TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 319

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХХІХ

(Процессы и аппараты химической технологии и технология неорганических веществ III)



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 319

1972

УДК 66.048

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XXIX

(Процессы и аппараты химической технологии и технология неорганических веществ Ш)

Таллин 1972

Eesti NSL Teadualik A Raamatukagu III egusto Akadoomia

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 319

1972

УДК 697.942.2

Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде

НЕСТАЦИОНАРНОЕ ИСПАРЕНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОСТИ

В высокоинтенсивных контактных аппаратах с коротким временем пребывания фаз большое значение приобретают нестационарные процессы, которые требуют подробного изучения.

В настоящей работе рассматривается нестационарный период процессов тепло- и массообмена, протекающих при испарении однокомпонентной жидкости на поверхности контакта ее с неконденсирующимся газом.

Согласно кинетической теории газов, при термодинамическом равновесии скорость испарения и конденсации выражается формулой Гврца-Кнудсена [I]:

$$N_{t} = N_{2} = \frac{PN_{A}}{\sqrt{2\pi MRT}} p_{p}. \qquad (I)$$

При парообразовании, когда число испаряющихся молекул превосходит число конденсирующихся, скорость парообразования выражается:

$$s = N_{1} - N_{2} = \frac{P N_{A}}{\sqrt{2\pi M R T}} (p_{p} - p_{o}) = K_{1} (p_{p} - p_{o}).$$
(2)

В случае неравенства температур соприкасающихся фаз поток тепла через межфазную поверхность выражается аналогично:

$$q_{\gamma} = K_{2} \left(T_{1,0} - T_{2,0} \right).$$
 (3)

Кинетические коэффициенты К, и К₂ характеризуют сопротивление фазового перехода.

Пренебрегая диффузионными явлениями в фазах, можно пропроцесс установления равновесия у поверхности рассматривать как заполнение молекулами пара прилегающего к поверхности слоя газа объемом V₂, толщина которого равна средней длине свободного пробега молекул.

Толщина и теплоемкость аналогичного поверхностного слоя испаряющейся жидкости при этом принимается близкой к нулю, температура его связана с температурой газа:

$$T_{1,0} = T_{2,0} - \frac{q}{K_2}$$

Принимая равновесное давление паров линейно зависимым от температуры

$$b_{\rm p} = b_{\rm o} + b_{\rm f} T_{\rm f,0} , \qquad (4)$$

1:41

получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial^2 p_{\circ}}{\partial \tau^2} = \frac{R T_{2,cp} K_1}{N_A V_2} \left(D_1 \frac{L}{R T_{2,cp} \rho_2 C_2} - 1 \right) \frac{\partial p_{\circ}}{\partial \tau}, \quad (5)$$

решением которого будет

$$p_{o} = p_{H} + \frac{p_{p,H} - p_{H}}{b_{1} \frac{L}{RT_{2,CP} \rho_{2} C_{2}} + i} (i - e^{-k_{o} \tau}), \qquad (6)$$

где

$$k_{o} = \frac{P}{V_{2}} \sqrt{\frac{RT_{2,cP}}{2\pi M}} \left(b_{4} \frac{L}{RT_{2,cP}Q_{2}c_{2}} + 1 \right).$$

Полученное решение описывает первый этап процесса установления концентрации пара в поверхностном слое газа при испарении жидкости. Данный этап нестационарного испарения назван первой релаксацией [2].

После первой релаксации (в действительности одновременно с ней) начинается распространение градиентов концентрации и температур от поверхности раздела фаз.

С учетом сопротивления перехода, математическое выражение для условий на поверхности, расположенной перпендикулярно координате ×, имеет вид:

при
$$x = 0$$
 $\lambda_1 \frac{\partial T_4}{\partial x} + K_2 (T_{2,0} - T_{4,0}) = LK_1 (p_p - p_0),$

$$\begin{split} & \kappa_{2} \left(T_{2,0} - T_{i,0} \right) = \lambda_{2} \frac{\partial T_{2}}{\partial x} , \qquad (7) \\ & \kappa_{i} \left(p_{p} - p_{o} \right) = D_{2} \frac{\partial p}{\partial x} , \\ & p_{p} = f \left(T_{i,0} \right) , \end{split}$$

которое с уравнениями тепло- и массопроводности в фазах в направлении х

$$-\frac{\partial c}{\partial \tau} = B \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad \text{где} \qquad \begin{array}{c} c = T_1, T_2, p \\ B = \sigma_1, \sigma_2, D_2 \end{array}$$
(8)

составляет полное математическое описание процесса нестационарного испарения после первой релаксации.

При заданных значениях с на поверхности и в фазе уравнение вида (8) имеет решение [3]:

$$\frac{C - C_L}{C_o - C_L} = 1 - erf \frac{x}{\sqrt{4B\tau}}, \qquad (9)$$

из которого выражение для потока субстанции получается

$$q = (c_o - c_l) \sqrt{\frac{4B}{\pi \tau}}, \quad rge \quad q = q_{i}, q_{i2}, S.$$
 (10)

Отсчитав время с момента первой релаксации, можно тепловой баланс поверхности жидкости (7) для момента времени $\tau = 0$ выразить через (10)

$$(T_{1,l} - T_{1,0}) \sqrt{\frac{4\alpha_1}{\pi\tau}} + (T_{2,l} - T_{2,0}) \sqrt{\frac{4\alpha^2}{\pi\tau}} = L(\rho_0 - \rho_l) \sqrt{\frac{4D_2}{\pi\tau}}.$$
 (II)

Как видно из (II), при одинаковом механизме проводимости в фазах и при постоянных значениях $T_{i,l}$, $T_{2,l}$ и p_l температура поверхности остается постоянной во времени.

Когда элемент вновь образованной поверхности контакта оказывается в условиях конвективного омывания газовой фазой, формирование температурных и концентрационных полей в газовой фазе заканчивается за время

что является временем контакта элементов газовой фазы с поверхностью. Формирование полей в одной из контактирующих фаз называется второй релаксацией нестационарного испарения [2].

Как видно из уравнения (II), после второй релаксации, когда время контакта достигает значения τ_{κ} и остается в дальнейшем постоянным для одной из фаз (газовой), нарушается условие постоянства температуры поверхности.

