

Задача №9

Глицерин

Команда
«Карбораны»

Условие задачи

Наиболее популярная в России жидкость для системы охлаждения автомобильного двигателя **«Тосол»** **изготавливается** на основе **этиленгликоля**.

В последнее время некоторые производители в качестве аргумента в пользу своей продукции указывают, что их **состав не содержит глицерина**.

Чем опасен глицерин в составе такой жидкости?

Предложите максимально простой и доступный для автомобилиста **химический способ обнаружения глицерина** в «Тосоле»

Цель: обнаружить глицерин в водном растворе этиленгликоля

Задачи:

- Определить, чем опасен глицерин в составе «Тосола»
- Предложить максимально простой и доступный для автомобилиста химический способ обнаружения глицерина в «Тосоле»
- Провести эксперименты со смесями, моделирующими «Тосол», загрязненными глицерином

Определение понятий

- «Тосол» - Охлаждающая низкозамерзающая жидкость - водный раствор этиленгликоля по ГОСТ 19710 с антикоррозионными, антивспенивающими, стабилизирующими и красящими добавками.
- простой способ – способ с наименьшим количеством операций
- доступность – возможность приобретения реактивов без ограничений

ГОСТ 28084-89. Жидкости охлаждающие низкозамерзающие. Тосол
ОЖ-40. Тосол ОЖ-65.

Состав «Тосола»

В мас. %:

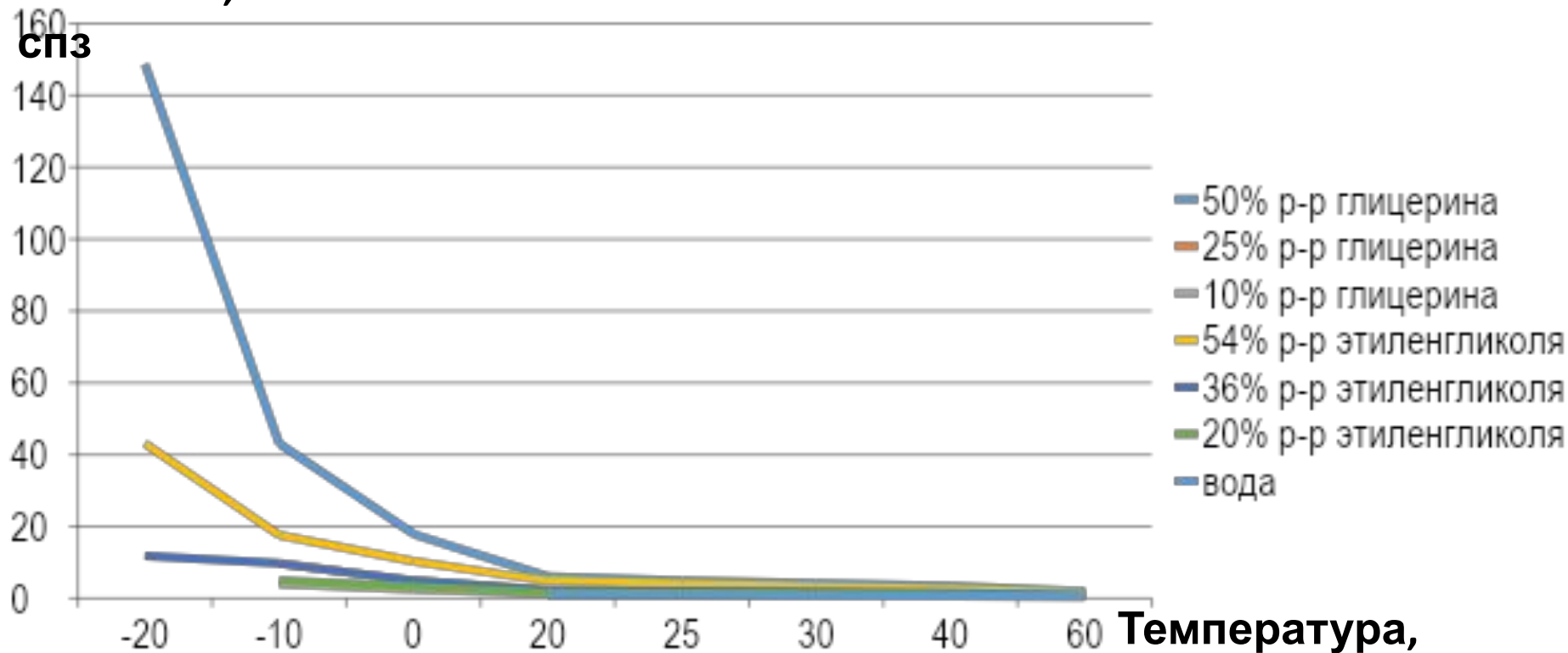
- Этиленгликоль (50,00 - 53,00)
- Бензоат натрия (4,00 - 6,00)
- Динатрий фосфат (1,00 - 1,18)
- Нитрит натрия (0,10 - 0,13)
- Пеногаситель ПМС-200А (0,001 - 0,010)
- Флуоресцен-натрий (0,005 - 0,010)
- Дистиллированная вода - Остальное

Опасность №1:

Повышенная вязкость

Вязкость систем глицерин-вода и этиленгликоль-вода

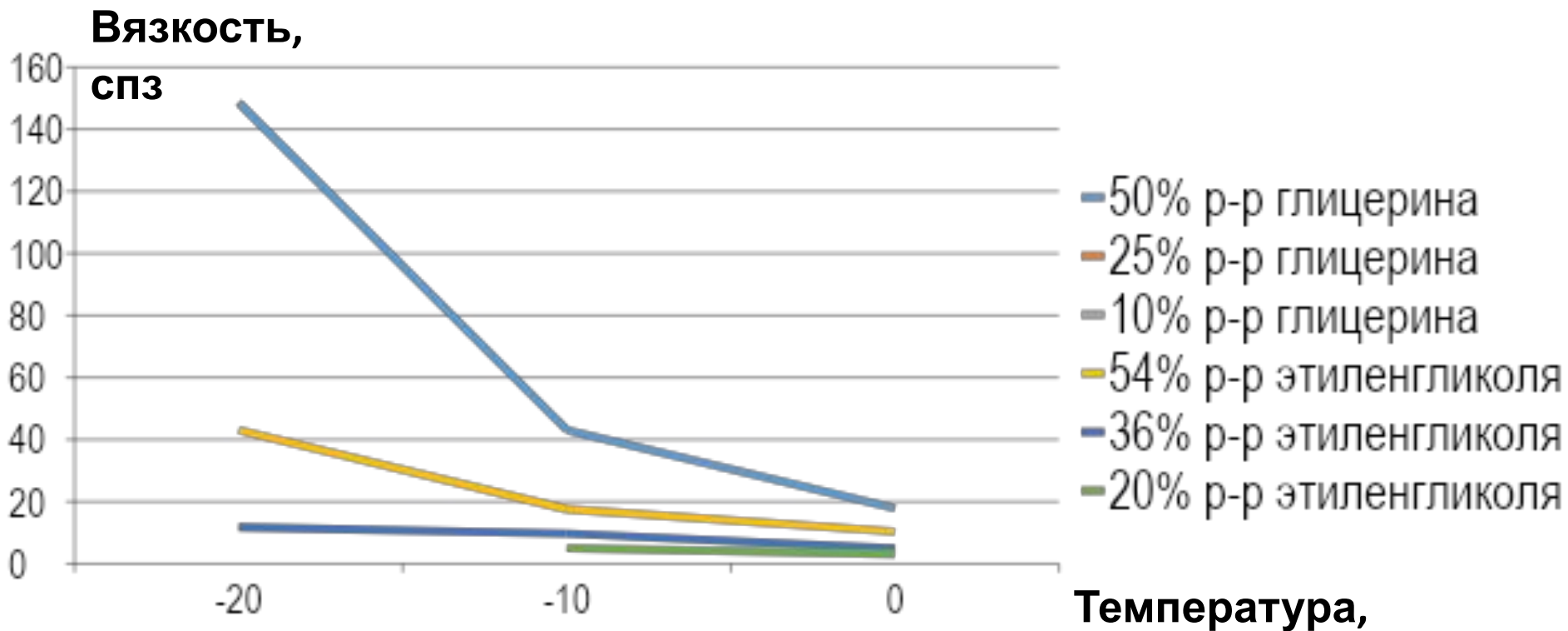
Вязкость,
спз



Температура,
°C

Лоури Дж. Глицерин и гликоли / Дж. Лоури. – Л.: Госхимтехиздат 1933. – 396 с.

Вязкость систем глицерин-вода и этиленгликоль-вода



Лоури Дж. Глицерин и гликоли / Дж. Лоури. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – 396 с.

Динамическая вязкость

Закон Пуазёйля:

$$n = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8lV} \tau \quad \frac{\pi R^4 \Delta P}{8lV} = const \Rightarrow n \sim \tau$$

n – динамическая вязкость

R – радиус капилляра

ΔP – перепад давления

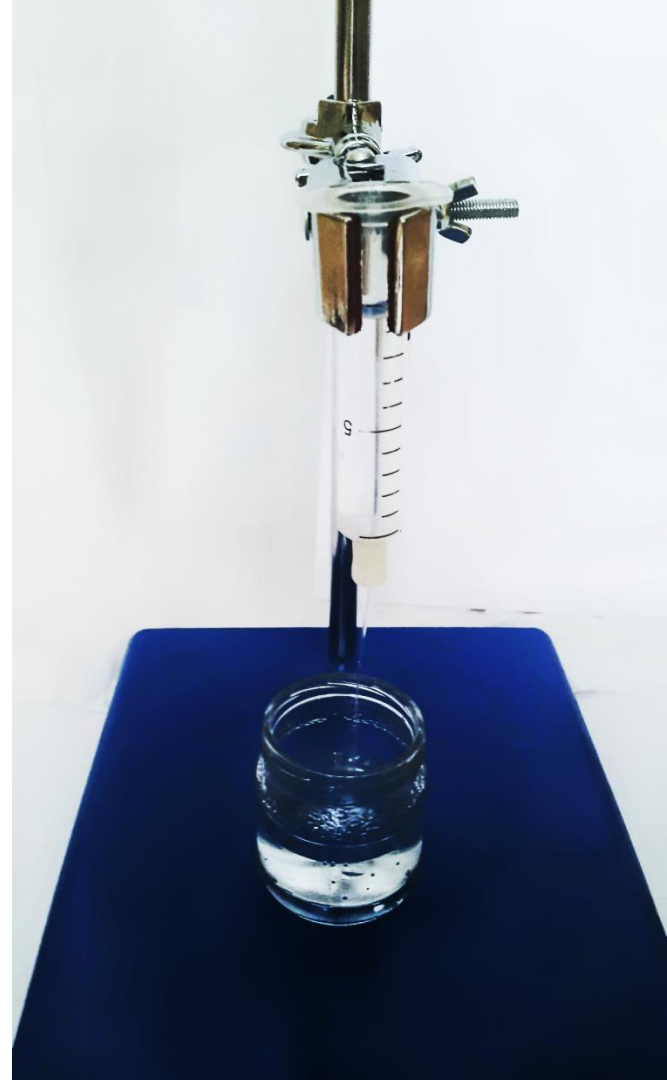
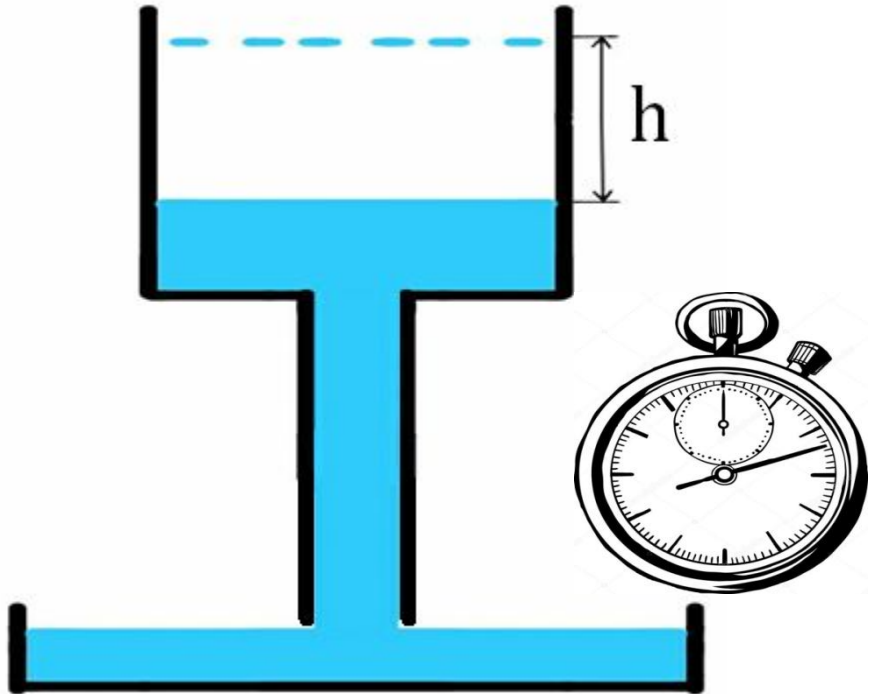
l – длина капилляра

