

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

Кафедра химических технологий им. проф. А.А. Хархарова

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Методические указания к самостоятельному изучению дисциплины  
и выполнению контрольной работы для студентов заочной формы обучения по  
направлению 18.03.01 «Химическая технология» (профиль Химическая  
технология органических и неорганических веществ, степень «Бакалавр»)

Составители:  
А. М. Киселев  
Н. В. Дашенко

Санкт-Петербург  
2022

УТВЕРЖДЕНО  
на заседании кафедры  
химических технологий  
Протокол № 5 от 10 февраля 2022 г.

Рецензент  
Н.В. Войтова

Методические указания к выполнению контрольной работы по дисциплине «Методы исследования объектов органического синтеза» разработаны по материалам кафедры химической технологии и дизайна текстиля в соответствии с требованиями ФГОС. Предназначены для студентов заочной формы обучения направления подготовки бакалавриата 18.03.01 «Химическая технология», профиль – Химическая технология органических и неорганических веществ при самостоятельной работе.

Учебное электронное издание сетевого распространения  
Издано в авторской редакции

Системные требования:  
электронное устройство с программным обеспечением для  
воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: [http://publish.sutd.ru/tp\\_get\\_file.php?id=](http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=), по паролю. – Загл.  
с экрана.

Дата подписания к использованию г. Рег. №.

ФГБОУВО «СПбГУПТД»  
Юридический и почтовый адрес: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая  
Морская, 18.  
<http://sutd.ru>

## Оглавление

Темы контрольных работ по дисциплине «Методы исследования объектов органического синтеза».....	4
Структура и содержание контрольной работы по дисциплине «Методы исследования объектов органического синтеза».....	5
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.....	8
Лабораторная работа 1 .....	8
Определение реологических характеристик растворов полимеров .....	8
Лабораторная работа 2 .....	15
Тонкослойная хроматография .....	15
Лабораторная работа 3 .....	21
Определение температуры плавления .....	21
Лабораторная работа 4 .....	23
«Определение плотности пикнометрический метод».....	23
Лабораторная работа 5 .....	25
Определение плотности жидкостей с помощью ареометра .....	25
Лабораторная работа 6 .....	26
Спектрометрия в инфракрасной области .....	26
Лабораторная работа 7 .....	28
Спектрофотометрия в видимой области .....	28
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	31

## **Темы контрольных работ по дисциплине «Методы исследования объектов органического синтеза»**

### Вариант 1

Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия. Приборы и методы измерения спектров поглощения. Спектрофотометрия. Применение спектроскопических методов при исследовании текстильных материалов.

### Вариант 2

ИК-спектроскопия. Характеристики ИК-спектров. Приборы для регистрации ИК-спектров и интерпретация спектров. Применение методов ИК-спектроскопии при исследовании текстильных материалов.

### Вариант 3

ЯМР-спектроскопия. Физические принципы ЯМР-спектроскопии и характеристики спектров. Получение спектров ЯМР на современных спектрометрах. Применение ЯМР-спектроскопии при исследовании текстильных и химических материалов.

### Вариант 4

Микроскопия. Поляризационные и интерференционные микроскопы. Применение электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа.

### Вариант 5

Дифракционные методы изучения структуры волокон. Кристаллографические основы структурного анализа. Теория дифракции рентгеновских лучей. Определение степени кристалличности полимерных материалов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

### Вариант 6

Хроматографические методы анализа. Тонкослойная хроматография красителей, текстильно-вспомогательных веществ и волокон. Газовая хроматография. Жидкостная хроматография.

### Вариант 7

Применение методов термического анализа для изучения химических реакций и деструктивных процессов. Термический и термогравиметрический анализ волокон. Фазовые и релаксационные переходы.

### Вариант 8

Оценка светостойкости окрасок материалов. Натурные и ускоренные методы испытаний. Приборы для определения светостойкости окрасок.

### Вариант 9

Качественный и количественный колориметрический анализ в текстильной химии. Определение интенсивности и красящей силы красителей. Анализ многокомпонентных смесей красителей.

#### Вариант 0

Колориметрические методы анализа. Восприятие и измерение цвета. Идентификация цвета. Инструментальная оценка цвета, цветовых различий и белизны.

### **Структура и содержание контрольной работы по дисциплине «Методы исследования объектов органического синтеза»**

Контрольная работа выполняется в виде реферата. Реферат должен быть напечатан шрифтом TimesNewRoman 12 кеглем на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (210×297 мм.). Текст следует писать, соблюдая следующие размеры полей:

- левое – 30 мм;
- правое – 15 мм;
- верхнее – 15 мм;
- нижнее – 20 мм;

Абзац в тексте должен начинаться отступом 10-15 мм. Интервал между строками 10-15 мм (1,5 строки).

Текст реферата разделяют на разделы и подразделы. Разделы, как и подразделы, могут состоять из одного или нескольких пунктов.

Заголовки разделов пишут прописными буквами симметрично тексту, а заголовки подразделов – с абзаца строчными буквами (кроме первой прописной). Переносы слов в заголовках не допускаются. Если заголовок состоит из двух предложений, их разделяют точкой. Подчеркивать заголовки не допускается. Расстояние между заголовками и текстом сверху и снизу – 15-20 мм.

Разделы должны иметь порядковый номер и обозначаться арабскими цифрами с точкой в конце. Введение, содержание и заключение не нумеруются. Подразделы нумеруют в пределах каждого раздела. Номер подраздела состоит из номера раздела и подраздела, разделенных точкой. В конце номера подраздела должна быть точка (например: 2.3.).

Пункты нумеруют арабскими цифрами в пределах каждого подраздела. Номер пункта состоит из номера раздела, подраздела и пункта, разделенных точками. В конце номера должна быть точка (например: 1.1.2.).

Если подразделов нет, то нумерация пунктов должна быть в пределах каждого раздела и номер пункта должен состоять из номеров раздела и пунктов, разделенных точкой. Страницы расчетно-пояснительной записки нумеруют арабскими цифрами внизу страницы по центру. Не допускается сокращение слов, за исключением сокращений, установленных стандартом (ГОСТ 2.316-68).

Реферат должен содержать:

- титульный лист;
- содержание;
- введение;
- основную часть;
- список литературы;

Титульный лист является первым листом реферата и содержит название министерства, университета, сведения о руководителе и исполнителе, а также название реферата. Надписи на титульном листе выполняют строчными буквами (кроме названия реферата) и располагают на листе симметрично. Титульный лист включают в общую нумерацию страниц реферата, но номер страницы на нем не ставят. Пример оформления листа см. ниже.

*В содержании* указывают номера страниц, на которых размещено начало материала разделов и подразделов. Содержание должно включать перечень всех разделов и подразделов реферата.

*Во введении* приводят краткие сведения о теме реферата, его достоинствах и недостатках. Максимальный объем – 1 стр., минимальный объем – 0,5 стр.

*Основная часть* реферата должна быть составлена по результатам работы с литературой и основных понятий и методов математических и естественно-научных дисциплин в объеме, необходимом для профессиональной деятельности и содержать как минимум четыре раздела:

1. Описание метода исследования (основные понятия и определения, достоинства и недостатки метода);

2. Описание инструментальной базы, обеспечивающей проведение исследования (классификация и описание инструментальной базы, принцип работы прибора, ход проведения исследования);

3. Применение инструментальных методов исследования для контроля качества и идентификации органических веществ (текстильная промышленность, кожевенная промышленность, изготовление полимеров и композиционных материалов).

При написании основной части рефераты следует учитывать:

Формулы нумеруют арабскими цифрами в пределах раздела. Номер формулы должен состоять из номера раздела и порядкового номера формулы в разделе, разделенных точкой (например: 3.12). Номер формулы указывают с правой стороны листа в круглых скобках. Пояснение значений символов и числовых коэффициентов приводят непосредственно под формулой в той же последовательности, в какой они даны в формуле. Первую строку пояснения начинают со слова «где» без двоеточия. После наименования приводят единицы измерения. Если величина взята из справочника, то после единицы измерения указывают ссылку на литературу в квадратных скобках. Пояснения не приводят для величин, которые использовали или рассчитывали в предыдущих пунктах. При вторичном использовании формулу не приводят и делают ссылку на номер соответствующей формулы.

Пример:

$$E^* = E' + iE'' ,$$

где  $E^*$  – комплексный модуль упругости при сдвиге,  $E'$  – действительная часть комплексного модуля,  $E''$  – мнимая часть комплексного модуля,  $i = \sqrt{-1}$ .

