



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **27980** (13) **U**
(51) МПК (2006)
G01N 33/38
G01N 31/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ОБМІННОЇ ЄМНОСТІ ГЛИН

1

(21) u200706152

(22) 04.06.2007

(24) 26.11.2007

(72) ПЕРШИНА КАТЕРИНА ДМИТРІВНА, UA,
ВЯТКІНА ОКСАНА ВАЛЕРІЇВНА, UA, ТОЛКАЧОВА
НАТАЛІЯ ВАСИЛІВНА, UA

(73) ТАВРІЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, UA

(56)

(57) Спосіб визначення обмінної ємності глин, що
включає готування водної суспензії глини з

2

наступним титруванням, який відрізняється тим,
що потенціометричне титрування проводять
паралельно 0,4-0,01 н. розчином соляної кислоти
й 0,01-0,005 н. розчином їдкого натру в присутності
доданого 1:2-1:5 в обсязі 0,9-1,2 н. розчину
хлориду натрію, визначають кислотність, лужність і
наявність слабкозв'язаних катіонів заліза в глині,
за значеннями яких розраховують сумарну
ємність.

Пропонований спосіб ставиться до харчової
промисловості й може бути використаний при
оцінці якості бентонітових глин у процесах
посвітління й стабілізації соків, сусел, вин і
виноматеріалів.

Відомий стандартний спосіб оцінки якості
бентонітових глин [Галузевий стандарт «бентоніти
для виноробної промисловості» ОСТ 18-49-71], що
передбачає готування водної суспензії: здрібнений
у ступці бентоніт розмішують із бідістилятом і
дають постояти 15 хвилин, визначають рН, після
чого при помішуванні додають крижану оцтову
кислоту. Суспензію фільтрують у мірну колбу, осад
промивають кілька разів. Відмірений обсяг
фільтрату поміщають у попередньо зважений
тигель і упарюють на водяній лазні досуха. Тигель
переносять у муфельну піч і продовжують
нагрівання при 500-600°C до повного озолення (2-
3 години), після охолодження тигель із осадом
зважують. Підрахунок результатів випробувань
ведуть по формулі:

$$P = (B - A) / 100 / 6$$

A - вага порожнього тигля

B - вага тигля із золю

6 - кількість бентоніту в г, що відповідає 150мл
фільтрату

100 - перерахування на 100г бентоніту.

У фільтраті, що залишився, визначають
кальцій, миш'як, залізо.

Кислотно-основну активність бентоніту
визначають зі знову приготовленої суспензії, що
відстоюють добу, після закінчення цього часу,

суспензію титрують 0,1н. розчином сірчаної
кислоти в присутності фенолфталеїну до
зникнення рожевого фарбування. Кількість
витраченої кислоти множать на коефіцієнт
співвідношення маси навішення до 100г бентоніту.
Отримана величина виражає лужність 100г глини.

Недоліками даного способу є неповне
визначення іонообмінної ємності, що приводить до
відомого завищення кількості використовуваного
бентоніту; неможливості визначення
слабкозв'язаних іонів заліза, що приводить до
появи кристалічного помутніння готового продукту,
а також збільшення обсягу клейових і суслових
опадів. Крім того, даний спосіб - дуже
трудомісткий, і вимагає тривалих і
багатоступінчастих операцій, що значно підвищує
сумарну помилку вимірів, що відбивається на
загальному обсязі використовуваного бентоніту і
як наслідок підвищує собівартість кінцевого
продукту.

Найбільш близьким по своїй сутності й
одержуваних результатах є спосіб визначення
обмінної ємності глин [(РОСПАТЕНТ) (19) SU (11)
1349497 (13) A1 (51) 6 G01 N33/38], що включає
одержання суспензії, її обробку сумішшю розчинів
пірофосфата натрію й трілона Б у співвідношенні
1,5:1, з наступним титруванням отриманої
суспензії розчином органічних барвників,
паралельно титрують дві суспензії випробуваної
глини, потім визначають максимальний обсяг
коагулятив, що спливає і осів по якому визначають
обсяг розчину органічних барвників, що витратили

(13) U

(11) 27980

(19) UA

на титрування, у якому переважає барвник з оптимальним розміром катіонів, величину обмінної ємності (OE, мл-екв/100г) глин розраховують по формулі:

$$OE = 100VN/a$$

де,

V - обсяг розчину барвників, що витратили на титрування, мл;

a - навішення глини в титруємої суспензії;

N - нормальна концентрація розчину барвників, гекв/л;

100 - коефіцієнт для перерахунку на 100г глини.

Недоліком даного способу є послідовна обробка глини пірофосфатом натрію й трілоном Б, які практично повністю блокують кислотно-основні центри й обмінні катіони кальцію внаслідок утворення комплексних з'єднань. Крім того, присутність неселективного комплексоона (трілона Б) неконтрольовано змінює поріг коагуляції, за рахунок взаємодії зі слабкозв'язаними катіонами заліза, що відповідно змінює обсяг розчину органічних барвників, що витратили на титрування й позначається на відтворюваності результатів. Також, одночасна присутність пірофосфат-іонів і трілона Б змінює дзета-потенціал що утворюють органомінеральні міцели, що позначається на стабільності одержуваної суспензії глини й приводить до заниженої оцінки обмінної ємності, а отже, до збільшення кількості використовуваного сорбенту. Крім того, використання способу-прототипу не дозволяє визначити кислотно-основні властивості глин внаслідок малої чутливості використовуваних реагентів до наявності протонів і гідроксильних груп у титруємої суспензії.