V – объем жидкости, протекающей через капилляр

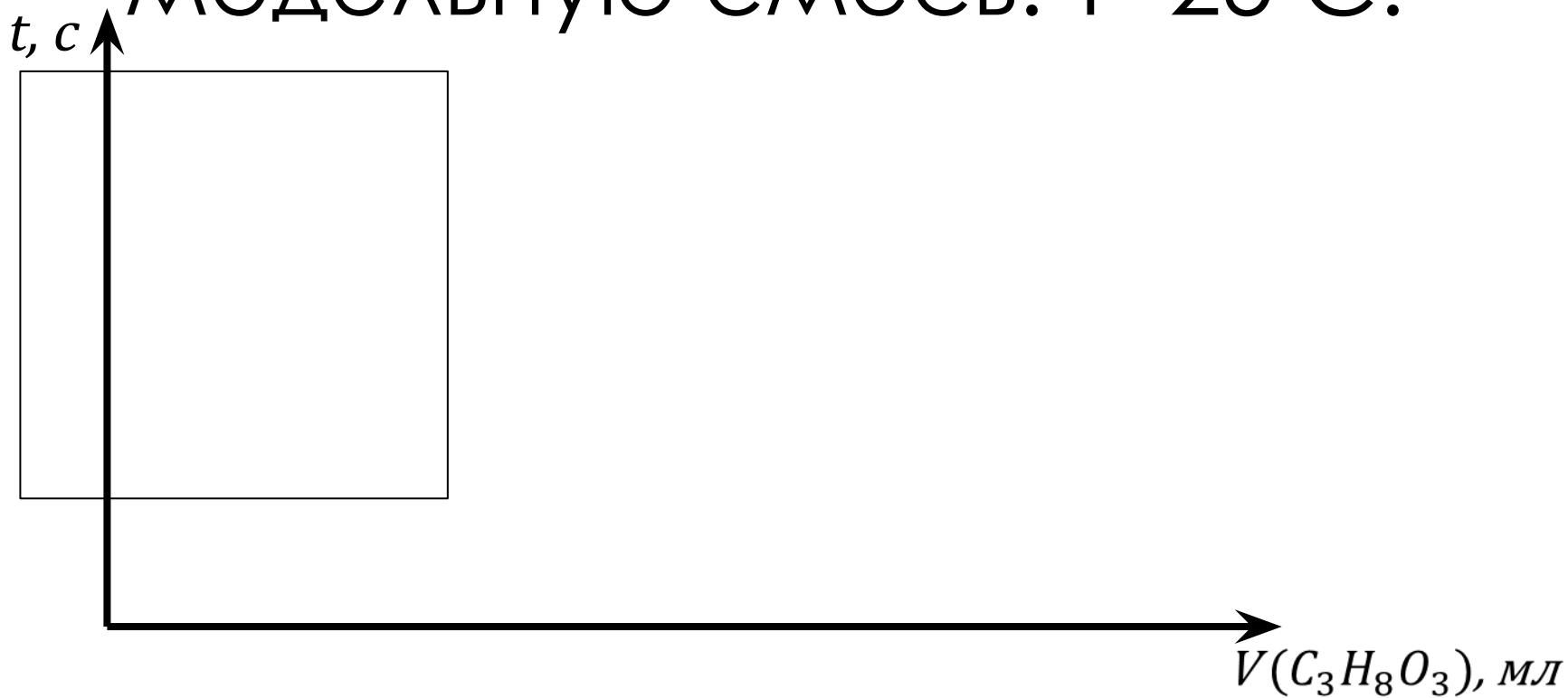
τ – время истечения жидкости в объеме V

Практика. Динамическая вязкость

Схема установки:



Зависимость времени истечения
от объема добавки глицерина в
модельную смесь. $T=25\text{ C}$.



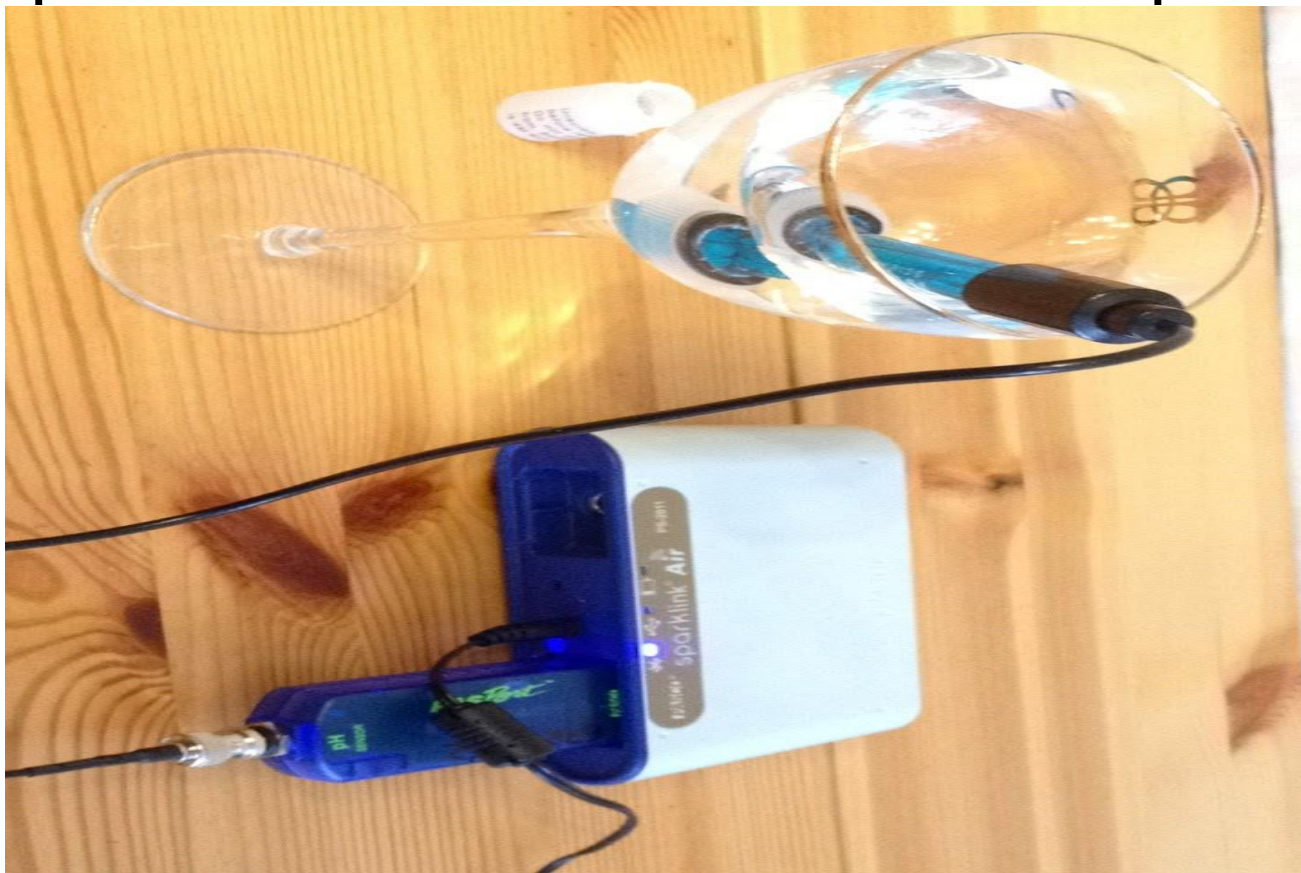
Опасность №1: Повышенная вязкость

Вывод: даже незначительная
добавка глицерина опасна
замедлением течения по
двигателю

Опасность №2:

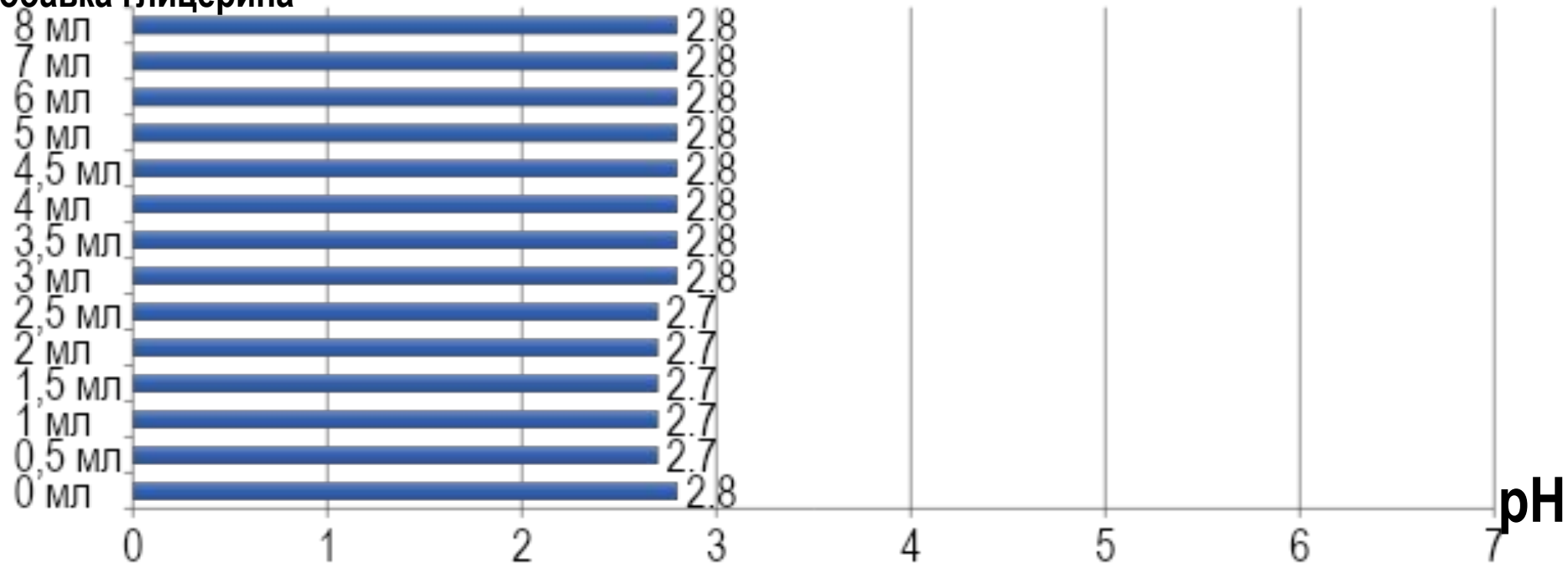
Повышенная кислотность

Экспериментальное подтверждение



рН водного раствора ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЛИЦЕРИНА В МИЖ

