

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. %:

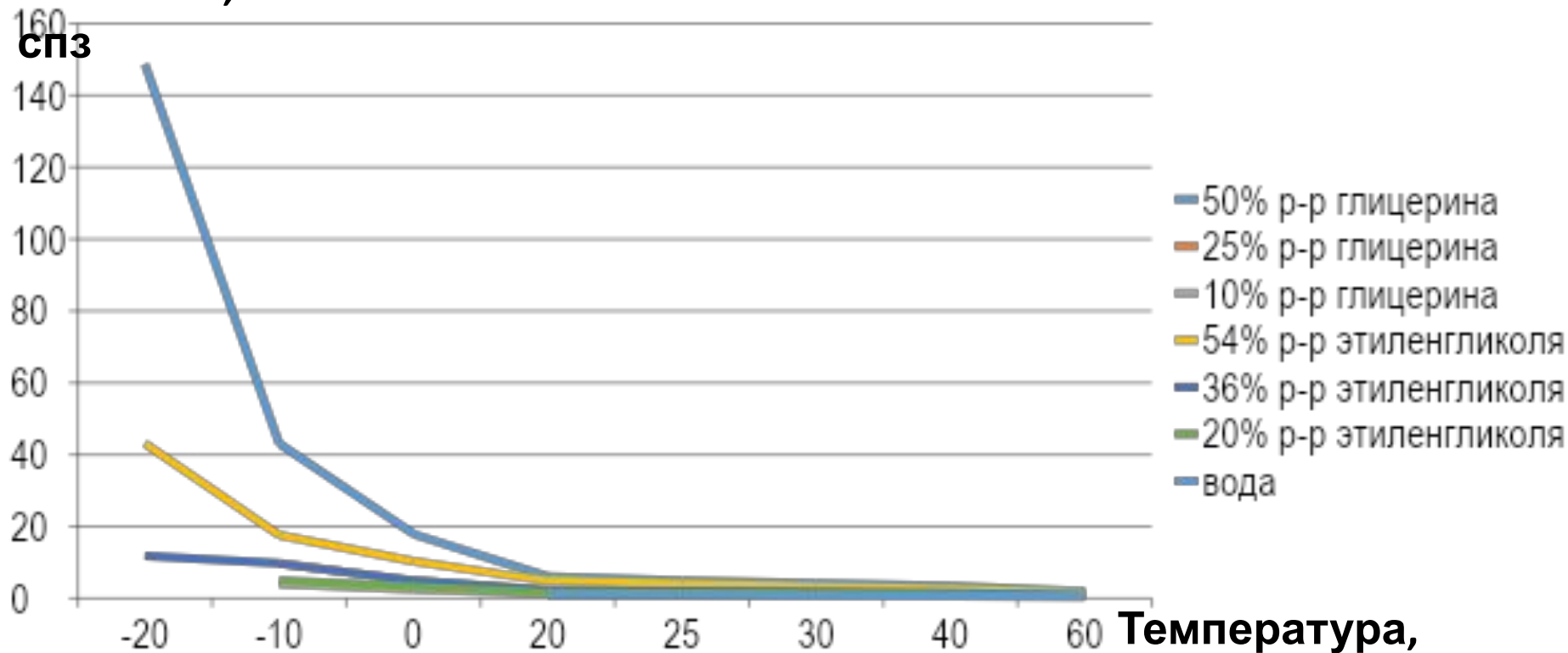
- Этиленгликоль (50,00 - 53,00)
- Бензоат натрия (4,00 - 6,00)
- Динатрий фосфат (1,00 - 1,18)
- Нитрит натрия (0,10 - 0,13)
- Пеногаситель ПМС-200А (0,001 - 0,010)
- Флуоресцен-натрий (0,005 - 0,010)
- Дистиллированная вода - Остальное

Опасность №1:

Повышенная вязкость

Вязкость систем глицерин-вода и этиленгликоль-вода

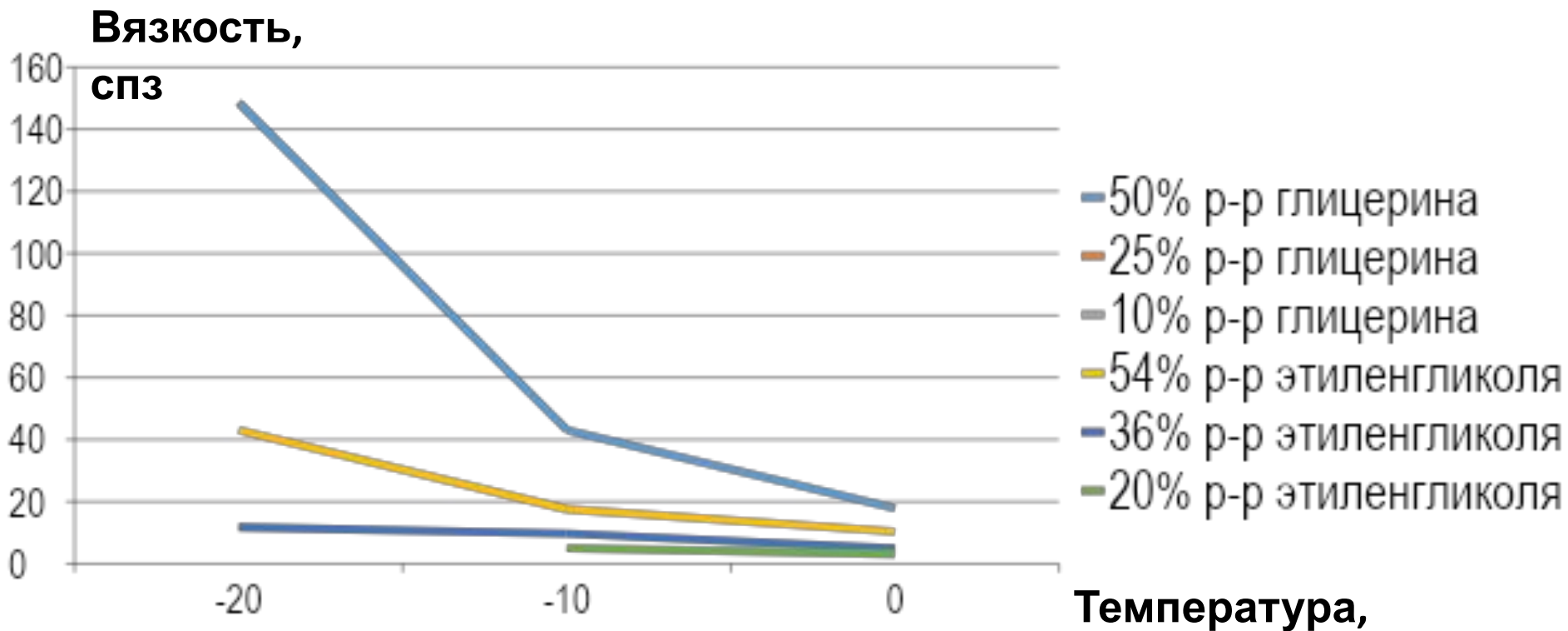
Вязкость,
спз



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

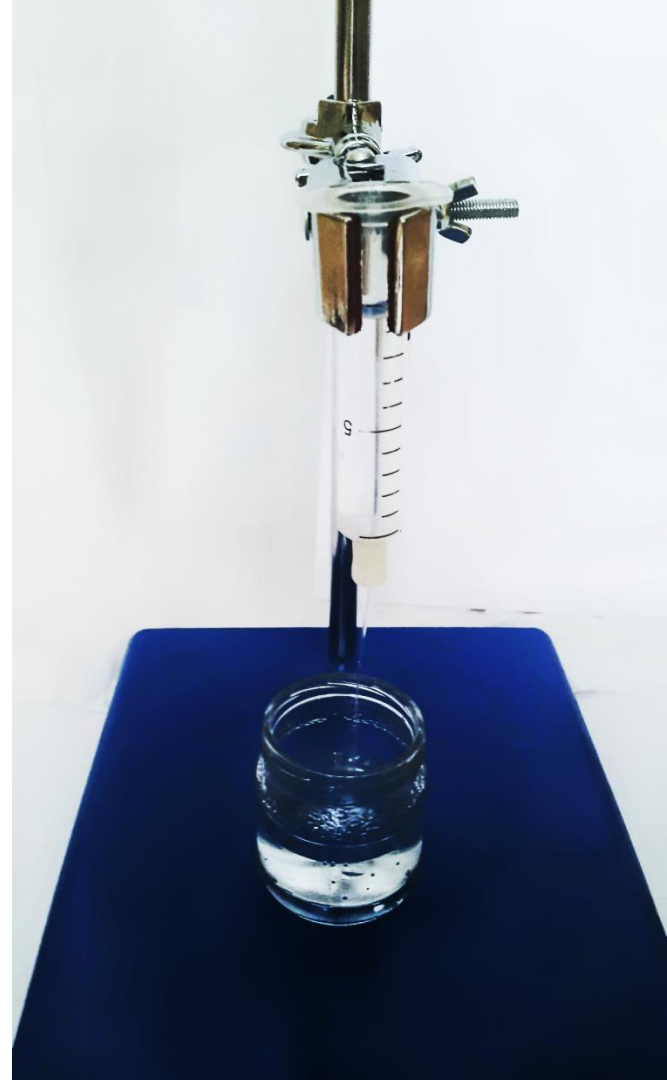
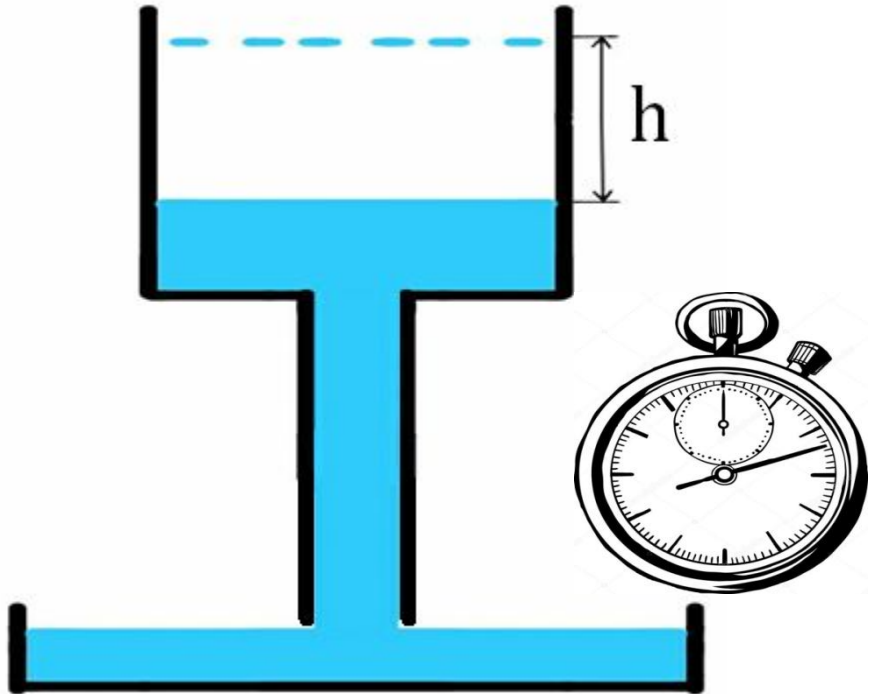
l – длина капилляра

