

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Костанайский государственный университет им. А.Байтурсынова
Кафедра физики

Поезжалов В.М., Дунский М.М.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Методические указания по выполнению лабораторных работ

Костанай, 2010

Методические указания по выполнению лабораторных работ разработаны
Поезжаловым В.М., к.ф.-м.н., профессором и Дунским М.М, преподавателем
кафедры физики

. . 2010 г.

Рассмотрены и рекомендованы на заседании кафедры физики
от . . 2010 г. протокол №

Зав. кафедрой

В. Поезжалов.

Утверждены методическим советом Инженерно-технического факультета
от . . 20__ г. протокол №

Председатель методического совета

А. Дик

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ.....	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 031 Определение концентрации соли и сахара в растворах методом калибровочного (градуировочного) графика	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 032 Изучение термометров.....	11
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 033 Определение вязкости жидкости при помощи капиллярного вискозиметра.....	22
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №034 Определение влажности твёрдых сыпучих тел термогравиметрическим методом.....	35
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 035 Изучение тонкослойной хроматографии	45

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторные работы являются неотъемлемой частью подготовки студентов по специальностям естественного направления. Они дают студентам возможность изучить на опыте важнейшие физические явления, проверить законы, выводимые на лекционных занятиях, а также научиться работать с разнообразным физическим оборудованием и приборами (рефрактометрами, спектрофотометрами, поляриметрами и др.). Лабораторные работы позволяют глубже изучить теоретический материал, прививают студентам навыки расчёта погрешностей, размышлять и объяснять возможные расхождения полученных результатов с теоретическими выводами.

При изучении дисциплины «Физические основы методов анализа» невозможно проводить занятия фронтальным методом. Поэтому темы лабораторных занятий опережают теоретический материал, изучаемый на лекциях. В связи с этим имеющиеся описания лабораторных работ содержат достаточный теоретический материал, включающий в себя описание физических явлений и выводы основных соотношений, необходимых для постановки эксперимента. Математические выкладки даются подробно, чтобы студенты могли сосредоточить свое внимание на методе и физическом смысле изучаемого явления.

В каждой лабораторной работе приводится список рекомендуемой литературы в разделе «Подготовка к занятию» для более глубокого изучения теории и метода изучаемого физического явления. В разделе «Литература» приводятся учебные пособия и справочные издания, необходимые для защиты лабораторной работы, т.е. сдачи выходного контроля.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 031 Определение концентрации соли и сахара в растворах методом калибровочного (градуировочного) графика

Учебная цель занятия:

Цель работы — построить калибровочный график и определить концентрацию неизвестного раствора.

Базовый материал

Для успешного выполнения и сдачи работы необходимо знать основные способы измерения концентрации и построение калибровочного графика.

Подготовка к занятию

Повторить, а по необходимости изучить вопросы базового и лекционного материала

1. Грабовский Р.И. Курс физики «Высшая школа», 1980г.
2. Савельев И.В. Курс общей физики, т.1, Механика, колебания и волны, молекулярная физика, «Наука»
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики, т.2. Термодинамика и молекулярная физика 1980г.

Входной контроль

1. Что такое концентрация?
2. Какие виды концентрации используют? Каковы единицы их измерения?
3. Как приготовить раствор требуемой концентрации?
4. Как произвести измерение плотности раствора?
5. Какие меры безопасности нужно предпринять при выполнении работы?

6. Как произвести измерение плотности жидкости ареометром?
7. Как работать с химической посудой?
8. Почему калибровочные растворы необходимо приготавливать непосредственно перед анализом?
9. Что называют концентрацией?
10. Для того чтобы узнать концентрацию раствора, какой формулой мы должны воспользоваться?
11. Единица измерения концентрации?
12. Что мы называем градуировкой?
13. Каким образом можно измерить плотность раствора?
14. Что такое ареометр?
15. Как определяется неизвестная концентрация c_x ?

Приборы, оборудование, материалы

Ареометр, ёмкости для приготовления растворов, соль, сахар, дистиллированная вода

Теоретическое введение и исходные данные

Концентрация представляет собой характеристику раствора, показывающая относительное содержание в нём компонентов. Различают весовые, молярные и объёмные концентрации. Весовая концентрация – это отношение веса рассматриваемого компонента к общему весу раствора:

$$c = \frac{m_{p.в.}}{m_p} \cdot 100\%$$

где m_p - масса раствора, $m_{p.в.}$ - масса растворимого вещества. Понятно, что масса всего раствора складывается из массы растворённого вещества и массы растворителя. Выражается эта концентрация обычно в процентах и показывает какую часть массы всего раствора составляет масса растворённого вещества (компонента). Если раствор состоит из

нескольких компонент, то можно вычислить как концентрацию отдельного компонента, так и концентрации всех компонент раствора.

В теоретических исследованиях особенно удобна молярная концентрация. Молярной концентрацией называется отношение молей рассматриваемого компонента к общему числу молей раствора:

$$C = \frac{V_{\text{раствора}}}{V_{\text{компонента}}}$$

Объёмная концентрация - это количество вещества в молях ν или граммах m в единице объёма V раствора:

$$C = \frac{\nu}{V} \text{ или } C = \frac{m}{V}.$$

Для определения концентрации в данной работе воспользуемся формулой:

$$C = \frac{\nu}{V} \tag{1}$$

где ν – количество вещества, (моль), V – объём раствора (л).

Единицы измерения концентрации - моль/л, г/л (кг/л).

Распространённый случай, когда из теории известен в лучшем случае общий (и при этом зачастую приближённый) вид градуировочной функции, а её параметры (применительно к данным конкретным условиям анализа) либо заранее неизвестны вообще, либо известны лишь ориентировочно, с точностью, не удовлетворяющей возможностям метода и требованиям к результатам анализа. В таких случаях необходимо устанавливать градуировочную функцию **экспериментально**, эмпирически – как правило, непосредственно перед проведением анализа, поскольку она может сильно зависеть от его условий. Такие методы

называются *относительными*, а процедура опытного построения градуировочной функции – *градуировкой*. Поэтому коротко можно сказать, что абсолютные методы – это методы, не требующие градуировки, а относительные – нуждающиеся в ней. А поскольку относительных методов подавляющее большинство, то градуировка – это важнейшая составная часть практически любой аналитической методики.

Метод градуировочного графика используют при серийных определениях. В этом случае изготавливается серия из 3 – 5 растворов с различным содержанием определяемого компонента. Для всех серий в одинаковых условиях измеряют значение величин аналитического сигнала ρ , после чего строят градуировочный график в координатах $\rho - c$, причём по оси абсцисс откладывают значение величин независимых переменных c , а по оси ординат – их функции. Неизвестная концентрация c_x определяется графически по значению величины измеренного сигнала ρ .

Наклон линии определяет чувствительность метода. Ошибка определения тем меньше, чем больше угол наклона кривой к оси абсцисс.

Порядок выполнения работы

1. Рассчитать содержание химикатов для приготовления калибровочных растворов. Концентрация выбирается экспериментатором, исходя из растворимости компонентов. Для сахара и соли можно взять концентрации равные: 10%, 15%, 20% и 30%.
2. Приготовить необходимое для измерения количество раствора одной концентрации.
3. Подобрать нужный ареометр и произвести измерение плотности этого раствора при данной температуре.
4. Повторить п. 2,3 для растворов других концентраций.
5. Построить калибровочный график.

6. Приготовить раствор неизвестной концентрации. Для этого можно просто смешать в разных количествах приготовленные растворы в колбе и отобрать нужное количество для измерения.

7. Измерить плотность раствора неизвестной концентрации и по калибровочному графику определить концентрацию.

8. Определить погрешности измерений.

9. Сделать выводы о проделанной работе.

Вид отчётности:

В отчете общепринятой формы должны быть приведены экспериментально полученные результаты и табличные и объяснена причина совпадения или несовпадения.

Содержание отчета

1. Наименование отчета
2. Название и технические данные использованных измерительных приборов
3. Формулы, использованные в работе, и значения расчетных и экспериментально определенных параметров
4. Таблица с данными и результатами измерений
5. Градуировочный график на миллимитровой или обыкновенной бумаге

Выходной контроль

За безукоризненно и вовремя выполненную работу, блестящую защиту и ответы на контрольные и дополнительные вопросы присваивается 100 баллов. Работы с несущественными погрешностями, но при хорошей защите получают 75 баллов. Если работа выполнена с погрешностями и ответы на контрольные и дополнительные вопросы не полные или не точные, то за работу выставляется 50 баллов.

При сдаче работы позже срока определенного преподавателем, либо если количество баллов за работу меньше 50, то выставляется оценка «зачет» и баллы за работу не присваиваются.

Домашнее задание

Составить глоссарий или решить две задачи по данной теме.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое раствор?
2. Что такое растворённое вещество? Растворитель?
3. Какой раствор называется насыщенным? Ненасыщенным? Пересыщенным?
4. Какая система называется однокомпонентной? Бинарной?
5. Что такое фаза в термодинамике? Сформулируйте правило фаз Гиббса.
6. Сколько фаз и сколько компонентов в системе: в закрытой колбе кусок льда плавает в растворе поваренной соли?
7. Какая величина называется растворимостью?
8. Как зависит растворимость веществ от температуры?
9. Как зависит растворимость газов при изменении давления?
10. Сформулируйте закон Генри. К каким растворам он применим?
11. В чём заключается закон распределения для растворов?
12. Что такое диаграмма состояния? Изобразите диаграмму состояния смеси двух веществ.
13. Что такое критическая температура?
14. Какое явление называется осмосом? Что такое осмотическое давление?
15. Сформулируйте закон Ван Гоффа. Для каких растворов он применим? Почему?

Литература:

1. Грабовский Р.И. Курс физики «Высшая школа», 1980г.
2. . Трофимова Т.И. Курс физики. - М.: Высшая школа, 2001.
3. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. - М.: Высшая школа, 1989.
4. Курс физики.: в 2-х т., под ред. Лозовского В.Н.- С-П.: Лань, 2001
5. Савельев И.В. Курс общей физики в 3 томах, т.1, Механика, колебания и волны, молекулярная физика, «Наука»
6. Сивухин Д.В. Общий курс физики в 5 томах, т.2. Термодинамика и молекулярная физика 1980г.
7. Матвеев Курс физики в 5 томах, т.2 Молекулярная физика, «Высшая школа»
8. Физический энциклопедический словарь
9. Чертов А.Г. Воробьев А.А. Задачник по физике.- М.: Наука, 1988
10. В.С.Волькенштейн «Сборник задач по общему курсу физики» изд. 9-е.- М.: Наука, 1976
11. Трофимова Т.И. Сб. задач по общему курсу физики. М.: Высшая школа, 2001

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 032 Изучение термометров

Учебная цель занятия

Температура – одна из важнейших физических величин в физике. Многие параметры веществ и их свойства зависят от температуры, она влияет физико-химические, биологические и др. процессы. В связи с этим измерение температуры есть важная задача, которую решает термометрия – раздел физики и измерительной техники, посвящённый методам и средствам измерения температуры. Данная работа ставит целью изучение методов измерения температур и предложенных видов термометров.

Базовый материал

Для успешного выполнения и сдачи работы необходимо знать основные понятия и определения из термодинамики.

Подготовка к занятию

Повторить, а по необходимости изучить вопросы базового и лекционного материала

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики, т.2. Термодинамика и молекулярная физика 1980г
2. Грабовский Р.И. Курс физики «Высшая школа», 1980г.
3. Савельев И.В. Курс общей физики, т.1, Механика, колебания и волны, молекулярная физика, «Наука»

Входной контроль

1. Какое состояние системы называется термодинамически равновесным?
2. Что такое время релаксации?
3. Какой прибор называется термоскопом? Для чего он служит?
4. Что такое термометр?
5. Что такое термометрическая величина?
6. Какие термометрические величины используются для измерения температур?
7. Что такое термометрическое тело?
8. Что представляет из себя температурная шкала? Зачем она нужна?
9. Что такое реперные точки? Приведите примеры таких точек.
10. Как строятся эмпирические температурные шкалы?
11. Приведите примеры температурных шкал. По каким точкам строятся эти шкалы?
12. Что такое тройная точка?

Приборы, оборудование, материалы

Различные виды термометров, термopара, плитка, стакан с водой, миллиамперметр или цифровой мультиметр, цифровой мультиметр с термометром сопротивления

Теоретическое введение и исходные данные

1. Среди различных термометров вне конкуренции по чувствительности, точности измерений и воспроизводимости стоит *газовый термометр*,

в котором индикатором температуры является *давление газа* при постоянном объеме резервуара термометра. Шкала газового термометра почти точно совпадает с абсолютной термодинамической шкалой Кельвина, что является большим достоинством термометра. Однако устройство газового термометра и работа с ним довольно сложны — термометры имеют большие размеры, громоздки и медленно приходят в состояние теплового равновесия. По этим причинам для технических целей газовые термометры применяются редко. Они довольно редко используются и в физических исследованиях, где с их помощью иногда измеряются низкие температуры. Основное назначение газовых термометров состоит в том, что по ним градуируются другие термометры. В этой связи газовые термометры называются *первичными*, а градуированные по ним термометры, применяющиеся при практических измерениях, — *вторичными*. Не каждый вторичный термометр должен градуироваться непременно по газовому термометру. Газовые термометры используются для градуировки главным образом в бюро стандартов, метрологических институтах и в некоторых исследовательских лабораториях. Обычно же для градуировки термометров применяются достаточно точные вторичные термометры, уже проградуированные по газовому.