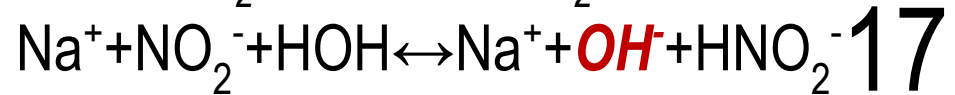
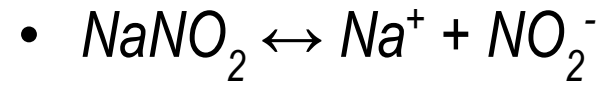
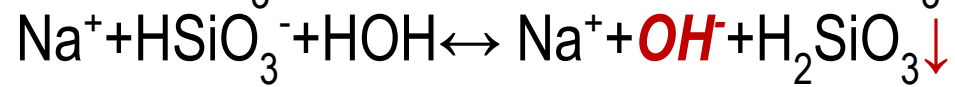
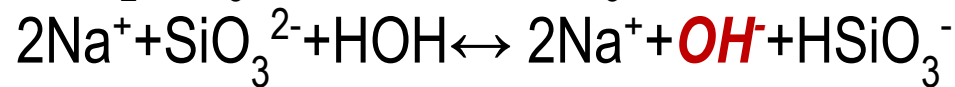
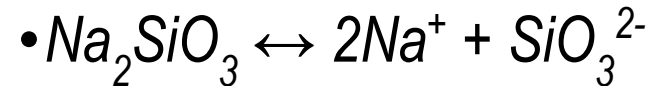
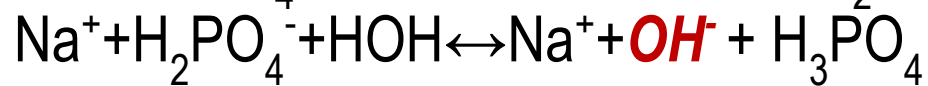
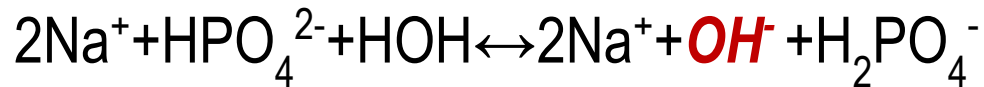
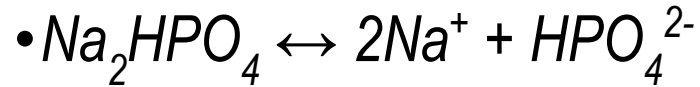
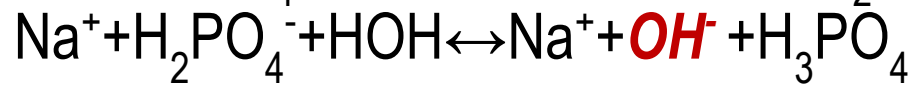
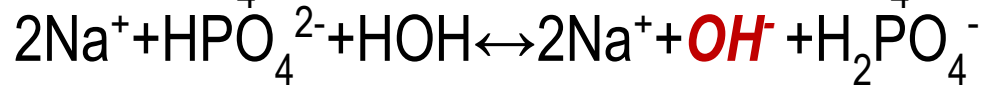
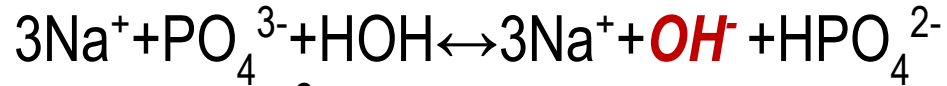
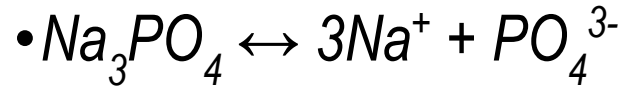
Добавка глицерина



Ингибиторы коррозии

- NaNO_2
- Na_3PO_4
- Na_2HPO_4
- Na_2SiO_3

Действие присадок



Косвенное доказательство

«Охлаждающая жидкость для двс», включающая в следующем соотношении компонентов, мас. % :

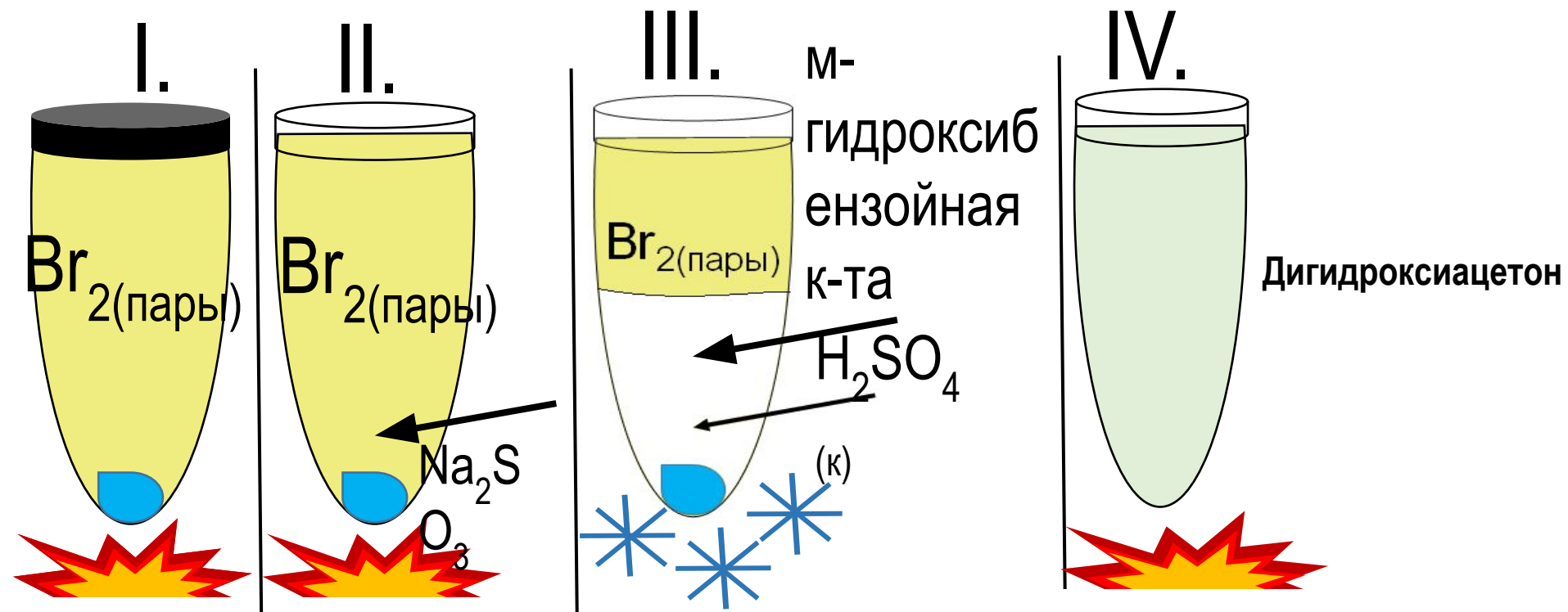
- Глицерин 3 – 35
- Диэтиленгликоль 30 – 60
- Бензойная кислота 1,8 - 2,0
- Гидроксид натрия 0,7 - 0,9
- Тетраборат натрия 0,85 - 1,25
- Нитрит натрия 0,09 - 0,13
- Нитрат калия 0,02 - 0,04
- Флуоресцен-натрий 0,001 - 0,002
- Вода Остальное

Опасность №2:
Повышенная кислотность

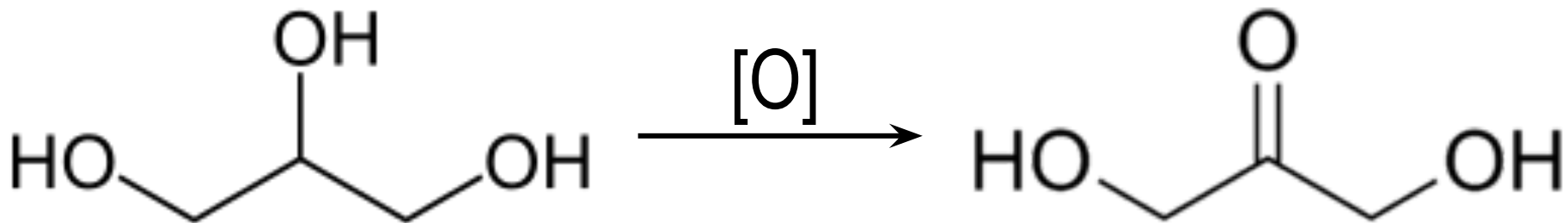
Вывод: опасность отсутствует.
Исправляется присадками

Качественные реакции на три гидроксильные группы рядом

Реакция №1 «Да будет свет!»



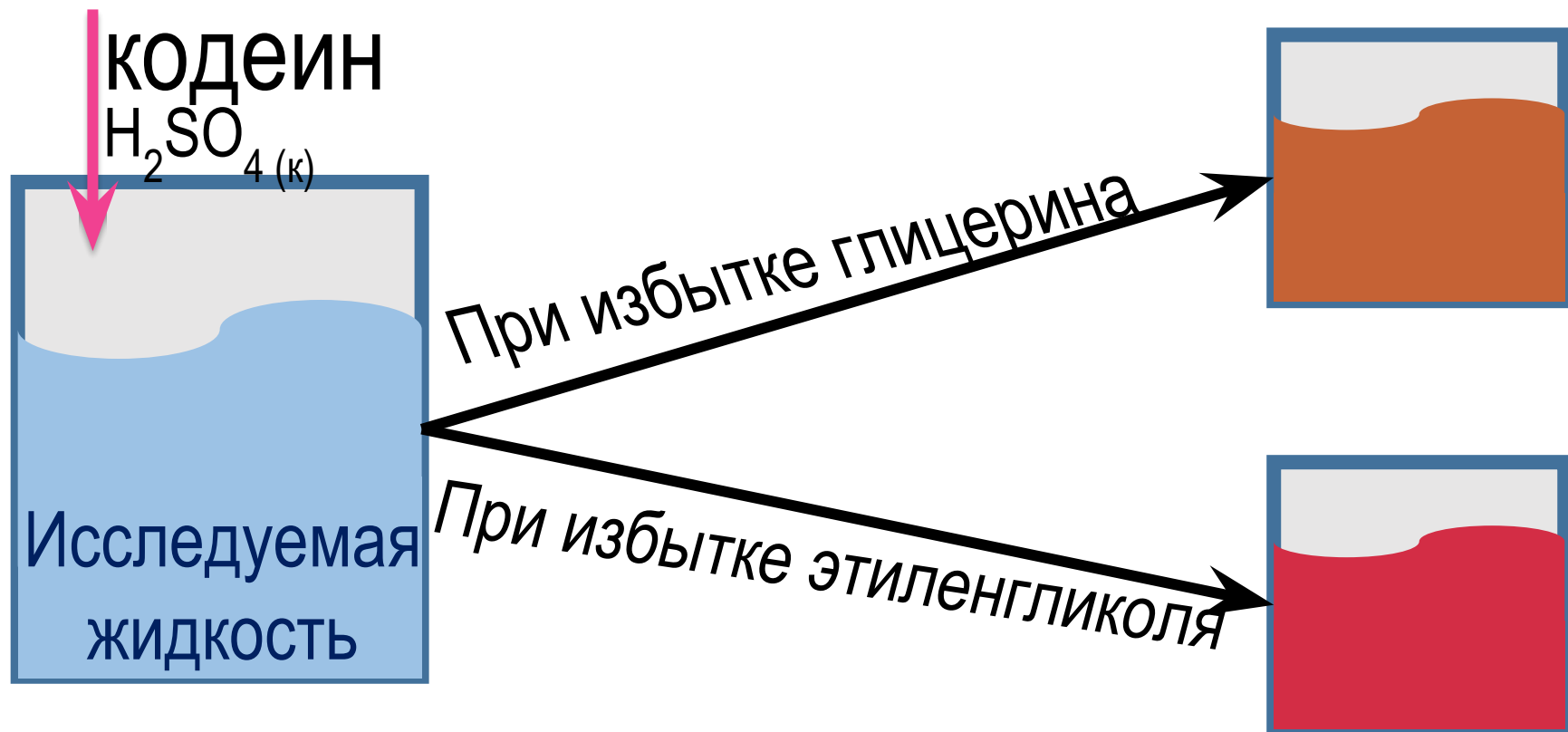
Реакция №1 «Да будет свет!»