V – объем жидкости, протекающей через капилляр

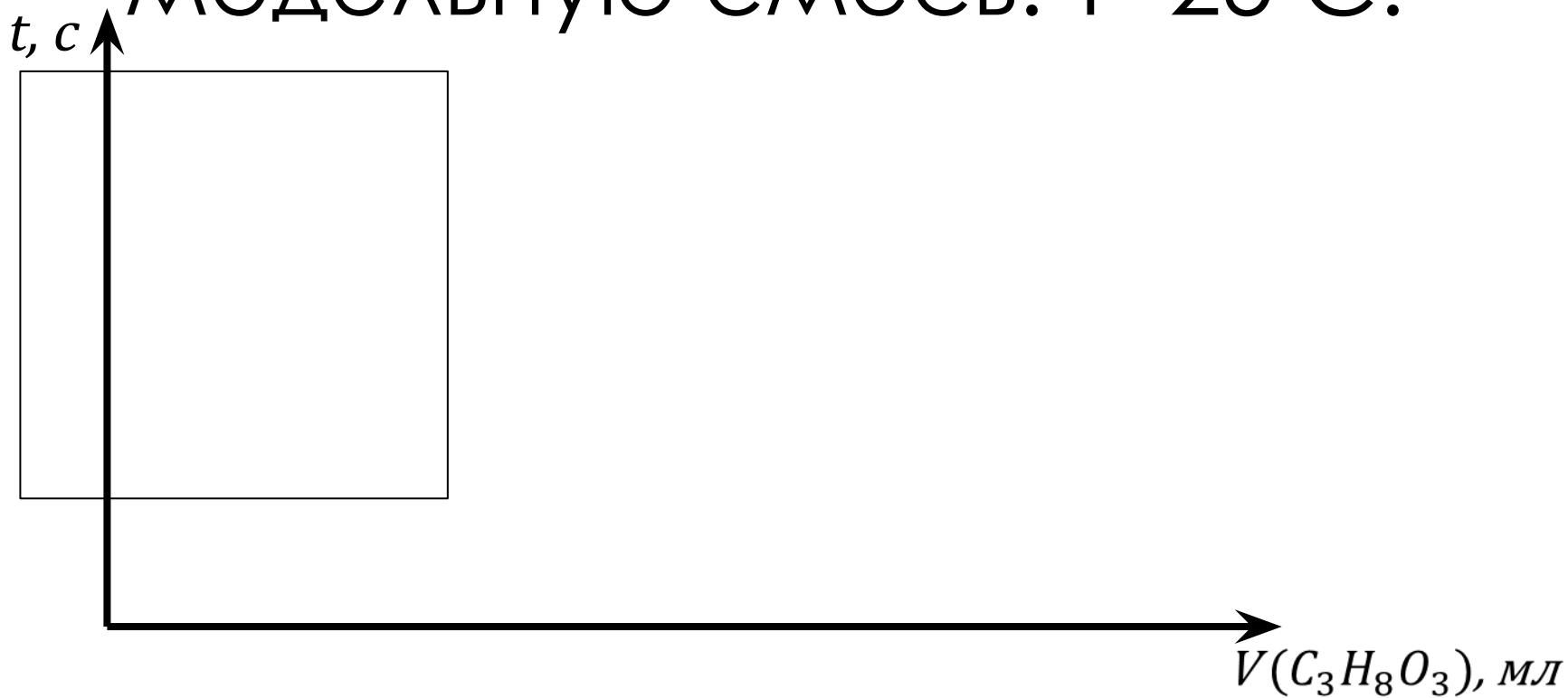
τ – время истечения жидкости в объеме V

Практика. Динамическая вязкость

Схема установки:



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



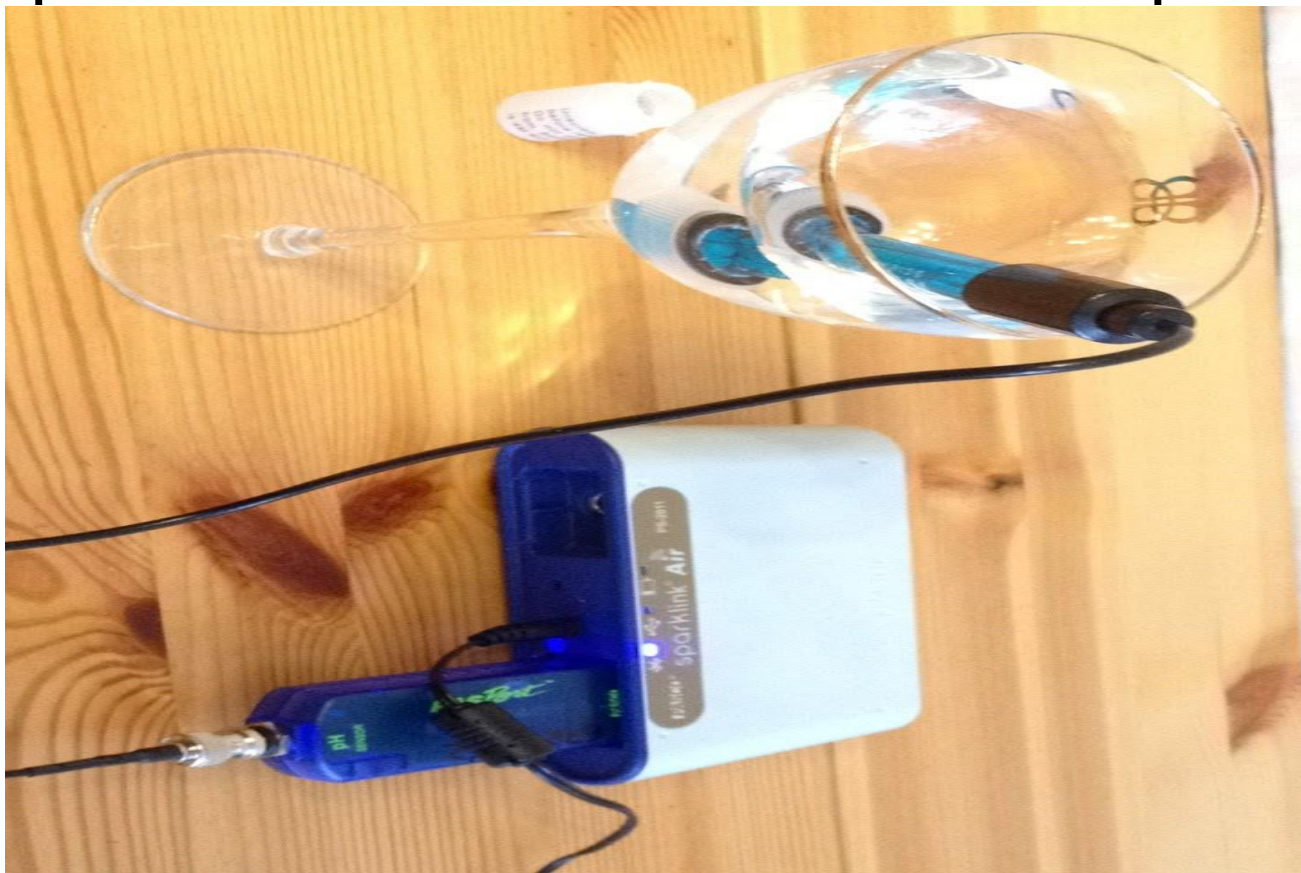
Опасность №1: Повышенная вязкость

Вывод: даже незначительная
добавка глицерина опасна
замедлением течения по
двигателю

Опасность №2:

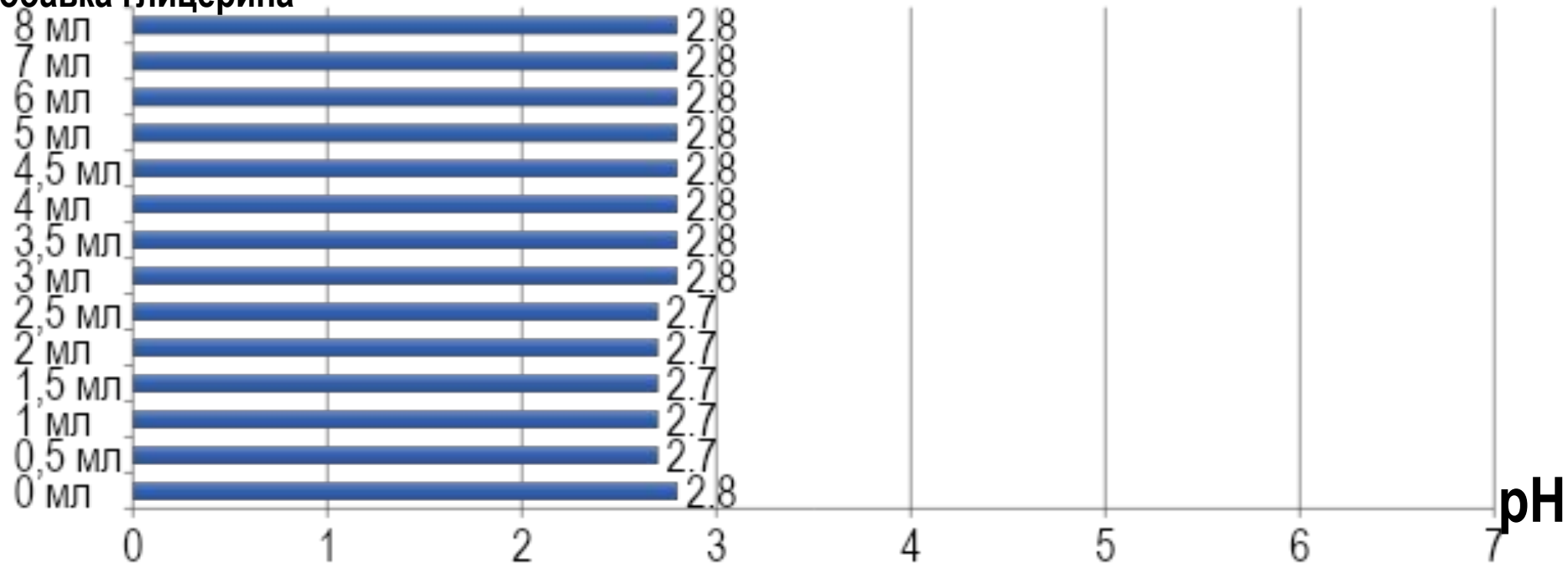
Повышенная кислотность

Экспериментальное подтверждение



рН водного раствора ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЛИЦЕРИНА В МИЖ