2. Принцип устройства газового термометра можно понять из схематического рис.1. Уровень ртути в левом колене манометра при измерениях доводится до постоянной отметки О, чтобы обеспечить постоянство объема газа в баллоне Л. В действительности газовый термометр представляет собой весьма сложное устройство, а измерение температуры с помощью этого термометра — нелегкую экспериментальную процедуру, требующую большой тщательности. Не останавливаясь на этих вопросах, ограничимся общим замечанием, что газовый термометр представляет собой стеклянный, кварцевый или металлический баллон неизменного объема, заполненный реальным газом и соединенный с манометром при помощи капилляра. В качестве термометрического газа раньше употреблялся водород. В настоящее время применяется гелий и азот (последний в области высоких температур, где гелий не годится, так как он проходит сквозь стенки

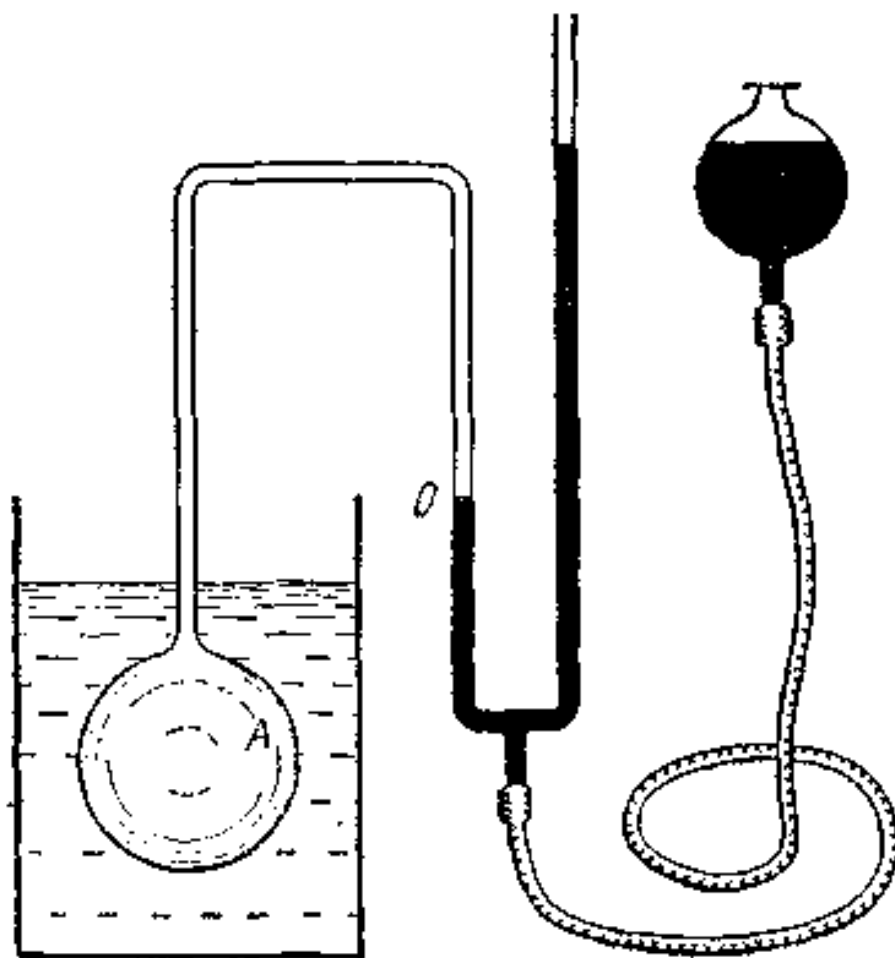


Рис.1 Устройство газового термометра

3. Из вторичных термометров наибольшее значение имеют *жидкостные* (главным образом ртутные) *термометры*, *термометры сопротивления* и *термоэлементы*. Устройство жидкостных термометров общеизвестно, и нет необходимости подробно останавливаться на этом вопросе. Жидкостные термометры не отличаются большой точностью. По этой и ряду других причин они не всегда пригодны для физических исследований. Область их применения ограничена со стороны низких температур свойствами жидкостей, а со стороны высоких температур — свойствами стекла: при понижении температуры все жидкости замерзают, при высоких температурах стекло размягчается. Все же жидкостные термометры могут применяться в довольно широкой области температур — примерно от $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наиболее употребительными жидкостями, применяемыми в жидкостных термометрах, являются: 1) пентан (область температур от -200 до $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2) этиловый спирт (от -100 до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$), 3) толуол (от -70 до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$), 4) ртуть (от

—38,86 до 600 °С). Самыми распространенными являются ртутные термометры. Температура кипения ртути при нормальном атмосферном давлении равна 357 °С. При повышении давления она повышается (при давлении в 4 атм до 450 °С, а при давлении в 30 атм — до 500 °С). Поэтому для измерения температур выше 357 °С необходимо, чтобы ртуть в капилляре термометра находилась под давлением выше атмосферного. С этой целью капилляр заполняют газом. Давление газа может достигать до 70 атм. Чтобы выдержать такое давление, стенки капилляра должны быть толстыми. Шкала наносится на стенках самого капилляра путем травления. Другие жидкости, применяемые в термометрах, отличаются от ртути прежде всего тем, что они смачивают стенки капилляра. В таких термометрах для предотвращения разрыва столбика жидкости капилляр должен наполняться газом всегда, а не только для измерения высоких температур.

4. В термометрах сопротивления термометрическим телом является проволока обычно из чистого металла, а иногда сплава; термометрической величиной служит ее электрическое сопротивление. Электрическое сопротивление металлов возрастает с повышением температуры. Отношение увеличения сопротивления при нагревании на один градус к сопротивлению при 0 °С называется *температурным коэффициентом сопротивления*. Для большинства чистых металлов (вблизи комнатной температуры) этот коэффициент равен примерно 0,4%. Линейная зависимость сопротивления металлов от температуры соблюдается только приближенно. Отступления от нее особенно отчетливо проявляются при низких температурах. Поэтому термометры сопротивления имеют нелинейную шкалу и нуждаются в градуировке по газовому термометру.

Наиболее употребительными металлами для термометров сопротивления являются чистые платина и медь. *Платиновый термометр* применяется в интервале температур примерно от 10 до 1100 °С, *медный* — от температур жидкого водорода приблизительно до 120 °С. Точность термометров сопротивления в различных температурных интервалах разная. Для платинового термометра (в интервале температур от 20 до 70 К) она составляет около 0,01 К, а при измерении малых разностей температур — 0,001 К. Точность измерения температур медным термометром примерно на порядок меньше. В термометрах сопротивления применяются и другие материалы, например никель (ниже точки Кюри, т. е. 376 °С), а также

сплав железа с никелем (около 70% никеля и 30% железа) — ниже 0° до 600°C . Для измерения низких температур (от 3,4 до 273 К) может использоваться термометр сопротивления из чистого индия. Конструкция термометра сопротивления может быть весьма разнообразной в зависимости от его предназначения. Платиновый термометр обычно изготавливается из тонкой платиновой проволоки (диаметром 0,05—0,1 мм с сопротивлением при комнатной температуре 10—100 Ом), закрепляемой на изоляционном каркасе из слюды (в технических термометрах), фарфора или кварца. Концы проволоки соединяются медными проводами с измерительной схемой сопротивления, например с мостиком Уитстона (1802—1875).

5. Особым видом термометров сопротивления являются *полупроводниковые термометры*, называемые также *термосопротивлениями* или *термисторами*. В них термометрическим телом служит полупроводник, например уголь или кристаллик германия. Угольные и германиевые термометры сопротивления применяются при температурах ниже 20 К. Сопротивление полупроводников убывает с повышением температуры. Их удельное сопротивление в десятки и сотни раз больше, чем у металлов. Температурный коэффициент сопротивления примерно также в 10 раз больше. Благодаря этому полупроводниковые термометры сопротивления при большой чувствительности могут иметь исключительно малые размеры. Такими термометрами можно надежно измерять изменения температуры в тысячные доли градуса.
6. Многие металлы и сплавы вблизи абсолютного нуля переходят из *нормального* в *сверхпроводящее* состояние, в котором их электрическое сопротивление обращается в нуль. Этот переход, однако, происходит настолько круто, что делает невозможным использование соответствующих материалов для устройства термометров сопротивления. Некоторое распространение в низкотемпературной термометрии получил термометр сопротивления из фосфористой бронзы, содержащей в качестве примеси несколько сотых процента свинца. Здесь переход из нормального в сверхпроводящее состояние сильно растянут. Сопротивление падает почти линейно в температурном интервале от 7 до 1 К.
7. О принципе устройства термопарных термометров уже говорилось выше. Термопарный термометр состоит из двух проволок *A* и *B*,

изготовленных из разнородных материалов и сваренных своими концами (см. рис. 1). Если спаи имеют разные температуры, то в цепи термопары возникает электрический ток. Один из спаев, называемый *спаем сравнения*, поддерживается при постоянной температуре, например, погружается в тающий лед. Эта температура называется *опорной температурой*. Другой спай, называемый *измерительным*, приводится в тепловой контакт с телом, температуру которого надо измерить. В цепь термопары включается *милливольтметр* для измерения возникающей э. д. с. По величине э. д. с. судят о температуре рассматриваемого тела. Градуировка может быть выполнена, например, с помощью газового термометра. При малой разности температур между спаями термо- э. д. с. пропорциональна этой разности.

Принципиальная схема включения термопары показана на рис. 2. Разнородные проволоки термопары *A* и *B* изображены жирной и двойными линиями, медные провода *C*, идущие к милливольтметру, — тонкими линиями. Любой из спаев 1 или 2 может быть использован в качестве измерительного или спая сравнения. Необходимо, чтобы

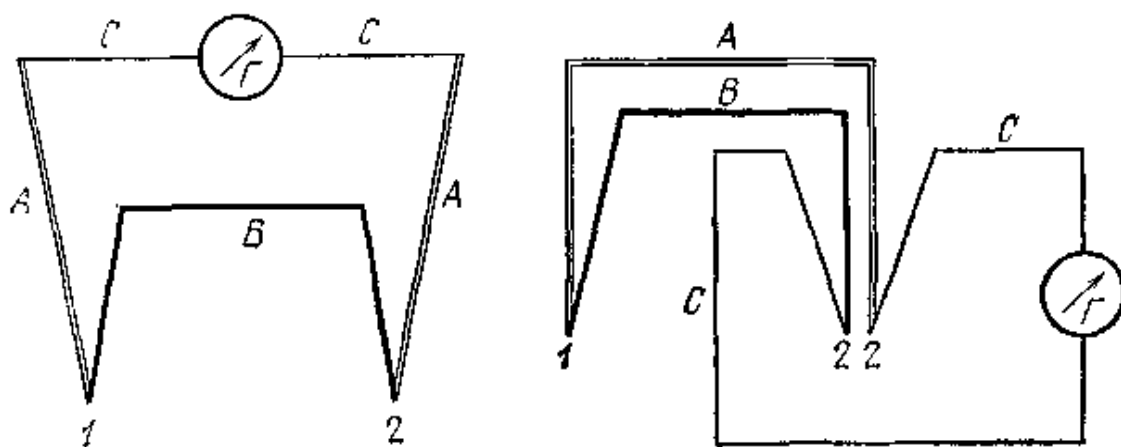


Рис. 2,3 Устройство и включение термопары

спаи проволок *A* и *B* с концами медных проводов *C*, а также места соединения последних с милливольтметром имели одинаковые температуры, так как в противном случае в цепи может появиться дополнительный термоэлектрический ток, искажающий показания приборов. На рис. 3 приведена более совершенная схема включения термопарного термометра. Спай сравнения 2,2 в сущности состоит

из двух спаев: металла *A* с медью и металла *B* с медью. Эти два спая поддерживаются при любой желаемой постоянной температуре.

Термопары изготавливаются как из благородных, так и неблагородных металлов. К последним относятся:

- 1) медь-константановая термопара (применяется примерно от -200 до $+350$ °C);
 - 2) железоконстантановая термопара (от 0 примерно до 750 °C);
 - 3) хромель-алюмелевая термопара (от -200 до 1100 °C);
 - 4) хромель-константановая термопара (от 20 К до 1000 °C).
- (Сплав хромель содержит 90% Ni и 10% Cr; алюмель — около 94% Ni, 3% Mn, 2% Al и 1% Si).

К термопарам из благородных *металлов относятся*:

- 1) платинородиевая термопара (до 1400 — 1600 °C);
- 2) платиноиридиевая термопара (до 1500 °C);
- 3) иридийродиевая термопара (до 2200 °C).

Особенно важное значение имеет платинородиевая термопара. В этой термопаре один из проводников изготавливается из чистой платины, а другой — из сплава 90% платины и 10% родия. Применяются также термопары, оба проводника которых изготовлены из указанного сплава, но с различным содержанием платины и родия. Для измерения очень высоких температур (до 2600 — 3000 °C) применяется вольфраморениевая термопара.

При соответствующем выборе материала термопары могут обеспечить измерения в широком диапазоне температур (начиная приблизительно от 4 и почти до 3000 К) с высокой точностью (в некоторых случаях до $\pm 0,01$ °C) и высокой чувствительностью (до 100 мкВ/°C для металлических и нескольких мкВ/°C для полупроводниковых термопар). Они являются идеальными приборами для измерения относительно небольших разностей температур, которые в отдельных случаях могут быть найдены с точностью до $\pm 0,001$ °C. Среди прочих достоинств термопары надо отметить простоту изготовления, малую теплоемкость и малое время установления температурного равновесия. Недостатком термопары является малая величина термо-э. д. с. при низких температурах. Термо-э. д. с. уменьшается с понижением температуры и обращается в нуль при

абсолютном нуле. Вместе с ней уменьшается и чувствительность термопарного термометра. Так, например, чувствительность наиболее часто применяемой в низкотемпературной области медь-константановой термопары составляет при комнатной температуре около 40, при 90 К — около 17, а при 20 К — всего 5 микровольт на кельвин.

