

Увеличение расхода пара и его температуры влияет на параметры гранулирования лишь до определенных значений. Установлено, что оптимальный расход пара, при котором отмечены наилучшие показатели гранулирования, при производительности установки 100 кг гранул в час составляет 30-40 кг/ч, а оптимальная температура пара лежит в интервале 130 – 140 °С. Дальнейшее увеличение указанных параметров не приводит к улучшению работы линии гранулирования.

Таким образом, указанные выше параметры рекомендованы в качестве рабочих для производства гранул по технологии с использованием перегретого водяного пара на стадии предварительной подготовки отходов биомассы перед гранулированием.

Список использованных источников

1. Рогульска, М. Использование сельскохозяйственных продуктов для энергетических целей / М. Рогульска, А. Гжибек, Г. Вискевски // Механизация и электрификация сельского хозяйства : сб. межведомственный тематический. – 1996. – Вып. 35 – С. 35-45
2. Кукушкин, Е. Б. Брикетирование – дело тонкое / Е. Б. Кукушкин // Новости деревообработки. – 2000. – № 5

Статья поступила в редакцию 19.09.2011 г.

SUMMARY

Classification of oil containing waste (oil-waste) and the review of the basic ways of their recycling and processing is presented. It offers vapor-thermal method of the given kind of a waste processing for the purpose of reception secondary raw and fuel-power resources.

УДК 543.253

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ЗУБНЫХ ПАСТАХ

Н.П. Матвейко, С.К. Протасов

Фтор относится к микроэлементам и присутствует в костных и зубных тканях человека преимущественно в виде неорганических соединений. При недостатке фтора у человека развивается кариес, поэтому в профилактических целях фтор вводят в состав зубных паст. Однако высокие концентрации фтора опасны ввиду способности ионов фтора ингибировать ряд ферментативных реакций, а также связывать биологически активные элементы (например, фосфор, кальций, магний и др.) [1, 2]. Поэтому содержание фторидов в зубных пастах нормируется и обязательно контролируется [3, 4]. Для определения фторид-ионов используют спектрофотометрию, ионную хроматографию и капиллярный электрофорез [5, 6]. Однако наиболее широкое применение получил метод прямой потенциометрии (ионометрии) с использованием фторидселективного индикаторного электрода [3, 7, 8]. Метод прост, не требует дорогостоящих приборов и реактивов, имеет высокую чувствительность и селективность, является экспрессным и легко может быть автоматизирован.

Цель работы – определить содержание фтора (фторид-ионов) в зубных пастах прямой потенциометрией с использованием фторидселективного индикаторного электрода.

Исследования проводили при температуре 25 °С с помощью иономера марки И-130.2М, фторидного индикаторного электрода типа ЭФ-VI, имеющего диапазон

линейности электродной функции в интервале концентраций ионов фтора от $3 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-1} моль/дм³, хлорсеребряного электрода сравнения марки ЭВЛ-1МЗ.1. Растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов марки «ЧДА». В качестве фонового электролита использовали буферный раствор с pH 5,0 – 5,5, содержащий ацетат натрия, хлорид натрия, цитрат натрия, трилон Б и уксусную кислоту. Значение pH раствора проверяли с помощью pH-метра (pH 150M) и, при необходимости, доводили до требуемой величины (5,0–5,5) раствором гидроксида натрия или уксусной кислотой. Стандартный раствор фторида натрия концентрацией 0,1 моль/л готовили из высушенного до постоянной массы при 105 °С фторида натрия. Из стандартного раствора (0,1 моль/л NaF) последовательным разбавлением готовили градуировочные растворы фторида натрия концентрацией (моль/дм³): $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$.

Фторидный электрод ЭФ-VI после длительного хранения в сухом виде выдерживали в 0,001M растворе NaF в течение суток, тщательно промывали дистиллированной водой и хранили в 0,0001M растворе NaF.

Для исследований отобраны образцы восьми наиболее широко применяемых зубных паст разного состава и различных производителей, названия и основные сведения о которых приведены в таблице 1.