Иллюстрации, блок-схемы, рисунки располагают после первой ссылки на них симметрично в тексте. Их обозначают словом «рис.» и нумеруют арабскими цифрами в пределах раздела. Номер помещают под иллюстрацией, который должен состоять из номера раздела и порядкового номера иллюстрации (допускается сквозная нумерация). Подпись к иллюстрации должна иметь наименование и все расшифровки. Цифровой материал оформляют в виде таблиц. Таблица размещается после первого упоминания о ней. Таблицы нумеруют арабскими цифрами в пределах раздела. В правой части листа над таблицей помещают надпись «Таблица» с указанием номера, который состоит из номера раздела и порядкового номера таблицы.

При составлении *списка литературы* необходимо указать фамилию и инициалы автора, полное название, место издания, название издательства, год и номер страницы в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008.

Пример:

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия: учебник для хим. спец. вузов / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. – М.: Высш. шк., 1987. – 367 с.
2. ...

## ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторный практикум по методам анализа органических веществ знакомит студентов с приемами анализа качества химических материалов различной природы, с основами физико-химических методов, используемых в лабораторной практике, а также с методиками определения показателей качества органических соединений.

Ход и результаты каждой проделанной работы студенты должны записывать в лабораторный журнал, отвечать на поставленные вопросы, сделать краткие выводы, вклеить образцы и расчетно-графические материалы.

Выполнив все лабораторные и контрольные работы, студенты сдают зачет.

Студенты допускаются к выполнению заданий практикума только после ознакомления с правилами работы в химической лаборатории и инструкцией по технике безопасности. Студенты обязаны выполнять следующие основные требования:

- не приступать к выполнению работы, не усвоив ее содержания по описанию или из объяснений преподавателя;
- взяв для опыта реактив из стеклянного сосуда, закрыть его пробкой и поставить на место в вытяжном шкафу. Сосуды с реактивами не уносить на рабочее место;
- бумагу, химические материалы, остатки реактивов выбрасывать в специальные контейнеры;
- по окончании занятий привести в порядок рабочее место;
- бережно относиться к химической посуде, приборам, реактивам;
- аккуратно обращаться с ртутными термометрами, капиллярными вискозиметрами и ареометрами;
- остатки концентрированных растворов кислот, щелочей и органических растворителей сливать в соответствующие емкости.

### Лабораторная работа 1

#### Определение реологических характеристик растворов полимеров

Вискозиметрические измерения осуществляются для определения вязкости, текучести, структурированности, степени тиксотропного восстановления структуры и других показателей у различных объектов, способных к проявлению вязкого течения под влиянием внешних сдвиговых усилий.

В области химической технологии такими объектами являются растворы и расплавы полимеров, различные загустители и модификаторы вязкости краски, которые должны обладать комплексом необходимых реологических и печатных свойств для получения рисунков высокого качества.

#### Виды вязкости и единицы измерения



Вязкость это свойство структурной системы оказывать сопротивление течению под действием внешних сил.

Динамическая вязкость – коэффициент внутреннего трения – определяется силой сопротивления двух слоев жидкости площадью  $1 \text{ см}^2$ , находящихся на расстоянии  $1 \text{ см}$  друг от друга и движущихся со скоростью  $1 \text{ см/с}$ , и выражается в Паскаль-с ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ). Допускается к применению внесистемная единица динамической вязкости – пуаз (Пз), равный  $0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Кинетическая вязкость равна отношению динамической вязкости к плотности измеряемого объекта при той же температуре:  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ , измеряется в  $\text{м}^2/\text{с}$ , внесистемной единицей для кинематической вязкости является стокс ( $\text{Ст}^2/\text{с}$ )

### Методы измерения вязкости

Измерение вязкости образцов может быть выполнено методами истечения, падающего тела, крутящего момента, вибрации. Вязкость в значительной степени зависит от температуры, поэтому измерение вязкости должно производиться при определенной температуре или с применением термостатирующих устройств.

В вискозиметрах истечения принцип измерения основан на законе Пуазейля, определяющем расход жидкости ( $Q, \text{м}^3/\text{с}$ ), протекающей через цилиндрический капилляр длиной  $L$  и радиусом  $R$  при перепаде давлений  $\Delta P$  и динамической вязкости  $\mu$ :

$$Q = \pi R^4 \Delta P / 8L\mu.$$

В вискозиметрах падающего тела используется закон Стокса, связывающий установившуюся скорость ( $V$ ) падения шарика в жидкости с ее динамической вязкостью ( $\mu$ ,  $\text{Па}\cdot\text{с}$ ):

$$\mu = gd^2(\rho_1 - \rho_2) / 18V,$$

где  $d$  – диаметр шарика,  $\text{м}$ ;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности шарика и измеряемой среды соответственно,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $V$  – скорость равномерного движения шарика при падении,  $\text{м}/\text{с}$ .

В приборах такого типа обычно измеряют не скорость падения шарика, а время, за которое он проходит определенное расстояние. Из представленного выше уравнения видно, что время падения шарика ( $t$ ) при фиксированной высоте падения пропорционально вязкости:  $\mu = kt$ .

В вискозиметрах крутящего момента используют соотношения, описывающие зависимость момента сопротивления ( $M$ ) вращения твердого тела в жидкости от угловой скорости вращения ( $\omega$ ). При вращении соосных измерительного и емкостного цилиндров реализуется следующее соотношение:

$$M = 4\pi\omega L \frac{R_1^2 R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} \mu,$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – соответственно радиусы сосуда и измерительного цилиндра  $L$  – длина цилиндров,  $\text{м}$ ;  $\omega$  – угловая скорость вращения,  $\text{с}^{-1}$ .

В вибрационных вискозиметрах используют зависимость интенсивности волны от коэффициента поглощения при ее прохождении через измеряемую среду и зависимость этого коэффициента от динамической вязкости, выраженные в следующем соотношениях:

$$I = I_0 e^{-x l}, \quad x = 16\pi^2 f^2 \mu / 3\rho C^2,$$

где  $I_0$  и  $I$  - интенсивности соответственно до поглощения и на расстоянии  $l$ .

### **Определение реологических свойств растворов полимеров Вязкость и текучесть исследуемых объектов**

На качество печати оказывают влияние многие факторы: вид материала, поверхностная плотность, масса и тип переплетения ткани, вид печатного оборудования и режим его работы, природа загустителя и других компонентов печатных красок, их реологические свойства и др.

При определении понятия вязкости удобно рассматривать поведение образца, расположенного между двумя параллельными пластинами, нижняя из которых неподвижна.

Под действием внешнего усилия ( $K$ ) верхняя пластина движется в его направлении с постоянной скоростью ( $V$ ), нижняя пластина имеет нулевую скорость, а промежуточные слои характеризуются средней скоростью движения в ламинарном режиме.

Величину падения скорости монослоя можно выразить уравнением,  $c^{-1}$

$$D = \Delta V / \Delta Y$$

Или для более сложных форм движения

$$D = dV / dY$$

При этом значения  $dV$ ,  $dY$  соответствуют значениям бесконечно малых величин  $\Delta V$  и  $\Delta Y$ .

По закону Ньютона вязкость рассчитывается по отношению:

$$K = \eta F D,$$

Т.е. величина внешнего воздействия пропорциональна падению градиента скорости сдвига ( $D$ ) и динамической вязкости образца ( $\eta$ ). При введении величины напряжения сдвига  $\tau = K/F$  закон Ньютона принимает вид

$$\tau = \eta D.$$

Таким образом, напряжение сдвига тем больше, чем больше падение скорости сдвига и вязкость исследуемого объекта. Те растворы или расплавы полимеров, вязкое течение которых описывается законом Ньютона, называются ньютоновскими жидкостями. В этом случае при постоянных давлении и температуре величина динамической вязкости образца является постоянной, независимо от величины прилагаемого сдвигового усилия. Большинство растворов реальных высокополимеров не подчиняются закону Ньютона, у таких объектов вязкость не является постоянной величиной и зависит от величины градиента скорости сдвига и продолжительности действия жидкости:

1. ньютоновские  $\tau = \eta D$ ,  $\eta = \text{const}$  (частный случай);
2. неньютоновские  $\eta = f(D)$ ,  $\eta \neq \text{const}$ ;

3. вязкость растет с увеличением градиента скорости сдвига – дилатантное поведение жидкости;
4. вязкость падает с увеличением градиента скорости сдвига – структурно-вязкое состояние жидкости;
5.  $\eta=f(D)$  и жидкость имеет выраженный предел текучести ( $\tau_0$ ), превышение которого приводит к началу процесса течения;
6. жидкость, вязкость которой зависит от градиента скорости сдвига и времени действия нагрузки:  $\eta=f(D, t)$ ;
7. - вязкость жидкости после снятия нагрузки выше, чем при ее приложении (упрочнение структуры) – реопектическое поведение образца,
8. - вязкость жидкости после снятия нагрузки ниже, чем до и при ее приложении (разрушение структуры) – тиксотропное поведение образца.