После второй релаксации тепловое и диффузионное сопротивление газовой фазы остаются постоянными. Применение фазовых коэффициентов тепло- и массоотдачи всегда предполагает завершение второй релаксации.

При экспериментальном определении фазовых коэффициентов отдачи всегда исходят из условий равенства температур фаз и наличия равновесной концентрации паров на поверхности контакта. Таким образом, в коэффициенты отдачи включают и сопротивление фазового перехода. Математическое описание процесса испарения однокомпонентной жидкости после второй релаксации с учетом вышеуказанных допущений имеет вид:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial T_{1}}{\partial \tau} &= \alpha_{1} \frac{\partial^{2} T_{1}}{\partial x^{2}}, \\ \text{при } x &= 0 \\ \lambda_{1} \frac{\partial T_{1}}{\partial x} &+ \alpha_{2} (T_{2,t} - T_{0}) = L\beta (p_{p} - p_{t}), \end{aligned} \tag{12}$$

 $p_p = f(T_o).$

Так как передача тепла в жидкой фазе только за счет молекулярной теплопроводности встречается как исключение, следует процесс нестационарного испарения после второй релаксации анализировать с учетом соответствующей конкретной модели механизма теплопроводности.

Стационарный период испарения начинается только после полной релаксации, т.е. после сформирования температурных полей в обеих фазах.

Обозначения

коэффициент конденсации

N_A - число Авогадро

М - молекулярный вес

R – газовая постоянная

Т – температура

р - упругость паров

- τ время
- λ коэффициент теплопроводности
- D коэффициент диффузии
- d коэффициент температуропроводности
- коэффициент теплоотдачи
- β коэффициент массоотдачи
- Р ПЛОТНОСТЬ СРЕДЫ
- с удельная теплоемкость среды
- L теплота испарения
- l линейный размер контактной поверхности
- w скорость газа у контактной поверхности
- q. поток теплоты
- s поток вещества.

Индексы

- І для жидкой фазы
- 2 для паровой фазы
- 0 у межфазной поверхности
- р равновесное
- ср среднее по времени
- L в глубине фазы
- Н начальное

Литература

I. И.В. Радченко. Молекулярная физика. Наука, 1965, стр. 401.

2. Н.А. Фукс. Испарение и рост капель в газообразной среде. Изд. АН СССР, 1958.

3. А.В. Л н к о в. Теория теплопроводности. Госиздат технико-теоретической литературы, 1952, стр. 71.

L.Pikkov, E.Siirde

Unsteady Evaporation of Pure Liquid

Summary

A theoretical analysis of evaporation mechanism of liquid under conditions of an unsteady process, which follows immediately after formation of an evaporating surface, has been given. There are three periods during an unsteady evaporation process - the first, the second and the complete relaxation.

TAILINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

C	E	P	N	Я	A		M	319		1972

УДК 697.942.2

Э.К.Рейтер, Л.М.Пикков, Э.К.Сийрде

ТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ИСПАРЯЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ ЖИЦКОСТИ

Расчет тепло- и массообменных процессов в распылительных аппаратах (испарительное охлаждение, распылительная сушка, дистилляция и т.д.) требует знания температуры контактной поверхности. Чаще всего температура поверхности капли принимается постоянной в течение всего процесса испарения (равной температуре окружающей среды или температуре мокрого термометра) и процесс рассматривается как стационарный или квазистационарный по отношению температуры капли.

В действительности, если температура жидкости в начальный момент контактирования не равняется температуре адиабатического испарения, то она приблизится к значению последней лишь за определенное время, которое, в зависимости от условий, может составлять значительную долю от всего времени взаимодействия между жидкостью и газовым потоком. В этом случае необходимо учитывать нестационарность процессов тепло- и массообмена.

Для расчета нестационарного испарения капель однокомпонентных жидкостей в настоящей работе рассматривается внутренняя температурная релаксация капель при квазистационарности тепловых и диффузионных процессов в газовой фазе (после второй релаксации) [I,5]. Размеры капли в течение рассматриваемого переходного процесса считаются неизмененными.

С учетом этих условий процесс нестационарного испарения сферической капли жидкости описывается дифференциальным уравнением

$$\rho_{i}c_{i}\left(\frac{\partial T_{i}}{\partial \tau} + v_{p}\frac{\partial T_{i}}{\partial r}\right) = \lambda_{i}\left[\frac{i}{p}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_{i}}{\partial r}\right)\right]$$
(I)

с начальными и граничными условиями:

 $\mathbf{npx} \quad \tau = 0 \qquad \qquad \mathsf{T}_i = \mathsf{T}_{ip} , \qquad (2)$

$$\Gamma_{10} = T_{20} = T_{0}(\tau); \qquad Y_{0} = f(T_{10}), \qquad (4)$$

при р = 0

$$\frac{\partial T_i}{\partial r} = 0.$$

Уравнение (I) получено из уравнения баланса тепловой энергии [2] при следующих допущениях:

а) опущен вязко-диссипативный член,

б) изменение температуры капли рассматривается только
 в радиальном направлении,

в) физические параметры жидкости и газа считаются постоянными.

Из-за неопределенности скорости \vee_{p} в дальнейшем конвективные потоки тепла в жидкой фазе учитываются эффективными коэффициентами теплопроводности λ_{i3} , введенными в основное дифференциальное уравнение вместо физического коэффициента λ_{i} .

Уравнение (I) принимает вид:

$$\varphi_{i}c_{i}\frac{\partial T_{i}}{\partial \tau} = \lambda_{i3}\left[\frac{i}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_{i}}{\partial r}\right)\right].$$
(6)

Результати теоретического изучения влияния величины эффективного коэффициента теплопроводности капли на характер изменения температури на поверхности капли Т₀ и в центре Т_ц (при неизменных значениях коэффициентов переноса в газовой фазе) представлены на фиг. I.