Для установления градуировочной зависимости измеряли потенциал фторидного электрода в каждом градуировочном растворе (моль/дм³: $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$), начиная с раствора, имеющего наименьшую концентрацию. Для этого в стакан вместимостью 50 см³ помещали 10 см³ градуировочного раствора, 10 см³ буферного раствора для устранения влияния алюминия и железа. Раствор тщательно перемешивали, погружали фторидный и хлорсеребряный электроды, после стабилизации потенциала (примерно через 3 минуты) измеряли его значение. Затем электроды тщательно промывали (обычно 3 раза) дистиллированной водой. Аналогичным способом измеряли потенциалы фторидного электрода во всех градуировочных растворах. Относительная погрешность единичного измерения не превышала 1 %. Результаты представлены в таблице 2.

По усредненным результатам трех измерений потенциала индикаторного электрода в стандартных растворах фторида натрия строили зависимость E_{cp} от ($-\lg C_F$), которая представлена на рисунке. В программе Microsoft Excel по методу наименьших квадратов выполнена аппроксимация экспериментально полученных точек с подбором аппроксимирующей зависимости линейного вида и указанием достоверности полученной аппроксимации (R^2).

Таблица 1 – Названия и основные сведения о зубных пастах

№ образца	Название зубной пасты / страна-производитель	Основные ингредиенты	Показания
1	2	3	4
1	32 жемчужины / Республика Беларусь	Глицерофосфат кальция, лауралсульфат натрия, фторид натрия, оксид титана (IV), оксид кремния (IV)	Профессиональная защита от кариеса, защита от пародонтита
2	Splat Ультракомплекс / Россия	Лаурилсульфат натрия, гидроксиапатит, нитрат калия, гидрокарбонат натрия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), цитрат цинка	Комплексный уход и отбеливание чувствительной эмали

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
3	Aquafresh 3 Mild & Minty / Великобритания	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), гидроксид натрия, глицерин, экстракт лимона	Тройная защита, укрепление эмали, защита от действия кислот
4	Lacalut fluor / Германия	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), оксид кремния (IV), экстракт лимона	Реминерализует и укрепляет эмаль, защита от кариеса, замедляет процесс потемнения зубов при курении, употреблении чая, кофе
5	Blend-a-med 7 комплекс + отбеливание / Германия	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, гидратированный оксид кремния (IV), пирофосфат калия, дигидропирофосфат натрия, триклозан, экстракт лимона	Защита от кариеса, профилактика пародонтоза
6	New Betadent Blue Granules / Италия	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), бензоат натрия, глицерин, экстракт мяты	Профилактика кариеса, бережное отбеливание
7	Colgate Total / Китай	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, гидратированный оксид кремния (IV), гидроксид натрия, триклозан, экстракт лимона	Защита от кариеса, профилактика пародонтоза
8	Colgate Доктор Заяц / Китай	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, гидратированный оксид кремния (IV), пирофосфат натрия, вкусовая добавка «Клубника»	Предотвращает кариес, для детей старше 2 лет

Таблица 2 – Значения потенциалов фторидного электрода в градуировочных растворах

№ градуировочного раствора	Концентрация фторид-ионов в градуировочном растворе, моль/дм ³	Значения потенциалов по отношению к хлорсеребряному электроду, E (мВ)			Среднее значение потенциала, E _{ср} (мВ)
		E ₁	E ₂	E ₃	
1	1·10 ⁻⁵	267	268	266	267
2	1·10 ⁻⁴	234	233	235	234
3	1·10 ⁻³	181	179	180	180
4	1·10 ⁻²	129	133	131	131
5	5·10 ⁻²	110	112	114	112
6	Буферный раствор	275	274	273	274