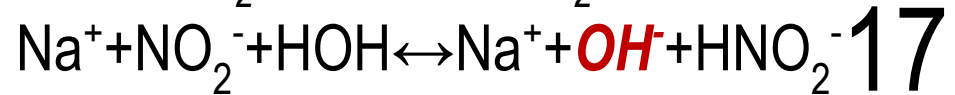
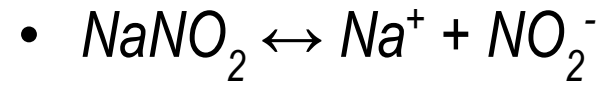
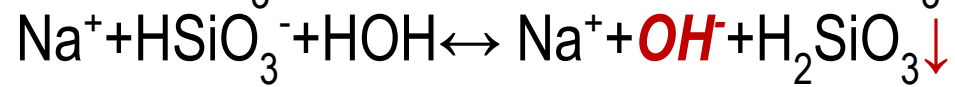
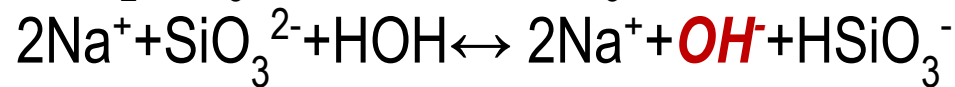
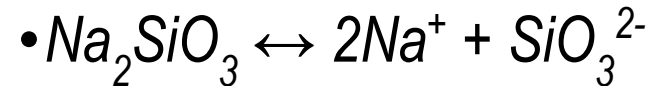
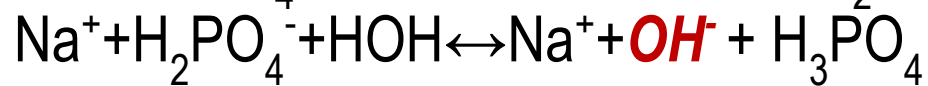
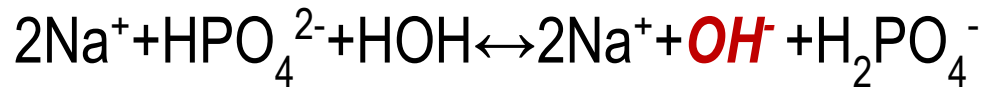
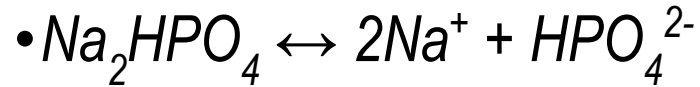
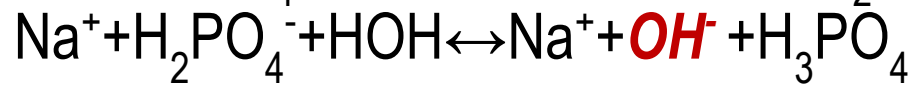
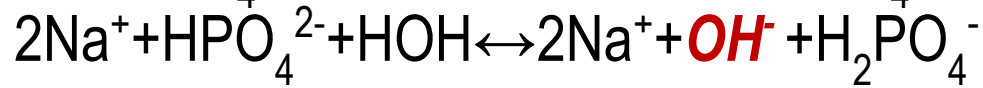
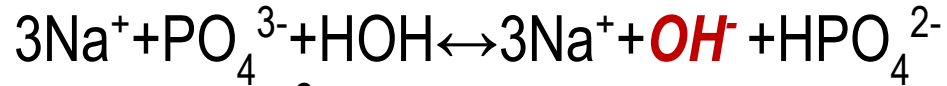
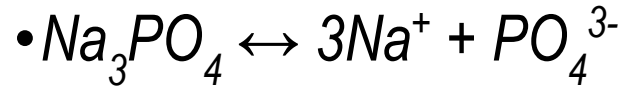
Добавка глицерина



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. % :

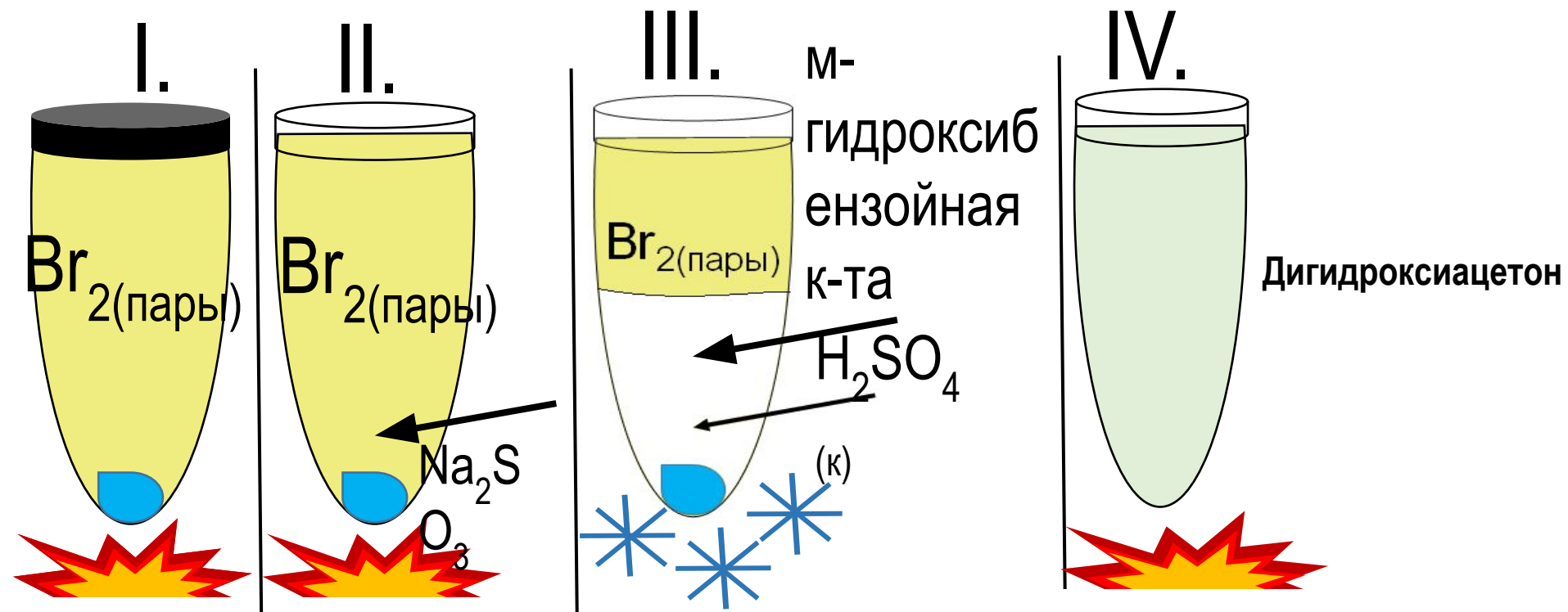
- Глицерин 3 – 35
- Диэтиленгликоль 30 – 60
- Бензойная кислота 1,8 - 2,0
- Гидроксид натрия 0,7 - 0,9
- Тетраборат натрия 0,85 - 1,25
- Нитрит натрия 0,09 - 0,13
- Нитрат калия 0,02 - 0,04
- Флуоресцен-натрий 0,001 - 0,002
- Вода Остальное

Опасность №2:
Повышенная кислотность

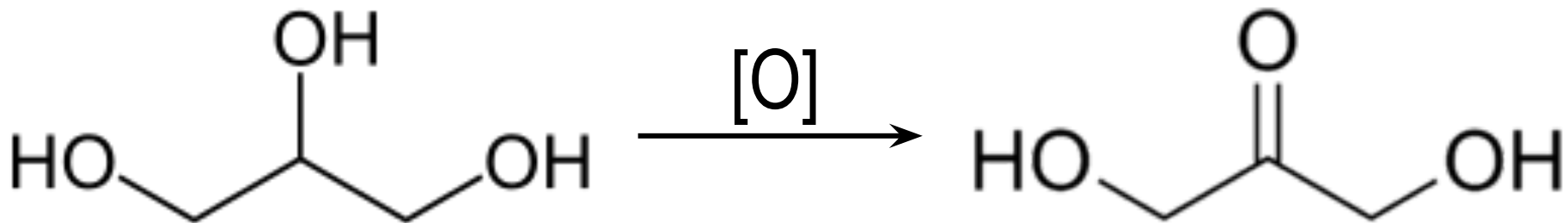
Вывод: опасность отсутствует.
Исправляется присадками

Качественные реакции на три гидроксильные группы рядом

Реакция №1 «Да будет свет!»