Большинство загусток и печатных красок по своему реологическому состоянию относятся структурированным вязким жидкостям, обладающим тиксотропными свойствами. В процессе течения под действием внешних сил (давление ракли) их динамическая вязкость понижается, внутренняя структура разрушается в среднем на 5-25%, а степень тиксотропного восстановления составляет соответственно 95-75%, в зависимости от природы и строения макромолекул используемого загустителя.

Одной из важнейших реологических характеристик является значение градиента скорости сдвига в момент печати. Для различных способов печати и разных видов печатного оборудования эти значения отличаются друг от друга: при фотофильмпечати – 1000-1300 с<sup>-1</sup>; при печати металлическими гравированными валами – от 4000 до 10000 с<sup>-1</sup>. В последнем случае разрушение печатной пасты гораздо сильнее и это надо учитывать при выборе способа нанесения рисунков на текстильный материал.

### **Характеристика вискозиметра Реотест-2**

Прибор Реотест-2 (табл.1) представляет собой прецизионный ротационный вискозиметр, предназначенный для измерения значений динамической вязкости и определения различных реологических показателей в определении величины касательных напряжений в исследуемом образце при фиксированных значениях градиентов скорости сдвига.

#### **Принцип измерения**

Измеряемое вещество в рекомендуемом количестве помещают в кольцевой затвор между двумя коаксильными цилиндрами. Внутренний цилиндр с радиусом  $r$  и длиной  $l$  вращается с частотой  $\omega$  и соединен с цилиндрической винтовой пружиной, колебания которой ( $\alpha$ ) является мерой момента вращения и пропорциональны величине напряжения сдвига ( $\tau_r$ ), возникающего в измеряемом образце:

$$\tau_r = \frac{M}{2\pi r^2}$$

Градиент скорости сдвига определяется соотношением:

$$D_r = \frac{2\omega R^2}{R^2 - r^2}$$

Отсюда динамическая вязкость образца:

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r} = \frac{M(R^2 - r^2)}{2\pi r^2 2\omega R^2}$$

Данное выражение определяет взаимосвязь между значениями динамической вязкости исследуемых образцов и техническими параметрами прибора Реотест-2.

### Техническая характеристика прибора

Таблица 1 - Диапазоны значений реологических показателей при проведении измерений на приборе Реотест-2

Маркировка измерительного цилиндра	Соотношение радиусов измерительных цилиндров (r/R)	Диапазон зон вращения тельного момента	Напряжения сдвига $\tau$ , Н/м <sup>2</sup>	Градиент скорости сдвига D, с <sup>-1</sup>	Динамическая вязкость $\eta$ , Па*с
N	0,98	1	1, 6-32	0,15-1310	1-2*10 <sup>5</sup>
		2	16-320		10-2*10 <sup>6</sup>
S <sub>1</sub>	0,98	1	2,8-56	0,15-1310	2-3,8*10 <sup>5</sup>
		2	28-560		20-3,8*10 <sup>6</sup>
S <sub>2</sub>	0,94	1	3-60	0,05-437	7-12*10 <sup>5</sup>
		2	30-600		70-12*10 <sup>6</sup>
S <sub>3</sub>	0,81	1	4-80	0,0167-145,8	30-5*10 <sup>6</sup>
		2	40-800		300-5*10 <sup>7</sup>
H	0,81	1	15-300	0,0167-145,8	100-18*10 <sup>6</sup>
		2	150-3000		1000-18*10 <sup>7</sup>
Z	0,98	1	17,5-350	0,123-1074	100-28*10 <sup>5</sup>
		2	175-3500		1000-28*10 <sup>6</sup>

### Заполнение измерительного цилиндра

После тщательной очистки измерительного цилиндра в него помещают рекомендуемое количество исследуемого вещества, причем заполнение возможно как сверху, так и снизу цилиндра. Необходимо следить за отсутствием влаги в измерительном цилиндре при его заполнении. После заполнения цилиндр навинчивается в измерительный блок прибора и фиксируется зажимным кольцом.

### Порядок проведения измерений

Для ньютоновской жидкости достаточно провести измерение вязкости при любом выбранном значении градиента скорости сдвига. Для реальных объектов, обладающих структурной вязкостью, целесообразно определение динамической вязкости во всем диапазоне градиентов сдвига от 1,5 (1в) до 1312

(12а) с построением реологических кривых течения, включая их прямые и обратные ветви, с последующим расчетом и анализом реологических показателей. Для большинства загусток и печатных красок вискозиметрические измерения можно проводить с использованием цилиндра  $S_1$ . Построение реологических кривых течения производится в координатах  $\lg \tau - \lg D$ . Величину предела текучести измеряемого образца ( $\tau_0$ ) можно оценить по моменту начала вращения внутреннего цилиндра после включения и рассчитанному значению напряжения сдвига в этот момент.

Прямая и обратные ветви реологических кривых строятся при соответственно возрастающих и падающих значениях градиентов скорости сдвига.

### Вычисление реологических параметров

Расчет величины напряжения сдвига ( $\tau$ ), осуществляется по формуле:

$$\tau = z \cdot \alpha$$

где  $\alpha$  - показания шкалы электроизмерительного блока;

$z$  - постоянная измерительного цилиндра.

$z_1=5,61$  для 1 диапазона шкалы измерений

$z_2=56,3$  для 2 диапазона шкалы измерений.

Для построения реологической кривой течения исследуемых образцов измеряют значения  $\alpha$  для 13 фиксированных положений градиента скорости сдвига.

Расчет динамической вязкости производится по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{D} \cdot 100$$

$$\text{или } \eta = \tau \cdot f, \text{ где } f = \frac{100}{D}$$

С учетом вышепредставленных формул расчет динамической вязкости можно осуществить следующим образом:

$$\eta = z \cdot \alpha \cdot f$$

Таблица 2 - Данные для расчета вязкости и построения реологических кривых течения

Фу нкц ия D	Фиксированные значения градиента скорости сдвига												
	1в	1а	2а	3а	4а	5а	6а	7а	8а	9а	10а	11а	12а
	1,5	3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,0	81,0	145, 8	243	437	729	131 2
T	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
f	66,7	33,3	18,5	11,1	6,2	3,7	2,1	1,2	0,69	0,41	0,23	0,12	0,01

Для анализа результатов вискозиметрических измерений полученные и расчетные данные сводят в следующую таблицу.

Таблица 3 - Результаты вискозиметрических измерений

Указатель	1в	1а	2а	3а	4а	5а	6а	7а	8а	9а	10а	11а	12а
$\alpha$													
$\alpha^1$													
$\tau = z \cdot \alpha$													
$\lg \tau$													
$\tau = z \cdot \alpha^1$													
$\lg \tau^1$													
$\eta = \tau \cdot f$													
$\eta = \tau^1 \cdot f$													

Эти данные рассчитываются для каждого исследуемого образца. После определения значения динамической вязкости при возрастании и убывании градиента скорости сдвига ( $\eta$ ) могут быть так же рассчитаны следующие реологические показатели:

1. Показатель структурирования ( $P_c$ ) – по отношению максимальной и минимальной динамической вязкости в выбранном диапазоне градиентов скорости сдвига

$$P_c = \frac{\eta_{1в}}{\eta_{12а}} - 1,$$

где  $\eta_{1в}$  - вязкость образца при минимальной скорости сдвига;

$\eta_{12а}$  - вязкость образца при максимальной скорости сдвига.

2. Степень тиксотропного восстановления (A) – рассчитывается по отношению значений динамической вязкости, соответствующих обратной ( $\eta^1$ ) и прямой ( $\eta$ ) ветвям реологической кривой течения исследуемого образца

$$A = \frac{\eta^1}{\eta} \cdot 100\%$$

Значение A могут рассчитываться для каждой точки реологической кривой, а так же в виде среднеарифметического значения:

$$A_{cp} = \frac{\sum_{1в}^{12а} A}{13},$$

Для большинства загусток и печатных красок  $A_{cp}=70-95\%$ , но для каждых из них, которые обладают упругостью составляющих фаз, значения  $A_{cp}$  могут превышать 100%, что свидетельствует о проявлении ими реологических свойств.