8. Измерение очень высоких температур — тысячи градусов и выше — наталкивается на ту очевидную трудность, что не существует тугоплавких термометров, выдерживающих такие температуры. При достаточно высоких температурах все тела плавятся. О температуре тел в этих случаях судят по испускаемому ими излучению. Роль термометрического тела играет само излучающее тело, а термометрической величины — *интенсивность испускаемого ими излучения*. Приборы, работающие на этом принципе, называются *пирометрами*. Их устройство основано, таким образом, на *законах лучеиспускания* нагретых тел. Эти законы будут изложены в отделе оптики нашего курса.
9. Измерение очень низких температур (ниже 1 К) также наталкивается на большие трудности. В этих случаях тепловой контакт термометра с охлаждаемым телом длительное время не приводит к установлению теплового равновесия между ними. Кроме того, многие термометрические величины, употребляемые при измерении обычных температур, становятся непригодными в области очень низких температур: давление газа становится неизмеримо малым, сопротивление перестает зависеть от температуры и т. п. Поэтому здесь о температуре охлаждаемого тела судят по изменению физических свойств самого тела, например магнитных. Однако на этом пути возникают серьезные и еще не совсем преодоленные трудности, связанные с согласованием измеряемой таким образом температуры с термодинамической шкалой температур.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомьтесь с устройством различных жидкостных термометров и устройством термопары.
2. Опишите 5 разных термометров: вид жидкости, цена деления, предел измерения.
3. Данные занести в таблицу 1
4. При помощи жидкостного термометра проградуируйте термопару. Для этого, поддерживая один спай при комнатной температуре или

в стакане со льдом, нагревайте второй спай и по показаниям термометра регистрируйте каждые 10 градусов показания миллиамперметра.

5. Данные занести в таблицу 2
6. Постройте график зависимости силы тока в цепи термопары от температуры.
7. Экстраполируйте график в область низких и высоких температур в пределах, доступных измерению при помощи термопары
8. Таким же образом, как и п. 4,6,7 проградуировать термометр сопротивления
9. Данные занести в таблицу 3

Вид отчётности:

Сдать отчёт по лабораторной работе в установленном виде, в срок, соответствующий силлабусу.

Выходной контроль

За безукоризненно и вовремя выполненную работу, блестящую защиту и ответы на контрольные и дополнительные вопросы присваивается 100 баллов. Работы с несущественными погрешностями, но при хорошей защите получают 75 баллов. Если работа выполнена с погрешностями и ответы на контрольные и дополнительные вопросы не полные или не точные, то за работу выставляется 50 баллов.

При сдаче работы позже срока определенного преподавателем, либо если количество баллов за работу меньше 50, то выставляется оценка «зачет» и баллы за работу не присваиваются.

Домашнее задание

Составить глоссарий по данной теме объёмом не менее 25 терминов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие виды термометров вы знаете?
2. Какие термометры называются первичными? Вторичными?
3. В чём сложность измерения очень низких и очень высоких температур?
4. Какой газовый закон позволит ввести идеально-газовую шкалу температур?

5. Что такое идеальный газ? Какие виды газов используют в газовых термометрах?
6. Что является термометрической величиной в газовых термометрах?
7. В каких интервалах температур применяются жидкостные термометры?
8. Что такое термопара?
9. Какие материалы используют для термопар? В каких пределах температур они применяются?
10. Что может термометрическим телом и термометрической величиной в термопарных термометрах? Термометрах сопротивления? Полупроводниковых термометрах?
11. Из каких материалов изготавливают термометры сопротивления?
12. Какие приборы называются пирометрами? На каких законах основана их работа?

Литература:

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики в 5 томах, т.2. Термодинамика и молекулярная физика 1980г.
2. Матвеев Курс физики в 5 томах, т.2 Молекулярная физика, «Высшая школа»
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 3 томах, т.1, Механика, колебания и волны, молекулярная физика, «Наука»
4. Физический энциклопедический словарь
5. Грабовский Р.И. Курс физики «Высшая школа», 1980г.
6. Трофимова Т.И. Курс физики. - М.: Высшая школа, 2001.
7. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. - М.: Высшая школа, 1989.
8. Курс физики.: в 2-х т., под ред. Лозовского В.Н.- С-П.: Лань, 2001
9. Чертов А.Г. Воробьев А.А. Задачник по физике.- М.: Наука, 1988
10. В.С.Волькенштейн «Сборник задач по общему курсу физики» изд. 9-е.- М.: Наука, 1976
11. Трофимова Т.И. Сб. задач по общему курсу физики. М.: Высшая школа, 2001

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 033 Определение вязкости жидкости при помощи капиллярного вискозиметра

Учебная цель занятия

Сдвиговая и объёмная вязкость являются важнейшими техническими характеристиками веществ. Объёмная вязкость определяется из измерения поглощения звуковых и ультразвуковых волн. В данной работе рассматриваются методы определения сдвиговой вязкости и целью работы является определение вязкости жидкости капиллярным методом

Содержание лабораторной работы

Изучение работы капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2, определение с его помощью кинематической вязкости некоторых жидкостей, расчёт на основе этих данных динамической вязкости жидкостей, определение постоянной вискозиметра, расчёт погрешностей

Базовый материал

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики, т.1, Механика 1980г.
2. Савельев И.В. Курс общей физики, т.1, Механика, колебания и волны, молекулярная физика, «Наука»
3. Грабовский Р.И. Курс физики «Высшая школа», 1980г.

Подготовка к занятию

Для выполнения лабораторной работы необходимо заранее ознакомиться с методическими указаниями к работе, подготовить бланк установленной формы, изучить или повторить лекционный и базовый материал, знать основные понятия и законы гидродинамики, явления переноса, подготовить ответы на вопросы входного контроля

Входной контроль

1. Что такое вискозиметрия?
2. Какая вязкость определяется в данной работе?
3. Опишите устройство и принцип действия капиллярного вискозиметра.
4. Как следует держать вискозиметр?
5. Как набирать жидкость в вискозиметр?

6. До какого уровня набирают исследуемую жидкость в вискозиметр?
7. Как определяется время истечения жидкости?
8. Почему нужен контроль температуры?
9. Как стабилизировать температуру жидкости?
10. Как связаны между собой динамическая и кинематическая вязкость?
11. Каковы единицы измерения кинематической и динамической вязкости в СИ?
12. Какие существуют внесистемные единицы вязкости?
13. По какой формуле рассчитывается вязкость при помощи капиллярного вискозиметра?
14. Вискозиметр с каким диаметром капилляра используется в работе?
15. Чему равна постоянная используемого вискозиметра?
16. Опишите методику подготовки вискозиметра к работе.
17. Какой параметр будет измеряться в данной работе?
18. Почему измерения необходимо проводить не менее пяти раз?
19. Зачем в работе используется термометр?
20. Почему перед работой вискозиметр необходимо тщательно вымыть?
21. Ваши действия после проведения экспериментов?

Приборы и принадлежности

Вискозиметр капиллярный стеклянный ВПЖ-2 – 3 штуки с разными диаметрами капилляров, резиновая груша, соединительные резиновые шланги, секундомер, набор жидкостей, термостат, термометр

Теоретическое введение и исходные данные

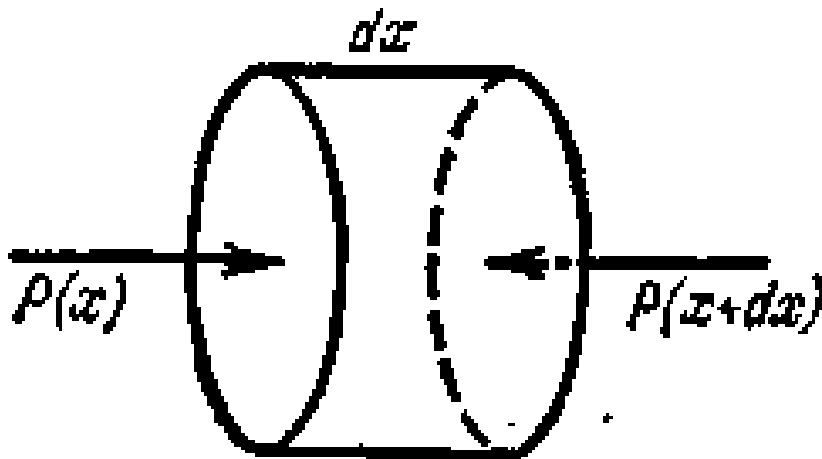
В реальных жидкостях, помимо сил нормального давления, на границах движущихся элементов жидкости действуют еще *касательные силы внутреннего трения*, или *вязкости*. Убедиться в существовании таких сил можно на простейших примерах. Так, уравнение Бернулли, выводимое в предположении, что силы вязкости отсутствуют, приводит к следующему результату. Если жидкость течет по горизонтальной прямолинейной трубе постоянного поперечного сечения, то при стационарном течении давление жидкости одно и то же по всей длине трубы. В действительности давление жидкости в трубе падает в направлении ее течения. Для стационарности течения на концах трубы надо поддерживать постоянную разность давлений, уравновешивающую силы внутреннего трения, возникающие при течении жидкости.

Другим примером может служить поведение жидкости во вращающемся сосуде. Если вертикальный цилиндрический сосуд, наполненный жидкостью, привести в равномерное вращение вокруг своей оси, то жидкость постепенно также приходит во вращение. Сначала начинают вращаться слои жидкости, прилегающие к стенкам сосуда. Затем вращение передается внутренним слоям, пока вся жидкость не начнет вращаться равномерно, как твердое тело. Таким образом, пока движение не установилось, происходит непрерывная передача вращения от сосуда к жидкости, а также от наружных слоев жидкости к внутренним. Такая передача вращения была бы невозможна, если бы не существовало касательных сил, действующих между жидкостью и стенкой сосуда, а также между слоями самой жидкости, вращающимися с различными угловыми скоростями. Эти касательные силы называются *силами трения* — *внутреннего*, если они действуют между слоями самой жидкости, и *внешнего*, если это силы взаимодействия между жидкостью и стенкой сосуда. Наибольший интерес представляют силы внутреннего трения, называемые также *силами вязкости*.

Пусть вязкая несжимаемая жидкость течет вдоль прямолинейной цилиндрической трубы радиуса R . Линии тока параллельны оси трубы. Если выделить произвольную бесконечно узкую трубку тока, то из условия несжимаемости следует, что скорость течения v будет одна и та же вдоль всей трубки тока — скорость жидкости не может меняться вдоль трубы. Но она, конечно, может изменяться с изменением расстояния r от оси трубы. Таким образом, скорость жидкости v является функцией радиуса r . Примем ось трубы за ось X , направленную в сторону течения. Выделим в трубе произвольную бесконечно короткую цилиндрическую часть длины dx и радиуса r (рисунок). На ее боковую поверхность в направлении движения

действует касательная сила внутреннего трения $dF = 2\pi r \eta \frac{dv}{dr} dx$. Кроме того, на основания цилиндра в том же направлении действует сила

разности давлений $dF_1 = \pi r^2 [P(x) - P(x + dx)] = -\pi r^2 \frac{dP}{dx} dx$.



При стационарном течении сумма этих двух сил должна обращаться в нуль, а потому

$$\frac{dv}{dr}$$

Скорость $v(r)$, а с ней и производная $\frac{dv}{dr}$ не меняются с изменением x . Поэтому должна быть постоянной и производная $\frac{dP}{dx}$, причём эта производная должна быть равна $\frac{P_2 - P_1}{l}$, где P_2 - давление на входе трубы, P_1 - на выходе, l - длина трубы. В результате приходи к уравнению

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{P_1 - P_2}{2\eta l} r$$

Интегрируя, получим

$$v = -\frac{P_1 - P_2}{4\eta l} r^2 + C$$

Постоянная интегрирования C определится из условия, что на стенке трубы, т. е. при $r = R$ скорость v должна обращаться в нуль. Это дает

$$v = -\frac{P_1 - P_2}{4\eta l} (R^2 - r^2)$$

Скорость v максимальна на оси трубы, где она достигает значения

$$v = -\frac{P_1 - P_2}{4\eta l} R^2$$

При удалении от оси скорость v меняется по параболическому закону.

Подсчитаем *расход жидкости*, т. е. количество ее, ежесекундно протекающее через поперечное сечение трубы. Масса жидкости, ежесекундно протекающая через кольцевую площадку с внутренним радиусом r и внешним $r + dr$, равна $dQ = 2\pi r dr \cdot \rho v$. Подставляя сюда выражение для v и интегрируя, находим искомый расход жидкости

$$Q = \pi \rho \frac{P_1 - P_2}{2\eta l} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr$$

Или

$$Q = \pi \rho \frac{P_1 - P_2}{8\eta l} R^4$$

Расход жидкости пропорционален разности давлений $P_1 - P_2$, четвертой степени радиуса трубы и обратно пропорционален длине трубы и коэффициенту вязкости жидкости. Эти закономерности были установлены экспериментально и независимо друг от друга в 1839 г. Гагеном и в 1840 г. Пуазейлем (1799—1869). Гаген исследовал движение воды в трубах, Пуазейль — течение жидкостей в капиллярах. Формула (97.4) называется *формулой Пуа-зейля*, хотя сам Пуазейль и не выводил ее, он исследовал вопрос только экспериментально. На формуле Пуазейля основан один из экспериментальных методов определения коэффициентов вязкости жидкостей.

Формула Пуазейля справедлива только для *ламинарных течений* жидкости. *Ламинарным* называется такое течение, когда частицы жидкости движутся вдоль прямолинейных траекторий, параллельных оси трубы. При больших скоростях ламинарное течение становится неустойчивым и переходит в *турбулентное течение*. К турбулентным течениям формула Пуазейля неприменима.