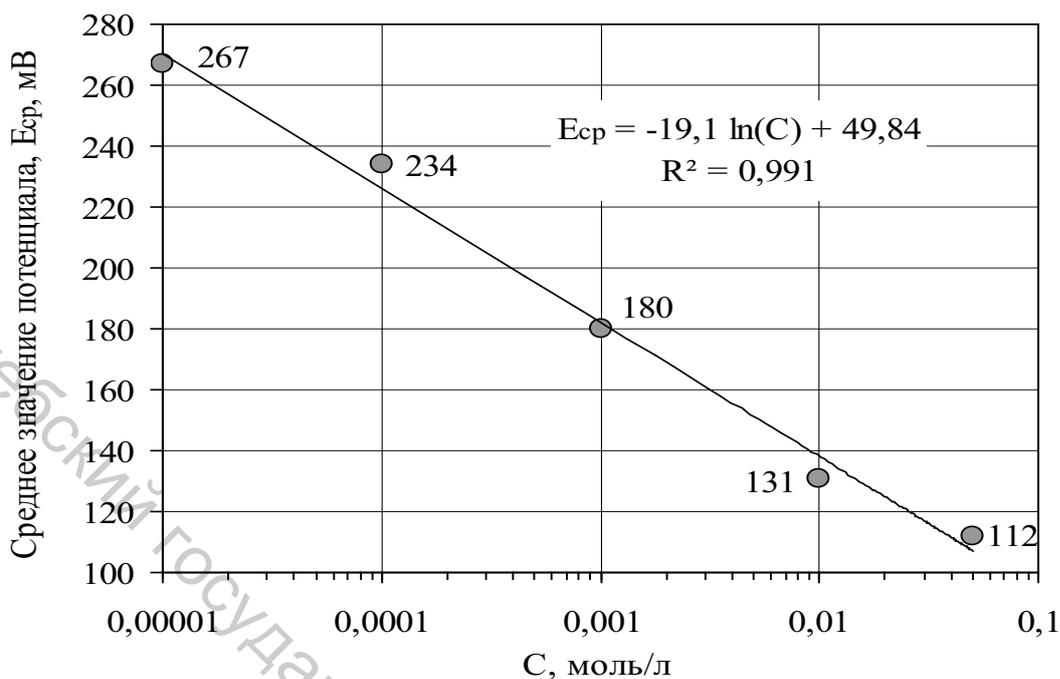


Рисунок – Градуировочная зависимость для фтора

Из данных рисунка видно, что градуировочная зависимость для фтора с достоверностью полученной аппроксимации $R^2 = 99,1 \%$ выражается уравнением:

$$E_{cp} = -19,1 \ln(C) + 49,84 \text{ или } E_{cp} = -43,9 \lg(C) + 49,84, \quad (1)$$

где E_{cp} – среднее значение потенциала фторидного электрода, мВ;

C – концентрация фторид-иона в растворе, моль/дм³.

С целью расчета основных аналитических характеристик методики потенциометрического определения фтора использовали метод «введено-найдено». Для этого проводили по четыре параллельных измерения значения потенциала фторидселективного индикаторного электрода в каждом модельном (стандартном) растворе NaF (моль/дм³): 1) $4 \cdot 10^{-5}$; 2) $2 \cdot 10^{-4}$; 3) $4 \cdot 10^{-3}$; 4) $2 \cdot 10^{-2}$ («введено»). По значениям потенциала, используя градуировочную зависимость (рисунок, уравнение 1), рассчитали содержание фтора в модельных растворах («найдено»). Результаты обработали методом математической статистики [9]. Полученные значения представлены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что относительная погрешность определения фтора с применением фтордселективного индикаторного электрода типа ЭФ-VI для более низких концентраций фторид-иона ($4 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) выше (2,75 и 1,98 % соответственно), чем для более высоких концентраций. При этом для концентрации фтор-иона в растворе $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ она составляет 1,50 %, а для концентрации фторид-иона в растворе $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ – 1,01 %. Относительное стандартное отклонение также уменьшается с увеличением концентрации фторид-иона в растворе: с 2,9 % для $4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ до 0,9 % для концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Для проведения испытаний на содержание фторидов приблизительно 0,5 г зубной пасты взвешивали, результат записывали до третьего десятичного знака, помещали в колбу, приливали 25 см³ дистиллированной воды и 25 см³ 0,5 моль/ дм³ раствора серной кислоты. Колбу соединяли с обратным холодильником и нагревали на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Охлаждали до комнатной температуры, содержимое колбы переносили в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводили раствор до метки дистиллированной водой,

тщательно перемешивали. Значения потенциалов фторидного электрода измеряли для каждого образца зубной пасты три раза в растворе, содержащем 10 см³ приготовленного раствора и 10 см³ буферного раствора (см. выше).