3. Динамическая устойчивость системы (ДУС) определяется по формуле:

$$ДУС = \frac{90^0 - \alpha}{\alpha - 45^0},$$

где  $\alpha$  - угол наклона кривой течения к оси абсцисс.

4. Кинетическая устойчивость системы (КУС) – определяется следующим образом:

$$КУС = \frac{\eta_{60}}{\eta_{1,5}} \cdot 100\%$$

где  $\eta_{60}$  - динамическая вязкость образца после часового пребывания в зазоре между цилиндрами вискозиметра при  $D=145,8 \text{ с}^{-1}$ ,

$\eta_{1,5}$  - исходная динамическая вязкость образца при  $D=1,5 \text{ с}^{-1}$

## **Лабораторная работа 2** **Тонкослойная хроматография**

Важным методом, позволяющим разделять и идентифицировать ничтожные количества веществ, в том числе и химически весьма близких друг к другу, является **хроматография в тонком слое (ТСХ)**. В этом случае в разделении может играть роль, как распределение, так и адсорбция.

Распределение компонентов смеси происходит между водой, поглощенной носителем (адсорбентом), вода при этом образует **неподвижную фазу**, и растворителем - элюентом (**подвижная фаза**). При этом действует закон Нернста. Компонент смеси, легче растворимый в воде, перемещается медленнее, чем тот, который легче растворим в подвижной фазе. В качестве носителей для тонкослойной хроматографии применяют оксид алюминия, силикагель, крахмал, целлюлозу и др. В качестве элюентов могут применяться как индивидуальные растворители, так и их смеси, которые подбираются опытным путем.

Адсорбция проявляется в том, что между носителем и компонентами смеси устанавливаются адсорбционные равновесия – для каждого компонента свое, результатом чего является разная скорость перемещения компонентов смеси.

Преимуществами тонкослойной хроматографии по сравнению с другими хроматографическими методами являются высокая селективность, большая чувствительность, незначительная затрата времени на хроматографирование.

Для проведения тонкослойной хроматографии обычно применяют специальные пластины из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирных пленок, на которые наносят слой адсорбента. Для аналитических целей широко используют пластины «Silufol», которые представляют собой листы алюминиевой фольги, на которые посредством связующего вещества (крахмал) наносится слой силикагеля. Существуют пластины и для препаративных целей. В случае необходимости пластины могут быть изготовлены в лабораторных условиях.

Большое значение при проведении тонкослойной хроматографии имеет подбор элюента. При хроматографировании смесей неизвестных веществ следует ориентироваться на элюотропный ряд растворителей. Сначала используют неполярные растворители - циклогексан, затем бензол или хлороформ и в зависимости от полученных результатов переходят далее к

полярным. Можно применять и смеси растворителей, например, хорошие результаты дает смесь бензола с этилацетатом (5, 10, 20% и более).

При подготовке к проведению тонкослойной хроматографии из продажных пластин вырезают полоски длиной ~10 см. Ширина полосок зависит от числа наносимых проб (надо предусмотреть по 1,5 см на каждую пробу) и размера сосуда, в котором будет проходить хроматографирование.

**Нанесение веществ.** Растворы испытуемых смесей наносят на пластину с помощью тонкого капилляра; при погружении в раствор такие капилляры самопроизвольно заполняются под действием капиллярных сил. Нанесенные пятна испытуемых образцов должны быть расположены на расстоянии 1—2 см друг от друга, иметь небольшой размер (2—3 мм) и находиться не ближе 1,5 см от нижнего края пластины. Если раствор образца очень разбавленный, нанесение одного пятна повторяют несколько раз, дожидаясь после каждого нанесения испарения растворителя.

**Хроматографирование.** Элюирование проводят в плотно закрытой камере (например, в стакане с притертой крышкой), атмосфера которой насыщена парами элюента. Пластины (полоску фольги) устанавливают в камере почти вертикально, погрузив конец в жидкость примерно на 5 мм.

После элюирования проводят проявление хроматограмм. Для окрашенных веществ специальных методов не требуется – результат виден сразу. В других случаях пластину опрыскивают с помощью пульверизатора специальными реагентами, в качестве которых обычно применяют серную кислоту, раствор перманганата калия и другие реагенты в зависимости от природы анализируемых веществ. В общем случае рекомендуется опрыскивание высушенных пластин 2%-ным аммиачно-спиртовым раствором нитрата серебра с последующим нагреванием до 105 °С (в течение 2—5 мин). Многие вещества при этом дают черные пятна на темном фоне.

Универсальным проявителем для многих веществ является йод, пластину при этом помещают на некоторое время в сосуд с несколькими кристаллами йода. Проявляющее действие йода связано с адсорбцией его паров, а также его известной реакцией с крахмалом (посинение), содержащимся в составе пластин.

Если анализируемое вещество поглощает в УФ-области спектра, (например, соединения, содержащие бензольные кольца поглощают в области 254 нм) для проявления пластину облучают УФ-светом соответствующей длины волны. В этом случае для проведения анализа используют пластины, содержащие в слое адсорбента специальные вещества (люминофоры), светящиеся при облучении. При освещении такой хроматограммы УФ-светом на том месте, где адсорбировано соединение, будет заметно красно-фиолетовое пятно (результат поглощения), тогда как пластина в целом имеет зеленоватый оттенок вследствие свечения люминофора.

Количественной мерой скорости переноса вещества при использовании определенного адсорбента и растворителя является величина  $R_f$  (от англ. retention factor = «коэффициент задержки»). Величину  $R_f$  определяют как



частное от деления расстояния от пятна до стартовой линии на величину пробега растворителя от стартовой линии. Эта величина всегда меньше 1 и не зависит от длины хроматограммы. На величину  $R_f$  оказывают влияние различные факторы: температура, природа адсорбента и элюента, концентрация вещества, присутствие примесей в элюенте.

На рисунках а,б приведен примерный вид хроматограмм до и после элюирования.

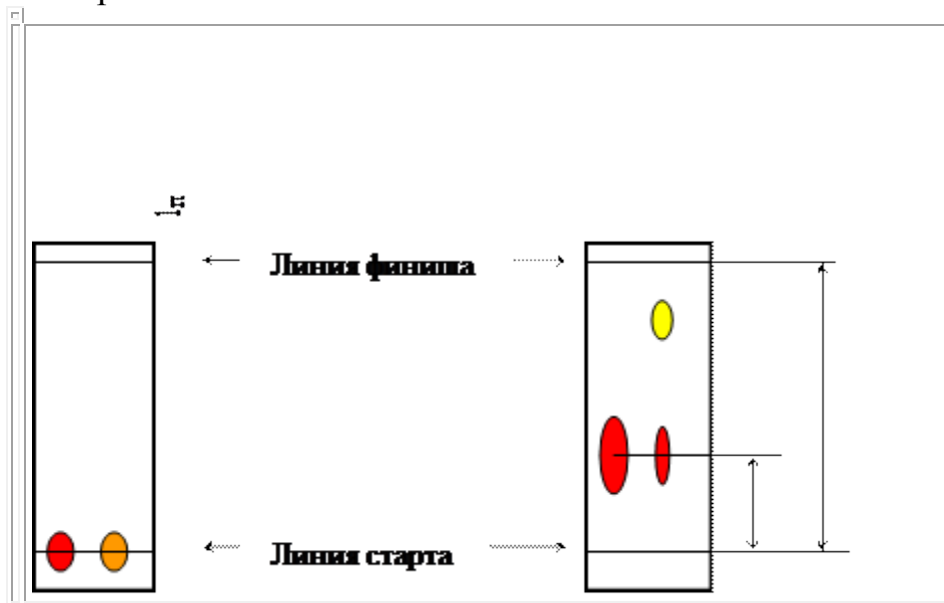


Рис.1 Вид хроматограмм (а – до элюирования, б – после элюирования)

## 2. Методика выполнения работы

### Необходимые материалы:

1. Бумага для тонкослойной хроматографии «Silufol»
2. Стакан с покрывным стеклом
3. Пенициллиновые флаконы для растворения образцов
4. Капилляры для нанесения веществ
5. Мерные цилиндры и пипетки
6. Растворители для приготовления элюентов и растворения образцов
7. Пинцет
8. Простой карандаш (мягкий)
9. Измерительная линейка
10. Емкость с иодом для проявления

Каждый студент выполняет два задания. В первом предлагается провести анализ смеси красителей (элюент задан) путем сравнения смеси с индивидуальными веществами, определить  $R_f$  для каждого компонента. Анализ хроматограмм проводится визуально без специального проявления.

Во втором задании проводится анализ указанных преподавателем веществ с подбором элюента и определением  $R_f$  и установлением соединения путем сравнения с известными индивидуальными веществами. Для проявления хроматограмм используется иод.