С приближением $\lambda_{i_3} - \infty$ диффузионная модель заменяется моделью со средоточенными параметрами в виде:

$$4\pi R^{3} c_{i} \rho_{i} \frac{\partial T_{i}}{\partial \tau} = \alpha 4\pi R^{2} (T_{2} - T_{i}) - \beta 4\pi R^{2} [Y_{p} (T_{i}) - Y_{2}]$$
(7)

с краевыми условиями:

 $\mathbf{U} = \mathbf{J}$ NGI

$$T_4 = T_{1p_4}, \qquad (8)$$

при 7 --- 00

 $T_{4} = T_{4p_{2}}.$

(9)

В этом случае температурные кривые для поверхности и для центра совпадают и описываются одной экспоненциальной связью (фиг. 2). Величина постоянной времени переходного процесса определяется отношением величин коэффициентов переноса и теплоемкости капли.



Фиг. 1. Зависимость $T_0 = f(\tau)$ и $T_{u_1} = f(\tau)$ при изменении $0 < \lambda_{19} < \infty$ Кривые 1, 2, 3 – $T_0 = f(\tau)$ и 1', 2', 3', – $T_{u_1} = f(\tau)$, при этом кривые 1, 1' при $\lambda_{13} - 0$, 2, 2' при $0 < \lambda_{19} < \infty$, 3, 3' при $\lambda_{19} - \infty$

Из приведенного выше анализа выясняется, что температурный ход на поверхности канли зависит от изменения температуры всей капли.

Представленная математическая модель (2-6) была решена методом элементарных балансов [3]. Капля разбивалась на равные по толщине сферические концентрические слои (толщина слоя на границе раздела фаз равняется половине толщины внутренних слоев).

Расчетные формулы для внчисления изменений температур слоев жидкости во времени можно представить в следующем виде

 $T_{4,\kappa+1} = A_{1} \cdot T_{1,\kappa} + A_{2} \cdot T_{2,\kappa} + A_{3}, \qquad (IO)$



Фиг. 2. Зависимость $T_i = f(\tau)$ при $\lambda_{13} - \infty$ и при различных значениях ε : $\varepsilon_i < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \varepsilon_4$

$$T_{n,\kappa+1} = T_{n,\kappa} + A_4 \Big[M_n (T_{n-1,\kappa} - T_{n,\kappa}) - L_n (T_{n,\kappa} - T_{n+1,\kappa}) \Big], \quad (II)$$

где

$$A_{i} = 1 - \frac{\lambda_{i}F_{i}^{2}\Delta\tau}{c_{i}\rho_{i}V_{i}\Delta r} - \frac{\alpha F_{i}\Delta\tau}{c_{i}\rho_{i}V_{i}} - \frac{\beta L b_{i}\Delta\tau F_{i}}{c_{i}\rho_{i}V_{i}},$$

$$A_{2} = \frac{\lambda_{i}F_{i}^{2}\Delta\tau}{c_{i}\rho_{i}V_{i}\Delta r},$$

$$A_{3} = \frac{\alpha F_{i}\Delta\tau T_{2}}{c_{i}\rho_{i}V_{i}} - \frac{\beta L F_{i}\Delta\tau (b_{o} - Y_{2})}{c_{i}\rho_{i}V_{i}},$$

$$A_{4} = \frac{\lambda_{i}\Delta\tau}{c_{i}\rho_{i}\Delta r}, \qquad M_{n} = \frac{F_{n}}{V_{n}}, \qquad L_{n} = \frac{F_{n}^{2}}{V_{n}}.$$

Так как процесс нестационарного испарения исследуется в интервале небольших температур, то оправданы нижеприведенные допущения:

I) коэффициенты переноса вычисляются общепринятыми зависимостями Ранца-Маршалля [4], без учета дополнительного поперечного потока вещества:

$$\alpha = \frac{\lambda_2}{2R} \left[2,0 + 0,6 \left(\frac{c_2 \vartheta_2 \varphi_2}{\lambda_2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2RU}{\vartheta_2} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (I2)$$

$$\beta = \frac{D_{i-2}}{2R} \left[2,0 + 0,6 \left(\frac{3}{D_{i-2}} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2RU}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right],$$
 (I3)

2) уравнение равновесия выражено для рассматриваемого предела изменения параметров в виде линейной зависимости

$$Y_0 = b_0 + b_1 \cdot T_1 \cdot (14)$$

Вычисление изменения температур по формулам (IO) и (II) за весь промежуток времени нестационарного режима довольно продолжительный процесс даже при использовании ЭЦВМ. Поэтому необходимо провести вычисления с максимальным по времени шагом $\Delta \tau$ для выбранной толщины слоя Δ^{n} , т.е. требуется установление условия устойчивости. Можно показать, что для уравнения (II) с хорошей точностью применимо условие устойчивости задач нестационарной теплопроводности в прямолинейных координатах [3]:

где

$$M \ge 2, \qquad (I5)$$
$$M = \frac{(\Delta n)^2}{a_1 \Delta \tau}.$$

Условие A₁≥ 0 для уравнения (IO) требует

$$M \ge 2(1+N+K), \tag{I6}$$

где

$$N = \frac{\alpha \Delta r}{\lambda_{1}}; \qquad K = \frac{\beta L b_{1} \Delta r}{\lambda_{1}}.$$

При рассматриваемых условиях N <<1 и K <<1. Таким образом, максимальный допустимый интервал времени определяется из условия (I5):

$$\Delta \tau \leq \frac{(\Delta r)^2}{2\sigma_1}.$$
 (I7)

При помощи приведенной математической модели возможно количественное исследование изменений температур в любой точке капли. В качестве примера на фиг. З изображен ход изменения по времени температуры центра капли в зависимости от коэффициента $\lambda_{i,a}$ при постоянных U и R.

Из вышеизложенного теоретического анализа и примера расчета следует, что необходимо считаться с нестационарным периодом испарения в процессах переноса внутри испаряющихся капель. Коэффициент эффективной теплопроводности внутри капли зависит от многих факторов. Его конкретные значения можно определить только экспериментально.