Вискозиметрия - совокупность методов измерения *вязкости* жидкостей и газов. При абсолютных измерениях проводят независимые параллельные определения касательного напряжения τ и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при течении

исследуемой среды; вязкость η вычисляют по формуле $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$. При относительных, измерениях результаты определения параметра, зависящего от вязкости, сравнивают с результатом, полученным при аналогичной процедуре определения того же параметра для жидкости (или газа) известной вязкости. В случае неньютоновских жидкостей определяемая величина η называется *эффективной* или *кажущейся* вязкостью (т.к. она зависит от x и y). При этом измерения необходимо выполнять при различных скоростях деформации. Нижнего предела изменения скорости не существует; верхний предел связан с возникновением неустойчивости потока, например для маловязких сред -

с появлением инерционной турбулентности, для полимерных систем - с упругими деформациями.

Вискозиметрия основывается на двух экспериментальных принципах: измеряется сопротивление движению, обусловленное вязкостью среды, либо при протекании исследуемого вещества в канале той или иной геометрической формы, либо при движении твердого тела в среде, вязкость которой определяют.

Наиболее распространены три метода измерения вязкости газов и жидкостей:

1. По расходу в капилляре (капиллярная вискозиметрия) – основано на законе Пуазейля
2. По скорости падающего шара – основано на законе Стокса
3. По вращающемуся моменту для соосных цилиндров – из закона течения жидкости между двумя соосными цилиндрами (течение Тейлора)

Также применяется вибрационная, ротационная вискозиметрия, пенетрация и пластометрия.

При измерении вязкости жидкости различают ньютоновские и неньютоновские жидкости. Ньютоновская жидкость подчиняется при своём течении закону вязкого трения, т.е. её вязкость зависит только от температуры жидкости и не зависит от скорости сдвига (по крайней мере в области ламинарного течения). Практическим следствием этого является одинаковое значение вязкости при одной и той же температуре для одной и той же жидкости даже на вискозиметрах разных систем. Неньютоновские жидкости отклоняются от закона Ньютона. Среди них различают тиксотропные и нетиксотропные жидкости. Тиксотропные жидкости по мере перемешивания изменяют свою вязкость.

Для измерения вязкости высоковязких сред применяют методы пенетрации и пластометрии. В первом случае в среду вдавливают твердое тело (напр., конус, цилиндр, сферу) и по скорости его движения или величине приложенного усилия судят о вязкости. В методах второй группы исследуют: сдвиговое течение жидкости между двумя плоскопараллельными пластинками, смещающимися одна параллельно другой; растекание жидкости при сдавливании двух плоскопараллельных пластинок («сжимающие пластометры»); так называемые

телескопический сдвиг, состоящий в том, что исследуемую жидкость помещают между соосными цилиндрами, один из которых движется вдоль их общей оси. Во всех пластометрических методах о вязкости судят по отношению силы, вызывающей движение твердого тела, к скорости его движения.

Для высоковязких неньютоновских сред измеряют также продольную вязкость λ , равную отношению растягивающего напряжения к градиенту скорости при одноосном растяжении образца. В случае ньютоновских жидкостей нет необходимости специально определять продольную вязкость, т.к. для них выполняется закон Трутона: $\lambda = \dots$

Очень широкий диапазон значений вязкости (от $\sim 10^{-5}$ Па·с у газов до $\sim 10^{12}$ Па·с у стеклющихся жидкостей), необходимость выполнения измерений при разных температурах и давлениях, а также для сред с различными свойствами (сжиженные газы, агрессивные кислоты и щелочи, расплавленные металлы и соли, полимеры, коллоидные системы и др.) обуславливают огромное разнообразие конструкций вискозиметров. Вискозиметрия часто сочетается с измерениями других реологических свойств жидкостей.

При прецизионных измерениях вязкости погрешность может составлять 0,1%; в большинстве случаев погрешность $\sim 1\%$; в технических приложениях допускаются еще более грубые измерения. Поверку вискозиметров (т.е. установление правильности градуировочных характеристик или их возобновление) обычно проводят с помощью относительных измерений с использованием стандартных жидкостей известной вязкости. Наиболее точный эталон в вискозиметрии - дистиллированная вода, вязкость которой при 20 °С составляет 1,002 мПа·с.

Меры предосторожности

Внимание! Работать с вискозиметрами следует очень осторожно. Прибор очень хрупкий. Поэтому стационарно установленные на штативе вискозиметры не следует снимать. Со свободным вискозиметром работать аккуратно: не делать резких взмахов и движений, не сдвигать трубку для сообщения с атмосферой и заборную трубку друг относительно друга; при

закреплении в штативе использовать вату, не слишком сильно сдавливать прибор

Порядок выполнения работы

Для измерения времени течения жидкости и расчета требуемых величин выполните следующие действия:

1. на отводную трубку (3) надевают резиновый шланг (если шланг не надет)
2. зажмите пальцем колено (2), сожмите и не отпускайте резиновую грушу
3. перевернув вискозиметр, опустите колено (1) в сосуд с жидкостью
4. с помощью груши наберите жидкость до отметки М-2, следя за тем, чтобы в жидкости не образовывалось пузырьков воздуха
5. в тот момент, когда уровень жидкости достигает отметки М-2, вискозиметр выньте из сосуда и быстро переверните в нормальное положение
6. снимите с внешней стороны конца колена (1) избыток жидкости
7. вискозиметр установите в термостат так, чтобы расширение (5) было ниже уровня жидкости в термостате
8. установите вискозиметр на штатив
9. выдержите вискозиметр в термостате не менее 15 минут при заданной температуре
10. в качестве термостата можно также использовать атмосферу, но тогда не следует держать вискозиметр в руках после забора жидкости слишком долго, чтобы она не нагревалась
11. занесите температуру воды в термостате или окружающего воздуха в таблицу
12. зажмите пальцем колено (2), аккуратно и медленно, сжимая резиновую грушу, перекачайте жидкость в расширение (5) на 1/3 его высоты
13. сообщите колено (2) с атмосферой, убрав палец, и определите время опускания нижней части мениска жидкости от отметки М-1 до отметки М-2
14. кинематическую вязкость вычислите по формуле

$$\nu = \frac{g}{9,807} kt,$$

где k - постоянная вискозиметра в $\text{мм}^2/\text{с}^2$, t - время истечения жидкости с, g - ускорение свободного падения $\text{м}/\text{с}^2$

15. постоянная вискозиметра указана в паспорте прибора, при этом необходимо сравнить заводской номер вискозиметра и диаметр его капилляра
16. занесите результаты в таблицу, переводя в единицы СИ
17. сделайте все измерения 5 раз
18. вычислите среднее значение кинематической вязкости жидкости
19. зная плотность жидкости, рассчитайте динамическую вязкость, переводя в единицы СИ
20. полученные данные занесите в таблицу
21. вычислите среднее значение динамической вязкости
22. сравните полученные результаты с табличными значениями
23. рассчитайте абсолютную и относительную погрешности
24. результаты запишите в таблицу
25. после окончания измерений слейте жидкость со съёмного вискозиметра обратно в сосуд с жидкостью
26. промойте вискозиметр дистиллированной водой и вновь неподвижно закрепите на штативе

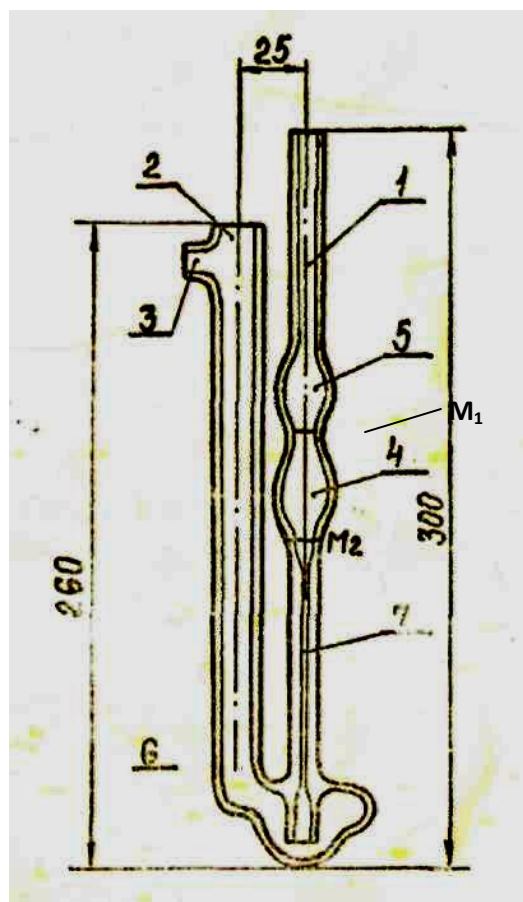


Рисунок 1 Вискозиметр капиллярный стеклянный ВПЖ-2

- 1 –заборная трубка, 2 – трубка для сообщения с атмосферой, 3 – отводная трубка, 4 – нижний резервуар, 5 – верхний резервуар, 6 – резервуар для сбора жидкости, 7 – капилляр

Таблица 1

№	Вид жидкости	Плотность жидкости	Время истечения	Кинем. вязкость	Средняя кинем. вязкость	Динам. вязкость	Средняя динам. вязкость	Абс.погр		Относ.погр	
								К. В.	Д. В.	К. В.	Д. В.
1											
2											
3											
4											
5											

Указания по выполнению работы

Перед выполнением измерений вязкости жидкости вискозиметр должен быть тщательно промыт и высушен.

Для этого вначале необходимо промыть вискозиметр несколько раз бензином, затем петролейным эфиром. После растворителя промыть водой и залить не менее чем на 5-6 часов хромовой смесью. После этого вискозиметр промывают дистиллированной водой и сушат.

Для быстрой сушки вискозиметр можно промыть спиртом-ректификатом или ацетоном.

Для лабораторной работы вискозиметр с широким капилляром, используемый для определения вязкости глицерина, уже промыт. Его необходимо только промыть спиртом и просушить капилляр, прокачав несколько раз воздух при помощи груши.

Самоконтроль достижения цели

Цель считается достигнутой, если относительная погрешность составляет менее 10%. В противном случае необходимо проанализировать работу и устранить возможные ошибки. Если грубых ошибок в расчётах не найдено следует проанализировать ход выполнения работы и проделать работу заново.

Вид отчётности

Сдать отчёт по лабораторной работе в установленном виде с защитой, в срок, соответствующий силлабусу

Выходной контроль

За безукоризненно и вовремя выполненную работу, блестящую защиту и ответы на контрольные и дополнительные вопросы присваивается 100 баллов. Работы с несущественными погрешностями, но при хорошей защите получают 75 баллов. Если работа выполнена с погрешностями и ответы на контрольные и дополнительные вопросы не полные или не точные, то за работу выставляется 50 баллов. Если работа оценена менее чем в 50 баллов, то эти баллы за работу не выставляются, а ставится оценка «зачтено».

При сдаче работы позже срока определенного преподавателем баллы выставляются с понижающим коэффициентом 0,8.

Домашнее задание

Составить глоссарий по теме «Гидродинамика» и «Явления переноса» объёмом не менее 30 терминов, либо решить три задачи по сборнику задач Чертова, Воробьёва: глава 2, Молекулярная физика и термодинамика, §12, Реальные газы. Жидкости, с. 168-169

Контрольные вопросы и задания

1. Какие процессы переноса вы знаете?
2. Что такое жидкость?
3. Какая жидкость называется идеальной?
4. Что подразумевается под несжимаемостью жидкости?
5. Что такое внутреннее трения?
6. Что изучает гидродинамика?
7. Какие виды вязкости бывают?
8. Каким законам подчиняется вязкое трение?
9. Что показывает коэффициент внутреннего трения?
10. Запишите формулу Пуазейля.
11. Какие допущения предполагались при выводе формулы Пуазейля?
12. Что такое расход жидкости? Как его вычислить?
13. Какое течение называется ламинарным?
14. Что такое турбулентное течение?

15. К какому виду течения жидкости применима формула Пуазейля?
16. Запишите уравнение Бернулли для идеальной несжимаемой жидкости.
17. Какой вид приобретает уравнение Бернулли в случае горизонтальной трубы?
18. Как определить скорость течения жидкости из малого отверстия в широком сосуде?
19. Что такое число Рейнольдса?
20. При каких значениях числа Рейнольдса течение ламинарное, при каких турбулентное?

ЛИТЕРАТУРА

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики в 5 томах, т.1, Механика 1980г.
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики в 5 томах, т.2, Молекулярная физика и термодинамика 1980г.
3. Матвеев Курс физики в 5 томах, т.2 Молекулярная физика, «Высшая школа»
4. Савельев И.В. Курс общей физики в 3 томах, т.1, Механика, колебания и волны, молекулярная физика, «Наука»
5. Физический энциклопедический словарь
6. Физическая энциклопедия под ред. Прохорова
7. Химическая энциклопедия
8. Трофимова Т.И. Курс физики. - М.: Высшая школа, 2001.
9. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. - М.: Высшая школа, 1989.
10. Курс физики.: в 2-х т., под ред. Лозовского В.Н.- С-П.: Лань, 2001
11. Чертов А.Г. Воробьев А.А. Задачник по физике.- М.: Наука, 1988
12. В.С.Волькенштейн «Сборник задач по общему курсу физики» изд. 9-е.- М.: Наука, 1976
13. Трофимова Т.И. Сб. задач по общему курсу физики. М.: Высшая школа, 2001

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №034 Определение влажности твёрдых сыпучих тел термогравиметрическим методом

Учебная цель занятия

Научиться определять содержание влаги в различных продуктах, почве, растениях. Получить навыки эксплуатации приборов.

Содержание лабораторной работы

Изучить устройство и принцип работы прибора по определению влажности твёрдых сыпучих веществ, измерить влажность нескольких различных проб сыпучих веществ, построить графики зависимости влажности тела от времени

Базовый материал

Перед занятием повторить лекционный материал по теме «Термические методы анализа»

Подготовка к занятию

Для выполнения лабораторной работы необходимо заранее ознакомиться с методическими указаниями к работе, подготовить бланк установленной формы, изучить или повторить лекционный и базовый материал

Входной контроль

1. Назовите виды термических методов анализа.
2. Что представляет собой прибор для измерения влажности твёрдых сыпучих тел в данной работе?
3. Как приготовить пробы?
4. Как осуществить ротацию проб?
5. Как произвести взвешивание проб?
6. Как включить режим нагрева?
7. Как осуществляется контроль температуры?
8. Почему перед измерением необходимо нагреть установку до рабочей температуры?
9. Как определить температуру сушки?
10. Почему масса пробы должна быть равна 10 г?
11. По какой шкале прибора определяют массу пробы?