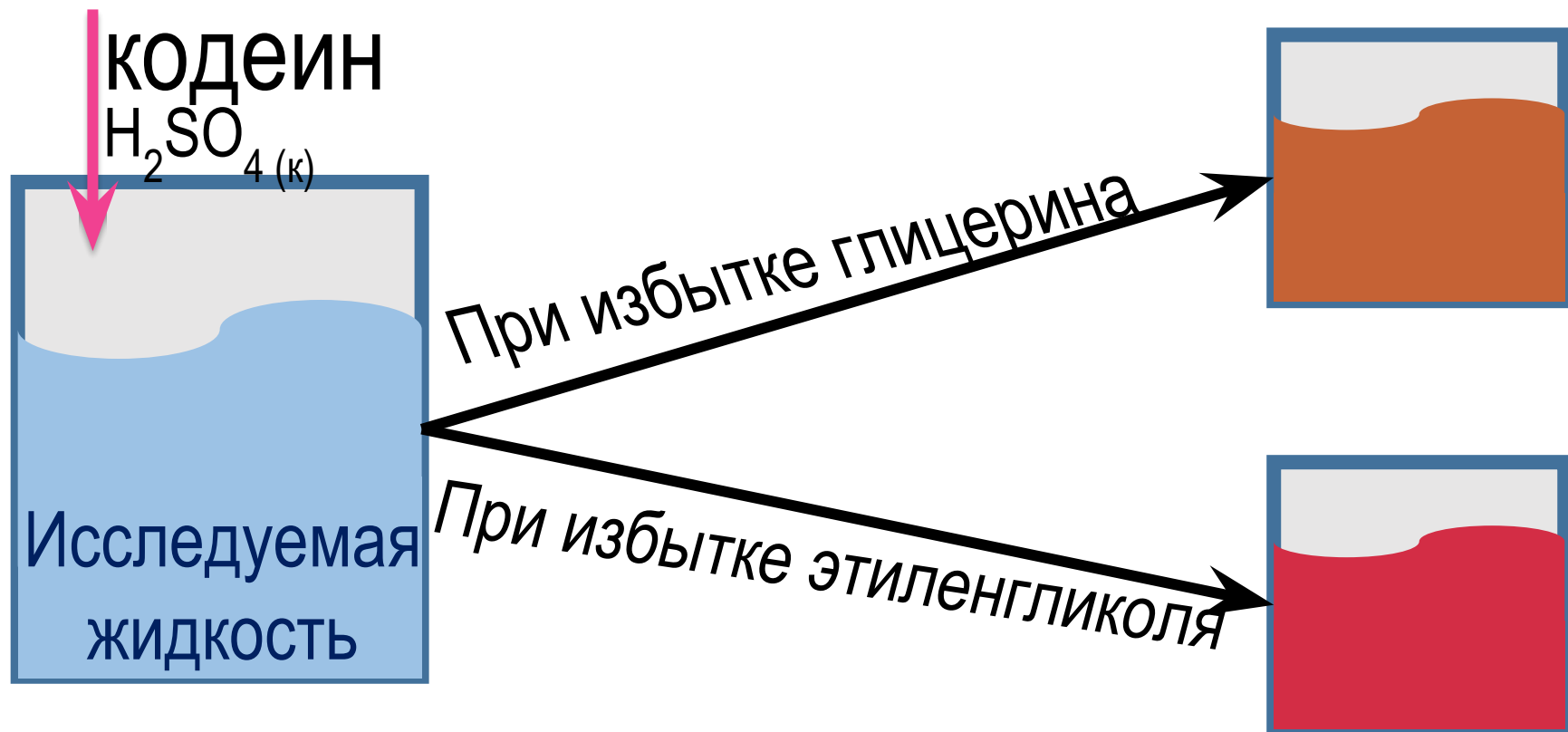
Реакция №1 «Да будет свет!»



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»

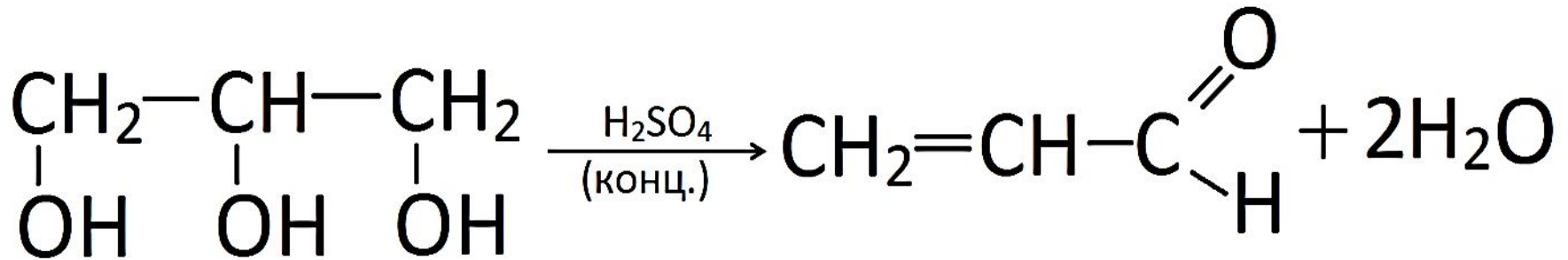
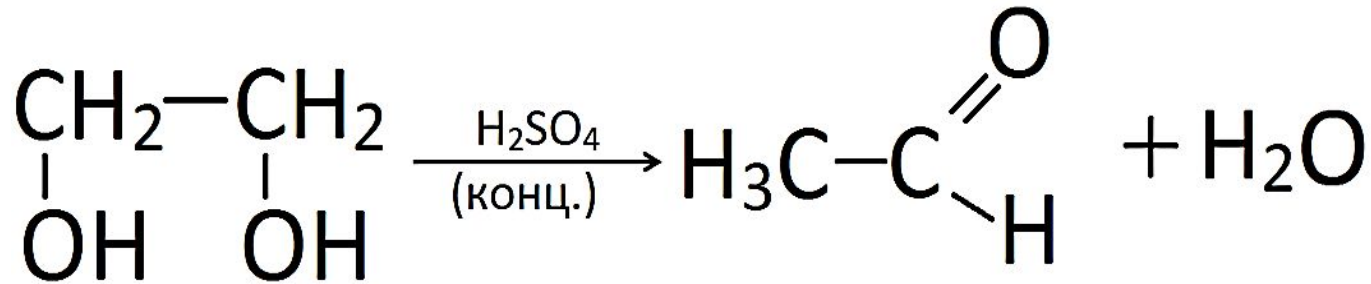
Если нельзя различить сами вещества, то
можно различить их производные

Модель Исследуемой Жидкости

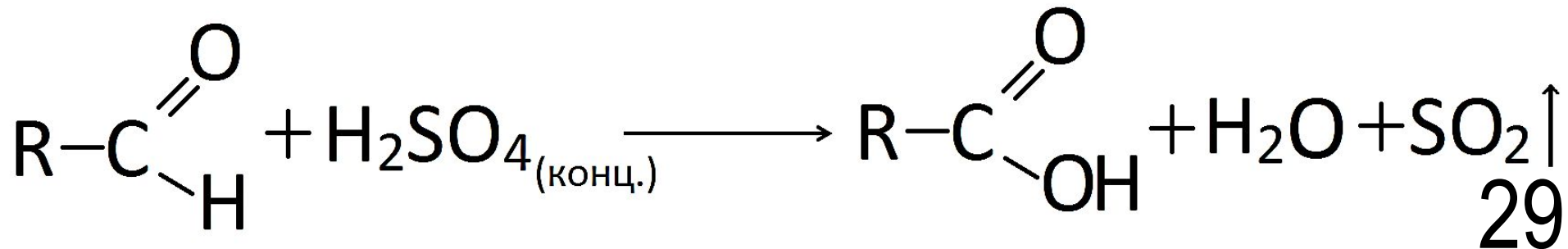
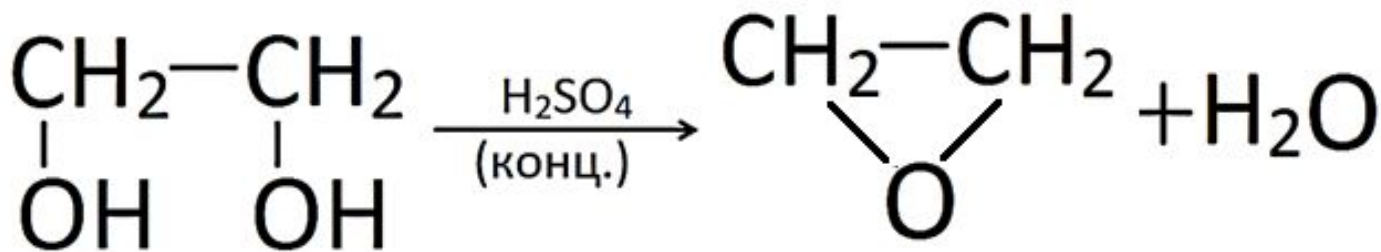
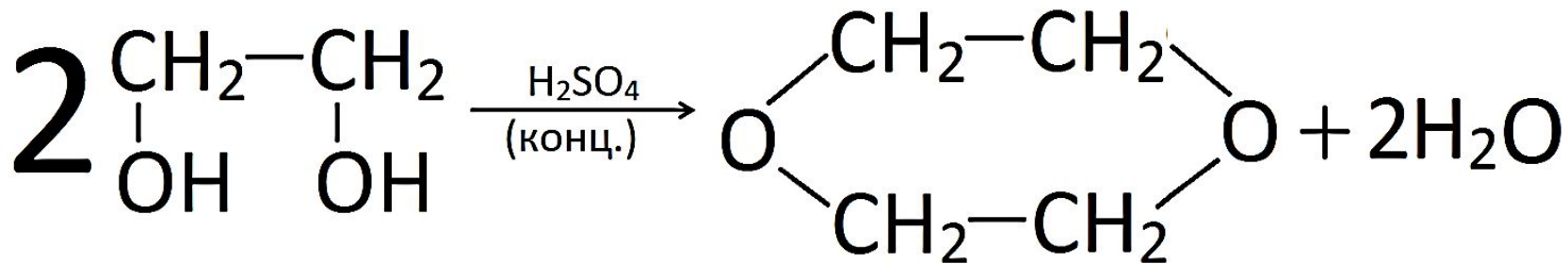
	вода	этиленгликоль
Объем	15 мл	10 мл
Плотность	1 г/мл	1,1 г/мл
Масса	15 г	11 г
Массовая доля	57,69%	42,31%