## Порядок выполнения работы

1. Получить задание у преподавателя
2. Поместить в пенициллиновый флакон небольшое количество анализируемого вещества и прибавить растворитель. Если он не задан, провести подбор растворителя. Желательно, чтобы вещество полностью растворилось, и концентрация его при этом не была слишком высокой.
3. Нанести на полоску бумаги «Silufol» осторожно карандашом стартовую и финишную линии.
4. Нанести с помощью капилляра на стартовую линию растворы анализируемых веществ таким образом, чтобы диаметры пятен не были слишком большими. При этом следует избегать касания поверхности адсорбирующего слоя руками и его механического повреждения.
5. Перед хроматографированием необходимо дождаться испарения растворителя с поверхности бумаги.
6. Подобрать элюент, если он не задан преподавателем, используя либо индивидуальные растворители, либо их смеси из предложенного набора. При этом желательно избегать как слишком малых, так и слишком больших значений  $R_f$ , так как при небольшом смещении вещества с линии старта можно не заметить его разделения на возможные компоненты, а при большом значении  $R_f$  есть опасность ухода возможных компонентов за линию финиша.
7. Налить в стакан для хроматографирования такое количество элюента, чтобы его уровень находился ниже стартовой линии и не мог затронуть нанесенные вещества, накрыть стакан стеклом и выдержать некоторое время для заполнения стакана парами элюента
8. Поместить в стакан бумагу с нанесенными веществами и накрыть его стеклом.
9. Как только фронт элюента достигнет финишной линии, хроматограмму извлечь пинцетом.
10. После испарения элюента с поверхности бумаги проявить хроматограмму (в случае необходимости) в парах иода, проявленную хроматограмму следует опустить в сосуд с дистиллированной водой для лучшего закрепления.
11. Определить значение  $R_f$ . Для этого с помощью линейки измеряют расстояние от линии старта до финишной линии и от линии старта до центра пятна каждого из анализируемых веществ. Значение  $R_f$  рассчитывают по известной формуле:

$$R_f = \frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{э}}}$$

где  $l_{\text{п}}$  – расстояние от стартовой линии до центра пятна;  
 $l_{\text{э}}$  – расстояние, пройденное элюентом.

12. Нарисовать полученную хроматограмму в лабораторном журнале
13. Сделать вывод

Таблица 4 - Состав элюентов для бумажной (БХ) и тонкослойной (ТСХ) хроматографии

Класс красителя	Тип хроматографии и вид сорбента	Состав элюента
Прямые	БХ (целлюлоза)	ДМФА-этилацетат – вода (2:3:2)
	БХ (ацетилованная бумага)	Пиридин-бутанол-аммиак-вода (5:4:1:4)
	ТСХ (силуфоль)	Пиридин-изоамиловый спирт-аммиак (1.3:1:1)
	ТСХ (оксид Al)	Пиридин-аммиак-изоамиловый спирт (1.3:1:1) Пиридин-бутилацетат-вода (9:6:5) Этилцеллозольв-аммиак (8:2)
Кислотные - азокрасители  -антрахиноновые  -металлокомплексные комплекса 1:1  комплекса 1:2	БХ (целлюлоза)	Бутилацетат-пиридин-вода (2:2:1)
	ТСХ (силуфоль)	Метанол-вода (2:1) Бутанол-этанол-вода (2:2:1)
	БХ (бумага, пропитанная лауриловым спиртом)	Пиридин-изоамиловый спирт-аммиак (1.3:1:1) Пропанол-аммиак (2:1)
	БХ (целлюлоза)	Пиридин-амиловый спирт-аммиак (1.1:1:1) Изопропанол-вода-аммиак (5:3:1)
	ТСХ (силуфоль)	Этиленгликоль-вода (8:2)
	ТСХ (оксид Al)	Бутанол-этанол-вода (2:2:1)
	БХ (ацетилованная)	Бутилацетат-пиридин-вода (3:4.5:3) н-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота (5:2:4:0.04)
	БХ (целлюлоза)	Бутилацетат-метанол-вода (6:3:1)
	ТСХ (силуфоль)	Пиридин-изоамиловый спирт-аммиак (1.3:1:1)
	ТСХ (полиамид)	Хлороформ-метанол-вода-аммиак (1.5:0.6:0.1:0.02) Метанол-аммиак (95:5)
Кубозоли	БХ (целлюлоза)	Пиридин-аммиак-вода (18:45:45)

		БХ (ацетилцеллюлоза)	Метанол-уксусная кислота- вода (4:1:1) Гексан-хлороформ (1:1; 2:1;3:1)
Катионные Трифенилметановые Акридиновые Оксазиновые Тиазиновые Ксантеновые		ТСХ (силикагель) то же то же то же то же ТСХ (силуфоль) ТСХ (силикагель Г) БХ (целлюлоза)	Бутанол-этанол-вода (5:1:1) Бутанол-уксусная кислота- вода (4:1:5) Пропанол-муравьиная кислота (4:1) то же то же Метанол-диметилформамид (16:1 Бензол-метанол (9:1) Пиридин-изоамиловый спирт- аммиак (1:3:1) Этанол-уксусная кислота-вода (20:15:15) Этанол-вода (5:2) Бутанол-пиридин-вода (2:2:1) Бутанол-уксусная кислота- вода (5:1:1)
Катионные для ПАН- волокон		то же ТСХ (оксид Al) ТСХ (силуфоль) ТСХ (ацеталированная)	
Активные		БХ (целлюлоза)  ТСХ (силикагель Г)  ТСХ (кизельгур)	Аммиак-пиридин-вода (10:36:66) Бутанол-ДМФА-вода (11:13:11) Аммиак (25%) Бутанол-этанол-вода(4:1:1) Диоксан-вода (1:1) Пропанол-этилацетат- вода(6:1:3) Бутилацетат-пиридин-вода (20:20:16) Бутанол-пиридин-вода-аммиак (5:4:1:4)
Нерастворимые в воде кубовые -индигоидные тиоиндигоидные	в и	БХ (целлюлоза)  ТСХ (силикагель Г)  БХ (целлюлоза)	Гексан-нонен (4:1; 2:1) Гексан-бензол-коллидин-вода (40:20:3:1) Толуол-пиридин (6:4) Бензол-нитробензол-ацетон (8:1:1) Бутилацетат-пиридин-вода
Полициклохиноновые			

		(5:4:2) Пиридин-бутанол-вода- дитионит натрия (4:2:14:1) Пиридин-аммиак-дитионит натрия (5:15:1)
--	--	--

### Лабораторная работа 3 Определение температуры плавления

Температурой плавления называют температуру, при которой происходит переход вещества из твердого состояния в жидкое. Для определения температуры плавления в зависимости от физических свойств вещества применяют капиллярный метод, открытый капиллярный метод, метод мгновенного плавления и метод каплепадения. Для твердых веществ, легко превращаемых в порошок, применяют метод 1. Для аморфных веществ, не растирающихся в порошок и плавящихся ниже температуры кипения воды (таких как жиры, воск, парафин, вазелин, смолы) - метод 2.

Для веществ, неустойчивых при нагревании, определяют температуру разложения. Температурой разложения называют температуру, при которой происходит резкое изменение физического состояния вещества (вспенивание) при нагревании.

Для определения температуры плавления твердых веществ методом 1 используют прибор (ПТП), описание которого приводится ниже. Для калибровки приборов используют подходящие для этих целей стандартные вещества, имеющие температуру плавления, близкую к температуре плавления испытуемого вещества.

#### Метод 1. Капиллярный метод

Температура плавления, определенная капиллярным методом, представляет собой температуру, при которой последняя твердая частичка уплотненного столбика вещества в капиллярной трубке переходит в жидкую фазу.

Прибор для определения температуры плавления с диапазоном измерений в пределах от 20 до 360 °С с электрическим обогревом (ПТП). Составными частями прибора являются:

- основание с щитком управления и номограммой;
- стеклянный блок-нагреватель, обогрев которого осуществляется константановой проволокой, навитой бифилярно;
- оптическое приспособление;
- приспособление для установки термометра;
- приспособление для установки капилляров;
- термометр укороченный с ценой деления 0,5°С;
- источник нагрева (электрический обогрев);
- капиллярные трубки длиной 20 см.

Методика проведения исследования: тонкоизмельченное в порошок вещество сушат при температуре от 100 до 105 °С в течение 2 ч, или в

эксикаторе над серной кислотой в течение 24 ч, или в вакууме над безводным силикагелем в течение 24 ч.