Фиг. 3. Зависимость $T_{u_1} = f(\tau)$ Система: вода-воздух. Параметры воздуха: $\varphi = 26\%$, $T_2 = 42^{\circ}C_{\circ}$ U = 0.15 м/сек, R = 0.0015 м, $\lambda_1 = 0.6$ W/M^oC. Кривые 1 при $\lambda_{19} = \lambda_1$, 2 при $\lambda_{19} = 2\lambda_1$, 3 при $\lambda_{19} = 4\lambda_1$

Обозначения

Т	- температура,
Y	- концентрация пара жидкости в газе,
τ	- время,
P	- расстояние от центра капли,
R	- радиус капли,
F	- площадь внешней поверхности слоя,
F'	- площадь внутренней поверхности слоя,
۷	- объем слоя,
Ø	- средний коэффициент теплоотдачи,
β	- средний коэффициент массоотдачи,
L	- теплота испарения жидкости,
) 1-2	- коэффициент диффузии пара жидкости в газе,

]

- d коэффициент температуропроводности,
- λ коэффициент теплопроводности,
- λ_э эффективный коэффициент теплопроводности,
- с удельная теплоемкость среды,
- е плотность среды,
- 5 коэффициент кинематической вязкости,
- U скорость движения капли относительно среды,
- Е постоянная времени,
- Ф относительная влажность.

Индексы

- і для жидкой фазы,
- 2 для газовой фазы,
- 0 для межфазной поверхности,
- ц для центра капли,
- р при равновесии,
- п номер слоя,
- k номер промежутка времени.

Литература

I. Н.А. Фукс. Испарение и рост капель в газообразной среде. Изд. АН СССР, Москва, 85 (1958).

2. R.B. Bird, N.E. Stewart, E.N. Lightfoot. Transport Phenomena. John Wiley and Sons, New-York-London, 319 (1960).

3. M. Jakob. Heat Transfer, vol. I John Wiley and Sons, New-York-London, 374 (1958).

4. W.E. Ranz, W.R. Marshall. Chem. Engn. Progr., 48, 173 (1952).

5. Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. См. наст. сб. стр. 3.

E.Reiter, L.Pikkov, E.Siirde

Thermal Relaxation of Evaporating Liquid Drops

Summary

This paper presents an analysis of internal thermal relaxation during the process of unsteady evaporation of pure liquid drop. The given mathematical model has been solved by the finite-difference method.

TALLINNA POLUTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

CI	EI	RNS	A		№ 319	1972

УЛК 697.942.2

Э.К.Рейтер, Л.М.Пикков, Э.К.Сийрде

ИЗМЕРЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕМПЕРАТУР ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ КАПЛИ

Определящим параметром при расчете процессов испарения жидкости является температура поверхности. Экспериментальное измерение ее представляет существенные трудности, особенно при малых размерах поверхности и быстропротекающих нестационарных процессах (например, капли жидкости в распылительных аппаратах). Однако при наличии математической модели тепловой релаксации для капли [1], можно рассчитать температуру поверхности по температурным кривым, измеренным в любой точке внутри капли.

В настоящей работе дана методика измерения нестационарной температуры в центре испаряющейся капли и изложен принцип определения параметров математической модели тепловой релаксации.

Как указано [I], процесси переноса тепла внутри капли описываются уравнением

$$C_{i} \rho_{i} \frac{\partial T_{i}}{\partial \tau} = \lambda_{i} \left[\frac{i}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_{i}}{\partial r} \right) \right]. \tag{I}$$

Величина входящего в уравнение (I) коэффициента эффективной теплопроводности λ₁₃ определяется экспериментально методом кривнх отклика температуры в центре капли, получаемых при ступенчатом изменении параметров окружающей среды (температура, влагосодержание).

Опытная установка, схема которой представлена на фиг.2, позволяет резко изменять температуру пара путем быстрой перестановки клапана 5. Момент изменения параметров воздуха регистрируется на осциллограмме при помощи специального датчика. Исследуемая капля жидкости находится на термосопротивлении 9, которое подключено в дийференциальную измерительную схему переменного тока. Измерительная схема представлена на фиг. 3.



Фиг. 1. Схема исследуемого объекта. 1 – жидкость; 2 – термочувствительный элемент термосопротивления; 3 – газовая среда; 4 – нить термосопротивления.

Температурным датчиком для фиксации изменений температуры капли используются полупроводниковые термосопротивления типа Т8Е и Т8Д без стеклянной ампулы. Эти типы термосопротивлений имеют подходящие для заданных целей размеры полупроводникового элемента (d_{ср} = 0,016 см), резкий рост проводимости с температурой (температурный коэффициент «20= = -4,2 %/°С) и малую тепловую инерцию. Порядок величины последней оцениваем экспериментально также методом определения кривых переходного процесса.



Фиг. 2. Схема опытной установки.

1 - воздуходувка;2 - вентиль; 3 - газовый счетчик;

4 - подогреватель воздуха; 5 - клапан; 0 - сетка;
 7 - патрубок; 8 - фторопластовая насадка; 9 - тер-

мосопротивление; 10 - труба Ø 0,021 м.

Исследуемый объект, изображенный на фиг. I, представляет собой систему из двух емкостей: капли жидкости I и термочувствительного элемента термосопротивления 2.

Чтобы выразить температуру центра капли через температуру термосопротивления, тепловой баланс названной системы можно представить в следующем виде:

$$\frac{4}{3}\pi \left(R-r_{2}\right)^{3}c_{4}\rho_{4}\frac{d\tau_{4}}{d\tau} = Q_{3-4}-Q_{4-3}-Q_{4-2}+Q_{4-4}, \qquad (2)$$

$$\frac{4}{3}\pi r_{2}^{3}c_{2}\rho_{2}\frac{dT_{2}}{d\tau} = Q_{1-2}+Q_{4-2}, \qquad (3)$$

где

$$Q_{3-1} = \alpha_{3-1} 4\pi R^2 (T_3 - T_1), \qquad (4)$$

$$Q_{1-3} = \beta L 4\pi R^{2} [Y_{H}(T_{1}) - Y_{3}], \qquad (5)$$

 $Q_{1-2} = d_{1-2} 4\pi r_2^2 (T_1 - T_2).$

(6)



Фиг. 3. Электрическая схема опытной установки . Тр1 – выходной травсформатор генератора звуковой частоты; R₁ – магазин сопротивлений P617; R₂ – термосопротивление; В – ламповый милливольтметр B3-3; Тр2 – трансформатор; Н – отметчик времени П104; МО – осциллограф МП02; Г₁, Г₂, Г₃ – вибраторы МОВ2-У; Р – источник постоянного напряжения; К – выключатель.