	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



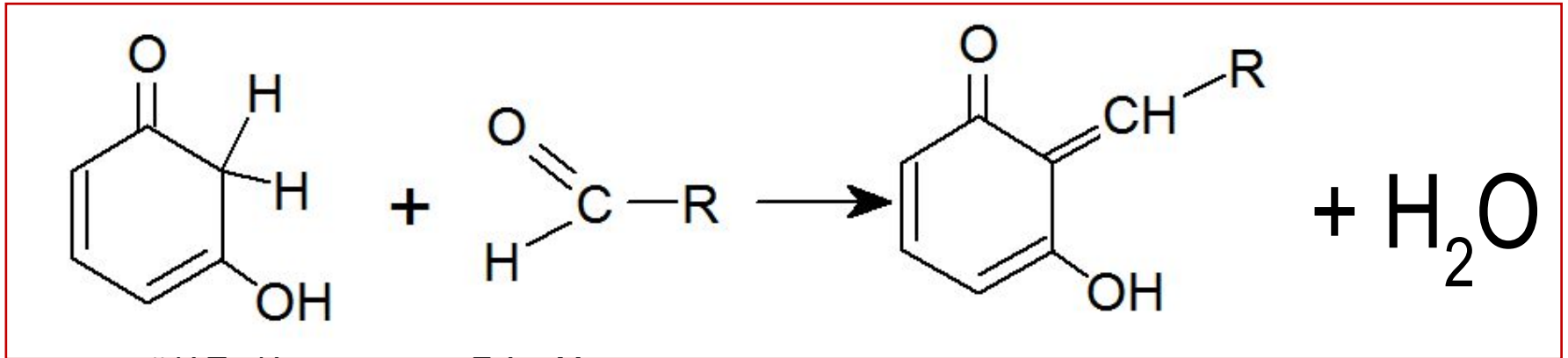
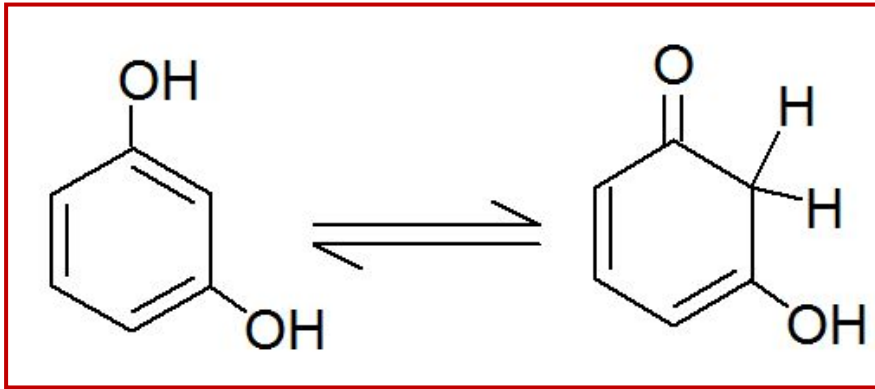
«Вредные» реакции:



Задача свелась к различению:



Резорцин в помощь!

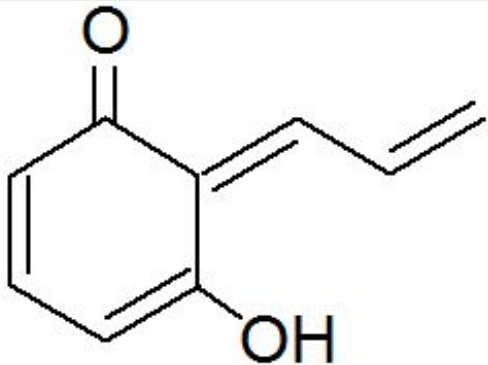


Причина: разный размер сопряженной системы

Производное акролеина

Красное

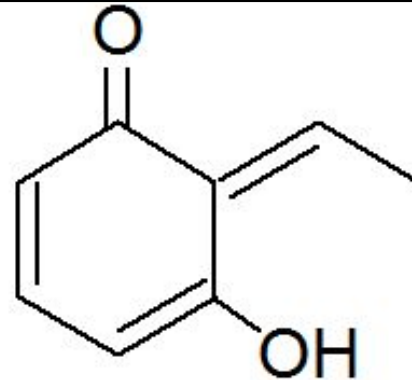
5 π-электронов в системе



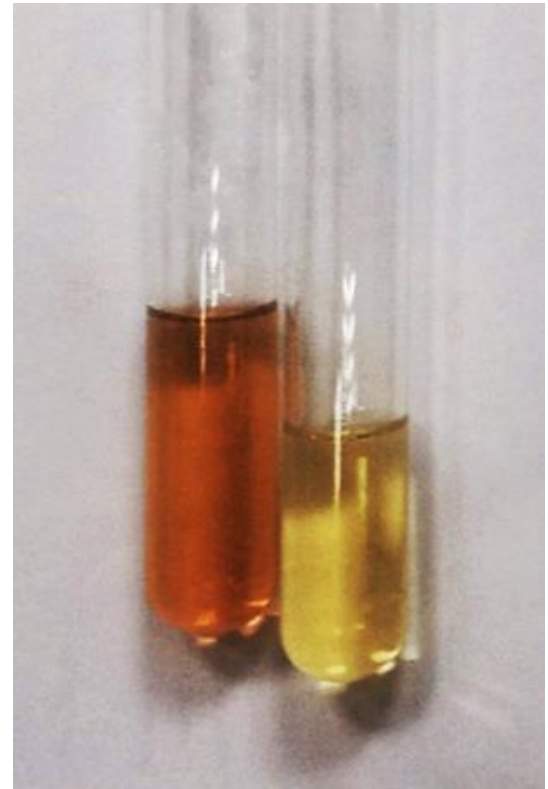
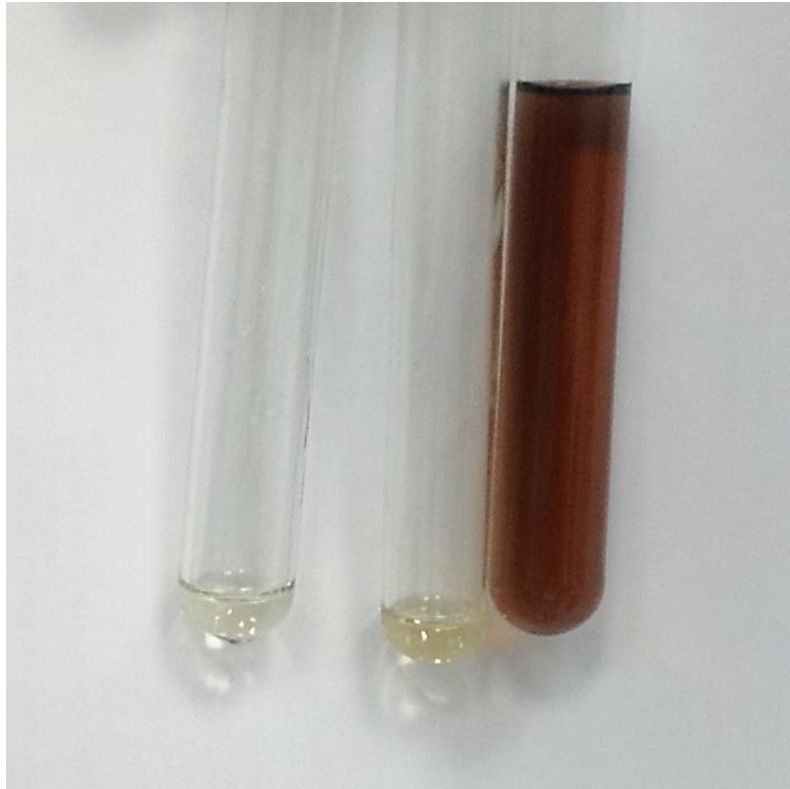
Производное ацетальдегида

Желтое

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:

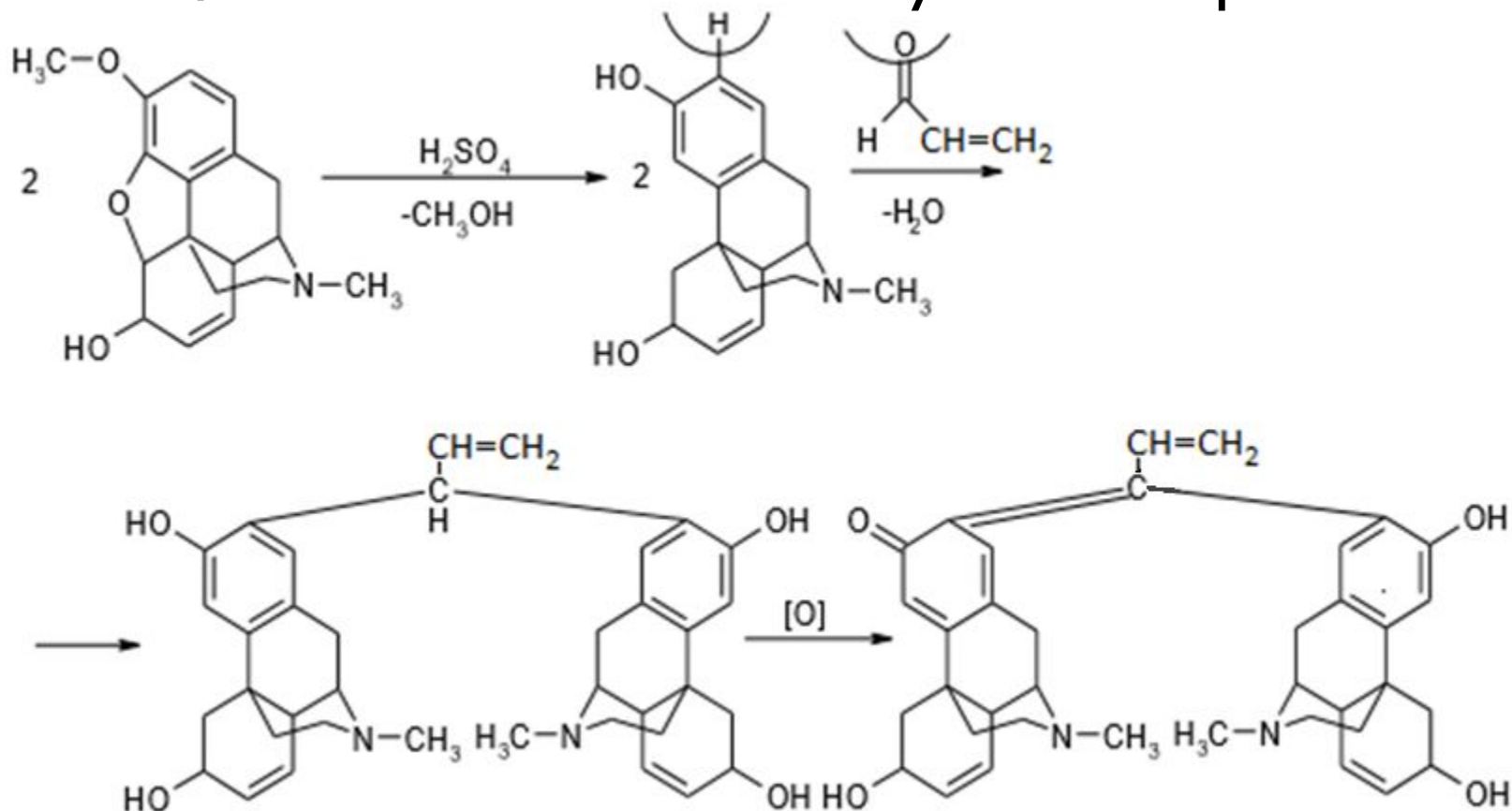
Вес. %	10	20	30	40	50	60	70	80
Т. з.	-1,6	-5,0	-9,5	-15,4	-23,0	-34,7	-38,9	-20,3

