



MD 4236 C1 2014.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4236** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int.Cl: *G01N 21/82* (2006.01)
G01N 33/14 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)
C12G 1/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2012 0013 (22) Data depozit: 2012.01.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.06.30, BOPI nr. 6/2013
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; REVENCO Mihail, MD; NENNO Vladimir, MD; COVALIOVA Olga, MD; AGHENIE Cătălina, MD; STOEVA Svetlana, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de determinare rapidă a cianurilor în sedimentele de la cleirea
albastră din vinificație (variante)**

(57) Rezumat:

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.

Procedeul include solubilizarea
ferocianurilor prin tratare cu o soluție alcalină
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,
analiza lui gravimetrică, conform primei
variante, sau analiza fotolorimetrică la
lungimea de undă de 342 nm, conform
variantei a doua, și determinarea concentrației
grupelor CN după formulă.

Revendicări: 2

MD 4236 C1 2014.01.31

(54) Method for rapid determination of cyanides in winemaking adhesive sediments (embodiments)

(57) Abstract:

1 The invention relates to a method for rapid
determination of cyanides in winemaking
adhesive sediments and may be used in the
wine industry.

The method includes the solubilization of
ferrocyanides by treatment with an alkaline
solution at pH=11...12, separation of the liquid
phase from the solid one, addition to the liquid
phase, after its neutralization to pH=5...6, of a
soluble copper salt to form the ferri(III)-copper

2 ferrocyanide sediment, its gravimetric analysis,
5 according to the first embodiment, or
photocolorimetric analysis at a wavelength of
342 nm, according to the second embodiment,
10 and determination of the concentration of CN
groups according to the formula.

Claims: 2

(54) Способ экспресс-определения цианидов в клеевых осадках виноделия (варианты)

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к способу
экспресс-определения цианидов в клеевых
осадках виноделия и может быть
использовано в винодельческой
промышленности.

Способ включает перевод
ферроцианидов в растворимое состояние
путем обработки щелочным раствором при
pH=11...12, отделение жидкой фазы от
твердой, добавление к жидкой фазе, после
ее нейтрализации до pH=5...6, растворимой

2 соли меди с образованием осадка
5 ферри(III)-ферроцианида меди, его весовой
анализ, согласно первому варианту, или
фотоколориметрический анализ при длине
10 волны 342 нм, согласно второму варианту,
и определение концентрации CN групп по
формуле.

П. формулы: 2

Descriere:

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 compuşilor 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 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 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 ferioferocianurilor (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 compuşilor complecși solubili în apă – feri(III)-hexacianoferatului(II) metalelor alcaline sau metalelor alcalino-pământoase $(Me\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\})_n$. 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 solicită un volum mare 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, $Cu\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}_2$, 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, $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$, g;

5 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

10 $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$, 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 $5 \cdot 10^{-28}$, practic este garantată depunerea lui în sediment.

15 Sensibilitatea procedurii revendicate constituie 10^{-5} – 10^{-6} M 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.

20 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 $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$.

Procedul este efectuat în felul următor.

25 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 $(\text{Me}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\})_n$, 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

30 clorură de cupru. În cazul prezenței în soluția alcalină a anionului complex de albastru de Berlin $\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^-$ la acidularea și adăugarea soluției sărurilor de cupru (clorură sau sulfat) se formează un sediment coloidal brun-închis cu aspect de fulgi al feri(III)-ferocianurii de cupru $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$.

Exemple de realizare a invenției

35 *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

40 brun-închis al compusului complex $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$, 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:

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

45 *Exemplul 2*

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

50 Procesul de leșiere și separare a sedimentului brun-închis al compusului complex $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$ 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 $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$, $\lambda = 342$ nm. După curba de calibrare se determină concentrația compusului complex din sedimentele de la cleirea albastră din

55 vinificație, iar concentrația de cianuri poate fi determinată după formulă.

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

5

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Ковалев В., Ковалева О., Дука Г., Гаина Б. Основы процессов обезвреживания экологически вредных отходов виноделия. Кишинэу, АНМ, 2007, p. 84-85

2. RU 2066053 C1 1996.08.27

(57) Revendicări:

1. Procedeu de determinare rapidă a cianurilor în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, care 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{Fe^{III}[Fe^{II}(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.

2. Procedeu de determinare rapidă a cianurilor în sedimentele de la cleirea albastră din vinificație, care 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{Fe^{III}[Fe^{II}(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.

Șef secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

LOZOVANU Maria