12. Как определяется потеря массы при сушке?
13. Почему необходимо взвешивать чашки?
14. Почему в нашем опыте нельзя использовать шкалу влажности?
15. Как определить влажность образца?
16. Можно ли осуществлять взвешивание проб во время нагрева?
17. Сколько опытов необходимо проделать в работе?
18. Какие зависимости необходимо построить?

Приборы и принадлежности

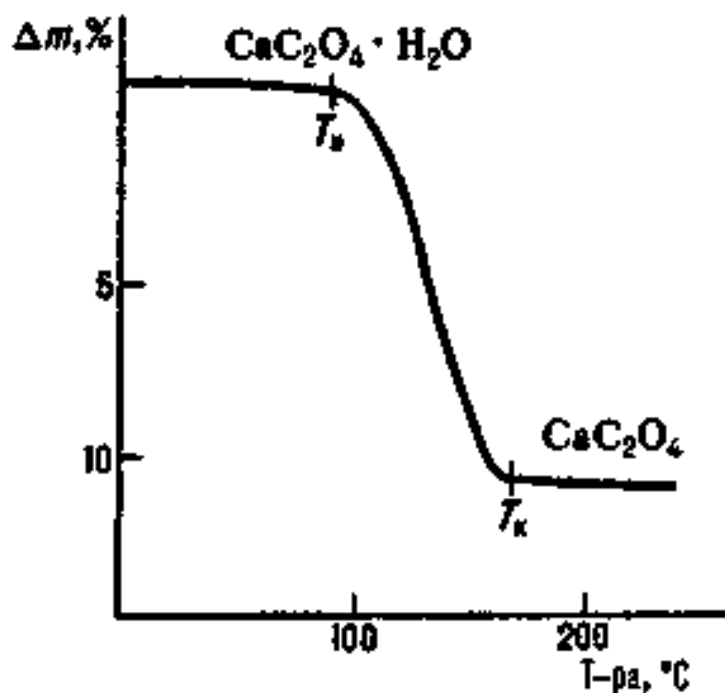
Устройство для определения влажности твёрдых сыпучих тел, чашки, пробы веществ, весы торсионные

Теоретическое введение и исходные данные

Термогравиметрия - метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Установка для термогравиметрии состоит из весов непрерывного взвешивания (термовесов);, печи, в которую помещают образец; приборов, регистрирующих температуру (термопары с самописцами); программного регулятора температуры. Возможны два способа проведения термогравиметрического эксперимента: изотермический, т.е. при постоянной температурере печи, и наиб, распространенный - динамический, т.е. при изменении темперутуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева).В результате получают кривые зависимости изменения массы Δm образца (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая)от времени или от температуры.

Воспроизводимостьтермогравиметрич. кривых плохая, т.к. на их вид влияют много факторов - скорость нагрева, форма печи, природа материала контейнера для образца, размер частиц исследуемого образца (а иногда и их форма), его масса, плотность, теплопроводность, растворимость в нем выделяющихся газов, атмосфера в печи, место расположения термопары и т.д. Тем не менее различные участки кривой позволяют определить термическую устойчивость исходного образца, промежуточных соединений и конечного продукта. Зная состав исходного образца, можно рассчитать состав соединения на разных стадиях

термического разложения. Обычно для характеристики вещества методом термогравиметрии фиксируют начальную T_n и конечную T_k температуры разложения (см. рис.). Разность $T_k - T_n$ называют интервалом реакции. В ряде случаев разложение происходит при фактически одном и том же значении температуры, равной T_n , которая в данном случае служит характеристикой процесса.



Термогравиметрическая кривая, полученная при исследовании образца оксалата кальция

Термогравиметрию применяют при определении температуры прокаливания осадков в гравиметрии, для автоматического гравиметрического анализа, установления состава сложных смесей, определения чистоты и термической устойчивости реагентов, изучения поведения материалов в вакууме и атмосфере различных газов, совместно с дифференциальным термическим анализом для изучения кинетики разложения твердых веществ. Термогравиметрию используют для исследования веществ, разлагающихся с выделением газообразных компонентов, например, для достаточно точного определения кислорода в сложных оксидах переходных металлов (в оксидных полупроводниках). Первые термовесы создал Т. Холанд в 1915.

Термический анализ - метод исследования физико-химических и химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Поскольку изменение энтальпии ΔH происходит в результате большинства физико-химических процессов и химических реакций, теоретически метод применим к очень большому числу систем. Установка для термического анализа включает печь, держатели для образцов, термопары (с самописцами), измеряющими температуру печи и образцов. Для записи кривых в координатах температура-время используют фоторегистрирующие *пирометры* и автоматические потенциометры.

В термическом анализе можно фиксировать т.н. кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения в веществе (или смеси веществ) на кривой появляются площадка или изломы. Большей чувствительностью обладает метод дифференциального термического анализа (ДТА), в котором регистрируют во времени изменение разности температур ΔT между исследуемым образцом и образцом сравнения (чаще всего Al_2O_3), не претерпевающим в данном интервале температур никаких превращений. Минимумы на кривой ДТА (см., напр., рис.) соответствуют эндотермическим процессам, а максимумы - экзотермическим. Эффекты, регистрируемые в ДТА, могут быть обусловлены плавлением, изменением кристаллической структуры, разрушением кристаллической решетки, испарением, кипением, возгонкой, а также химическими процессами (диссоциация, разложение, дегидратация, окисление-восстановление и др.). Большинство превращений сопровождается эндотермическими эффектами; экзотермичны лишь некоторые процессы окисления-восстановления и структурного превращения. На вид кривых ДТА, как и на вид кривых в *термогравиметрии*, оказывают влияние многие факторы, поэтому воспроизводимость метода, как правило, плохая.



Кривая ДТА сверхпроводника $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{685}$. Числа обозначают m -рупечи ($^\circ\text{C}$),
 скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Обычно данные ДТА используют в сочетании с результатами термогравиметрич., масс-спектрометрич. и дилатометрич. исследований. Это позволяет, напр., делать выводы об обратимости фазовых превращений, изучать явления переохлаждения, образование метастабильных фаз (в т. ч. короткоживущих). Математические соотношения между площадью пика на кривой ДТА и параметрами прибора и образца позволяют определять теплоту превращения, энергию активации фазового перехода, некоторые кинетические константы, проводить полуколичественный анализ смесей (если известны ΔH соответствующих реакций). С помощью ДТА изучают разложение карбоксилатов металлов, разложение металлоорганических соединений, оксидных высокотемпературных сверхпроводников. Этим методом определили температурную область конверсии CO в CO_2 (при дожигании автомобильных выхлопных газов, выбросов из труб ТЭЦ и т.д.). ДТА применяют для построения фазовых диаграмм состояния систем с

различным числом компонентов (физ.-хим. анализ), для качеств, оценки образцов, например, при сравнении разных партий сырья.

ДТА предложил В. Робертс-Остен в 1891.

Описание установки

Общий вид установки для определения влажности сыпучих тел изображён на рисунке 1. Она представляет собой шкаф кубической формы, в котором можно выделить следующие основные элементы: панель контроля и управления, окно для загрузки проб, отделение с весами, контактный и контрольный термометры, индикатор номера проб, карусель для ротации проб, боковая ручка для ротации проб на карусели. Панель контроля и управления содержит индикаторы, рабочие кнопки и регулятор скорости обдува. Индикаторы указывают на режим, в котором в данный момент находится установка. Это – включен/выключен, нагрев, ротация и термостат. Кнопки имеют следующее предназначение: нагрев/термостат, взвешивание, ротация. Кнопки можно включать по две. Например, нагрев-ротация, нагрев-взвешивание, но нельзя включать во время нагрева и ротации взвешивание.



Рис. 1 Общий вид установки

1 – панель управления и контроля, 2 –
отделение с весами, 3 – окно для загрузки
проб с каруселью, 4 – контактный
термометр, 5 – контрольный термометр, 6 –
индикатор номера проб

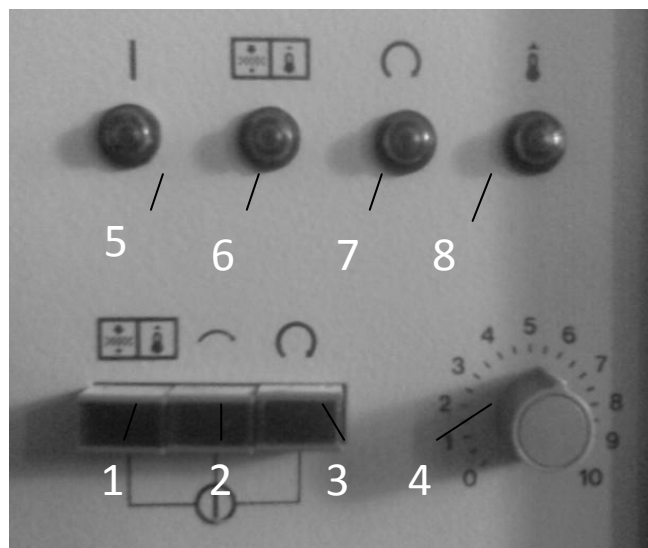


Рис. 2 Панель управления и контроля

1 – нагрев, 2 – взвешивание, 3 – ротация чашек, 4 – регулятор скорости обдува, 5 – индикатор питания, 6 – индикатор нагрева, 7 – индикатор ротации, 8 – индикатор термостата

Порядок выполнения работы

1. Ознакомьтесь с принципом работы устройства для определения влажности твёрдых сыпучих тел
2. Включить прибор в сеть и нажать кнопку «1», чтобы включить нагрев термостата
3. Заранее приготовьте несколько исследуемых веществ: хлеб, печенье, почва из цветочного горшка, замоченный рис или другая крупа
4. Разделите каждое из веществ на три порции (по числу опытов)
5. Взвесьте чашки на торсионных весах, записывая их массу
6. Приготовьте пробы для измерения. Для этого каждое вещество поместить на чашку и взвесить на торсионных весах. Добавляя или убирая исследуемое вещество, добиться того, чтобы масса вещества вместе с чашкой составляла 10 г
7. Нажать кнопку «Ротация» и выставить на индикаторе номера пробы «1». Для ротации боковая ручка на приборе должна быть максимально повернута по часовой стрелке
8. Проверить температуру в термостате. Если она достигла требуемого значения, то можно загружать пробы на карусель

9. Нажать кнопку «Взвешивание». Загрузить в окошко для проб пробу №1
10. Снова нажав боковую кнопку, выставить на индикаторе номера проб следующую цифру
11. Загрузить следующую пробу
12. Прodelать п. 7-11 для всех имеющихся проб (не менее 5)
13. При загрузке каждой пробы следить за тем, чтобы стрелка шкалы весов была в положении 10 г
14. Отключить режим «Взвешивание»
15. Ручку регулятора скорости потока воздуха установить в положение не более 5
16. Включить термостат, нажав на кнопку «>»
17. Включить одновременно с нажатой кнопкой «Термостат» кнопку «Ротация»
18. После каждой минуты нахождения проб в термостате проводить измерения их массы. Для этого необходимо, не отключая кнопки «Нагрев», отключать кнопку «Ротация» и нажимать на кнопку «Взвешивание». Сделав взвешивание всех проб, отжать кнопку «Взвешивание» и вновь нажать на кнопку «Ротация»
19. Значения массы проб и соответствующей влажности заносить в таблицу
20. Производить взвешивание проб согласно п. 17 до тех пор, пока масса во всех пробах не перестанет изменяться
21. После завершения вынуть пробы
22. Прodelать п. 4-20 ещё два раза для оставшихся частей проб
23. Данные занести в таблицу
24. Рассчитать средние значения трёх опытов для каждой пробы
25. Построить графики зависимости изменения массы вещества (влажности, %) от времени.

Указания по выполнению работы

Не производить взвешивание во время ротации чашек с пробами!

Во избежание раздувания проб не включать вентилятор слишком сильно!

Самоконтроль достижения цели

Цель считается достигнутой, если относительная погрешность составляет менее 10%. В противном случае необходимо проанализировать работу и устранить возможные ошибки. Если грубых ошибок в расчётах не найдено

следует проанализировать ход выполнения работы и проделать работу заново.

Вид отчетности

Сдать отчёт по лабораторной работе в установленном виде, в срок, соответствующий силлабусу.

Выходной контроль

За безукоризненно и вовремя выполненную работу, блестящую защиту и ответы на контрольные и дополнительные вопросы присваивается 100 баллов. Работы с несущественными погрешностями, но при хорошей защите получают 75 баллов. Если работа выполнена с погрешностями и ответы на контрольные и дополнительные вопросы не полные или не точные, то за работу выставляется 50 баллов.

При сдаче работы позже срока определенного преподавателем, либо если количество баллов за работу меньше 50, то выставляется оценка «зачет» и баллы за работу не присваиваются.

Домашнее задание

Составить глоссарий по теме работы объёмом 15-20 терминов и приложить к отчёту.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие методы анализа называются термическими?
2. Что такое абсолютная и относительная влажность?
3. В чём измеряется влажность?
4. Почему температура сушки выбрана именно такой?
5. Можно ли полностью избавиться от влаги? При каких условиях?
6. Объясните поведение графика зависимости влажности от времени сушки.
7. Почему требования к влажности продуктов различны?
8. Что такое сублимированные продукты?

ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я., Основы физико-химического анализа, М., 1976
2. Уэйдлайт У., Термические методы анализа, пер. с англ., М., 197
3. Шаплыгин И. С. [и др.], «Журнал неорганической химии», 1988, т. 33, в. 8, с. 1928-32

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 035 Изучение тонкослойной хроматографии

Учебная цель занятия:

Тонкослойная хроматография широко применяется в фармацевтической промышленности (анализ качества лекарственных препаратов при их производстве и хранении), пищевой промышленности при анализе содержания вредных веществ (пестицидов и др.), а также полезных соединений, которые отвечают за полноценность продуктов питания (витамины, микроэлементы и др.), в криминалистике и судебно-медицинской экспертизе (идентификация пятен крови, обнаруженных на месте преступления, определение наркотиков в моче или крови людей, подозреваемых в злоупотреблении наркотических веществ и др.), а также во многих научных и заводских лабораториях для решения различных аналитических проблем. Целью занятия является ознакомление с методикой проведения анализа различных веществ хроматографическим методом.

Содержание лабораторной работы

Необходимо изучить хроматографических принадлежностей и основные приёмы работы в тонкослойной хроматографией. На основе полученных навыков провести анализ предложенных веществ и получить хроматограммы анализируемых веществ.

Подготовка к занятию

Повторить, а по необходимости изучить вопросы базового и лекционного материала

Входной контроль

Подготовка к лабораторной работе контролируется по подготовленному бланку лабораторной работы, согласно общим требованиям и ответам на вопросы:

1. Какого размера необходимо вырезать пластины для хроматографирования?
2. Что такое линия старта?
3. Как надо чертить линию старта на пластине?
4. Что такое линия фронта?
5. Где на пластине следует размещать линию фронта?
6. Как надо наносить пробы на линию старта?
7. Каков должен быть диаметр наносимого пятна?
8. Сколько следует наливать элюента в камеру для хроматографирования?
9. Когда следует вынимать пластину из камеры?
10. Сколько времени необходимо сушить пластину?
11. Каким основным параметром характеризуется ТСХ? Как он определяется?

Приборы и принадлежности

Хроматографические пластины Sorbfil размером 10x10см, хроматографические пластины Силицел размером 10x10см, стеклянные капилляры для нанесения проб, камера для хроматографии, клипсы-держатели, камера для проявления хроматограмм (чашка Петри), медицинская пипетка или шприц.

Теоретическое введение и исходные данные

Тонкослойная хроматография (ТСХ, TLC) - один из наиболее используемых методов хроматографического анализа, но наименее популяризируемый. Несмотря на существовавшие до недавнего времени существенные недостатки, она широко используется для качественного анализа смесей, в основном, за счет дешевизны и скорости получения результатов.

Основой тонкослойной хроматографии является адсорбционный метод, хотя также встречается метод распределительной хроматографии. Адсорбционный метод основан на различии степени сорбции-десорбции разделяемых компонентов на неподвижной фазе. Адсорбция осуществляется за счет ван-дер-ваальсовских сил, являющейся основой

физической адсорбции, полимолекулярной (образование нескольких слоев адсорбата на поверхности адсорбента) и хемосорбцией (химического взаимодействия адсорбента и адсорбата). Для эффективных процессов сорбции-десорбции необходима большая площадь, что предъявляет определенные требования к адсорбенту. При большой поверхности разделения фаз происходит быстрое установление равновесия между фазами компонентов смеси и эффективное разделение. Так физическое выражение адсорбции-десорбции в упрощенном виде можно выразить уравнением

$$\Gamma = (\Gamma^{\sim}/K)c.$$

где Γ^{\sim} - предельно возможная величина адсорбции, K - константа равновесия; c - концентрация абсорбата. В более строгих подходах к теории адсорбции необходимо учитывать взаимодействие между адсорбированными частицами, неоднородность поверхности, давление, температуру и т.д. Но как видно из вышеописанного уравнения адсорбция является линейной функцией концентрации. Еще одним видом используемом в методе тонкослойной хроматографии является распределительная жидкостная хроматография. В распределительной хроматографии обе фазы - подвижная и неподвижная - жидкости, не смешивающиеся друг с другом. Разделение веществ основано на различии в их коэффициентах распределения между этими фазами. Впервые метод тонкослойной хроматографии заявил о себе как "Бумажная тонкослойная хроматография", которая основывалась на распределительном методе разделения компонентов.

Распределительная хроматография на бумаге. В связи с тем, что используемая в этом методе хроматографическая бумага (специальные сорта фильтровальной бумаги) содержат в порах воду (20-22%), в качестве другой фазы используются органические растворители. Использование хроматографии на бумаге имеет ряд существенных недостатков: зависимость процесса разделения от состава и свойств бумаги, изменение содержания воды в порах бумаги при изменении условий хранения, очень низкая скорость хроматографирования (до нескольких суток), низкая

воспроизводимость результатов. Эти недостатки серьезно влияют на распространение хроматографии на бумаге как хроматографического метода. Поэтому можно считать закономерным появление хроматографии в тонком слое сорбента - тонкослойной хроматографии.

Тонкослойная хроматография. В этом методе хроматографирование веществ происходит в тонком слое сорбента, нанесенного на твердую плоскую подложку. Разделение в этом методе в основном происходит на основе сорбции-десорбции. Использование различных сорбентов, позволило значительно расширить и улучшить этот метод. В начале появления метода пластины приходилось изготавливать самостоятельно. Но на сегодняшний день в основном используются пластины заводского изготовления, имеющие достаточно широкий ассортимент как по размерам и носителям, так и по подложкам. Современная хроматографическая пластинка представляет собой основу из стекла, алюминия или полимера (например политерефталат). В связи с тем, что стеклянная основа становится менее популярной (часто бьется, нельзя разделить пластинку на несколько частей не повредив слой сорбента, тяжелая по весу), наибольшее распространение получили пластины, в качестве основ которых используют алюминиевую фольгу или полимеры. Для закрепления сорбента применяют гипс, крахмал, силиказоль и др., которые удерживают зерна сорбента на подложке. Толщина слоя может быть различна (100 и более мкм), но самый важный критерий - слой должен быть равномерный по толщине в любом месте хроматографической пластинки.

Сорбенты. Наиболее распространенным сорбентом является силикагель. Силикагель - гидратированная кремниевая кислота, образующаяся при действии минеральных кислот на силикат натрия и сушкой образовавшегося золя. После размалывания золя используют фракцию определенной зернистости (указанную на пластинке, обычно 5-20 мкм). Силикагель является полярным сорбентом, у которого в качестве активных центров служит группы -ОН. Он легко сорбирует на поверхности воду и образует водородные связи. Окись алюминия является слабо основным адсорбентом и используется в основном для разделения соединений слабоосновного и нейтрального характера. Недостатком пластин на окиси алюминия является обязательная

активация поверхности перед использованием в сушильном шкафу при высокой температуре (100-150 °С) и низкая, по сравнению с силикагелем адсорбционная емкость слоя. Кизельгур - адсорбент, полученный из природных минералов: диатомовых земель. Сорбент обладает гидрофильными свойствами, но более низкой адсорбционной емкостью слоя по сравнению с силикагелем. Кремнекислый магний менее полярный чем силикагель и обычно используется в случаях, когда более полярные адсорбенты не дали эффективного разделения. Целлюлоза - тонкослойные пластины с нанесенной целлюлозой очень эффективны для разделения сложных органических молекул. Адсорбент представляет собой в основном шарики целлюлозы диаметром до 50 мкм, закрепленные на носителе крахмалом. Но как и в бумажной хроматографии, подъем фронта растворителя происходит очень медленно. В ионообменных хроматографических пластинках в качестве адсорбента используют ионообменные смолы, содержащие четвертичный аммоний или активные сульфогруппы, участвующие в ионном обмене. Тонкослойная хроматография с такого типа пластинками, проводится с подвижными фазами содержащими сильные кислоты или щелочи. Данные пластинки эффективны для разделения высокомолекулярных и амфотерных соединений.

Вышеперечисленные сорбенты являются наиболее распространенными, но помимо этих существуют множество веществ, используемых как сорбенты. Это тальк, сульфат кальция, крахмал и т.д. В то же время даже уже указанные сорбенты могут быть модифицированы для придания им новых сорбционных свойств (пропитка сорбентов реактивами, например AgNO_3 , создание пластин с обращенной фазой). Именно такое разнообразие возможных фаз при минимальных затратах позволяют использовать ТСХ для хроматографирования огромного числа веществ.

Растворители

В тонкослойной хроматографии, в качестве подвижной фазы используют либо чистые вещества (этилацетат, бензол и т.п.), либо смеси веществ (системы) в определенном соотношении. Подбор подвижной фазы (системы) проводится по следующим правилам:

- Выбирают такую систему, в которой разделяемые компоненты имеют небольшую растворимость (если растворимость вещества высокая, то вещества будут перемещаться с фронтом, при низкой растворимости - оставаться на старте). При распределительной хроматографии или при использовании обращенных фаз, растворимость веществ должна быть выше в подвижной фазе, чем в неподвижной.
- Состав системы должен быть постоянным и легко воспроизводимым.
- Растворитель или компоненты системы не должны быть ядовитыми или дефицитными.
- Система должна полностью разделять вещества близкого строения, причем различия в R_f должно быть не менее 0,05.
- Система не должна вызывать химические изменения разделяемых компонентов.
- В выбранной системе анализируемые вещества должны иметь различные значения R_f и распределяться по всей длине хроматограммы. Желательно, чтобы значения R_f лежало в пределах 0,05-0,85.
- При выборе системы также необходимо учитывать природу разделяемых веществ. Так, при хроматографировании веществ, имеющих основные свойства система не должна обладать кислотными свойствами и наоборот.

Эти рекомендации дают предварительную оценку выбранной системы. Последнее слово все равно остается за экспериментом.

Хроматографирование

Тонкослойная хроматография имеет несколько способов, связанных, в основном, с видом движения растворителей:

- Восходящая тонкослойная хроматография
- Нисходящая тонкослойная хроматография
- Горизонтальная тонкослойная хроматография
- Радиальная тонкослойная хроматография.

Восходящая тонкослойная хроматография - наиболее распространена и основана на том, что фронт хроматографической системы поднимается по пластинке под действием капиллярных сил, т.е. фронт хроматографической системы движется снизу-вверх. Для этого метода используется наиболее простое оборудование, так как в качестве хроматографической камеры можно использовать любую емкость с

плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Метод восходящей тонкослойной хроматографии имеет ряд своих недостатков. Например, скорость поднятия фронта по пластинке происходит неравномерно, т.е. в нижней части она самая высокая, а по мере поднятия фронта уменьшается. Это связано с тем, что в верхней части камеры насыщенность парами растворителя меньше, поэтому растворитель с хроматографической пластинки испаряется интенсивнее, следовательно уменьшается его концентрация и скорость движения замедляется. Для устранения этого недостатка по стенкам хроматографической камеры прикрепляют полоски фильтровальной бумаги, по которым поднимающаяся хроматографическая система насыщает парами камеру по всему объему. Некоторые хроматографические камеры имеют на дне разделение на две ванночки. Это усовершенствование позволяет не только уменьшить расход хроматографической системы (для получения необходимой высоты хроматографической системы требуется меньший объем) но и использовать дополнительную кювету для растворителя, увеличивающего давления насыщенных паров в камере. Недостатком также можно считать необходимость следить за фронтом растворителя, так как возможно "убегание" линии фронта растворителя до верхнего края. В таком случае определить действительное значение R_f уже не представляется возможным.

Нисходящая тонкослойная хроматография основана на том, что фронт хроматографической системы опускается по пластинке в основном под действием сил тяжести, т.е. фронт подвижной фазы движется сверху вниз. Для этого метода в верхней части хроматографической камеры крепится кювета с хроматографической системой из которой с помощью фитиля на хроматографическую пластинку поступает растворитель, который стекает и происходит хроматографирование исследуемого образца. К недостаткам этого метода можно отнести усложнение оборудования. Этот метод используется в основном в бумажной хроматографии.

Горизонтальная тонкослойная хроматография. Этот метод наиболее сложен в аппаратном оформлении но наиболее удобен. Так, в хроматографической камере пластинка размещается горизонтально и

подача системы происходит на один край пластинки с помощью фитиля. Фронт растворителя движется в противоположную сторону. Есть еще один прием, позволяющий предельно упростить камеру. Для этого хроматографическую пластинку на алюминиевой основе слегка изгибают и помещают в камеру. В данном случае система будет поступать с двух сторон одновременно. Для этой цели подходят только пластины с алюминиевой подложкой, так как пластиковая и стеклянная основа "несгибаема", т.е. не сохраняет форму. К достоинствам этого метода можно отнести то, что в горизонтальной кювете насыщение парами системы происходит гораздо быстрее, скорость движения фронта постоянная. А при хроматографировании с двух сторон, фронт не "убегает".

Радиальная тонкослойная хроматография. Радиальная тонкослойная хроматография заключается в том, что в центр пластинки наносится исследуемое вещество и туда же подается система, которая движется от центра к краю пластинки. Здесь приведены основные способы хроматографирования в тонкослойной хроматографии. Существует еще достаточно много способов хроматографирования, о которых мы поговорим в дальнейшем.

Идентификация разделенных веществ.

Высушенная пластинка является хроматограммой исследуемых веществ. Если вещества являются окрашенными, то идентификация начинается с определения цвета разделенных веществ. Но в большинстве случаев разделяемые вещества бесцветны и простое визуальное сравнение невозможно. Для тонкослойной хроматографии существует несколько видов качественного анализа (идентификации) разделенных веществ:

- Визуальные методы и определение R_f разделенных веществ.
- Цветные реакции.
- Сравнение со свидетелями.
- Физико-химические методы идентификации.

Рассмотрим подробнее каждый вид качественного анализа в тонкослойной хроматографии.