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

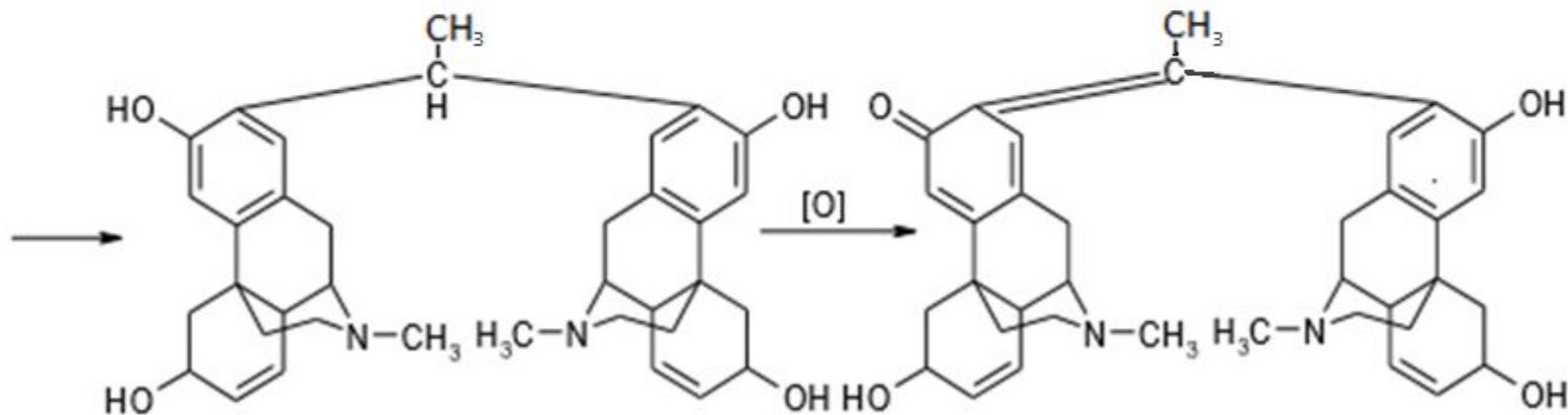
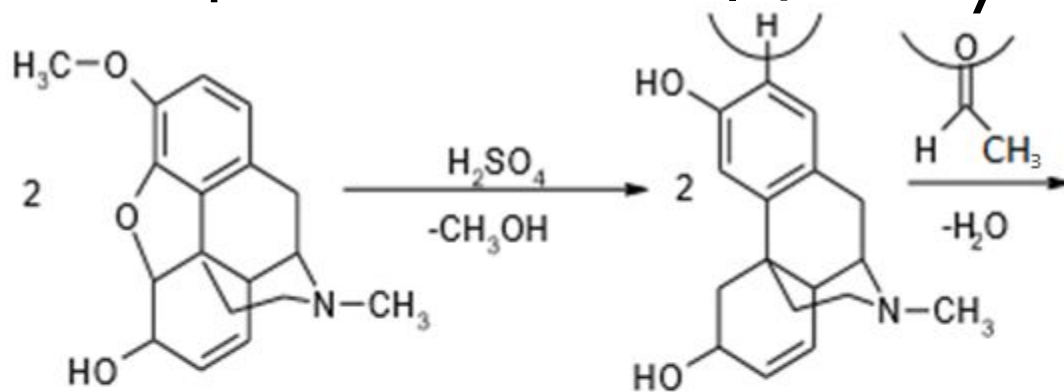
Обозначения: Т. з. — температура замерзания. °С.

Реакция №2 «Недоступный реактив»



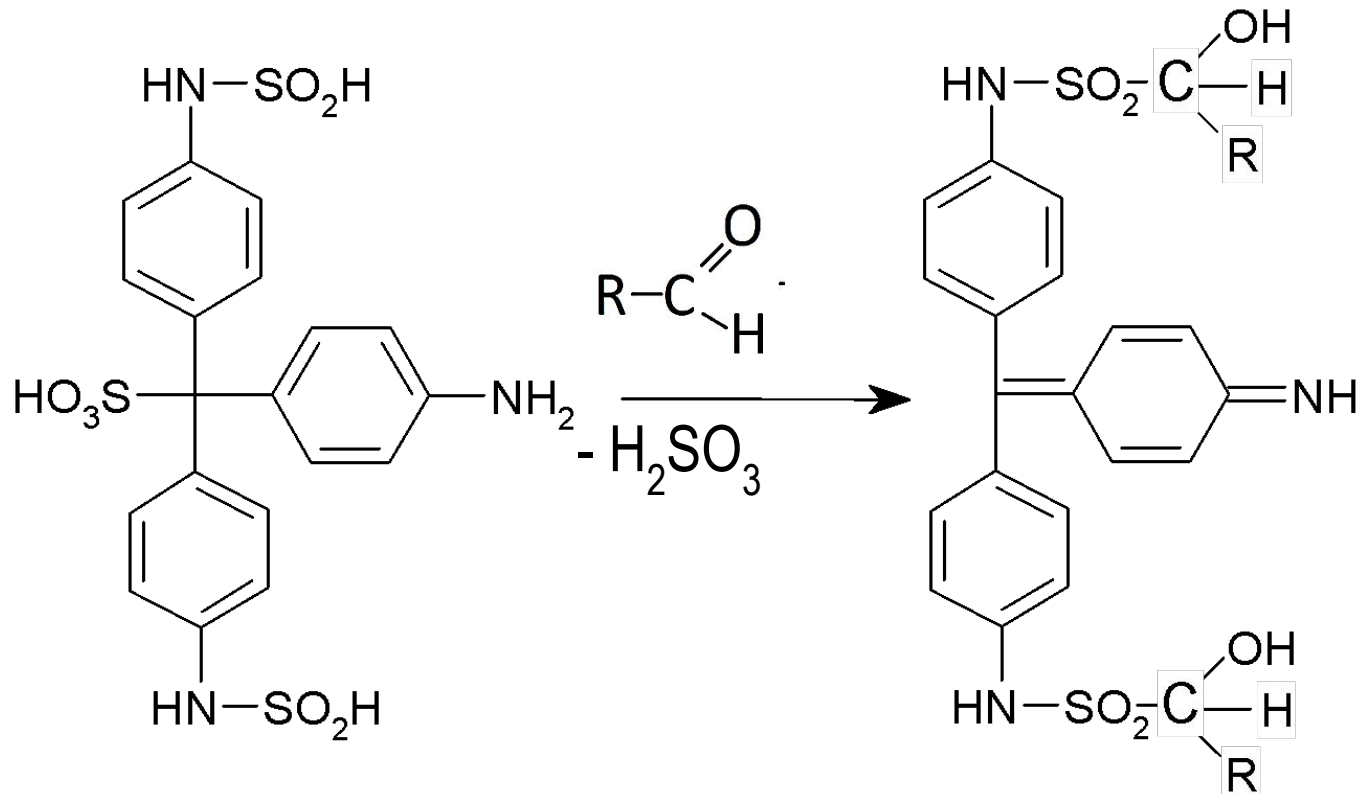
Сыроватский И.П., Илларионова Е.А. - Методические рекомендации для студентов к практическому занятию: «Изолирование токсикантов из биологического материала методом дистилляции. Определение основных групп токсикантов» - ИГМУ, Иркутск, 2015г.

Реакция №2 «Недоступный реактив»