Выводы по методу

- + можно обнаружить вещество с тремя гидроксильными группами рядом в присутствии этиленгликоля
- + возникает характерная зеленая флюоресценция
- метод весьма трудоёмкий и затратный
- не осуществим на практике реальным автомобилистом

Реакция №2 «Недоступный реактив»



Выводы по методу

- + метод прост в исполнении
- + можно обнаружить вещество с тремя гидроксильными группами рядом
- кодеин – недоступный реактив
- коричневую окраску трудно заметить в присутствии красного окрашивания
- не осуществим на практике реальным автомобилистом

«Умный в гору не пойдет,
умный гору обойдет»

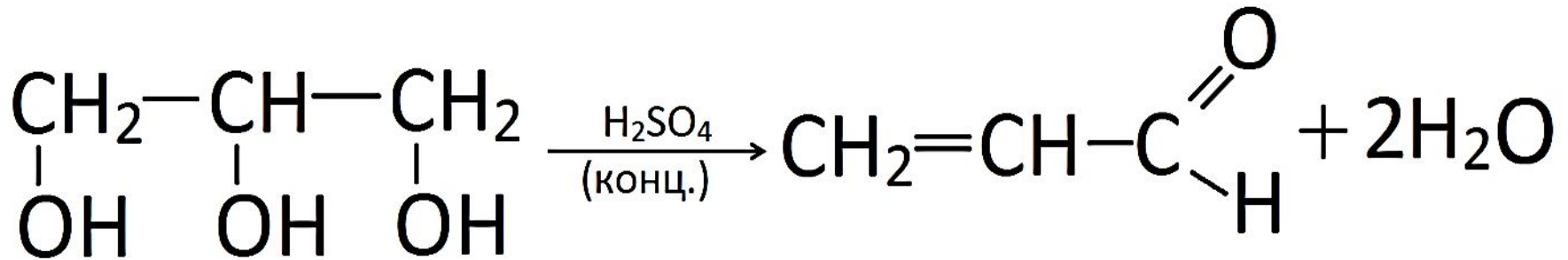
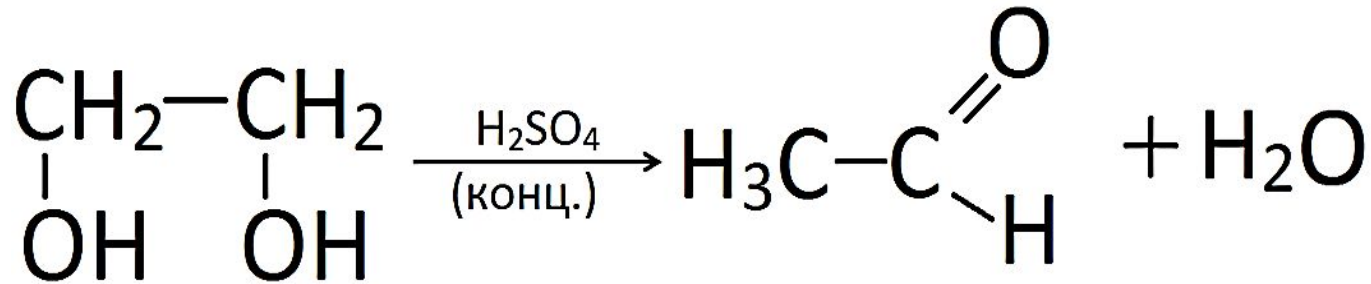
Если нельзя различить сами вещества, то
можно различить их производные

Модель Исследуемой Жидкости

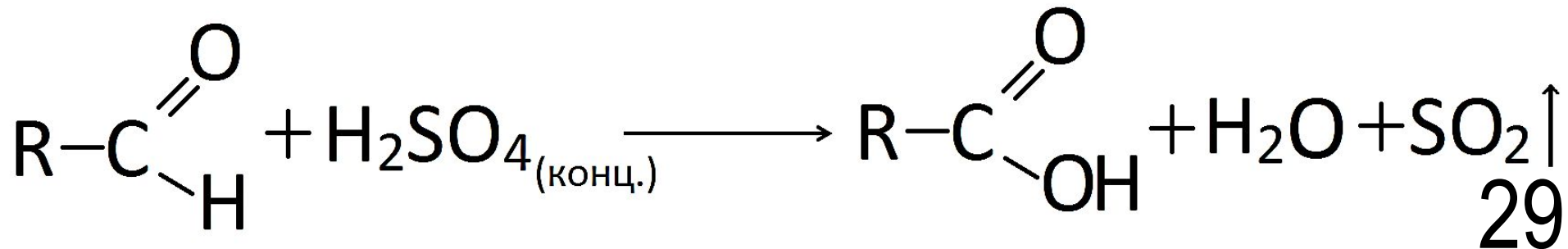
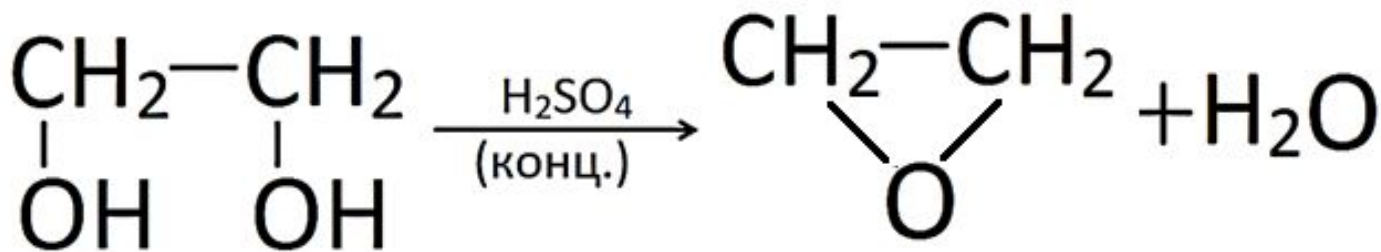
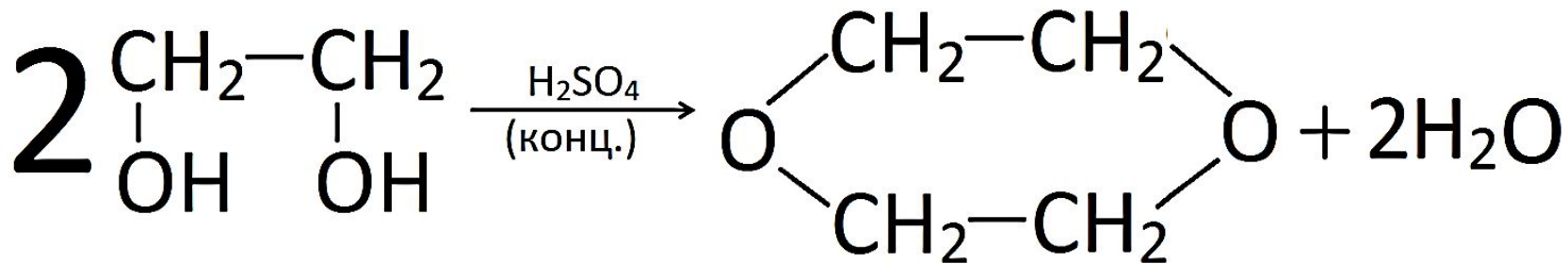
| | вода | этиленгликоль |
|----------------------|---------------|---------------|
| Объем | 15 мл | 10 мл |
| Плотность | 1 г/мл | 1,1 г/мл |
| Масса | 15 г | 11 г |
| Массовая доля | 57,69% | 42,31% |

| | М.И.Ж. | глицерин |
|----------------------|----------------|--------------|
| Объем | 25 мл | 0,5 мл |
| Плотность | 1,05 г/мл | 1,26 г/мл |
| Масса | 26,25 г | 0,63 г |
| Массовая доля | 97,66 % | 2,34% |

Дегидратация спиртов



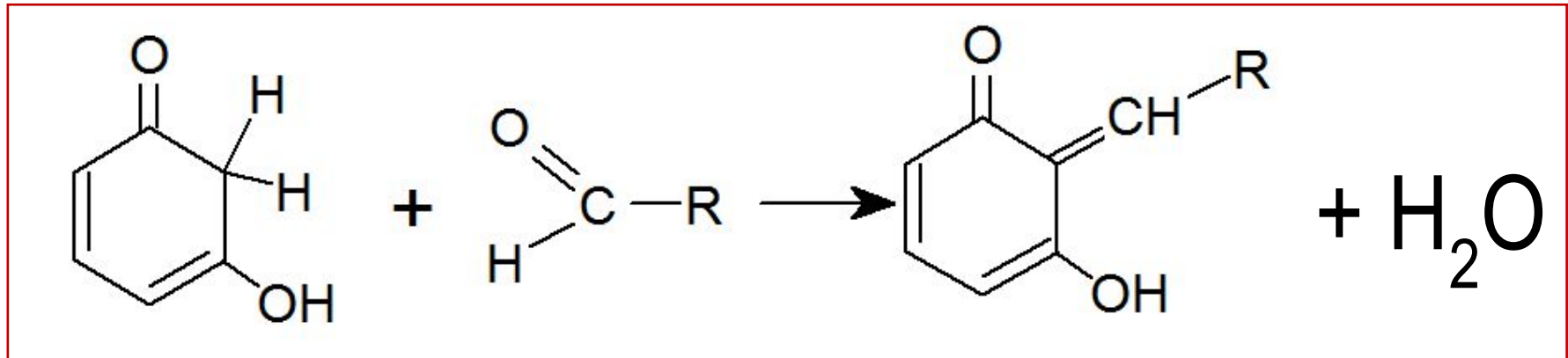
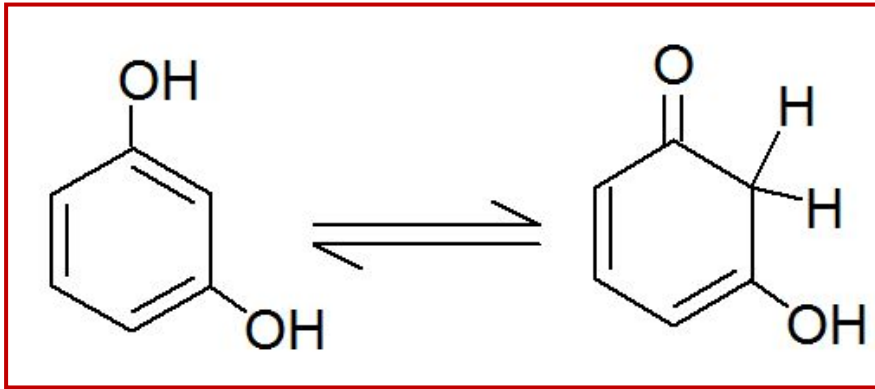
«Вредные» реакции:



Задача свелась к различению:



Резорцин в помощь!