Физические методы

Визуальные методы используются в основном, для определения местоположения пятен разделенных веществ на хроматографической пластинке. Для этого пластинку рассматривают как в видимом свете, так и используя ультрафиолетовый свет (в основном свет с длиной волны 366 и 254 нм). Это первый этап идентификации, на котором определяется качество подобранных условий и полученных результатов хроматографирования. Так, определив качество хроматографирования (отсутствие "хвостов" разделяемых веществ или перекрытие их пятен, правильную форму и размеры, отсутствие слияния хроматографических дорожек и т.д.) и признании пригодным проведенного разделения для дальнейшего исследования, определяют R_f выявленных пятен.

Значение R_f . Одним из основных показателей в ТСХ является показатель R_f . Этот параметр является аналогией времени удерживания и зависит как от свойств разделяемых веществ, состава подвижной фазы и сорбента, так и от физических параметров. Определение значения R_f проводят как отношение расстояния прошедшего веществом к расстоянию, прошедшего фронтом растворителя

$$R_f = L/L_0$$

Значение R_f - величина безразмерная и имеет значение от 0 до 1. Однако в литературе нередко встречается такие показатели как hR_f , $R_f \times 100$, которые являются тем же R_f , но умноженными на 100, для того, чтобы не оперировать десятичными значениями. На значение R_f не влияет расстояние пройденное фронтом растворителя, однако во многих методиках описывается прохождение фронта на расстояние 10 см. Это используется только для облегчения расчетов R_f . На практике, в начале определяют расстояние прошедшее фронтом растворителя: от линии старта (а не от края пластинки) до места, где находился фронт в момент окончания хроматографирования. Затем определяют расстояние от линии старта до пятна разделенного вещества. Во тут и оказывает влияние размер пятна! Ведь если пятно имеет круглую форму и небольшой размер, то полученное R_f имеет четкое значение. А если полученное пятно имеет большой размер или неправильную форму, то при определении R_f такого

пятна, ошибка может достигнуть 0,1! В случае распределительной хроматографии коэффициент распределения вещества и его R_f связано соотношением:

$$K_p = \frac{S_n}{S_n} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right)$$

где S_n и S_n -площади поперечных сечений подвижной и неподвижной фазы.

Как видно, Коэффициент распределения, при постоянном отношении S_n/S_n есть величина пропорционально зависящая от R_f , и может быть определена через него.

Цветные реакции. Цветные реакции в тонкослойной хроматографии используются чрезвычайно широко. Они служат не только для определения местоположения разделенных компонентов (обработка серной кислотой, парами йода), но и определения как класса веществ, так и идентификации (при наличии индивидуальных реакций). Мы не будем здесь рассматривать это огромное разнообразие цветных качественных реакций , скажем лишь, что при совпадении всех качественных реакций и совпадении полученных значений R_f вещества в трех различных системах с литературными данными, вещество идентифицировано.

Сравнение со свидетелем. При проведении исследований веществ с предполагаемым составом, применяют метод хроматографирования со *свидетелем* - известным веществом. Этот метод используется когда трудно выдержать условия хроматографирования, нет литературных данных R_f для данной системы или адсорбента, использование градиентного метода и т.д. Да и при проведении цветных реакций можно сравнить не только цвета, но и оттенки исследуемых веществ и свидетелей, что также немаловажно. С другой стороны этот метод требует дополнительных расходов на свидетели.

Физико-химические методы идентификации. Прелесть тонкослойной хроматографии состоит в том, что после хроматографирования каждое

разделенное вещество можно в дальнейшем исследовать другими методами гораздо проще. И дело тут не в том, что другие методы хроматографирования не могут этого. Дело тут в сложности выделения и материальных затратах на специальные приспособления, у которых только одна задача - выделить вещество. В тонкослойной хроматографии есть только одна трудность - снять слой сорбента и вымыть из него вещество. В дальнейшем можно его исследовать с использованием ИК и УФ-спектрометрии, рентгено-структурными методами, ЯМР и т.д. Поэтому, используя тонкослойную хроматографию для разделения смесей, можно не только исследовать каждый компонент различными методами, но и наработать небольшое количество, в том числе и для свидетелей.

Методы количественного анализа - в тонкослойной хроматографии имеет несколько видов, характеризующий каждый этап развития метода. И хотя некоторые методы можно применять только как полуколичественные, они до сих пор применяются на практике.

- **Метод визуального сравнения.** Как говорилось выше, интенсивность окраски пятна и его размер от количества хроматографируемого вещества. Поэтому визуальное количественное определение построено на нескольких приемах.
- **Метод разбавления.** Этот метод заключается в том, что для каждого вещества определяют предельную концентрацию, при которой вещество не может быть определено хроматографическим методом. При хроматографировании исследуемого вещества поводят разбавление до тех пор, пока оно перестает проявляться на пластинке. Содержание вещества C , определенное таким методом находят по формуле:

$$C = an$$

где n -разбавление, a -концентрация вещества, при котором оно не проявляется при хроматографировании.

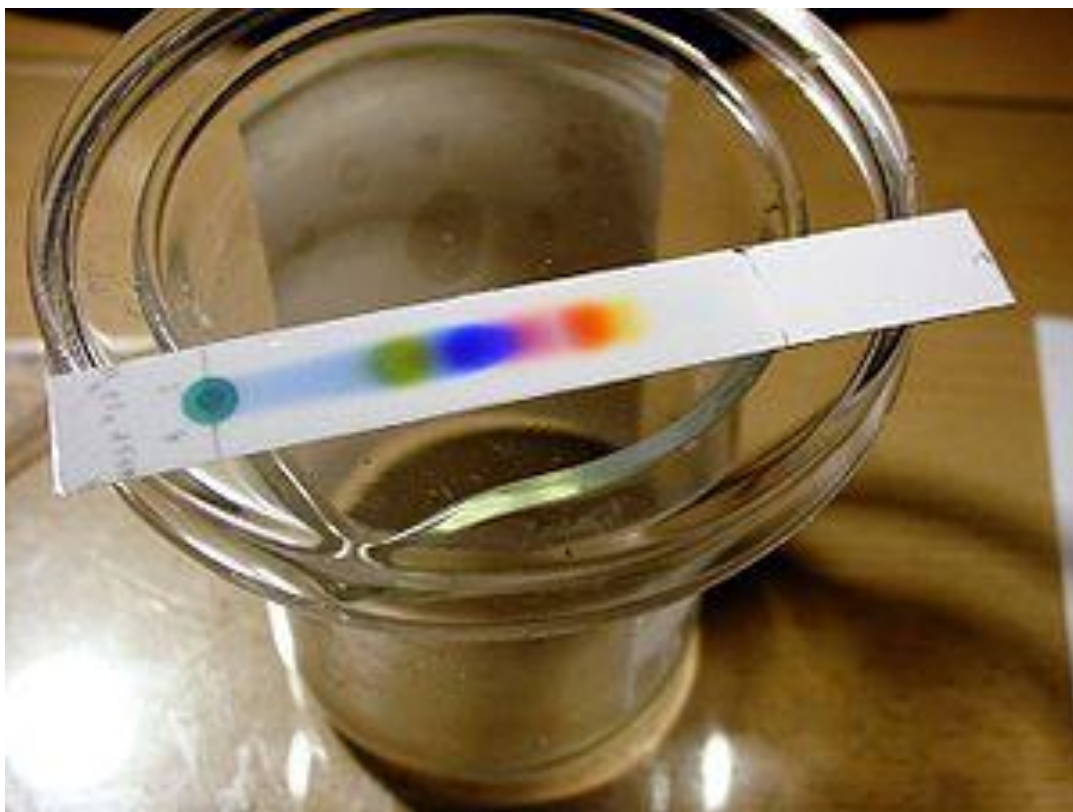
- **Метод определения площади пятна.** Если наносить одинаковые объемы исследуемых веществ и свидетелей, то получившиеся после хроматографирования площади пятен пропорциональна логарифму концентрации вещества. $S = a \lg c + b$, где a и b - эмпирические коэффициенты, определяемые экспериментальным путем. Если пятно разделенного вещества имеет резкие границы, то площадь пятна можно определить весовым методом (вырезать пятно и взвесить), замеряется планиметром. Этот метод дает ошибку до 10-

15%. Однако он имеет ряд существенных недостатков. Первый и самый существенный в том, что таким образом можно определять концентрацию окрашенных веществ или имеющих флуоресценцию в УФ области (254, 366 нм). Этот недостаток можно устранить добавлением в сорбент различных люминофоров, то при этом увеличивается погрешность определения. Обработка пластин проявляющими веществами (реактивами) также может быть использована (например использование фильтровальной бумаги пропитанной проявляющим реагентом с последующим контактом с хроматографической пластинкой и дальнейшим определением на ней площади проявленного вещества), но погрешность определения также высока. Необходимость более достоверного результата количественного определения привела к использованию инструментальных методов

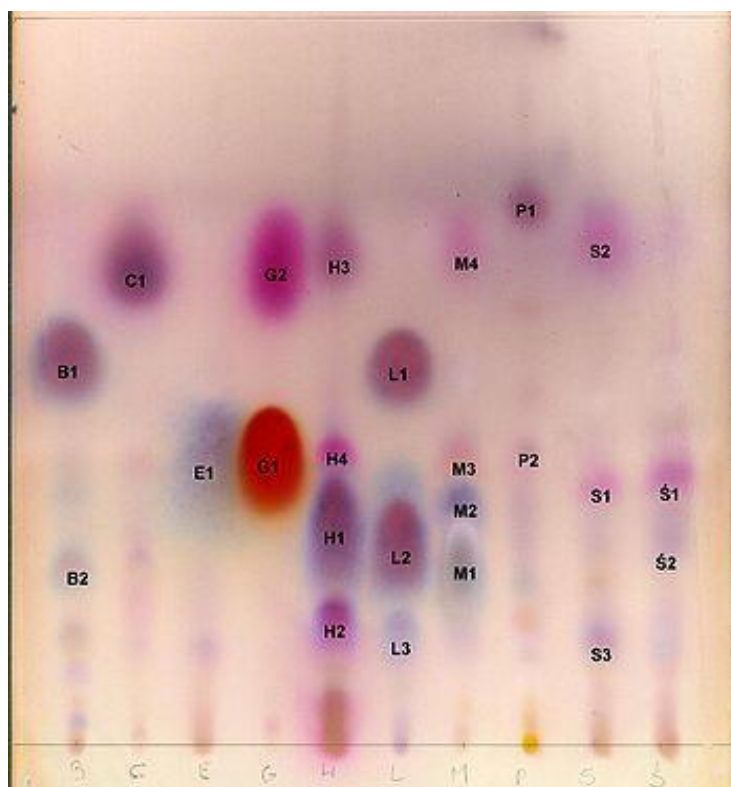
- **Метод элюирования.** Этот метод заключается в том, что разделенное вещество смывают с сорбента растворителем и определяют его концентрацию уже другими методами - фотометрическими, полярографическими и т.д. Это достаточно точный метод, но только при условии количественного выделения разделенного вещества. Из-за высокой трудоемкости метод используется достаточно редко и неприемлем при большом количестве исследуемых образцов.
- **Фотографический метод** определения заключается в фотографировании пластинок с разделенным веществом и дальнейшим определением степени почернения, с использованием десинтометров.
- **Радиографический метод** аналогичен фотометрическому, только с той разницей, что определяется почернение пластинки, вызванное излучением разделенного вещества. Этот метод используется только при определении веществ с мечеными атомами.
- **Фотодесинтометрический метод** может быть использован без выделения вещества с пластинки и основан на определении не только площади пятна, но и его интенсивности.
- Это наиболее точный метод определения концентрации веществ, так как позволяет при использовании калибровочных графиков, проводить достаточно точные количественные определения всех разделенных веществ (до 2-10%) непосредственно на пластинке за короткий промежуток времени.

Неудивительно, что при развитии тонкослойной хроматографии, применение десинтометров увеличивается, чувствительность и, следовательно, точность определения концентрации разделенных веществ

повышается и приближается к точности высокоэффективной жидкостной хроматографии.