Ввиду наличия изоляции из лака на нитях, тепловыми потоками Q₄₋₁ и Q₄₋₂ в дальнейшем пренебрегают. Коэффициент теплоотдачи от жидкости к термочувствительному элементу α_{1-2} оценивался по веллчине коэффициента рассеяния термосопротивления, который определялся по экспериментально установленным вольт-амперным характеристикам и температурным зависимостям термосопротивления [2]. Величина

α₁₋₂ оказалась на два порядка выше остальных коэффициентов переноса: следовательно, в уравнении (6), можно принимать T_I = T₂. Объем полупроводникового элемента мал по сравнению с объемом капли.

На основе изложенного анализа исследуемый объект приводится к одноемкостному, тепловой баланс которого выражается уравнением

$$\frac{4}{3}\pi R^{3}c_{1} \rho_{1} \frac{dT_{2}}{d\tau} = \alpha_{3-1} 4\pi R^{2} (T_{3} - T_{2}) - \beta L 4\pi R^{2} [Y_{\mu}(T_{2}) - Y_{3}].$$
(7)

Таким образом, температуру центра капли можно выразить непосредственно через температуру термосопротивления. Изменение сопротивления, т.е. температуры термосопротивления записывается на пленке шлейф-осциллографа, включенного в диагональ измерительной схемы.

При помощи полученных из опыта осциллограмм составляют графики изменения температуры центра капли по времени.

Найденная по изложенной методике зависимость изменения температуры центра капли от времени сравнивается с соответствующими расчетными кривыми, вычисленными при тождественных условиях из математической модели (I) по методу, изложенному в [I]. Совпадение расчетных и экспериментальных температурных кривых имеет место только в случае совпадения значения λ_{13} , что позволяет определить эффективные значения коэффициента теплопроводности и ход температурной релаксации капель жидкости при условиях нестационарного испарения в газовом потоке.

Обозначения

Обозначения (см. в статье [I]) на стр. I4.

Индексы

1 - для жилкой фазы.

2 - для термочувствительного элемента термосопротивления,

3 - цля газовой фазы,

4 - для нити термосопротивления,

н - при насыщении.

Литература

І. Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде См. наст. сборник, стр. 9.

2. И.Т. Шефтель. Термосопротивления. Гос.изд.физ.--мат. лит., Москва, 1958.

E.Reiter, L.Pikkov, E.Siirde

Determination of Unsteady Temperatures of Evaporating Drops

Summary

A method for measuring unsteady temperature in the centre of an evaporating drop has been described, and a principle of determining parametres in the mathematical model of thermal relaxation has been given.

ΤΑΙΔΙΝΝΑ ΡΟΙΟΤΕΗΝΙΙΝΕ ΙΝSTITUUDI ΤΟΙΜΕΤΙΣΕD ΤΡΥΔΗ ΤΑΛΛИНСКОГО ΠΟΛΝΤΕΧΗΝЧΕСКОΓΟ ИНСТИТУТА

;]	E	P	N	R	A	No	319	1972
								A REPAIR OF AN AND

УДК 66.048.1

Ю.В. Каллас, Э.К. Сийрде

ПРОСТАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ АППАРАТАХ

Сообщение І

Пленочные дистилляционные аппараты используются для простой непрерывной дистилляции смесей, не выдерживающих длительного нагревания. Значение концентрации дистиллята (КД) в аппаратах такого типа может быть определено из совместного решения уравнения Рэлея [1]

$$\ln \frac{L_{\mu}}{L_{\kappa}} = \int_{X_{\mu}}^{X_{\mu}} \frac{dx}{y_{p} - x}, \qquad (I)$$

$$\tau = 0, \quad \overline{x} = \overline{x}_{\mu}, \quad (I')$$

$$\tau = \overline{\tau}, \quad \overline{x} = \overline{x}_{\mu}, \quad (I')$$

с уравнением макроскопического баланса легколетучего компонента.

Согласно Р. Биллет [5] можно для расчета КД при пленочной дистилляции применять уравнение Рэлея, если использовать вместо (I') условие:

$$\begin{aligned} z &= 0 , \quad \overline{x} = \overline{x}_{\kappa}, \\ z &= H , \quad \overline{x} = \overline{x}_{H}. \end{aligned}$$
 (I")

Уравнение (I) с условиями (I') или (I") действительно, если образовавшиеся пары находятся в фазовом равновесии со средней концентрацией жидкой фазы при любом С или Z и после образования сразу удаляются из аппарата.

Эти условия не соблюдаются даже в роторном дистилляционном аппарате. Причиной отклонения от баланса (I) согласно К. Дитер является наличие диффузионного сопротивления в жидкой фазе, оценка которого производится по пленочной теории массопередачи, но не указывается возможность вычисления КД.

Сложность в описании данного дистилляционного процесса не как равновесного, а диффузионного заключается в неопределенности концентраций на поверхности раздела фаз (КПР). КПР может быть определено при критериальном решении по известным методам оценки фазового сопротивления [9,10], но при исследовании процесса простой непрерывной дистилляции эти методы неприменимы.

В данном случае определение КД осуществляется после определения среднего КПР паровой фазы решением с некоторыми допущениями уравнения материального баланса, определения по нему КПР жидкой фазы и коэффициента массоотдачи в ней по критериальному уравнению. Решение по описанной схеме приводится ниже.

Паровая фаза

Ограничиваясь процессами массопереноса и предполагая ламинарный стационарный режим, можно исходить из системы уравнений [6, стр. 559]

$$\nabla \cdot \mathbf{N} = 0,$$

$$\nabla \cdot \mathbf{N}_{A} = 0.$$
(3)

В цилиндрических координатах, не учитывая изменения мольной плотности и движения по Θ направлению, можно преобразовать (3) к

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{\partial v}{\partial z} = 0, \qquad (4)$$

$$v_{p} \frac{\partial y}{\partial p} (p v_{p}) + v_{z} \frac{\partial y}{\partial z} = D_{n} \frac{i}{p} \frac{\partial}{\partial p} (p \frac{\partial y}{\partial p}).$$
 (5)

Интегрирование (4-5) [II] дает:

 $\Delta L = G^{\dagger} = G_{H}, \qquad (6)$

$$\Delta L_{A} = G_{A}^{t} = \overline{y}_{H}G = G_{AH}, \qquad (7)$$

где Ун есть

$$\widetilde{y}_{\mu} = \frac{\int_{0}^{\mu} \int_{0}^{R} y(r) r v(r) d\Theta dr}{\int_{0}^{\mu} \int_{0}^{R} v(r) r d\Theta dr}$$
(8)