Причина: разный размер сопряженной системы

Производное акролеина

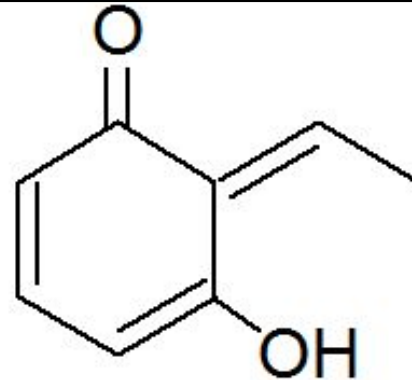
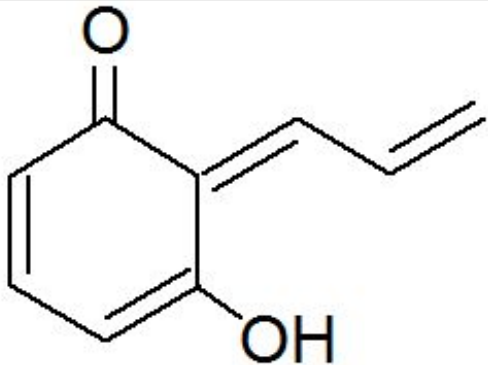
Производное ацетальдегида

Красное

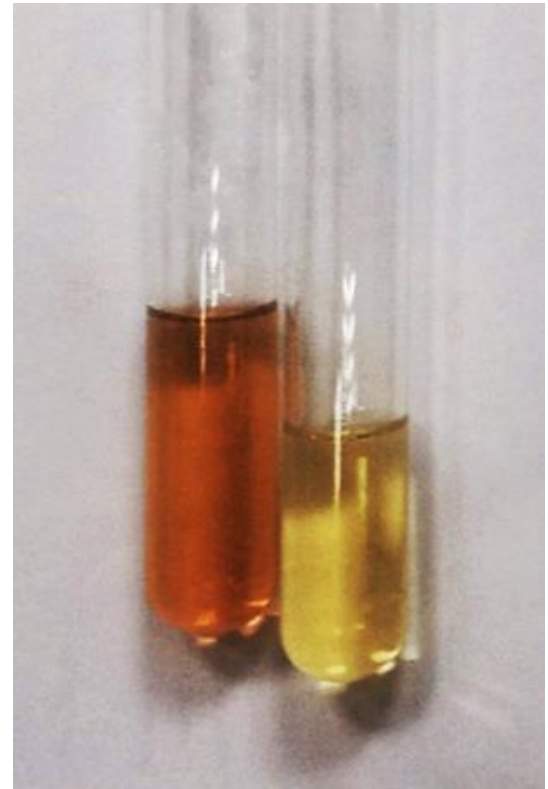
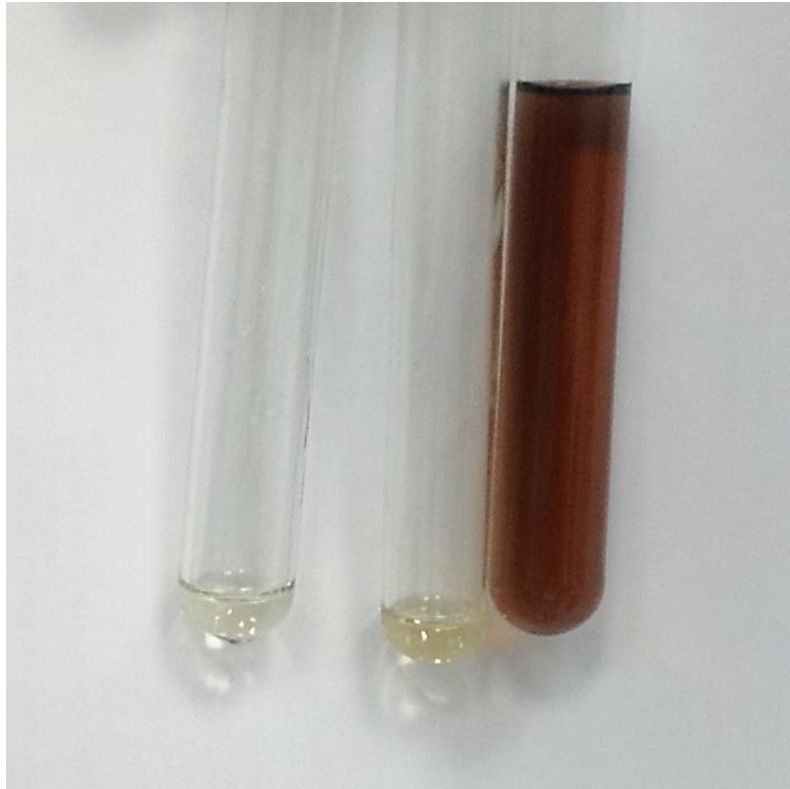
Желтое

5 π-электронов в системе

4 π-электрона в системе



Практическая реализация



Выводы по методу

- + можно обнаружить вещество с тремя гидроксильными группами рядом в присутствии этиленгликоля
- + возникает характерное красное окрашивание
- + Резорцин из аптеки

Сравнение методов

| | М-гидроксibenзойная к-та | кодеин | резорцин |
|--------------------------------|-----------------------------|--------|----------|
| Простота, число операций | - | + | - |
| доступность | - | - | + |

Нет в жизни совершенства

Выводы:

- Глицерин в составе охлаждающей жидкости «Тосол» не несет иной опасности, кроме увеличения вязкости
- Оптимальным является способ обнаружения с помощью резорцина

Литература

1. Беззубов Л.П. – Химия жиров. - М.: Пищепромиздат , 1956 г., 227 с.
2. Золотарева К.А.; под ред. К.Б. Пиотровского и К.Ю. Салнис - Вспомогательные вещества для полимерных материалов. М.: Химия, 1966г., 177с.
3. Крешков А.П. – Основы аналитической химии – книга вторая. М.: Химия, 1965г., 376ст
4. Лоури Дж. Глицерин и гликоли / Дж. Лоури. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – 396 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.
6. Ляшков В.И., Потапочкин В.В. – Вязкость водных растворов глицерина, Вестник ТГУ, т.2, вып.3, 1997г.
7. Назаров Н. Г. Метрология. Основные понятия и математические модели. — М.: Высшая школа, 2002. — 348 с.
8. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т., Органическая химия. М.: «Вышая школа», 1965г., 75с.
9. Писаренко В.В. Справочник лаборанта-химика. Справ. пособие для проф.-техн. учебн. заведений. М., «Высшая школа», 1970. — 192 стр. с илл.
10. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ: пер. с нем. Л.: Химия – 1981. – 624с., ил., - Лейпциг, Академ. изд-во Гест и Портиг, 1975
11. Рево А.Я. Зеленкова В.В. Малый практикум по органической химии: Учебное пособие для студентов вузов. – М.: Высш. Школа, 1980. – 175с.
12. Сыроватский И.П. , Илларионова Е.А. - Методические рекомендации для студентов к практическому занятию: «Изолирование токсикантов из биологического материала методом дистилляции. Определение основных групп токсикантов» - ИГМУ, Иркутск, 2015 г.
13. Тодт. Ф. – Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии. Л.: Химия, 1966г., 848с.
14. ГОСТ 6367-52 «Этиленгликоль концентрированный (95 %)
15. ГОСТ 28084-89 «Жидкости охлаждающие низкотемпературные»

ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Глицерин:

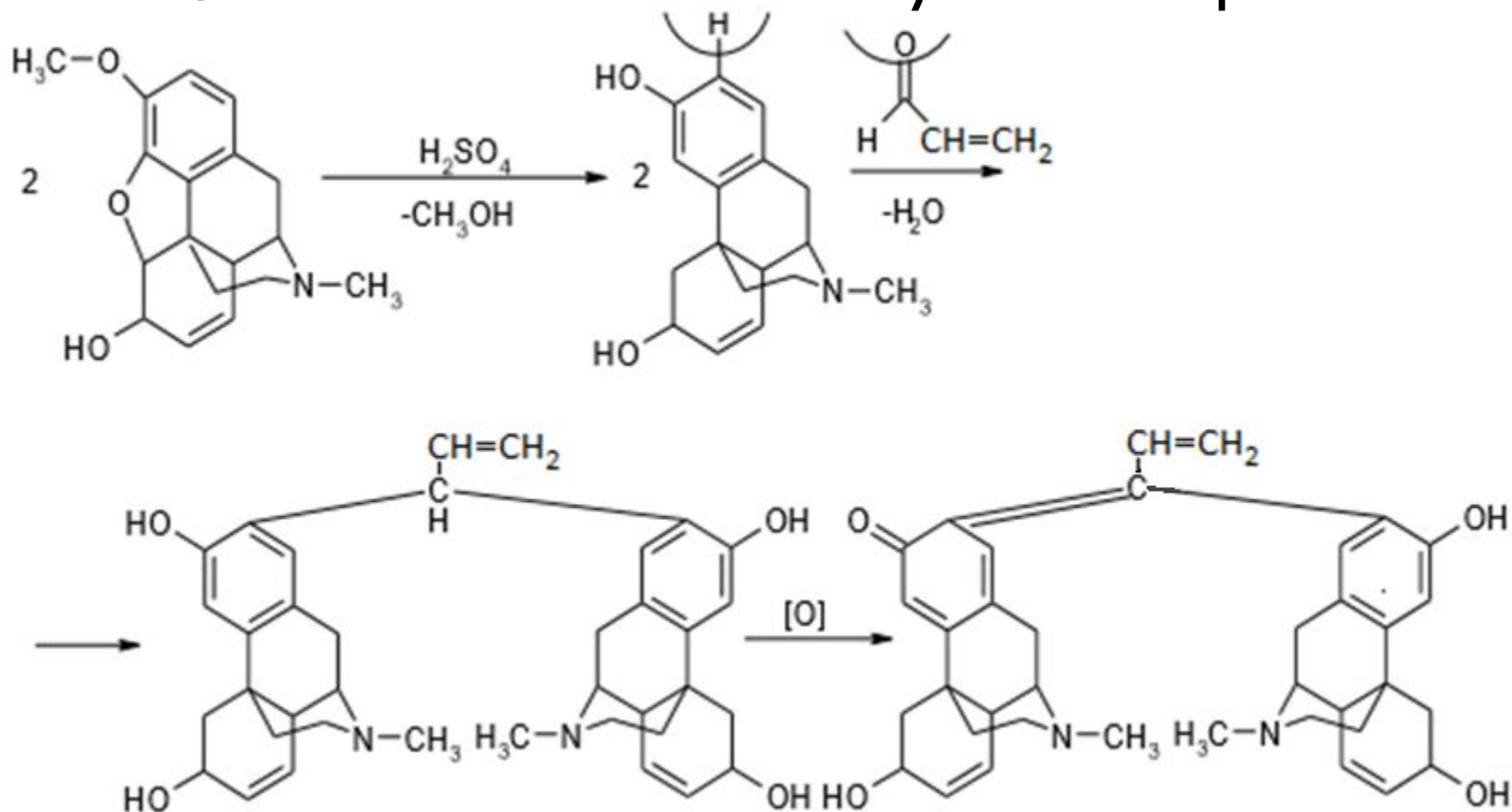
| | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Вес. % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Т. з. | -1,6 | -5,0 | -9,5 | -15,4 | -23,0 | -34,7 | -38,9 | -20,3 |