В основу корисної моделі поставлене завдання вдосконалити спосіб визначення обмінної ємності глин за рахунок здійснення потенціометричного титрування суспензії розчинами соляної кислоти і їдкого натрію в присутності хлориду натрію, що забезпечує збільшення точності оцінки обмінної ємності бентоніту, зниження кількості операцій, і як наслідок - оптимізація технології й зменшення витрати бентоніту в результаті більше точної оцінки обмінної ємності й кількості слабкозв'язаних іонів заліза.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі визначення обмінної ємності глин, що включає готування водної суспензії глини з наступним титруванням, відповідно до корисної моделі, проводять потенціометричне титрування паралельно 0,4-0,01н розчином соляної кислоти й 0,01-0,05н розчином їдкого натру в присутності доданого 1:2-1:5 по обсязі 0,9-1,2н розчину хлориду натрію, визначають кислотність, лужність і наявність слабкозв'язаних катіонів заліза у глині, за значеннями яких розраховують сумарну обмінну ємність, що забезпечує спрощення процедури аналітичного контролю використовуваної сировини.

Спосіб реалізується таким чином: готується 5% водна суспензія глини, після чого проводиться паралельне потенціометричне титрування отриманої суспензії 0,4 н.-0,01 н. розчином соляної

кислоти й 0,01-0,005 н. розчином їдкого натру в присутності доданого 1:2-1:5 по обсязі 0,9-1,2н. розчину хлориду натрію, з подальшим визначенням кількості поглиненої кислоти й луку за значенням яких розраховують кислотність, лужність і наявність слабкозв'язаних катіонів заліза в глині.

Приклади конкретного виконання.

Приклад: Висушений на повітрі при 25°C бентоніт ділиться по фракціях методом просівання. Відбирається фракція менш 5мм і береться навішення 1г. Навішення змішується з 20мл 1н розчину хлориду натрію. Отриману суспензію 15 хвилин перемішують на магнітній мішалці, після чого приступають до титрування. Спочатку визначається загальна підставність бентоніту титруванням 0,4н соляною кислотою. При титруванні виміри рН проводять через 4 хвилини. Далі в тих же умовах готується нова суспензія, що титрується 0,005н розчином їдкого натру для визначення загальної кислотності (у тому числі слабкозв'язаних катіонів) бентоніту. Значення рН і кількість поглинених кислот і підстав у крапках еквівалентності визначають побудовою диференціальних кривих титрування ($d/dp=f(V)$) Розрахунок ведеться по формулі:

$$N_3(OH^+/H^+) = V_3 N_m / g$$

де

N_3 - число моль(ммоль) еквівалентів в 1г бентоніту (моль-жв/г)

V_3 - обсяг титранта в крапці еквівалентності (л)

N_m - концентрація титранта (моль-екв/л)

g - маса навішення

Певна ємність обміну наведена в таблиці.

Приклади 1, 2, 3, 4, 5 виконують за вищеописаною схемою, і в них варіюється концентрація соляної кислоти. При цьому в прикладі 1 спостерігається значне зниження ємності, пов'язане з не повним визначенням основних груп бентоніту. Приклади 2, 3, 4 за своїми значеннями мало відрізняються друг від друга й мають гарну збіжність результатів. У прикладі 5 знову починає спостерігатися зниження ємності за рахунок зменшення змісту іонів заліза, що можна пояснити процесами комплексоутворення в даному діапазоні концентрації соляної кислоти.

У прикладах 6, 7, 8, 9, 10 змінюваним параметром є концентрація їдкого натру. У прикладі 6 спостерігається значне зниження обмінної ємності, що вказує на недостатню кількість титранта, що не забезпечує повноту визначення компонентів. Приклади 7, 8, 9 за своїми значеннями мало відрізняються друг від друга й мають гарну збіжність результатів. У прикладі 10 спостерігається зниження концентрації катіонів заліза, викликане утворенням гідроксокомплексів.

Приклади 11, 12, 13, 14, 15 розглядають зміни співвідношень обсягів індиферентного електроліту (хлориду натрію) і обсягу суспензії. Недолік хлориду натрію знижує йонну силу розчину, що значно позначається на кінцевому результаті (приклад 11). При додаванні розчину NaCl 1:2-1:5 по обсязі (приклад 12, 13, 14) результати перебувають у вимірюваному діапазоні й добре

Пропонований спосіб дозволяє швидко й ефективно кількісно визначити склад кислотно-основного обмінного комплексу й слабкозв'язаних катіонів заліза не прибігаючи до застосування дорогих реактивів і встаткування.

[illegible]