Аналогично (6-7) можно написать балансы для некоторой длины аппарата dz [5] со средними локальными концентрациями фаз:

$$dG = dL, \qquad (9)$$

$$d(G\overline{y}) = d(L\overline{x}), \qquad (IO)$$

Решая (9-10) с допущениями:

$$G = \frac{G_H}{H} Z, \qquad (II)$$

$$\overline{\mathbf{X}} = \frac{\Delta \mathbf{L}}{\mathbf{H}} \mathbf{Z} + \overline{\mathbf{X}}_{\mathbf{K}}, \qquad (I2)$$

$$L = \frac{\Delta L}{H} z + L_{\kappa}, \qquad (I3)$$

при

$$z = H, \quad \overline{y} = \overline{y}_{H} \quad G = G_{H}, \quad L = L_{H},$$

$$z = 0, \quad \overline{x} = \overline{x}_{K} \quad L = L_{K},$$
(14)

получаем

$$\overline{y} = \overline{x} + \frac{L_{\kappa}}{G_{\mu}} (\overline{x}_{\mu} - \overline{x}_{\kappa}).$$
 (15)

Принимая для системы уравнений (4-5) граничные условия

$$r = 0$$
, $V_{p} = 0$, $\frac{\partial y}{\partial r} = 0$, (I6)

$$r = R, y = y_3,$$
 (17)

без учета толщины пленки и допуская, что

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = \frac{v_{zH}}{H} = n, \qquad (18)$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \frac{\partial \overline{y}}{\partial z} = \frac{\overline{y}_{\mu} - \overline{y}_{\kappa}}{H} = m = \frac{\overline{x}_{\mu} - \overline{x}_{\kappa}}{H}, \quad (19)$$

получаем:

$$V_{p} = -\frac{np}{2} , \qquad (20)$$

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{2mz \cdot \left(e^{\frac{nr^2}{4D_n}} - 1\right)}{re^{\frac{nr^2}{4D_n}}}.$$
 (21)

Уравнение (21) интегрировано после разложения правой части в ряд Тейлора:

$$y = -mz\left(P + \frac{P^{2}}{4} + \frac{P^{3}}{18} + \frac{P^{4}}{96} + \cdots\right) + C_{i}, \quad (2I)$$

где

$$C_{1} = y_{3} + mz \left(P_{1} + \frac{P_{4}^{2}}{4} + \frac{P_{1}^{3}}{18} + \frac{P^{4}}{96} + \cdots \right), \qquad (22)$$

$$P = -\frac{nr^{2}}{4D_{n}},$$

$$P_{1} = -\frac{4R^{2}}{4D_{n}} \cdot$$

Для определения соотношения между средней концентрацией паровой фазы и КПР использовано выражение (8), которое с предположением поршневого режима течения принимает вид:

$$\overline{y} = \frac{\int_{0}^{\pi} \int_{0}^{\pi} y(r) r d\Theta dr}{\int_{0}^{\pi} \int_{0}^{\pi} r d\Theta dr},$$
(23)

при этом y(r) = у в уравнении (21). После интегрирования (23) получаем:

$$y_{3} = y + mz \left(P_{t} + \frac{P_{t}^{2}}{4} + \frac{P_{t}^{3}}{18} + \frac{P_{t}^{4}}{96} + \dots \right) - 2mz \left(\frac{P}{4} + \frac{P_{t}^{2}}{24} + \frac{P_{t}^{3}}{444} + \frac{P_{t}^{4}}{960} + \dots \right).$$
(24)

Из уравнения (24) можно, зная среднюю концентрацию паровой фазы на любой высоте аппарата z, вычислить локальную модельную зеркальную концентрацию, однако оно неудобно для применения: в каждом конкретном случае необходимо определять сходимость рядов. Это можно избежать, если вместо граничного условия (17) записать поток вещества на границе фаз раздела в виде [8]

$$N_{A_3} = N y_3 - D_n \frac{\partial y_2}{\partial r}.$$
 (25)

Впервые А. Кольборном [2] определено соотношение

$$\Psi = \frac{N_A}{N}, \qquad (25)$$

которое в общем случае (конденсация, испарение) может иметь локальное значение [7,13] - $\infty < \psi < + \infty$. Используя это соотношение совместно с определением ψ в добавок балансам: (7,9 и 10) получаем

$$d(G\overline{y}) = \psi dG = d(L\overline{x}) = \psi dL, \qquad (26)$$

$$G_{AH} = \overline{y}_{H}G_{H} = \overline{\psi}G^{t} = \overline{\psi}G_{H}.$$
(27)

Следует отметить, что несмотря на возможные локальные значения ψ , его среднее значение $0 < \overline{\psi} = \overline{y}_{H} < 1$.

Решая систему (26) с граничными условиями и допущениями (II-I4), получаем:

$$\Psi = 2\bar{x} - \bar{x}_{\kappa} + \frac{L_{\kappa}}{G_{\mu}} (\bar{x}_{\mu} - \bar{x}_{\kappa}).$$
(28)

Переписывая (25) с делением на постоянную мольную плотность и с введением ψ (25), получаем

$$\Psi V_{r_3} = y_3 V_{r_3} - D_n \frac{\partial y_3}{\partial r}, \qquad (29)$$

откуда искомое значение зеркальной концентрации:

$$y_{3} = \psi - \frac{D_{n}}{V_{r3}} \cdot \frac{\partial y_{3}}{\partial r} \cdot$$
(30)

В (30) входит значение γ из (28) и $\frac{\partial y}{\partial r}$ из (21). Полученное значение y_3 совпадает с результатом уравнения (24), но гораздо проще.

Таким образом, учитывая, что модельные линии $y_3 = f_1(x);$ $\overline{y} = f_2(x)$ и $\psi = f_3(x)$ прямые, можно, используя полученное решение, расчет ввести по формуле:

$$y_3 = T\overline{y} + 0, \qquad (3I)$$

$$T = 1 + \frac{BG_{H}}{V_{P_{3}}L_{\kappa}}, \qquad (32)$$
$$0 = \frac{B\overline{x}_{H}}{V_{P_{3}}} - \frac{BL_{H}\overline{x}_{H}}{V_{P_{3}}L_{\kappa}}, \qquad (32)$$

$$B = \frac{(e^{-P_1} - 1) D_n}{Re^{-P_1}},$$
$$V_{P_3} = -\frac{G_H}{2\pi R L c_P}.$$

Зная уравнение равновесной линии можно вычислить и Хз.

