicianului (CN)₂ și acidului cianhidric (HCN) liber și nu este suficient de exact deoarece moleculele de albastru de Berlin Fe₄[Fe(CN)₆]₃ reprezintă un complex dificil de distrus datorită legăturilor coordinative puternice din complex. Pe lângă aceasta, moleculele de albastru de Berlin în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație sunt înconjurate de un amestec coloidal de componente organice de drojdie și bentonită dispersată.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de analiză rapidă a feri-ferocianurilor (albastrului de Berlin) în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, care include solubilizarea ferocianurilor prin tratare cu o soluție alcalină, urmată de separarea prin filtrare a soluției și analiza acesteia. În urma tratării precipitatelor cleioase cu baze alcaline la pH-ul 11,5...12,0 albastrul de Berlin se descompune cu formarea compușilor complecși solubili în apă – feri(III)-hexacianoferatului(II) metalelor alcaline sau metalelor alcalino-pământoase (Me{FeIII[FeII(CN)₆]}_n). Apoi, soluția obținută este acidulată până la pH-ul 2...3 și este adăugată în exces o sare solubilă de Fe (III), ceea ce duce la formarea din nou a albastrului de Berlin [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în particularitățile de utilizare a sărurilor de fier care constau în faptul că albastrul de Berlin formează în condiții necontrolate compuși în stări de fază instabile solubili în apă – albastru de Turnbull și, în același timp, sediment albastru în formă de fulgi. Cu toate că compoziția chimică a ambilor compuși este identică, diferența în starea lor de fază nu permite asigurarea unei analize cantitative a ferocianurilor și se limitează la o evaluare calitativă a acestora. În plus, acest procedeu necesită un mare volum de muncă și este legat de necesitatea ajustării periodice a pH-ului de la mediu alcalin la cel acid și invers.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asigurarea analizei cantitative a cianurilor în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație la toate etapele procesului de tratare, precum și reducerea complexității controlului analitic și simplificarea procesului.

Problema se soluționează prin aceea că procedeul de determinare rapidă a cianurilor în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, conform primei variante, include solubilizarea ferocianurilor prin tratare cu o soluție alcalină de 3...5% de hidroxid de sodiu sau de potasiu la pH=11...12, separarea fazei lichide de cea solidă, adăugarea la faza lichidă, după neutralizarea acesteia până la pH=5...6, a unei sări de cupru solubile cu formarea sedimentului feri(III)-ferocianurii de cupru în formă de particule coloidale, separarea lui prin centrifugare, spălarea și uscarea până la o greutate constantă la temperatura de 110...130°C, analiza lui gravimetrică și determinarea concentrației grupelor CN după formula:

$$H = \frac{a \cdot 0,52 \cdot 1000}{b},$$

unde: H – concentrația grupelor CN în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, g/dm³;

a – masa sedimentului de feri(III)-ferocianură de cupru, Cu{FeIII[FeII(CN)₆]}₂, g;

0,52 – coeficientul de recalculare a feri(III)-ferocianurii de cupru la grupele CN;

b – cantitatea de sedimente de la cleirea albastră din vinificație, luată pentru analiză, ml.

Problema se mai rezolvă prin aceea că procedeul de determinare rapidă a cianurilor în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, conform variantei a doua, include solubilizarea ferocianurilor prin tratare cu o soluție alcalină de 3...5% de hidroxid de sodiu sau de potasiu la pH=11...12, separarea fazei lichide de cea solidă, adăugarea la faza lichidă, după neutralizarea acesteia până la pH=5...6, a unei sări de cupru solubile cu formarea sedimentului feri(III)-ferocianurii de cupru în formă de particule coloidale, determinarea concentrației feri(III)-ferocianurii de cupru după densitatea optică prin analiza fotocolorimetrică la lungimea de undă de 342 nm pe baza curbei de calibrare, totodată concentrația grupelor CN se determină după formula:

$$H = \frac{a \cdot 0,52 \cdot 1000}{b},$$

unde: H – concentrația grupelor CN în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, g/dm³;

a – masa sedimentului de feri(III)-ferocianură de cupru, Cu{FeIII[FeII(CN)₆]}₂, g;

0,52 – coeficientul de recalculare a feri(III)-ferocianurii de cupru la grupele CN;

b – cantitatea de sedimente de la cleirea albastră din vinificație, luată pentru analiză, ml.