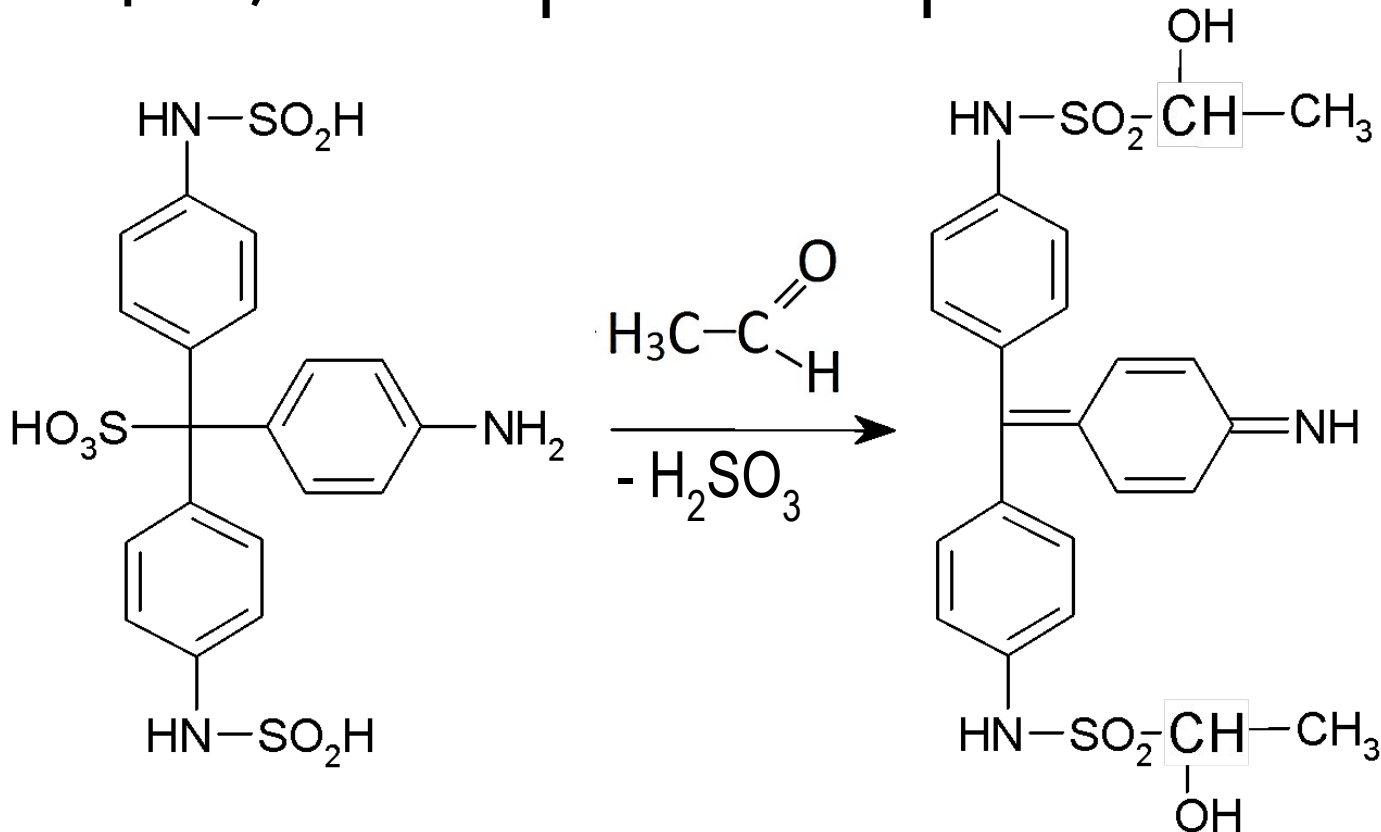


Сыроватский И.П., Илларионова Е.А. - Методические рекомендации для студентов к практическому занятию: «Изолирование токсикантов из биологического материала методом дистилляции. Определение основных групп токсикантов» - ИГМУ, Иркутск, 2015г.