Этиленгликоль:

| | | | | | | | | |
|-----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Об. % | 12,5 | 17,0 | 25,0 | 32,5 | 38,5 | 44,0 | 49,0 | 52,5 |
| Т. з. | -3,9 | -6,7 | -12,2 | -17,8 | -23,3 | -28,9 | -34,4 | -40,4 |

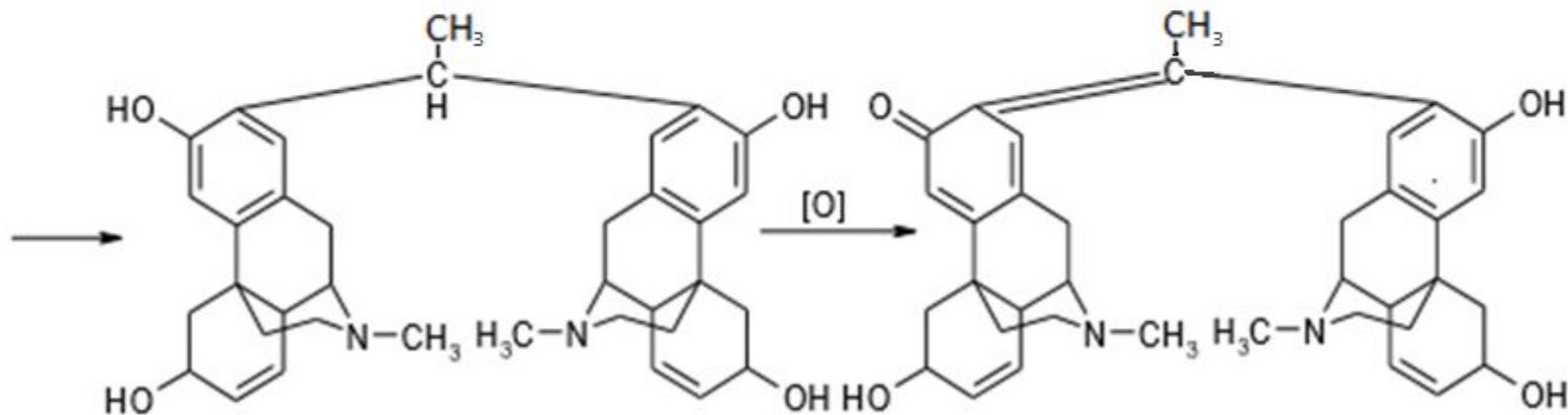
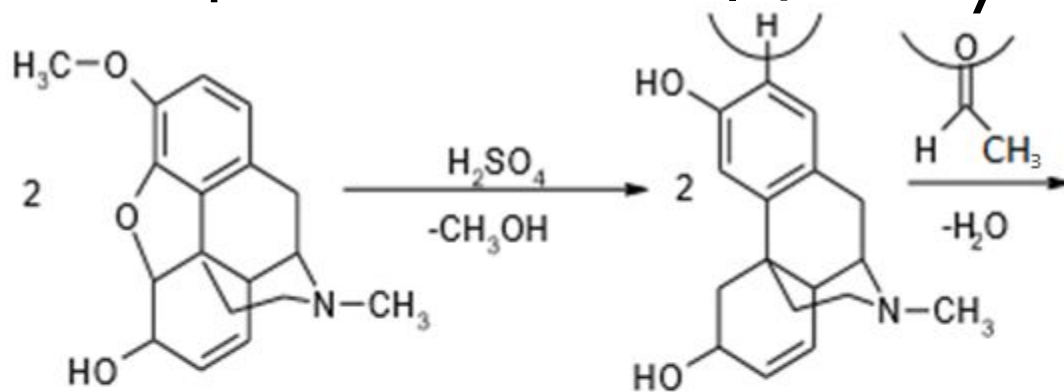
Обозначения: Т. з. — температура замерзания. °С.

Реакция №2 «Недоступный реактив»



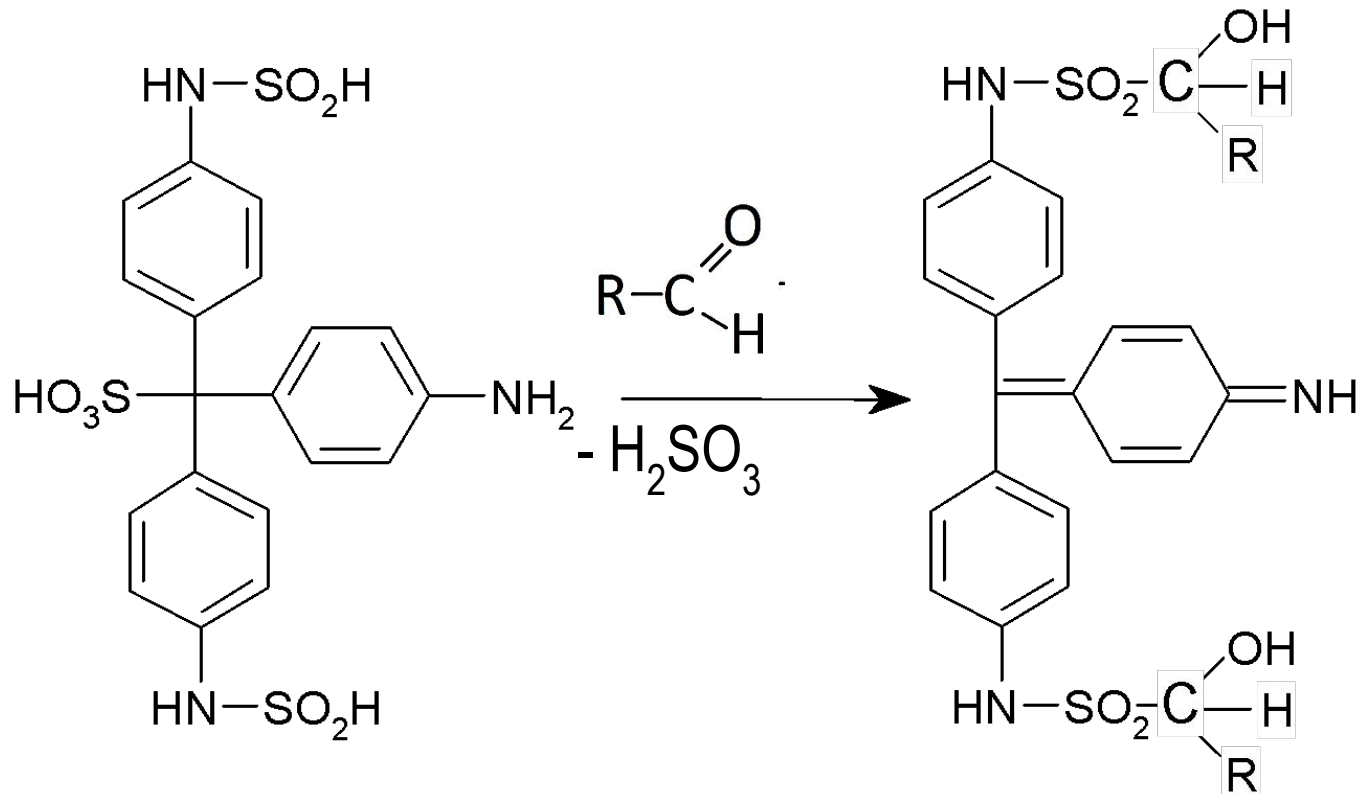
Сыроватский И.П., Илларионова Е.А. - Методические рекомендации для студентов к практическому занятию: «Изолирование токсикантов из биологического материала методом дистилляции. Определение основных групп токсикантов» - ИГМУ, Иркутск, 2015г.

Реакция №2 «Недоступный реактив»

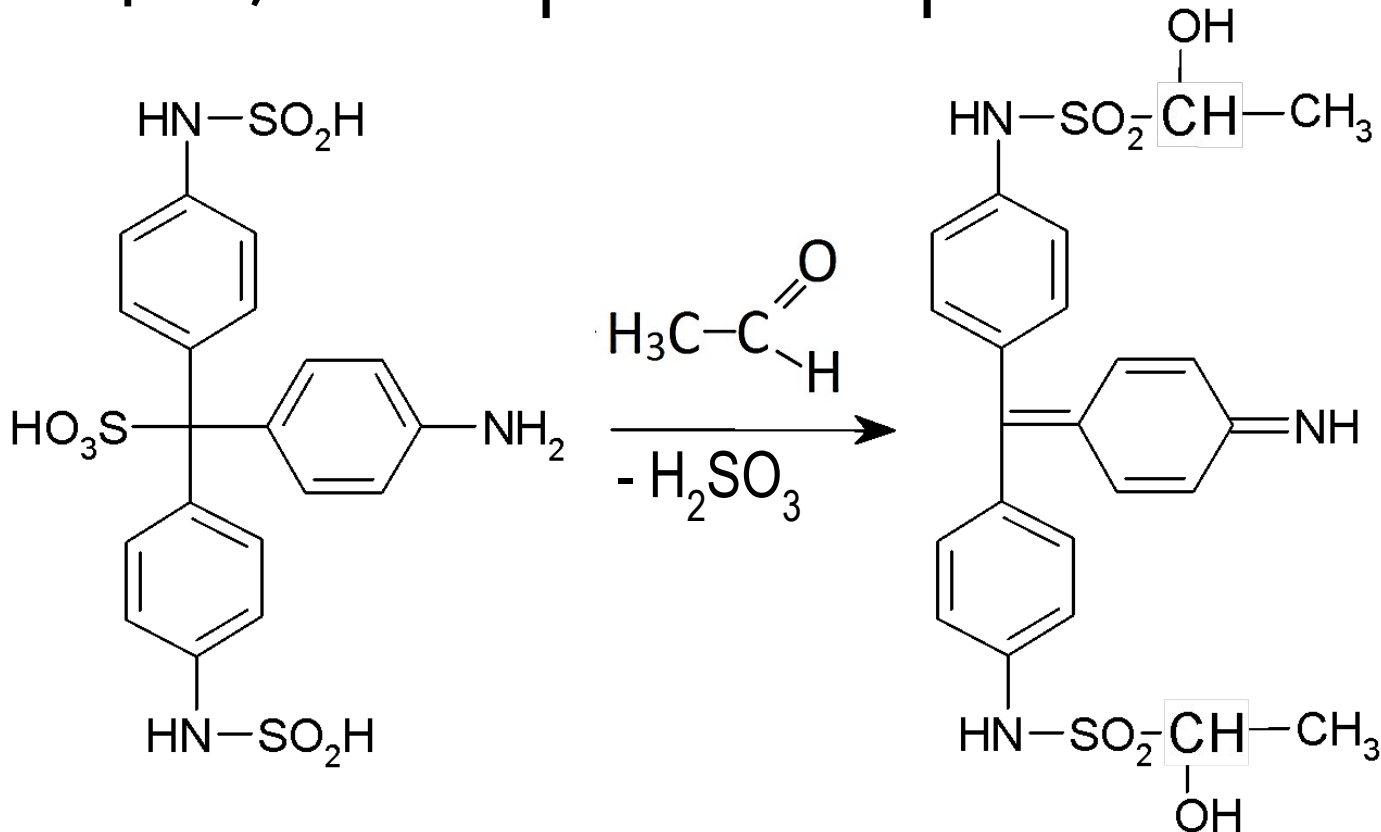


Сыроватский И.П., Илларионова Е.А. - Методические рекомендации для студентов к практическому занятию: «Изолирование токсикантов из биологического материала методом дистилляции. Определение основных групп токсикантов» - ИГМУ, Иркутск, 2015г.