Таблица 3 – Результаты исследований модельных растворов NaF и основные аналитические характеристики

«Введено» фтора моль/дм ³ (μ)	«Найдено» фтора моль/дм ³ (X_i)	Среднее арифметическое значение измеренной концентрации фтора (X_{cp}), моль/дм ³	Относительное стандартное отклонение (s_r), %	Интервальное значение с доверительной вероятностью 95 % $\mu_{изм} = X_{cp} \pm \Delta x$, моль/дм ³	Относительная погрешность $\delta = (X_{cp} - X_i) \cdot 100 / X_{cp}$, %
$4 \cdot 10^{-5}$	$4,09 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	2,9	$(4,00 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$	2,25
	$3,89 \cdot 10^{-5}$				2,75
	$4,10 \cdot 10^{-5}$				2,50
	$3,90 \cdot 10^{-5}$				2,50
$2 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	2,2	$(2,02 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	1,98
	$2,05 \cdot 10^{-4}$				1,49
	$1,98 \cdot 10^{-4}$				1,98
	$1,98 \cdot 10^{-4}$				1,98
$4 \cdot 10^{-3}$	$4,06 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	1,6	$(4,00 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	1,50
	$3,95 \cdot 10^{-3}$				1,25
	$4,05 \cdot 10^{-3}$				1,25
	$3,94 \cdot 10^{-3}$				1,50
$2 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-2}$	0,9	$(1,99 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	0,50
	$2,00 \cdot 10^{-2}$				0,50
	$2,01 \cdot 10^{-2}$				1,01
	$1,97 \cdot 10^{-2}$				1,01

После измерения потенциалов фторидного электрода в исследуемом растворе, используя среднее арифметическое значение трех результатов, по уравнению (1) (или по градуировочной зависимости рисунка) рассчитывали концентрацию фторида в рабочем растворе. По значению концентрации фторида в рабочем растворе вычисляли массовую долю фторида в зубной пасте (% в пересчете на фтор) по формуле

$$X_3 = [(C_\phi \cdot 19 \cdot 100) / (m \cdot 1000)] \cdot 100, \quad (2)$$

где C_ϕ – молярная концентрация фторида в рабочем растворе, рассчитанная по уравнению (1), моль/дм³;

19 – молярная масса фтора, г/моль;

100 – вместимость мерной колбы, см³;

m – масса навески зубной пасты, г.

Зная массовую долю фторида, рассчитали содержание фторида в зубной пасте M (мг/кг) $M = X_3 \cdot 10^4$.

Все полученные результаты представлены в таблице 4.

Анализ данных, приведенных в таблице 4, и их сопоставление с данными таблицы 1 показывает, что содержание фторида (в пересчете на фтор, мг/кг) для всех изученных образцов зубной пасты соответствует информации, представленной на упаковке. При этом величина показателя «масса фторида в пересчете на фтор (мг/кг)» не превышает требований СанПиН 10–64 Республики Беларусь. Гигиенические требования к производству, качеству и безопасности средств гигиены полости рта – 1500 мг/кг [4].

Таким образом, определение фтора в зубных пастах после их обработки раствором серной кислоты потенциометрическим методом с применением фторидселективного индикаторного электрода типа ЭФ–VI возможно (видно из таблицы 3) с относительной погрешностью, не превышающей 2,75 % и относительным стандартным отклонением менее 2,9 % в интервале концентраций $4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Таблица 4 – Результаты измерения массовой доли фторида в зубных пастах

№ п/п	Название зубной пасты/страна-производитель	Среднее значение E , мВ	Масса навески, m , г	Концентрации фторида в растворе, $C_{\text{ф}}$, моль/л	Массовая доля фторида (в пересчете на фтор), X_s , %	Содержание фторида (в пересчете на фтор), M , мг/кг
1	32 жемчужины/ Республика Беларусь	201,3	0,502	0,9846	0,135	1350
2	Splat Ультракompлекс/ Россия	274,3	0,498	0	0	0
3	Aquafresh 3 Mild & Minty/ Великобритания	199,9	0,499	1,5346	0,144	1440
4	Lacalut fluor/ Германия	199,5	0,503	0,8206	0,147	1470
5	Blend-a-med 7 комплекс + отбеливание/ Германия	200,0	0,501	0,8605	0,143	1430
6	New Betadent Blue Granules/ Италия	209,2	0,499	1,1928	0,089	890
7	Colgate Total/ Китай	199,8	0,503	0,9004	0,145	1450
8	Colgate Доктор Заяц / Китай	220,5	0,502	0,9616	0,049	490