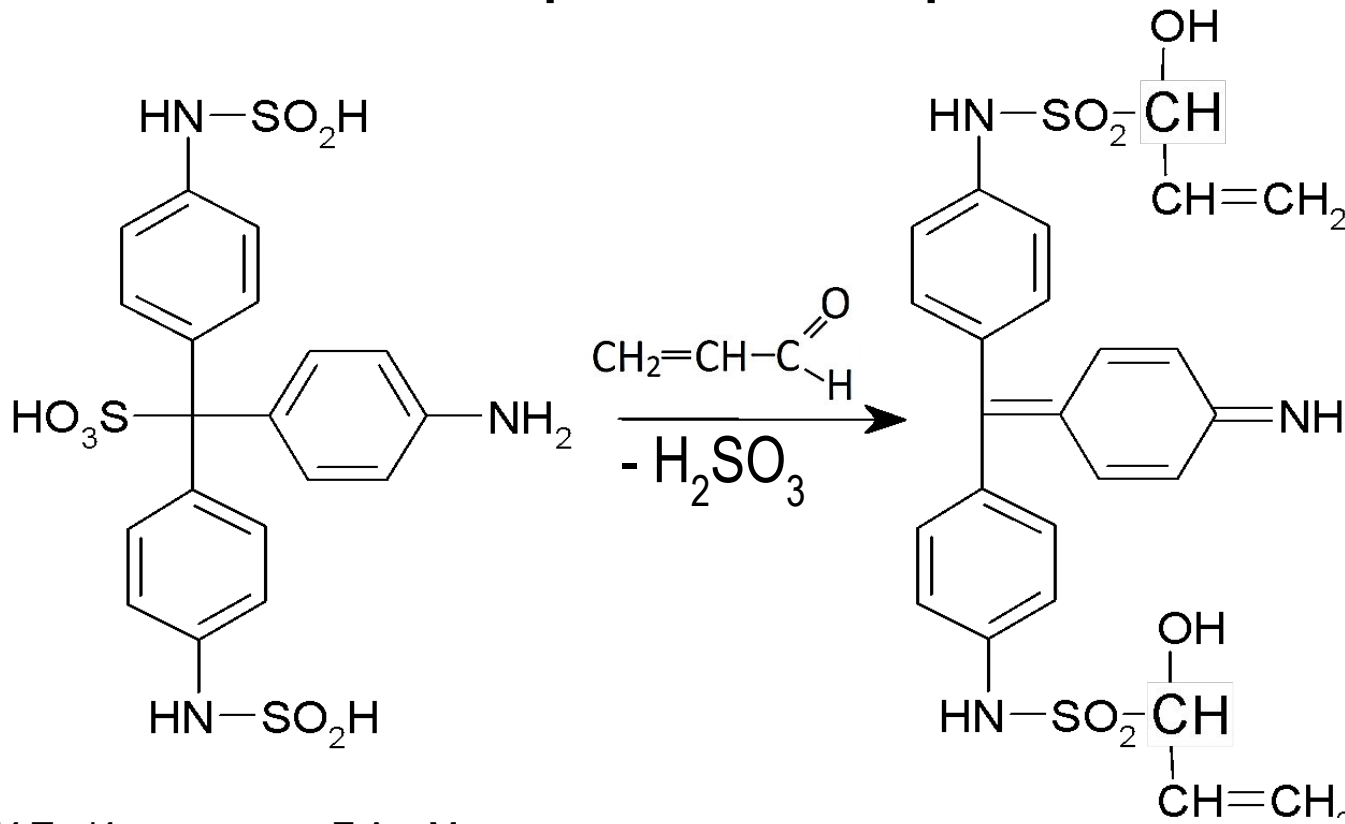
Реакция, которая не работает №1



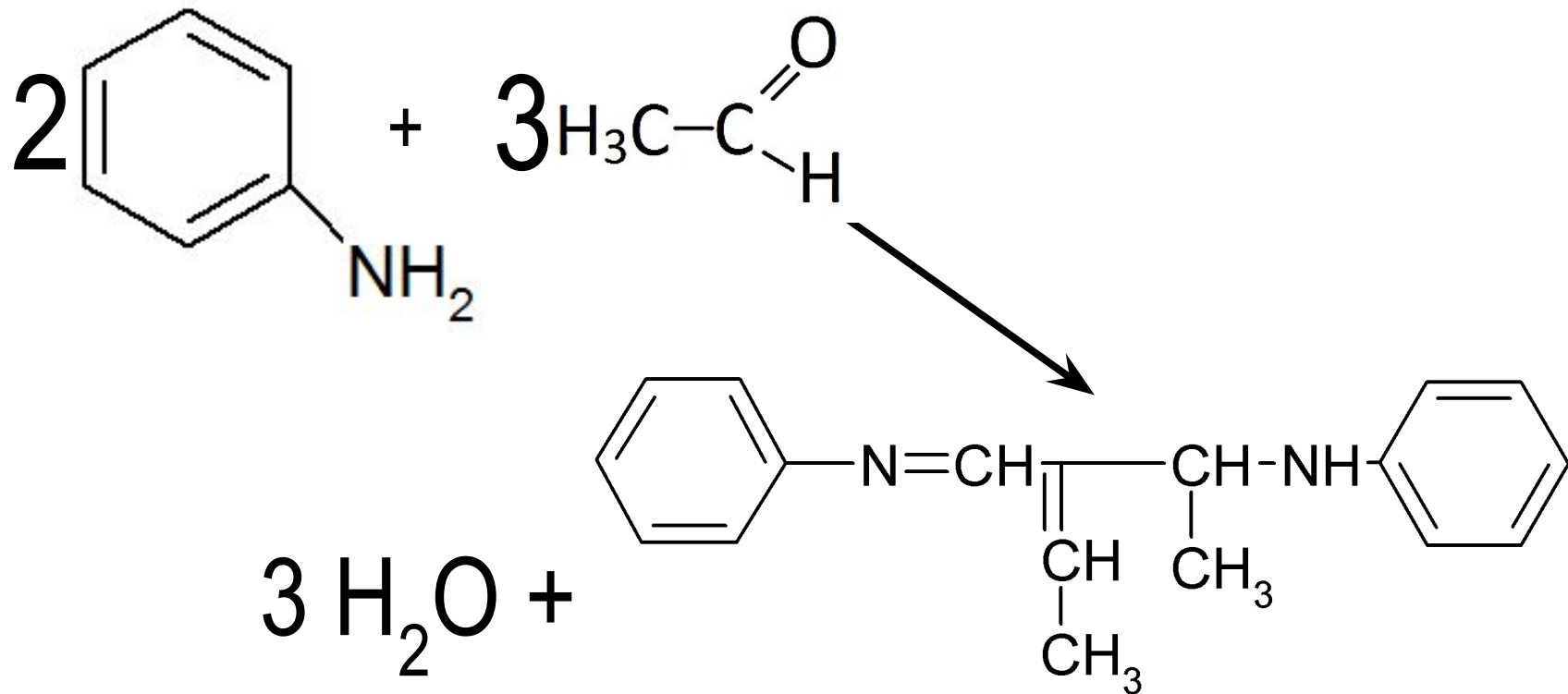
Реакция, которая не работает №1



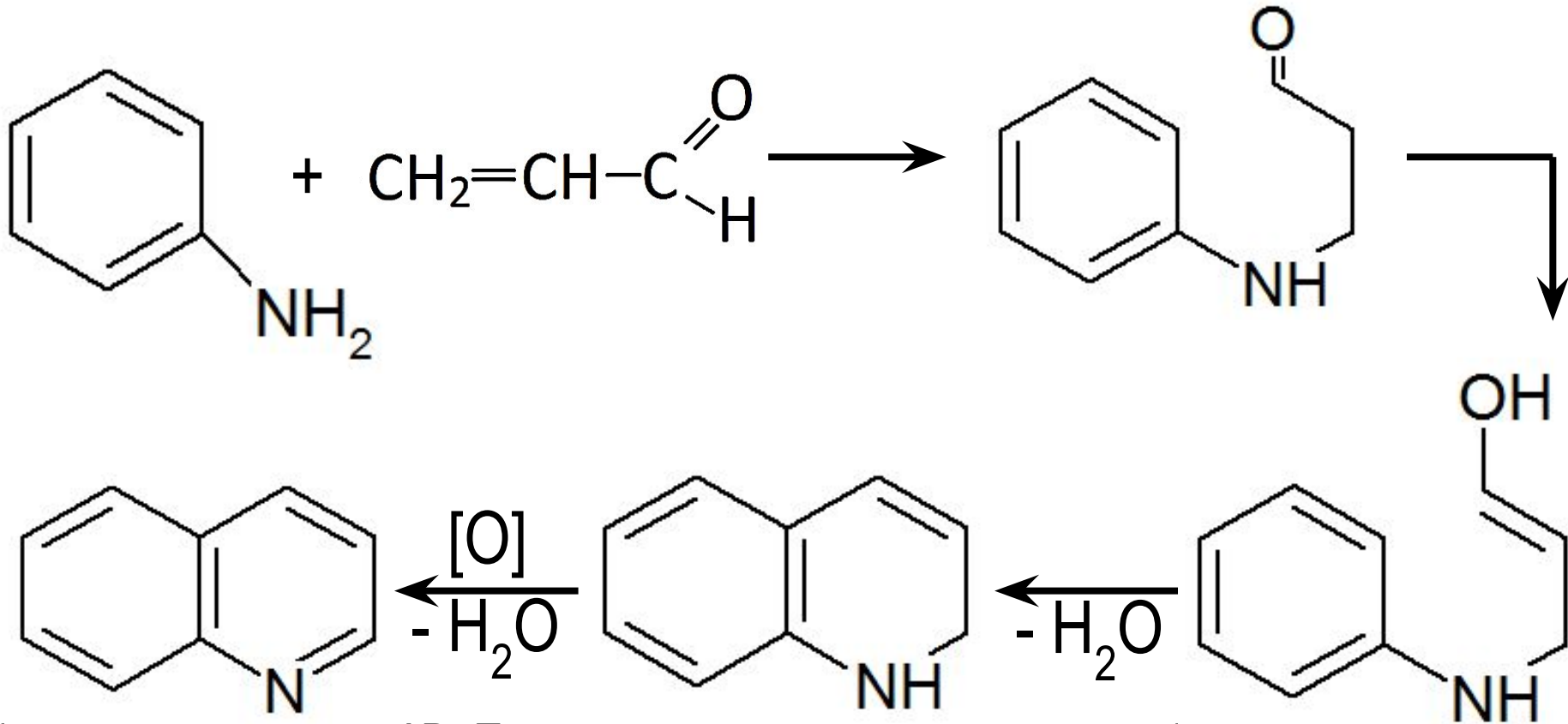
Реакция, которая не работает №1



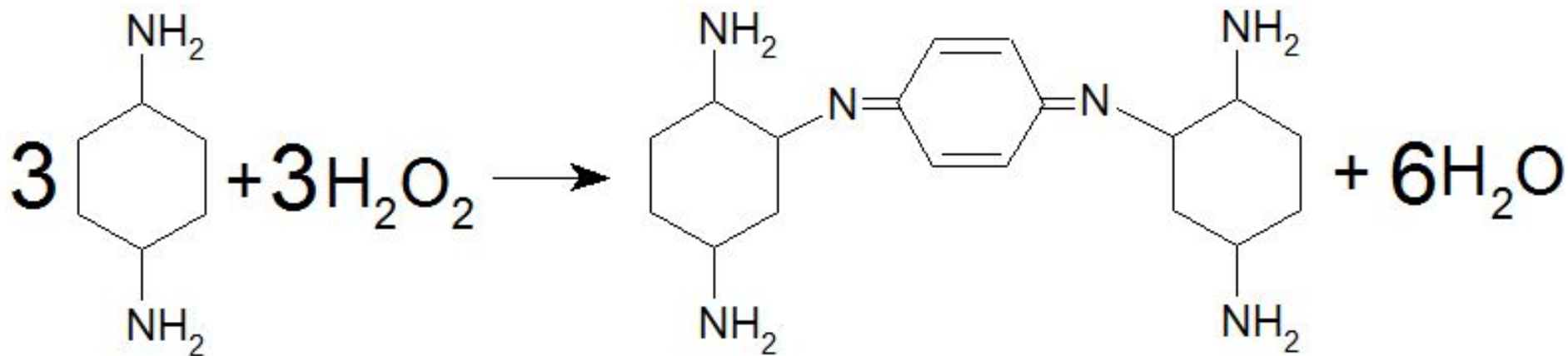
Реакция, которая не работает №2



Реакция, которая не работает №2



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.

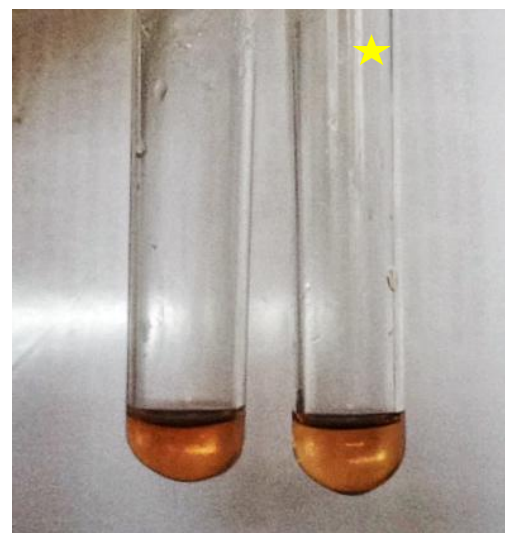
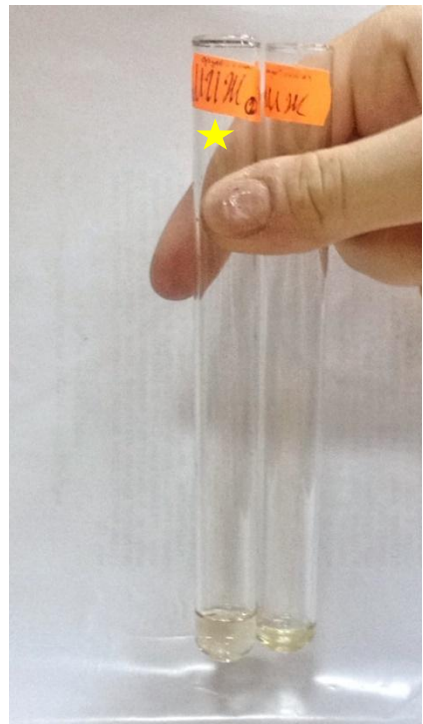
Парад неработающих реакций

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

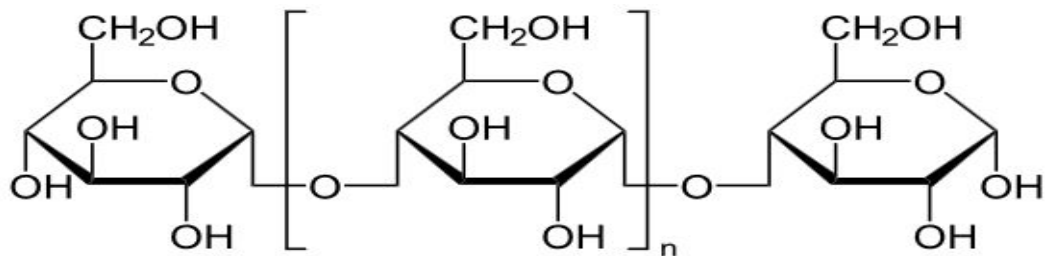
=>

М.И.Ж. – это модель исследуемой жидкости

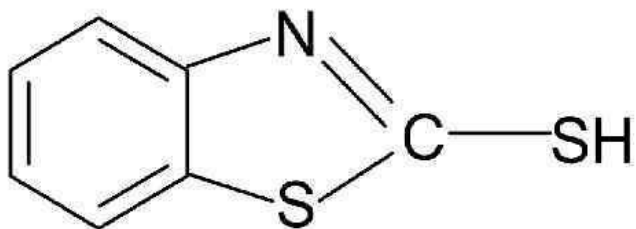
Минутка определений

- 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

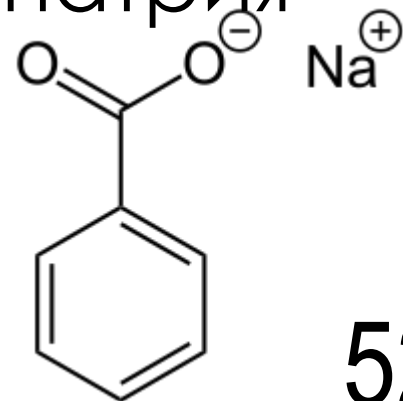
Декстрин



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

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

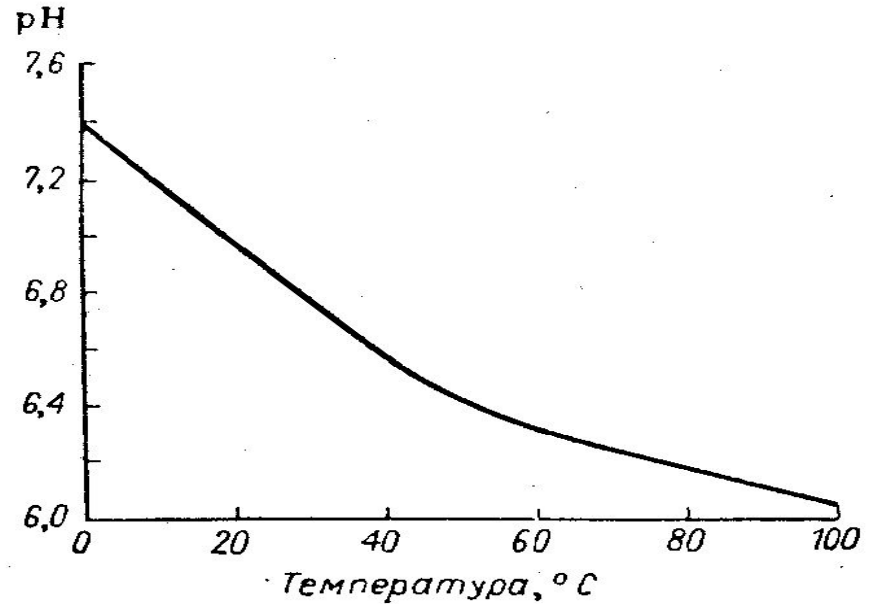


Рис. 12.1. Зависимость рН воды от температуры.