Достаточное количество вещества помещают в капиллярную трубку до получения уплотненного столбика высотой от 4 до 6 мм. Необходимое уплотнение вещества при заполнении капиллярной трубки можно получить, если ее несколько раз бросить запаянным концом вниз в стеклянную трубку длиной не менее 1 м, поставленную вертикально на твердую поверхность. Капиллярную трубку с веществом сохраняют до начала определения в эксикаторе.

Повышают температуру в приборе приблизительно на  $10^{\circ}\text{C}$  ниже предполагаемой температуры плавления. Нагрев ведут со скоростью около  $1^{\circ}\text{C}$  в мин. Когда температура достигнет значения на  $5-10^{\circ}\text{C}$  ниже предполагаемой температуры плавления, помещают

капиллярную трубку в прибор так, чтобы ее запаянный конец находился на уровне центра шарика термометра.

Продолжают нагревание со скоростью:

- для устойчивых при нагревании веществ при определении температуры плавления ниже  $100^{\circ}\text{C}$  - со скоростью от  $0,5$  до  $1^{\circ}\text{C}$  в 1 мин.;

- при определении температуры плавления от  $100$  до  $150^{\circ}\text{C}$  – от  $1$  до  $1,5^{\circ}\text{C}$  в 1 мин.;

- при определении температуры плавления выше  $150^{\circ}\text{C}$  - от  $1,5$  до  $2^{\circ}\text{C}$  в 1 мин.;

- для неустойчивых при нагревании веществ - от  $2,5$  до  $3,5^{\circ}\text{C}$  в 1 мин.

Отмечают температуру, при которой последняя твердая частичка перейдет в жидкую фазу. Проводят не менее двух определений. За температуру плавления принимают среднее значение. Расхождение между определениями не должно превышать  $1^{\circ}\text{C}$ .

## **Метод 2. Открытый капиллярный метод**

Используют стеклянную капиллярную трубку, открытую с обоих концов, длиной около 80 мм, наружным диаметром от 1,4 до 1,5 мм и внутренним диаметром от 1,0 до 1,2 мм. Вещество, предварительно обработанное, как указано в предыдущем методе, помещают в каждую из пяти капиллярных трубок в количестве, достаточном для формирования в каждой трубке столбика высотой около 10 мм. Трубки оставляют на определенное время при комнатной температуре.

Прикрепляют одну из капиллярных трубок к термометру с ценой деления  $0,2^{\circ}\text{C}$  таким образом, чтобы вещество находилось в непосредственной близости к шарика термометра. Термометр с прикрепленной капиллярной трубкой помещают в стакан так, чтобы расстояние между дном стакана и нижней частью шарика термометра составляло 1 см. Стакан наполняют водой до высоты слоя 5 см. Повышают температуру воды со скоростью  $1^{\circ}\text{C}$  в мин. За температуру плавления принимают температуру, при которой вещество начинает подниматься по капиллярной трубке. В тех случаях, когда столбик вещества не поднимается в капилляре, за

температуру плавления принимают температуру, при которой столбик вещества в капилляре становится прозрачным.

Повторяют эту операцию с четырьмя другими капиллярными трубками и рассчитывают результат как среднее из пяти показаний.

#### Лабораторная работа 4

##### «Определение плотности пикнометрический метод»

**Цель работы:** определить плотность различных растворителей с использованием пикнометра.

Определение плотности пикнометром является давним способом определения плотности, как жидкостей, так и твердых тел. Пикнометр представляет собой стеклянный сосуд определённой формы и известным объёмом. Принцип действия пикнометра основан на взвешивании находящегося в нём вещества. Зная массу и объём пикнометра можно рассчитать плотность вещества по формуле  $\rho = m / V$ , где  $\rho$  — плотность,  $m$  — масса вещества (без массы пикнометра),  $V$  — объём пикнометра.

Процесс определения плотности пикнометром можно описать поэтапно:

1. Наполнение пикнометра веществом до определённой отметки;
2. Взвешивание наполненного пикнометра;
3. Математический расчёт плотности.

Главным недостатком данного метода измерения плотности является трудоемкость процесса и необходимость в высокоточных весах, для уменьшения погрешности. С другой стороны, данный метод очень прост и его возможно реализовать практически в любых, в том числе и бытовых, условиях.

Плотность измеряется массой тела в единице объема и выражается в  $г/см^3$ .

При измерении плотности иногда используют относительную плотность  $\rho_{t_2}^{t_1}$ , равную отношению массы тела при температуре  $t_1$  к массе того же объема воды при температуре  $t_2$ ; относительная плотность величина безразмерная, ее значение определяют обычно при  $20^\circ C$  и относят к плотности воды при  $4^\circ C$ . Так как масса  $1 см^3$  воды при  $4^\circ C$  равна  $1 г$ , то плотность, выраженная в  $г/см^3$ , численно равна относительной плотности  $\rho_4^{20}$ .

Плотности растворителей, как правило, увеличиваются с увеличением молекулярного веса углеводов и с переходом от парафинов к олефинам, нафтенам и углеводам ароматического ряда.

##### **Методика определения:**

Определение относительной плотности при помощи пикнометра основано на измерении массы исследуемой фракции, помещенной в сосуд определенного объема (пикнометр) и отнесенной к массе воды, взятой в том же объеме и при той же температуре. Продукт и воду взвешивают на аналитических весах.

Взвешенный пикнометр при помощи пипетки наполняют дистиллированной водой. Жгутиком из фильтровальной бумаги удаляют избыток воды из горлышка пикнометра, закрывают его, вытирают снаружи и взвешивают.

Удаляют воду из пикнометра, высушивают его, заполняют нефтяной фракцией, вытирают досуха и взвешивают в третий раз.

«Водное число» пикнометра  $m$  определяют по формуле

$$m = m_2 - m_1$$

где  $m_2$  — масса пикнометра с водой, определяемая взвешиванием, в г;

$m_1$  — масса пикнометра с воздухом, определяемая взвешиванием, в г.

Относительную плотность определяют по формуле

$$\rho_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_1}{m}$$

где  $m_3$  — масса пикнометра с исследуемой фракцией, определенная взвешиванием при 20 °С.

Полученная величина дает только приближенное значение относительной плотности и называется «видимой».

Для пересчета «видимой» плотности в плотность по отношению к воде при 4 °С служит формула

$$\rho_4^{20} = \rho_{20}^{20} * 0.99823$$

где 0,99823 — температурная поправка плотности воды (от 4° С к 20° С), численно равная плотности воды при 20° С (см. табл.5).

Таблица 5 - Температурные поправки плотностей (по Худяковой, Чистович, Кусакову)

Пределы плотности	Температурные поправки на 1° С	Пределы плотности	Температурные поправки на 1° С
0,70-0,71	0,000897	0,85—0,86	0,000699
0,71-0,72	0,000884	0,86—0,87	0,000686
0,72-0,73	0,000870	0,87—0,88	0,000673
0,73-0,74	0,000857	0,88-0,89	0,000660
0,74-0,75	0,000844	0,89-0,90	0,000647
0,75-0,76	0,000831	0,90—0,91	0,000633
0,76-0,77	0,000818	0,91-0,92	0,000620
0,77-0,78	0,000805	0,92-0,93	0,000607
0,78-0,79	0,000792	0,93-0,94	0,000594
0,79-0,80	0,000778	0,94-0,95	0,000581
0,80-0,81	0,000765	0,95-0,96	0,000567
0,81-0,82	0,000752	0,96—0,97	0,000554
0,82-0,83	0,000738	0,97-0,98	0,000541
0,83-0,84	0,000725	0,98-0,99	0,000528
0,84-0,85	0,000712	0,99-1,00	0,000515



В тех случаях, когда плотность продуктов определяют не при 20°C, а при какой-либо другой температуре, полученный результат пересчитывают. Для этого пользуются температурными поправками плотности.

С повышением температуры плотность уменьшается. Поэтому в случае измерений плотности при температурах выше 20 °С следует поправку, умноженную на число градусов отклонения, прибавить к «видимой» плотности; при измерениях плотности при температурах ниже 20 °С произведение поправки на разницу температур следует вычесть из «видимой» плотности.

#### *Пример записи и расчета*

Вес пикнометра с воздухом при 20 °С, г 11,1732

с водой при 20 °С, г 18,1314

с растворителем при 20° С, г 17,2318

Водное число  $m_2 - m_1 = 6,9582$ .

Плотность «видимая»  $= (m_3 - m_1) / m = 0.87071$

$$\rho_4^{20} = 0,87071 (0,9982 - 0,0012) + 0,0012 = 0,8693$$

#### **Расчёт итоговых значений**

Температурные поправки использовать лишь в случае фиксации комнатной температуры.