Кидкая фаза

Во многих случаях при небольших поперечных потоках (ПП) вещества массопередачу в жидкой фазе описывают критериальными уравнениями вида [9,14]

$$Sh = f(Re Sc).$$
 (33)

Надо иметь в виду, что при интенсивных ПП вещества в уравнение (33) входят дополнительные критерии [3] или корреляционный фактор, вычисленный на основе различных теорий массопередачи [6, стр. 656]. Оба способа дают качественно одинаковый результат [4]. В каждом конкретном случае, приняв за основу (33), необходимо установить влияние ПП.

В данном случае в выражении критерия Sh использован коэффициент массопередачи β_ж, характеризующий диффузионный поток вещества [6, стр. 639], среднее значение которого определено выражением:

$$\beta_{\mathfrak{M}} = \frac{1}{2\pi L \tau (\bar{x} - \bar{x}_{3})} \int_{0}^{L} \int_{0}^{2\pi} c_{\mathfrak{M}} D_{\mathfrak{M}} \frac{\partial x_{3}}{\partial r} r d\Theta dL.$$
(34)

При вводе (34) в критерий Sh с использованием средних и макроскопических величин, получаем:

$$\overline{Sh} = \frac{4\overline{S} \, G_{\mu} \left(\overline{y}_{\mu} - \overline{x}_{3} \right) \, M_{\mathfrak{M}}}{2\pi \, R \, L \, \varrho_{\mathfrak{M}} \tau \, D_{\mathfrak{M}} \left(\overline{x} - \overline{x}_{3} \right)} \,. \tag{35}$$

Последнее выражение используется в обработке экспериментальных данных для получения корреляционной зависимости типа (33), которое характеризует массопередачу в жидкой пленке.

Обозначения

G	- мольное количество паровой фазы,
L	- мольное количество жидкой фазы,
N	- мольный поток вещества,
X	- мольная доля легколетучего компонента в жидкосты,
У	- мольная доля легколетучего компонента в паре,
F	- весовая плотность орошения,
δ	- толщина жидкой пленки,
Н	- длина дистилляционной трубки,
R	- радиус дистилляционной трубки,
V	- среднемолярная скорость,
C	- мольная плотность,
9	- весовая плотность,
Ц	- коэффициент кинематической вязкости,
D	- коэффициент диффузии,
τ	- время,
β	- коэффициент массоотдачи,
, d	- относительная летучесть,
z, r, O	-направления цилиндрических координат.

Критерии



- н . начало,
- к конец,
 - среднее,
- на поверхности раздела фаз,
- ж жидкость,
- n пар,
- р равновесное значение,
- t через межфазную поверхность.

Литература

1. Lord R a y l e i g h. Phil. Mag., 6, 521(1902).

2. A.P. Colburn, T.B. Drew. Trans ASME, 33. (1937), 197-215.

3. Л.Д. Берман. Ж.Т.Ф., 28 (1958), 2617-2629.

4. Л.Д. Берман. Ж.Т.Ф., 29 (1959), 94-106.

5. R. Billet. Chem.-Ing.-Tech., 29 (1959), 539-547.

6. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. Transport Phenomena. John Wiley and Sons, New-York-London (1960).

7. Д.В. С п о л д и н г. Конвективный массоперенос. Изд. Энергия, М.-Л. (1965), 67.

8. Х.О. Беннет, Дж.Е. Майерс. Гидродинамика, теплообмен и массообмен. Изд. Недра, Москва (1966), 492.

9. В.А. Рамм. Абсорбция газов. Изд. Химия, Москва (1966, 167.

IO. В.А. Лотхов, В.А. Малюсов. Теор.осн.хим. техн., I. (1967), 105.

11. G.D. Fulford, D.C.T. Pei. Ind. Eng. Chem. 61 (1969), 47-69.

12. K. Dieter. Chem. Zeit., 69 (1970), 445-451.

13. R.G е г m е г d о n k.Chem.-Ing.-Tech.40 (1970),1364. I4. В.А. Лотхов, В.А. Малюсов. Теор.осн.хим. техн., 4 (1970), 189-195.

J.Kallas, E.Siirde

Simple Distillation in Wet-Wall Column. Part I

Summary

Simplified material balances of binary mixtures for annular wet-wall distillation column have been solved. The results are equations, which determine the conditions at the interface and the liquid film Sh number.



TAILINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

	CE	P	NR	A I		№ 319	1972
--	----	---	----	-----	--	-------	------

УДК 66.048.І

Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде

ПРОСТАЯ ЛИСТИЛЛЯНИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ АППАРАТАХ

Сообщение 2

Простая непрерывная дистилляция бинарных смесей, теоретические основы для корреляции экспериментальных данных которого дано в [5], исследовелась в трубчатом пленочном аппарате. Схема аппарата изображена на фиг. І.Жидкость стекает по внутренней поверхности дистилляционной трубы и будет испаряться за счет теплового потока, подаваемого через внешнию поверхность трубы. Тепловая нагрузка изменялась с регулированием температуры теплоносителя (вазелиновое масло) в рубашке 5 ультратермостатом 9.

Стационарность режима опитов определялась по показаниям 6 термопар и ротаметра. В каждом опыте измерялись количество дистиллята и остатка, их концентрации, температуры жидкой и паровой фаз в точках, отмеченных на фиг. I, а также время опыта.

В исследовании использовались бинарные смеси, физикохимические константы которых приведены в таблице I.

Во время опытов изменился режим течения пленки в предэлах Re = 40 ÷ 400, критерий S_c изменился в фазах в пределах S_c = 50 ÷ 400 и S_c = 0,55 ÷ 0,75.

Для получения корреляционной зависимости

$$Sh = f(Re, Sc),$$
 (I)

описывающей дийфузионную массопередачу в жидкой пленке, вычислились следующие параметры:



Фиг. 1. Схема опытной установки.