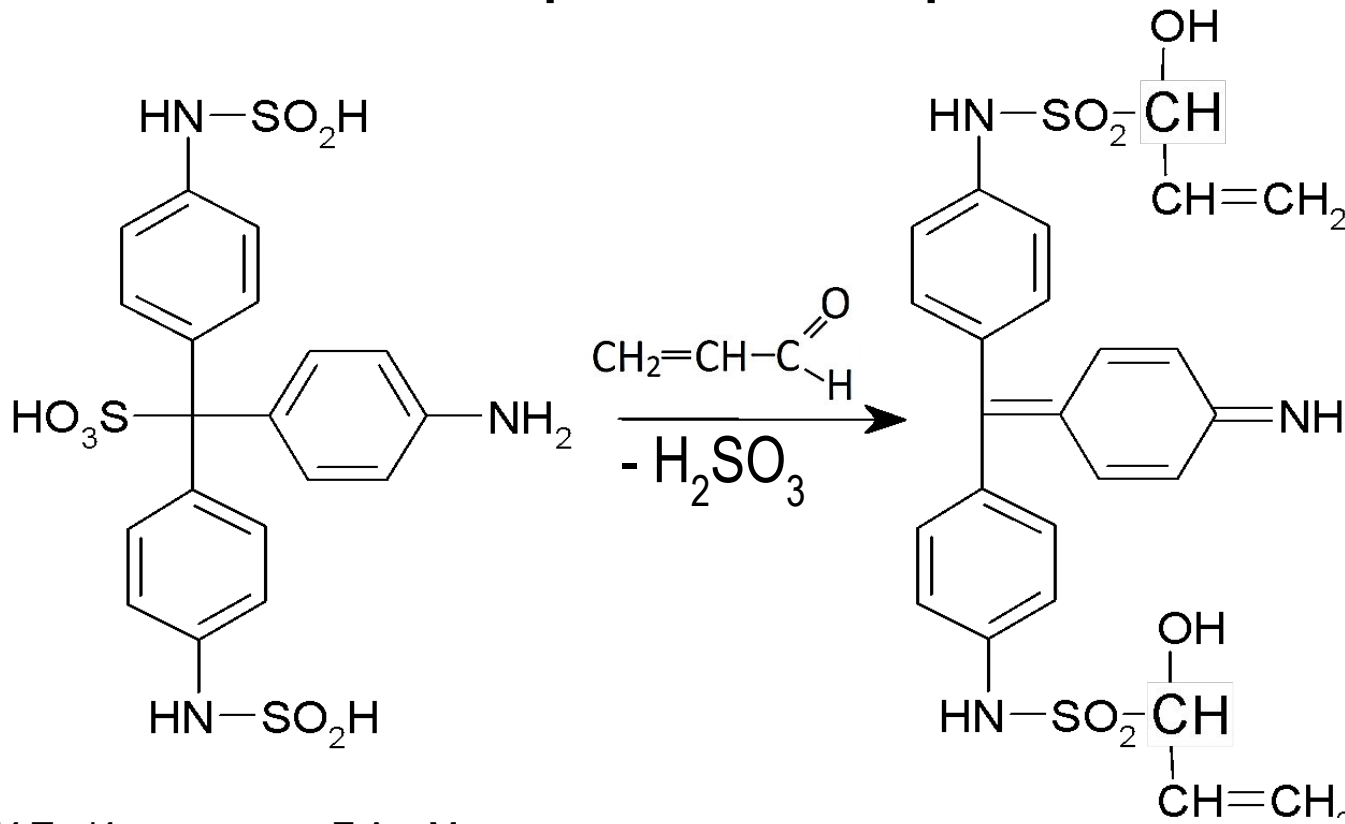
Реакция, которая не работает №1



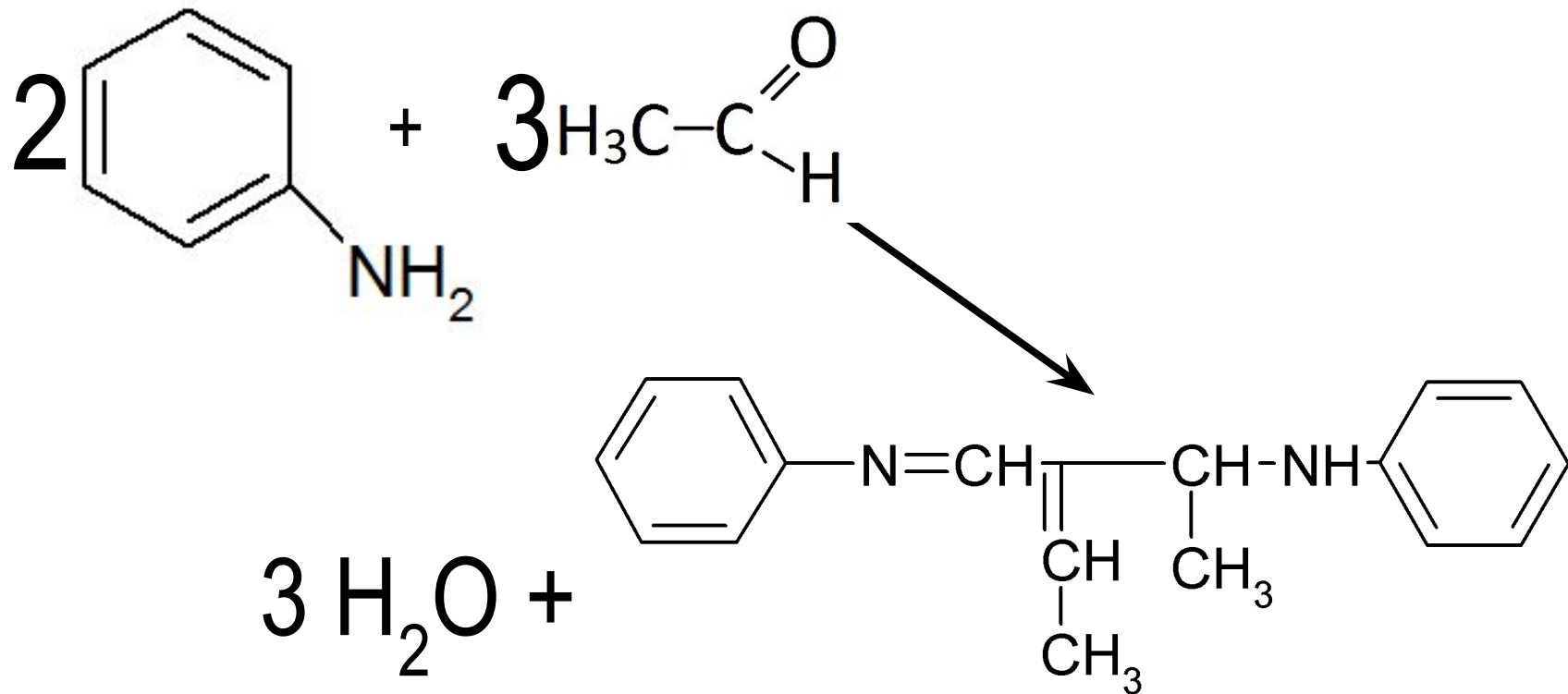
Реакция, которая не работает №1



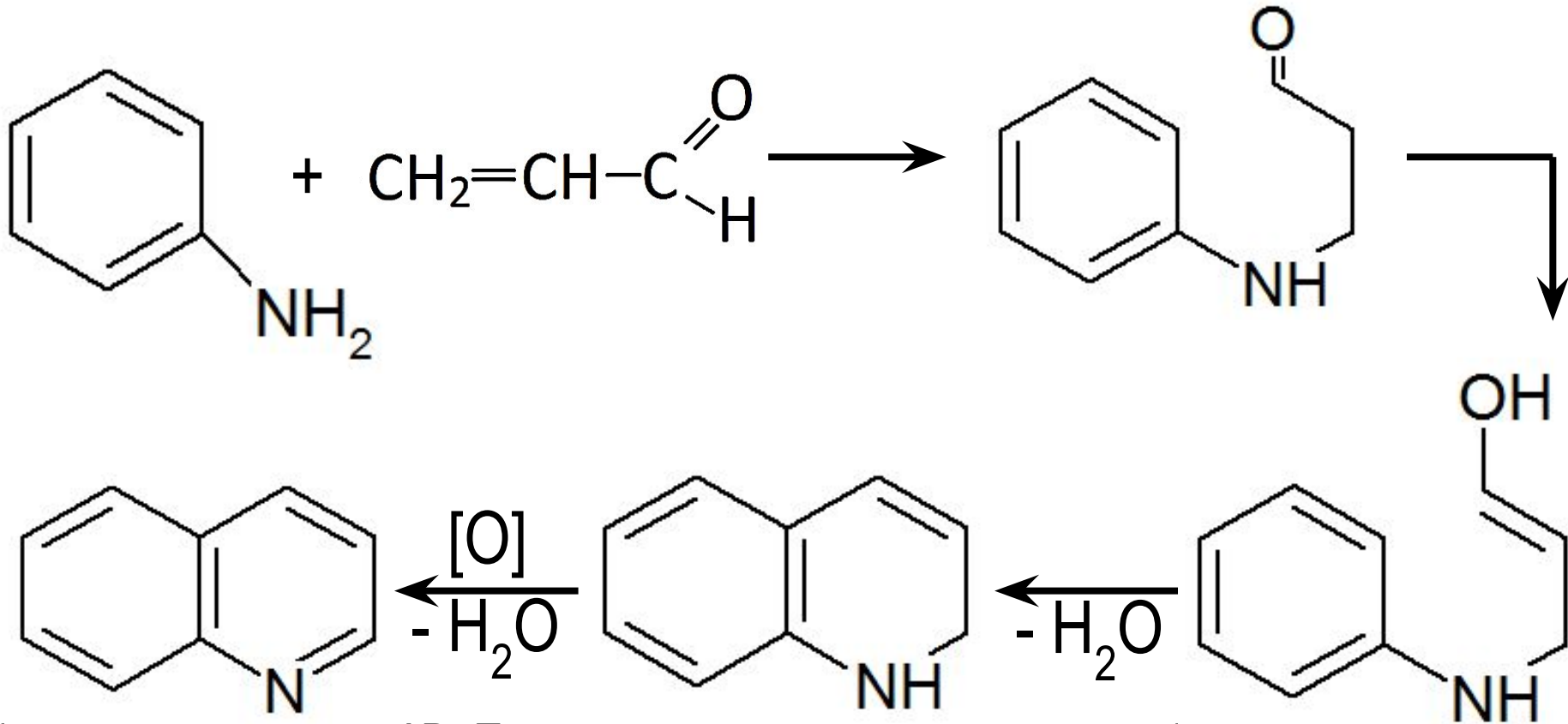
Реакция, которая не работает №1



Реакция, которая не работает №2

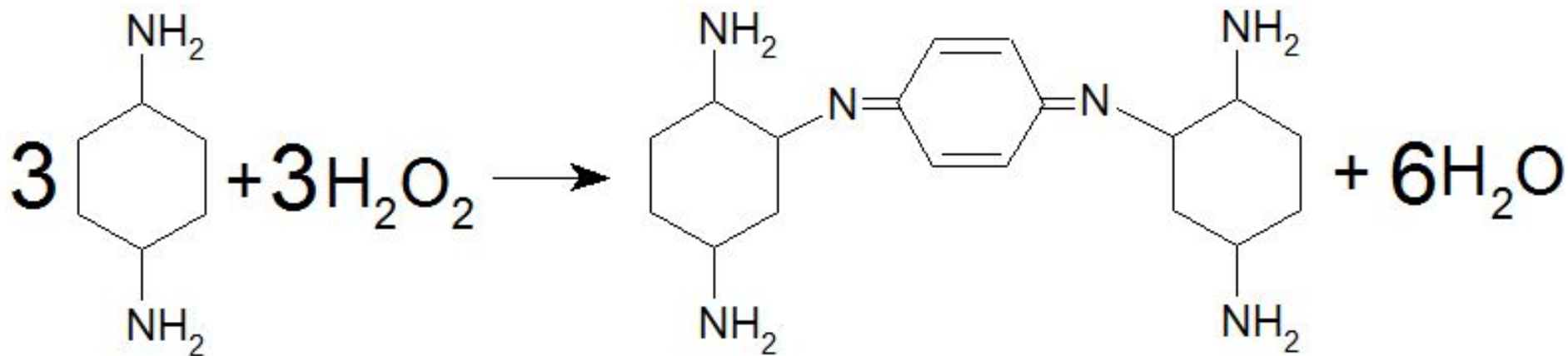


Реакция, которая не работает №2



Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т., Органическая химия. 6-е изд. «Высшая школа», 1965 г., 75 с.

Реакция, которая не работает №3



Ф.Файгль – Капельный анализ органических веществ, пер. с английского
Вайнштейн В.Ю., Подуровской О.М., Соколова В.И., под ред. и с доп. Проф.
Кузнецова В.И., М.: ГНТУХЛ, 1962г., 837с.

Реакция, которая не работает №4

Определение акролеина с помощью нитропруссид натрия. Акролеин дает голубое окрашивание.

Этот метод неприменим в присутствии этиленгликоля, из-за образования ацетальдегида, который взаимодействует с реагентами так же, как акролеин.

Химизм этой реакции неизвестен.

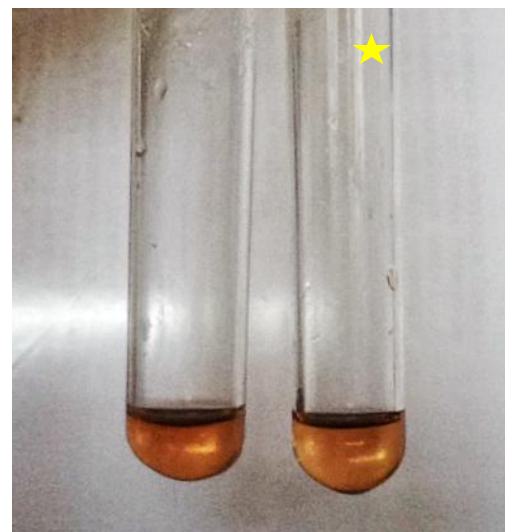
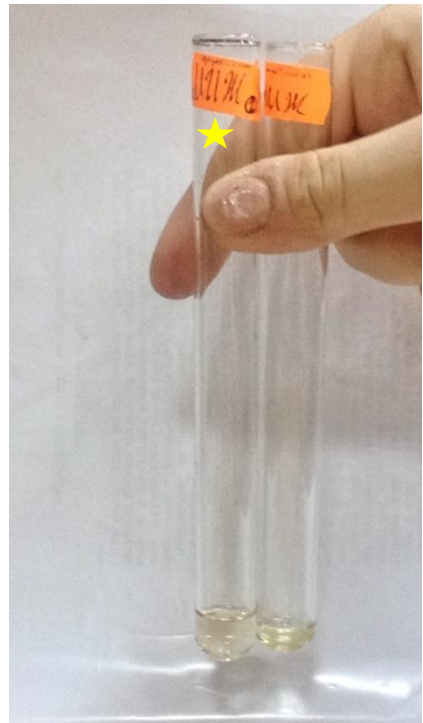
Парад неработающих реакций

Р.№1

Р.№2

Р.№3

Р.№4



Запас щелочности

- это избыток щелочи по сравнению с кислотой
- запас щелочности в «Тосоле» ≥ 10 мл

Почему изменение давления незначительно при измерении вязкости

760 мм рт. ст. – это 101,325 кПа

$$\rho(\text{Hg}) = 13,546 \text{ г/см}^3$$

$$\rho(\text{М.И.Ж.}) = 1,089 \text{ г/см}^3$$

$$\frac{760 * \rho(\text{Hg})}{\rho(\text{М.И.Ж.})} - \text{это } 101,325 \text{ кПа}$$

$h(\text{нач.}) - h(\text{конеч.})$ – это x Па

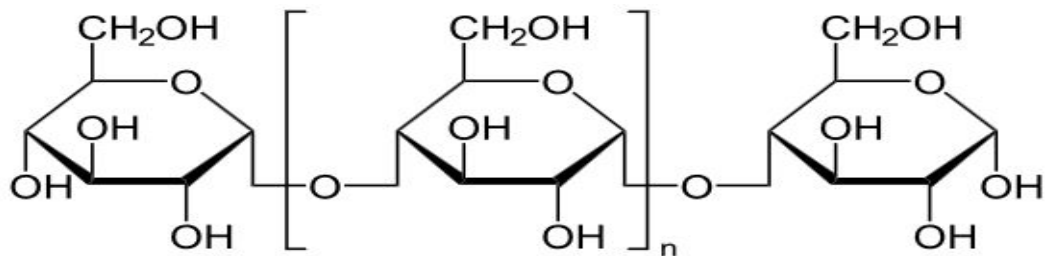
=>

М.И.Ж. – это модель исследуемой жидкости