Список использованных источников

1. Большая советская энциклопедия / гл. ред. А. М. Прохоров. – Москва : Сов. энцикл., 1978. С. 113.
2. Уход за зубами и полостью рта. [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа : http://www.neways.na.by/uhod_za_zubami.htm. – Дата доступа 12.01.2011.
3. ГОСТ 7983–99. Пасты зубные. Общие технические условия. – Введ. 01.01.2001. – Москва : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. – 36 с.
4. СанПиН 10 64 РБ 98. Гигиенические требования к производству, качеству и безопасности средств гигиены полости рта. – Введ. 29.04.1998. – Минск, 1999. – 23 с.
5. ПНД Ф 14.1;2.179–02. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид–ионов в природных и сточных водах. – Введ. 06.08.2002. – М. 2002. – 10 с.

6. ГОСТ Р 52181–2003. Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. – Введ. 01.06.2004. Москва : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 14 с.
7. Казак, А. С. Твердотельный рН–электрод для анализа фторсодержащих водных растворов / А. С. Казак, С. А. Радионова, М. А. Трофимов, А. А. Пендин // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, № 9. – С 970–976.
8. Карелин, В. А. Потенциометрическое определение фторид–ионов в обессоленных водах энергетических установок / В. А. Карелин, Е. Н. Микуцкая // Известия томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 4. – С.85-91.
9. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – Москва : Мир, 1994. – 146 с.

Статья поступила в редакцию 10.10.2011 г.

SUMMARY

The content of fluoride ions in eight denominations of toothpaste by potentiometric method using the fluoride electrode type EF-VI is determined.

УДК 667.2

ДОРОЖНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

А.П. Платонов, А.А. Трутнёв, С.Г. Ковчур

Цель исследования заключается в разработке рецептуры и технологии изготовления водно-дисперсионной краски для разметки автомобильных дорог. За последние годы значительно увеличился спрос на высококачественную лакокрасочную продукцию, характеризующуюся повышенной долговечностью и меньшим расходом на единицу площади. К перспективным направлениям в лакокрасочной промышленности относится разработка и применение водно-дисперсионных красок. Водно-дисперсионные краски по типу плёнкообразователя делятся на четыре группы: акриловые, акрилстирольные, бутадиенстирольные, поливинилацетатные. Известен состав дорожной разметочной краски, содержащей в качестве полимерного связующего сополимер бутилметакрилата, метилметакрилата и метакриловой кислоты с соотношением мономеров 37:2:1 [1]. Кроме диоксида титана, кальцита, аэросила, дибутилфталата и бутилацетата дополнительно в состав введены смола акриловая амидосодержащая, уайт-спирит, ксилол и ацетон. Сочетание компонентов в определённом соотношении обеспечивает высокую водо-, соле- и износостойкость, а также небольшое время высыхания.

На кафедрах «Химия», «Охрана труда и промэкология» УО «Витебский государственный технологический университет» разработана рецептура белой водно-дисперсионной краски для разметки автомобильных дорог. Краска предназначена для нанесения линий на автомобильных дорогах с асфальтобетонным и цементобетонным покрытиями. В таблице 1 приведены загрузочные рецептуры.

Дисперсия Mowilith LDM 6636 – водная непластифицированная сополимерная дисперсия на основе эфиров акриловой кислоты и стирола. Водородный показатель: рН = 8,5 ± 0,5; вязкость: 100 – 160 с; плотность при 20 °С: 1,01 г/мл; морозостойкость – 15 °С; температура хранения: 5 – 25 °С; внешний вид – белая жидкость.

Диспергатор Mowiplus XW 330 – аммониевая соль полиакриловой кислоты (30 %-ный водный раствор). Жидкость желтоватого цвета; плотность: 1·103 кг/м³; водородный показатель: рН = 7 – 8; вязкость при 20 °С: 300 МПа·с.