При записи полученных данных необходимо привести все фиксируемые в ходе проведения лабораторной работы массы.

Привести все рассчитанные по экспериментальным данным значения плотности для заданных растворителей.

**Рассчитать относительную погрешность** определения плотности по сравнению со справочными данными (привести литературные ссылки на источник справочного материала) и по сравнению с данными измерения плотности ареометром, если такие проводились.

#### **Контрольные вопросы**

1. На каком принципе основан пикнометрический метод?
2. Что такое относительная плотность?
3. Какие два вида плотности, полученные с использованием пикнометра, различают?
4. Почему определение плотности желательно проводить при 20 °С либо с фиксацией температуры?
5. Каковы преимущества и недостатки пикнометрического метода?

## **Лабораторная работа 5**

### **Определение плотности жидкостей с помощью ареометра**

Применяют для определения плотности жидкостей с точностью до +/- 0,01 г/ см<sup>3</sup> с помощью ареометра.

Испытуемую жидкость помещают в цилиндр и при температуре 20 °С осторожно опускают в нее чистый сухой ареометр, на шкале которого предусмотрена ожидаемая величина плотности. Ареометр не должен касаться стенок и дна цилиндра. Через 3 -4 мин. после погружения

ареометра производят отсчет по делению шкалы ареометра, соответствующему нижнему мениску жидкости (глаз должен быть на уровне мениска).

Примечания

1. Определение плотности сильнолетучих веществ ареометром не допускается.

2. В случае определения плотности в темнокрашенных жидкостях отсчет производят по верхнему мениску.

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопические методы анализа основаны на избирательном поглощении электромагнитного излучения анализируемым веществом и служат для исследования строения, идентификации и количественного определения светопоглощающих соединений.

В зависимости от используемой аппаратуры в физико-химическом анализе различают следующие методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения и испускании света:

- спектрофотометрия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях;
- спектрофотометрия в инфракрасной (ИК) области;
- атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия (АЭС и ААС);
- флуориметрия;
- спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Ряд длин волн, для которых проводятся измерения методами абсорбционной спектрофотометрии, охватывает спектральную область от коротких длин волн в УФ-области до ИК-области. Для удобства отнесений этот спектральный ряд делится на следующие диапазоны длин волн: УФ (от 190 до 380 нм), видимый (от 380 до 780 нм), ИК (от 0,78 до 400 мкм).

### Лабораторная работа 6 Спектрометрия в инфракрасной области

Инфракрасные (ИК) спектры (колебательные спектры) возникают вследствие поглощения электромагнитной энергии при колебаниях ядер атомов в молекулах или ионах, которые сопровождаются изменением дипольных моментов, и представляют собой зависимость пропускания от длины волны ( $\lambda$ ) или частоты колебаний ( $\nu$ ). Под ИК-областью подразумевают электромагнитное излучение в области длин волн от 0,78 до 400 мкм. Область от 780 до 2500 нм (от 0,78 до 2,5 мкм) рассматривается как ближняя ИК-область, область от 2,5 до 25 мкм (от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>) относится к средней ИК-области спектра и область от 25 до 400 мкм относится к дальней ИК-области. Наиболее часто используется средняя ИК-область.

Приборы. Могут быть использованы инфракрасные спектрофотометры, снабженные оптической системой (призмы или дифракционные решетки), выделяющей монохроматическое излучение в измеряемой области, или спектрофотометры с Фурье-преобразованием. В последних используется полихроматическое излучение и рассчитывается спектр в заданной области частот путем Фурье-преобразования исходных данных. В таких приборах вместо диспергирующего прибора используется интерферометр, а обработка спектральных данных производится с помощью компьютера. Подготовка образца. Для записи спектра пропускания или поглощения готовят образец субстанции по одной из следующих методик.

Жидкости. Жидкости исследуют в форме пленки между двумя пластинками, прозрачными для инфракрасного излучения, или в кювете с малой (обычно 0,01 - 0,05 мм) толщиной слоя, также прозрачной для инфракрасного излучения. Жидкости или твердые вещества в растворе. Готовят раствор испытуемой субстанции в подходящем растворителе. Выбирают концентрацию вещества и толщину слоя кюветы, позволяющие получить удовлетворительный спектр. Обычно хорошие результаты получают при концентрациях от 5 до 15 г/л при толщине слоя от 0,1 до 1 мм. Поглощение растворителя компенсируют путем помещения в канал сравнения аналогичной кюветы, содержащей выбранный растворитель.

Кюветы. Если кюветы, заполненные растворителем, обладают разным поглощением при выбранной длине волны, то вносят поправку на измеренное поглощение испытуемого раствора. При использовании спектрофотометров с Фурье-преобразованием коррекция кювет не требуется, поскольку одна и та же кювета может быть использована и для растворителя и для испытуемого раствора. Кюветы для ИК-спектрометрии изготавливают из солевых материалов (NaCl, KBr, CaF<sub>2</sub>, LiF и др.). Область прозрачности кюветы в ИК-области зависит от использованного материала.

Растворители. Не существует растворителей, которые при значительной толщине слоя были бы полностью прозрачными для ИК-спектров. Четыреххлористый углерод (при толщине слоя до 915 мкм) практически прозрачен до 6 мкм (1666 см<sup>-1</sup>). Углерода дисульфид (толщиной 1 мм) подходит как растворитель до 40 мкм (250 см<sup>-1</sup>) за исключением областей от 4,2 до 5,0 мкм (от 2381 до 2000 см<sup>-1</sup>) и от 5,5 до 7,5 мкм (от 1819 до 1333 см<sup>-1</sup>), где он имеет сильное поглощение. Другие растворители прозрачны в относительно узкой области. Растворители, применяемые в ИК-спектрометрии, должны быть инертны к материалу, из которого сделана кювета.

Твердые вещества. Твердые вещества исследуют в твердом состоянии (диски из галогенидов щелочных металлов), диспергированными в подходящей жидкости в виде суспензии или формируют пленку из расплавленной массы между двумя пластинами, прозрачными для инфракрасного излучения. Диски. 1-3 мг вещества, предназначенного для испытания, растирают с 150-200 мг, тщательно измельченного и

высушенного калия бромида или калия хлорида (обычно используют калия бромид). Типичные условия высушивания калия бромида: при 105°C в вакууме, в течение 12 ч. Обычно такого количества достаточно для приготовления диска диаметром 13 мм и получения спектра подходящей интенсивности. Смесь тщательно перетирают, добиваясь необходимой однородности, и прессуют диск при давлении около 800 МПа (8 т/см<sup>2</sup>) в вакууме (2-3 мм рт. ст.) в течение 2-5 мин. Причиной образования некачественных дисков могут быть такие факторы, как недостаточное или чрезмерное растирание, влага или иные примеси в дисперсионной среде и недостаточное измельчение частиц. Диск непригоден для испытания, если при визуальном осмотре он неоднороден по прозрачности или если его пропускание при 2000 см<sup>-1</sup> (5 мкм) составляет менее 75% без компенсации при отсутствии специфической полосы поглощения Суспензии. Небольшое количество вещества, предназначенного для испытания, растирают с минимальным количеством вазелинового масла или другой подходящей жидкости (смешивают 5 -20 мг твердого вещества с 1-2 каплями иммерсионной жидкости).

Полученную суспензию сжимают между двумя пластинками (NaCl или KBr), прозрачными для инфракрасного излучения.

Идентификация с использованием стандартных образцов. Образец испытуемого вещества и стандартный образец готовят по одной и той же методике записывают спектры в области от 4000 до 400 см<sup>-1</sup> (от 2,5 и до 25 мкм), в одних и тех же условиях.

Полосы поглощения в спектре испытуемого образца должны соответствовать по положению полосам поглощения в спектре стандартного образца. Под полосами поглощения подразумевают минимумы пропускания и максимумы поглощения.

Если спектры, полученные в твердом состоянии, показывают различия в положении полос поглощения, то испытуемую субстанцию и стандартный образец обрабатывают одним и тем же способом так, чтобы они кристаллизовались или получались в одной и той же форме, а затем снимают спектры.