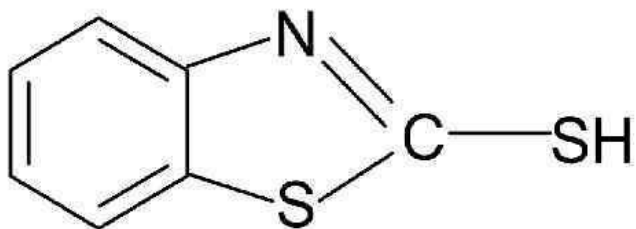
Минутка определений

- ошибка – непреднамеренное отклонение от правильных действий; разница между ожидаемой или измеренной и реальной величиной.
- погрешность (измерения) — отклонение измеренного значения величины от её истинного (действительного) значения

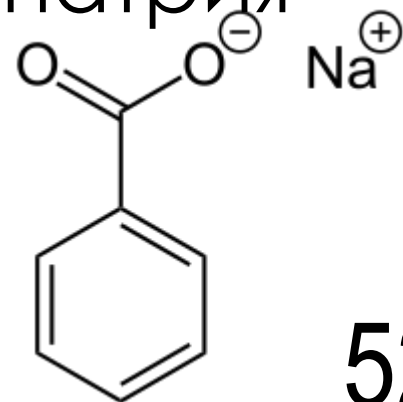
Декстрин



Меркаптобензтиазол (каптакс)



Бензоат натрия



| | | | 1, c | 2, c | 3, c | 4, c | 5, c | 6, c | 7, c | 8, c | 9, c | 10,c |
|---|----|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0 | 19 | 20 | 92 | 94 | 98 | 96 | 97 | 98 | 98 | 97 | 97 | 99 |
| 1 | 19 | 20 | 108 | 104 | 104 | 106 | 104 | 105 | 104 | 103 | 103 | 107 |
| 2 | 19 | 20 | 110 | 109 | 109 | 110 | 109 | 111 | 109 | 111 | 112 | 111 |
| 3 | 19 | 20 | 115 | 117 | 116 | 118 | 117 | 117 | 116 | 118 | 116 | 117 |
| 4 | 19 | 20 | 122 | 124 | 124 | 123 | 124 | 123 | 122 | 123 | 123 | 123 |
| 5 | 19 | 20 | 133 | 131 | 130 | 131 | 130 | 129 | 130 | 129 | 129 | 130 |
| 6 | 19 | 20 | 136 | 137 | 139 | 136 | 137 | 138 | 136 | 136 | 137 | 136 |
| 7 | 19 | 20 | 144 | 142 | 145 | 144 | 144 | 144 | 145 | 145 | 143 | 144 |
| 8 | 19 | 20 | 151 | 153 | 153 | 154 | 152 | 153 | 155 | 153 | 152 | 153 |
| 9 | 19 | 20 | 162 | 164 | 165 | 164 | 163 | 164 | 163 | 165 | 164 | 165 |

Погрешности измерения в каждой точке

| | t, c |
|---|--------|
| 0 | |
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |
| 6 | |
| 7 | |
| 8 | |
| 9 | |

Смещение шкалы рН

- $pH = f(K_{\text{дис.}})$
- $K_{\text{дис.}} = f(T)$

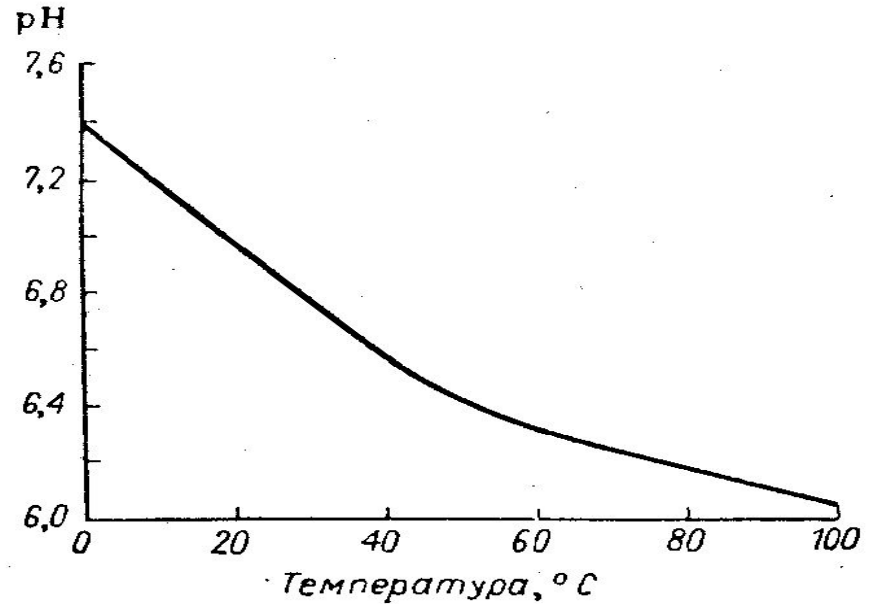


Рис. 12.1. Зависимость рН воды от температуры.