Avantajele acestui procedeu sunt simplitatea de executare, în urma căruia la adăugarea sărurilor de cupru în soluția alcalină limpezită a albastrului de Berlin se formează faza solidă – un precipitat coloidal de feri(III)-ferocianură de cupru cu formula generală Cu{FeIII[FeII(CN)₆]}₂, care este apoi supus analizei gravimetrice sau fotocolorimetrice la consum de timp scăzut.

Datorită valorii mari a constantei de instabilitate a compusului complex, care constituie 5·10⁻²⁸, practic este garantată depunerea lui în sediment.

Sensibilitatea procedurii revendicate constituie 10^{-5} ÷ 10^{-6} de albastru de Berlin în componența sedimentelor de la cleirea albastră din vinificație.

Totodată s-a determinat experimental că odată cu modificarea concentrației de particule coloidale dispersate de feri(III)-ferocianură de cupru în intervalul de la 1 până la 1000 mg/l densitatea optică a suspensiei are dependență liniară la lungimea de undă $\lambda = 342$ nm.

De asemenea, s-a constatat că alți compuși chimici și elemente, care pot fi prezenți în suspensiile analizate, nu împiedică determinarea celor din urmă, deoarece au benzi de absorbție, care sunt diferite de banda de absorbție a compusului complex $\text{Cu}\{\text{FeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]\}_2$.

Procedura este efectuată în felul următor.

O cantitate de produs (solid sau umed) a fost tratată cu soluție alcalină. Astfel, are loc leșierea albastrului de Berlin din sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, cu formarea sărurilor complexe solubile în apă ale feri(III)-hexacianoferatului(II) de metale alcaline sau de metale alcalino-pământoase (K, Na, Ca) cu formula generală $(\text{Me}\{\text{FeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]\})_n$, unde n – valența metalului. Soluția a fost separată de reziduul solid, acidulată cu acid sulfuric sau clorhidric până la pH-ul 5...6, după care s-a adăugat soluție de clorură de cupru. În cazul prezenței în soluția alcalină a anionului complex de albastru de Berlin $\{\text{FeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]\}$ - la acidularea și adăugarea soluției sărurilor de cupru (clorură sau sulfat) se formează un sediment coloidal brun-închis cu aspect de fulgi a feri(III)-ferocianurii de cupru $\text{Cu}\{\text{FeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]\}_2$.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

În 10 ml de precipitat umed cleios din vinificație se toarnă 20 ml de hidroxid de potasiu de 3...5%, prelucrarea se efectuează la pH=11...12, se amestecă bine, se filtrează și întregul volum obținut se acidulează cu acid clorhidric de 2N până la pH 5...6, apoi se adaugă 1...3 picături de clorură de cupru de 10%, după care soluția este agitată. Se formează un precipitat brun-închis al compusului complex $\text{Cu}\{\text{FeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]\}_2$, care indică la prezența albastrului de Berlin în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație. Precipitatul se separă prin centrifugare, se spală de două sau trei ori, se filtrează, se usucă și se supune analizei gravimetrice pentru a determina concentrația grupelor CN după formula:

$$H = \frac{a \cdot 0,52 \cdot 1000}{b}.$$

Exemplul 2

Pentru a construi curba de calibrare au fost folosite suspensiile de control (standard) a compusului $\text{Cu}\{\text{FeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]\}_2$. Intervalul concentrațiilor care se determină pentru probele nediluate este de la 0,5 până la 20 mg/l.

Procesul de leșiere și separare a sedimentului brun-închis a compusului complex $\text{Cu}\{\text{FeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]\}_2$ este similar cu cel descris în exemplul 1. Suspensia obținută se centrifughează, se diluează cu o anumită cantitate de apă distilată, se amestecă bine și se supune analizei fotocolorimetrice rapide la lungimea de undă a benzii de absorbție a compusului complex $\text{Cu}\{\text{FeIII}[\text{FeII}(\text{CN})_6]\}_2$, egală cu $\lambda = 342$ nm. După curba de calibrare se determină concentrația compusului complex din sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, iar concentrația de cianuri poate fi determinată după formulă.

Astfel, procedura propusă de determinare rapidă a cianurilor în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație este simplă de efectuat, exclude formarea de substanțe periculoase și are o sensibilitate ridicată.