## Лабораторная работа 7

### Спектрофотометрия в видимой области

*Цель работы:* приобретение навыков анализа окрашенных растворов

Уменьшение величины монохроматического излучения, проходящего через гомогенную поглощающую среду, количественно описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$\log_{10} (I/I_0) = -\epsilon c l, \quad (5)$$

где:  $I$  - пропускание;  $I_0$  - интенсивность падающего монохроматического излучения;

$I$  - интенсивность прошедшего монохроматического излучения;

$I_0$  - интенсивность падающего монохроматического излучения;

$\epsilon$  - молярный показатель поглощения;

$c$  - молярная концентрация вещества в растворе;

$b$  - длина оптического пути или толщина слоя, в сантиметрах .

Величина  $\log_{10} (1/T)$  носит название оптической плотности, обозначается буквой  $A$  и является измеряемой величиной. В отсутствие других физико-химических факторов измеренная оптическая плотность ( $A$ ) пропорциональна концентрации вещества в растворе ( $c$ ) и толщине слоя ( $b$ ).

Величина  $A$  представляет собой удельный показатель поглощения, т.е. оптическую плотность раствора вещества с концентрацией 10 г/л (1 г/100 мл) в кювете с толщиной слоя 1 см.

Измерение оптической плотности. Измерение оптической плотности проводят при указанной длине волны с использованием кювет с толщиной слоя 1 см и при температуре (20 +/- 1) град. С по сравнению с тем же растворителем или той же смесью растворителей, в которой растворено вещество. При измерении оптической плотности раствора при данной длине волны оптическая плотность кюветы с растворителем, измеренная против воздуха при той же длине волны, не должна превышать 0,4 и желательно, чтобы она была менее 0,2. Для снижения величины ошибки при определении оптической плотности концентрация раствора ( $a$  иногда и толщина слоя) подбираются таким образом, чтобы оптическая плотность в исследуемой спектральной области находилась в пределах от 0,2 до 0,8.

Спектр поглощения представляют таким образом, чтобы оптическая плотность или ее некоторая функция были приведены по оси ординат, а длина волны или некоторая функция длины волны – по оси абсцисс. Если в частной статье для максимума поглощения указывается только одна длина волны, то это означает, что полученное значение максимума не должно отличаться от указанного более чем на +/- 2 нм.

Приборы. Спектрофотометры, предназначенные для измерений в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, состоят из оптической системы, выделяющей монохроматическое излучение в области от 190 до 780 нм и обеспечивающей его прохождение через образец, и устройства для измерения оптической плотности.

Основными частями этих приборов являются: источник излучения, диспергирующий прибор (призма или решетка), щель для выделения полосы длин волн, кюветы для образцов, детектор излучаемой энергии, встроенные усилители и измерительные приборы.

Предельный уровень рассеянного света. Рассеянный свет может быть обнаружен при данной длине волны с использованием соответствующих фильтров или растворов: например, оптическая плотность раствора 12 г/л калия хлорида в кювете с толщиной слоя 1 см при 200 нм при использовании воды в качестве раствора сравнения должна быть больше 2.

Разрешающая способность (для качественного анализа). Записывают спектр 0,02% (об/об) раствора толуола в гексане. Ширина спектральной щели (для количественного анализа). В случае использования спектрофотометра с изменяемой шириной спектральной щели при выбранной длине волны возможны погрешности, связанные с шириной

этой щели. Для их исключения ширина щели должна быть малой по сравнению с полушириной полосы поглощения (шириной на половине оптической плотности) и в то же время должна быть максимально велика для получения высокого значения интенсивности падающего монохроматического излучения ( $I_0$ ). Таким образом, ширина щели должна быть такой, чтобы дальнейшее ее уменьшение не изменяло величину измеряемой оптической плотности.

Кюветы. Допустимые отклонения в толщине слоя используемых кювет должны быть не более  $\pm 0,005$  см. Кюветы, предназначенные для испытуемого раствора и раствора сравнения, должны иметь одинаковое пропускание (или оптическую плотность) при заполнении одним и тем же растворителем. В противном случае это различие следует учитывать.

Требования к растворителям. Для определений, производимых в ультрафиолетовой и видимой областях, образец анализируемого вещества растворяют в соответствующем растворителе, который должен быть оптически прозрачным в используемой области длин волн. Для этих областей длин волн пригодны многие растворители, в том числе вода, спирты, хлороформ, низшие углеводороды, эфиры и разбавленные растворы сильных кислот и щелочей.

Идентификация.

Абсорбционную спектрофотометрию в ультрафиолетовой и видимой областях спектра применяют для определения подлинности органических веществ путем:

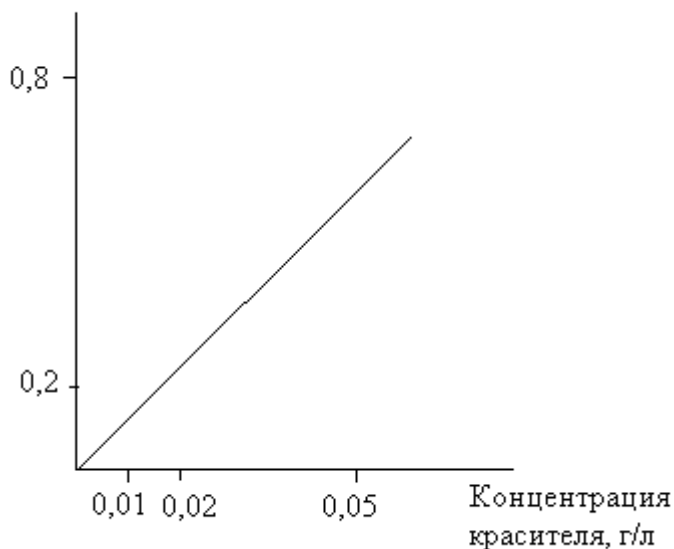
- сравнения спектров поглощения испытуемого раствора и раствора стандартного образца; в указанной области спектра должно наблюдаться совпадение положений максимумов, минимумов, плеч и точек перегиба;

- указания положений максимумов, минимумов, плеч и точек перегиба; расхождения между наблюдаемыми и указанными длинами волн в максимумах и минимумах поглощения не должно обычно превышать  $\pm 2$  нм.

Ход работы: Содержание красителя в растворе определяют колориметрическим методом сравнения с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 оптической плотности исследуемого раствора и раствора с известной концентрацией красителя.

Для этого 10 мл испытуемого раствора вносят в мерную колбу, объем полученного раствора доводят до 1 л. Из полученного раствора отбирают пипеткой 10 мл и разбавляют до 100 мл. Полученный разбавленный раствор колориметрируют на фотоэлектроколориметре. Содержание красителя в растворе определяют по градуировочному графику (рисунок).

оптическая плотность D



Для получения градуировочного графика навеску красителя 1 г, взвешенную на аналитических весах, растворяют в воде и переносят в мерную колбу на 1000 мл. Доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Далее отбирают 1, 2, и 5 мл полученного раствора и разбавляют водой в колбе на 100 мл. Затем колориметрируют полученные растворы с известной

концентрацией и строят градуировочный график.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая технология органических веществ. Часть 2 [Электронный ресурс]: учебное пособие/ С.Х. Нуртдинов [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2010.— 164 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/63541.html>. — ЭБС «IPRbooks»

2. Кузнецова О.Н. Общая химическая технология полимеров [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Кузнецова О.Н., Софьина С.Ю.— Электрон. текстовые данные.— Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2010.— 137 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62510.html>. — ЭБС «IPRbooks»

3. Ярышев Н.Г. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе [Электронный ресурс]: издание второе, переработанное и дополненное. Учебное пособие/ Ярышев Н.Г., Медведев Ю.Н., Токарев М.И., Бурихина А.В., Камкин Н.Н.— Электрон. текстовые данные.— М.: Прометей, 2015.— 196 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/58227.html>.— ЭБС «IPRbooks».

4. Каныгина, О.Н. Физические методы исследования веществ: учебное пособие. — Оренбург: ОГУ, 2014. — 141 с. (<http://www.iprbookshop.ru/33663.html>).

5. Величко А.А. Методы исследования микроэлектронных и наноэлектронных материалов и структур. Часть II [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Величко А.А., Филимонова Н.И.— Электрон. текстовые данные.— Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014.— 227 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/45105>.— ЭБС «IPRbooks»

6. Химия азотсодержащих соединений [Электронный ресурс]: методические указания к лабораторным работам/ — Электрон. текстовые данные.— Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016.— 32 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62341.html>. — ЭБС «IPRbooks»

7. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды: учебное пособие для студентов текстильных и родственных вузов.- М.: 2011.- 528 с. (Фундаментальная библиотека СПГУПТД – 25 экз.).

8. Латышенко, К.П. Методы исследований процессов и материалов: лабораторный практикум. – Саратов: Вузовское образование, 2013. – 197 с. (<http://www.iprbookshop.ru/20394.html>)