Хроматограмма образца чёрных чернил

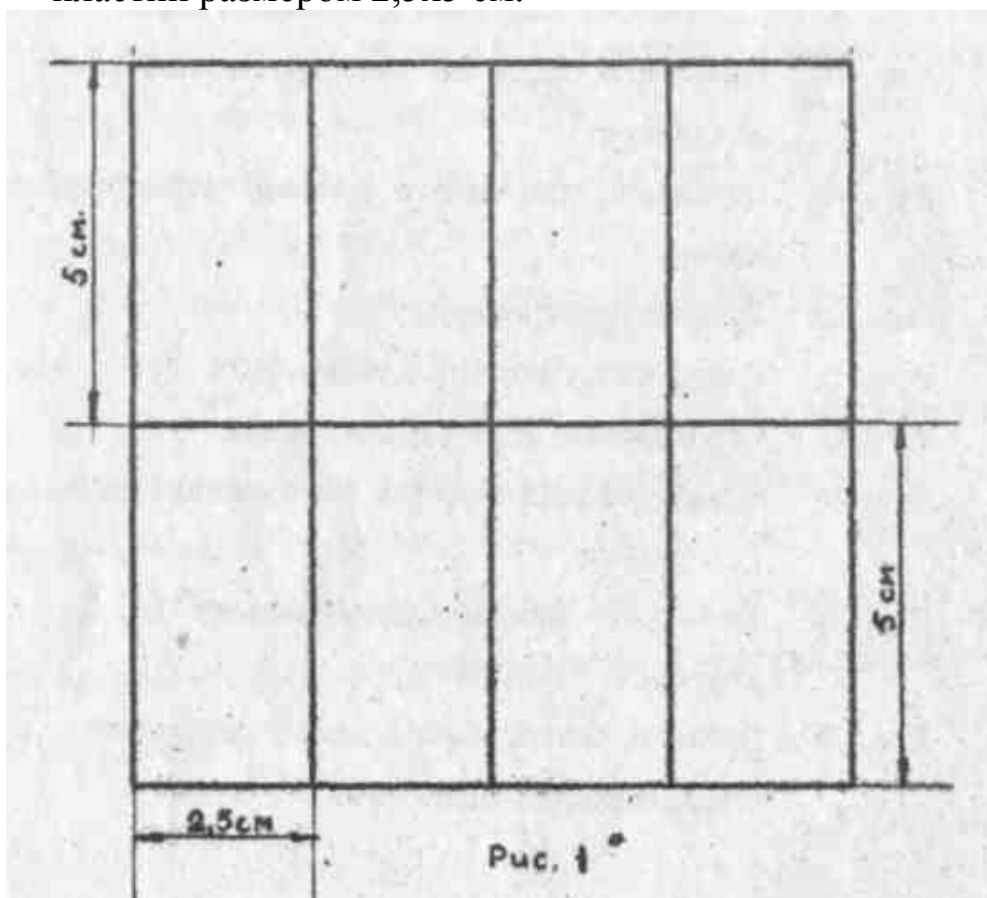


Хроматограмма 10 эфирных масел, проявлена ванилилином

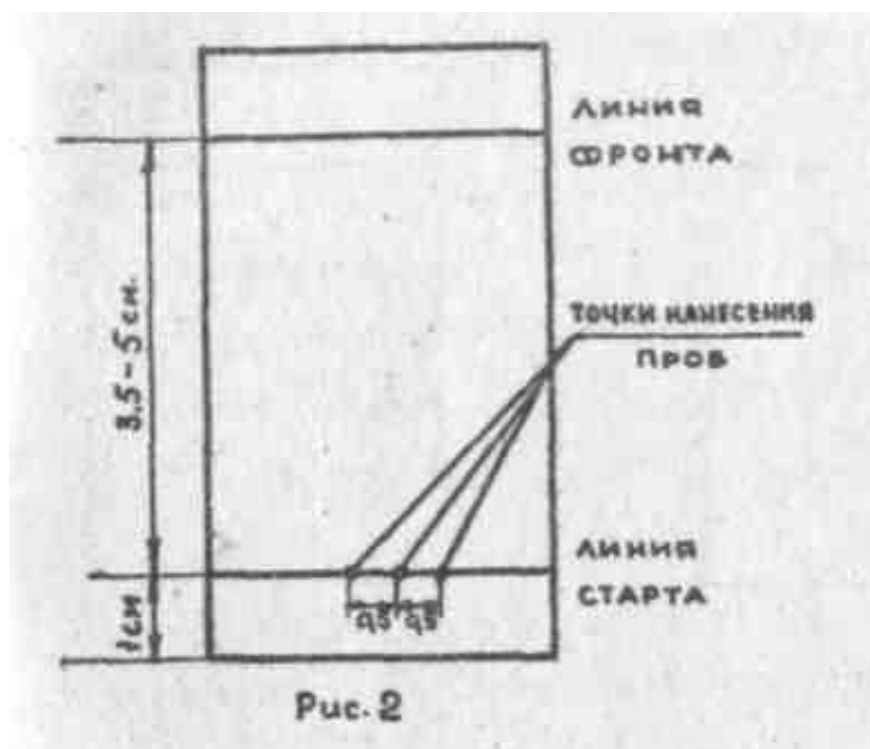
Указания по выполнению работы

Для проведения анализа методом ТСХ необходимо осуществить несколько последовательных операций.

1. Подготовка пробы для анализа зависит от конкретного опыта и в каждом случае может быть разным
2. Подготовка пластины для хроматографии
 - а. Пластину вынимают из упаковки, помещают на стол и с помощью линейки и простого карандаша размечают как показано на рис.3. По разметке пластину разрезают на 8 пластин размером 2,5х5 см.

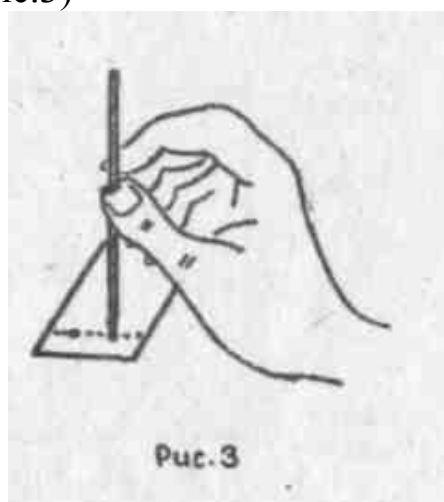


- б. На каждой пластине отмечают линии старта (мягким карандашом по линейке легким нажатием на расстоянии 1 см от нижнего края пластины проводят линию) и фронта (на расстоянии 3,5-5 см от линии старта). Линия старта - линия, на которую наносят пробы исследуемых веществ. Линия фронта - линия, по которой поднимается элюент (смесь растворителей или один растворитель, в котором проводится хроматография). На линии старта на расстоянии 0,5 см друг от друга карандашом отмечают точки, на которые далее и наносят пробы (рис.2)



3. Нанесение проб анализируемых веществ и "свидетелей" на пластину

- а. Капилляр опускают одним концом в сосуд (в ячейку доски для капельного анализа), где находится раствор анализируемого вещества или "свидетеля" при этом раствор поднимается по капилляру на высоту 1-2 см. При нанесении проб на пластину капилляр следует держать в вертикальном положении, при этом рука должна опираться на стол, где помещена пластина (рис.3)



- б. Капилляром слегка прикасаются к поверхности пластины в точке, нанесенной на стартовую линию (необходимо следить, чтобы в точке нанесения слой не разрушился). При этом раствор впитывается в слой

адсорбента. Чем дольше капилляр касается поверхности адсорбента, тем больше будет диаметр стартового пятна. Необходимо следить, чтобы диаметр стартового пятна не превышал 2-3 мм

- с. При необходимости нанесения большого объема пробы, следует несколько раз касаться капилляром поверхности адсорбента, подсушивая каждый раз пластину на воздухе (при каждом касании диаметр не должен превышать 2-3 мм). Если вы коснетесь капилляром поверхности адсорбента таким образом 10 раз, то это будет соответствовать 1 мкл пробы (1 мкл - 0,001 мл)

4. Хроматографирование

- а. В наборе имеются две стеклянные хроматографические камеры и два покровных стекла, которые используют в качестве крышек. В отдельной колбе или цилиндре готовят элюент, смешивая растворители в нужном соотношении, указанном в каждой методике. С помощью пипетки наливают в хроматографическую камеру элюент (высота элюента не более 0,5 см от дна камеры).
- б. Пластину с нанесенными пробами с помощью пинцета вертикально опускают в камеру и закрывают крышкой (рис.4а,4б).
- с. За счет действия капиллярных сил элюент поднимается по пластине, при этом скорость движения в основном зависит от вязкости элюента (в более вязком элюенте движение происходит медленнее). Обратите внимание на то, что с увеличением высоты подъема элюента скорость его движения замедляется. Обычно в ТСХ пробег элюента составляет 3,5-5 см (в некоторых случаях для очень сложных разделений пробеги могут составлять 7-8 см). При достижении элюента линии фронта, отмеченной вами на пластине, крышку камеры снимают, пластину вынимают пинцетом и помещают на фильтровальную бумагу (можно подвесить пластину за верхний край с помощью клипсы (рис.5), прищепки или скрепки на штативе для подсушивания на воздухе в вытяжном шкафу до полного испарения элюента).



5. Обнаружение или детектирование веществ на пластине

Если компоненты пробы имеют собственную окраску, то они хорошо видны на пластине после ТСХ.

Существуют различные химические реагенты на органические и неорганические вещества:

а. пары йода, которые адсорбируются многими органическими соединениями после выдерживания в них хроматограмм и образуют желто-коричневые зоны. Для этого кристалл йода помещают на дно чашки Петри, а рядом укладывают пластину таким образом, чтобы она не касалась йода. Чашку закрывают крышкой и оставляют на 5-15 минут. При появлении окрашенных зон пластину вынимают и плотно закрывают стеклом для того, чтобы йод не испарился. Если через некоторое время пятна исчезнут, процедуру можно повторить

б. пропитка пластины после хроматографии реагентами, которые образуют окрашенные зоны с разделенными соединениями

Готовят растворы соответствующих реагентов, которые наливают в чашку Петри на высоту 0,5 см. После хроматографии и высушивания пластину помещают в раствор, на 2-3 сек. затем вынимают пинцетом, переносят на фильтровальную бумагу и промакают другим листом фильтровальной бумаги. Далее хроматограмму высушивают на воздухе или нагревают над электроплиткой или спиртовкой, помещая на кольцо с асбестированной сеткой или огнезащитной прокладкой.

Реагенты для пропитки, приготовленные таким способом, могут быть общего действия (например, смесь серной кислоты с этанолом, которая

обугливает многие органические вещества, образуя при этом зоны темного цвета) или специфического действия для данного класса веществ.

6. В зависимости от поставленной задачи оценка результатов будет различной. В методическом руководстве для каждой предложенной методики формулируется цель работы.

Основным параметром в ТСХ является величина R , которая характеризует подвижность вещества на пластине. На рис.6 показано, как можно рассчитать R на хроматограмме. С помощью линейки измеряют расстояние от стартовой точки до центра пятна - величина (a), (расстояние, которое вещество проходит по пластине). Затем измеряют расстояние от стартовой точки до линии фронта - величина (b) (расстояние, на которое продвинулся элюент по пластине). Величина R определяется как отношение (a) к (b), т.е. $R=a/b$.



Рис. 6

Для того, чтобы идентифицировать неизвестное вещество с помощью ТСХ, необходимо иметь "свидетель". "Свидетель" - это стандартное вещество, которое необходимо наносить на пластину одновременно с анализируемой пробой, в которой вы хотите найти это вещество. Если "свидетель" и какой-либо компонент пробы двигаются на одном уровне (имеют одинаковые значения R), значит именно этот компонент пробы и является данным соединением.

Порядок выполнения работы

Анализ чернил и паст

Цель работы: на примере анализа чернил и паст познакомиться с тонкослойной хроматографией как одним из современных методов разделений смесей веществ, а также убедиться, что: многие чернила и пасты представляют с собой смеси красителей.

Предлагаем вам исследовать пигментный состав паст шариковых ручек или чернил фломастеров. Наиболее интересные результаты получаются при анализе чернила и пасты черного цвета.

Ход работы:

1. Положите перед собой хроматографическую пластинку так, чтобы слой белого цвета был сверху.
2. На расстоянии 1 см от нижнего края пластины (см.рис.2) проведите линию старта, а затем линию фронта растворителя. На линии старта отметьте точки нанесения пробы.
3. Осторожно, чтобы не повредить слой адсорбента, дотроньтесь фломастером до левой точки нанесения пробы. Диаметр полученного пятна должен составлять около 3 мм.
4. Для этого на фильтровальной бумаге заштрихуйте небольшой квадрат 1x1 см, или кружок диаметром 1-1,5 см. Погрузите заштрихованную фильтровальную бумагу в систему растворителей этанол : ацетон (1 : 1). Когда паста перейдет в раствор, его можно использовать для хроматографического анализа.
5. Нанесите пробу раствора черной пасты в правую точку. Это делается с помощью капилляра. Возьмите капилляр. опустите его в раствор черной пасты. Обратите внимание на то, как он поднимается по капилляру. Дотроньтесь капилляром до правой точки нанесения пробы. Капилляр держите вертикально. Рука при этом должна опираться на стол. Как и в предыдущем случае диаметр пробы не должен превышать 3 мм.
6. Налейте в камеру для хроматографирования систему растворителей. Высота слоя растворителей не должна превышать 0,5 см Закройте камеру покровным стеклом.
7. Возьмите пластину с нанесенными пробами веществ пинцетом за верхний край и аккуратно поставьте в хроматографическую камеру. Нанесенные пробы веществ должны находиться выше поверхности растворителя (см.рис.4б). Не забудьте закрыть камеру!

8. Следите за подъемом растворителя. Когда растворитель достигнет линии фронта, пластину необходимо вынуть (используйте для этой цели пинцет)
9. Рассмотрите полученную хроматограмму, сделайте выводы и вклейте её в отчёт по лабораторной работе

Самоконтроль достижения цели

Цель считается достигнутой, если относительная погрешность составляет менее 10%. В противном случае необходимо проанализировать работу и устранить возможные ошибки. Если грубых ошибок в расчётах не найдено следует проанализировать ход выполнения работы и проделать работу заново.

Вид отчетности

Сдать отчёт по лабораторной работе в установленном виде с защитой, в срок, соответствующий силлабусу

Выходной контроль

За безукоризненно и вовремя выполненную работу, блестящую защиту и ответы на контрольные и дополнительные вопросы присваивается 100 баллов. Работы с несущественными погрешностями, но при хорошей защите получают 75 баллов. Если работа выполнена с погрешностями и ответы на контрольные и дополнительные вопросы не полные или не точные, то за работу выставляется 50 баллов. Если работа оценена менее чем в 50 баллов, то эти баллы за работу не выставляются, а ставится оценка «зачтено».

При сдаче работы позже срока определенного преподавателем баллы выставляются с понижающим коэффициентом 0,8.

Домашнее задание

Подготовить глоссарий по теме «Виды хроматографии» объёмом не менее 25 терминов.

Контрольные вопросы и задания

1. Сколько цветных зон, полученных при разделении первой и второй пробы, вы наблюдаете? Какого они цвета?

2. Сколько красителей входит в состав тех или иных черных чернил?
3. Являются ли черные чернила и черная паста растворами индивидуального вещества или смеси веществ
4. Какие виды сорбентов применяют в ТСХ?
5. В чём преимущества и недостатки ТСХ?

ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я., Основы физико-химического анализа, М., 1976