1 - наборный бак; 2 - ротаметр; 3 - электронагреватель; 4 - дистилляционная трубка; 5 - нагревательная рубашка; 6 - сборник остатка; 7 - холодильник остатка; 8 - холодильник дистиллята; 9 - ультратермостат; 10 - термопары (медь - константан).
Таблица

н

Основные физические константы использования смесей

ς.* Γ/cm ³	0,78-0,8I	0,625	0,82	0,78
Cn Cn Cn Cn Cn	3, 2-3, 4	3,5	3,5	3,45
, м. спз	0,26-0,3I	0,24-0,22	0,30	0,59
/ч п спз• I0 ³	6	7.5	8,5	9,5
D _* cm ² /cer.I0 ⁵	6,6-4,5	5, I-5, 2	4 , I	I,8
D _n cm ² /cer	0,05-0,044	0,032	0,04I	0, I56
Начальная концентра- ция	0,I-0,9	0,7-0,8	0,I6	0,35
Исследуемая система	Бензол-толуол	нгексан-н. гептан	н. гексан-бензол	этиловый спирт-вода
њ П.П.	Ľ.	s.	ကိ	4.

I. у, по [5, фор. 31,33].

2. \overline{X}_{3} по уравнениям равновесных линий (для систем I,2 в табл. I уравнения получены с использованием констант Антуана, а для 3,4 по справочным данным) [2], все константы в уравнениях вычислены способом наименьших квадратов.

3. Значение Sh в уравнении [3, фор. 34], пользуясь средними значениями физикохимических констант и режимов течения.

В большинстве случаев уравнения (I) можно выразить в виде степенной функции:

$$Sh = a Re^{b} Sc_{w}^{c}$$
, (2)

где значение С для жидких пленок всегда имеет значение 0,5 [3,4], что было принято за основу. Способом наименьших квадратов на ЭЦВМ "Минск-22" проведен статистический анализ экспериментальных данных, в результате чего получено критериальное уравнение:

$$Sh = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ Re}^{0,84} \text{ Sc}_{ac}^{0,5}$$
 (3)

с корреляционным коэффициентом 0,92 и с остаточным отклонением 15 %.

Исследовалось и увеличение корреляционного коэффициента путем введения в уравнение (2) корреляционного фактора, учитывающего поперечный поток вещества по пленочной теории массопередачи [I]. Однако ожидаемого увеличения корреляции не получилось. Среднее значение корреляционного фактора слишком мало отличалось от I.

Используя полученное критериальное уравнение (3) и результаты решений материальных балансов [5], можем вычислить концентрацию дистиллята при простой непрерывной дистилляции бинарных смесей в пленочном аппарате.

Обозначения и индексы

см. в статье [5]

Литература

1. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.L. Lightfoot. Transport Phenomena. John Wiley and Sons, New-York-London, 663 (1960). 36 2. В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. Равновесие между жидкостью и паром. Изд. Наука, Л-М. 1966, ч. І, стр. 281, ч. П, стр. 780.

3. В.А. Рамм. Абсорбция газов. Изд. Химия, Москва, (1966), 365.

4. В.А. Лотхов, В.А. Малюсов. Теор. осн.хим. техн. 4 (1970), 189-195.

5. И.Ю. Каллас, Э.К. Сийрде. Сообщение I в наст. сб., стр. 23.

J.Kallas, E.Siirde

Simple Distillation in Wet-Wall Column. Part II

Summary

In this article the determining of liquid film Sh number from experiment has been described. A dimensionless equation for liquid mass transfer has been correlated with data of experiments.



ТАЦІЛИЛА РОЦŪТЕНИЦІЗЕ INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПСЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА С Е Р И Я А № 319 1972

УДК 66.048.1

Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде

ПРОСТАЯ ЛИСТИЛЛЯНИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ АППАРАТАХ

Сообщение З

Вычисление процесса простой непрерывной дистилляции в пленочных аппаратах по уравнению Рэлея дает завышенные результаты по сравнению с экспериментальными данными [2].Проведенным исследованием этого процесса было получено критериальное уравнение для расчета массоотдачи в жидкой фазе [3]. Используя это уравнение и систему уравнений, характеризующих модельные значения параметров процесса дистилляции [1], можно вычислить концентрацию дистиллята (КД). В описывающую систему уравнений должны входить и уравнения для определения физико-химических констант при среднем составе фаз, что усложняет процесс решения.

Он может быть осуществлен методами итерации на ЭЦВМ или при некоторых допущениях аналитически, причем результати, как показала проверка, отличаются друг от друга в пределах погрешности опыта.

Для аналитического решения принимаем следующие допущения:

I. Физикохимические константы постоянные и определяются по начальной концентрации жидкой фазы, или по соответствующей ей равновесной концентрации паровой фазы.

2. Уравнение линии равновесия в некотором узком интервале можно считать прямым.

3. При определении среднего весового количества жидкой фазы вместо \overline{M} используют M_{μ} , вычисленное по \overline{X}_{μ} .

Эти допущения дают возможность определения КII следующим образом:

I) Вычисляется значение критерия Sh по заданным количествам фаз [3, фор. 3].

$$Sh = 4.3 \cdot 10^{-3} \left(\frac{4\Gamma}{\mu}\right)^{0.84} \left(\frac{\mu}{\rho D_{\pi}}\right)^{0.5}, \qquad (I)$$

где плотность орошения

$$\overline{\Gamma} = \frac{\left(L_{H} - \frac{G_{H}}{2}\right) \left[\tilde{X}_{H} M_{A} + (1 - \bar{X}_{H}) M_{B}\right]}{2\pi R \tau} \cdot$$
(2)

2) Вычисляется КД из выражения

$$\overline{y}_{H} = \frac{N}{1-U}, \qquad (3)$$

причем значения N и U определяются из выражений (4-I4), полученных совместным решением системы уравнений I5, 28, 3I, 32, 34 [2] и уравнения линии равновесия (I5).

$$N = IF - Ja_1 - JVb_1, \qquad (4)$$

$$U = -\frac{IG_{H}}{2L_{K}} + JTb_{4}, \qquad (5)$$

$$I = \frac{2Sh \tau \rho_{\mathcal{H}} D_{\mathcal{H}} \pi RH}{M_{\mathcal{H}} G_{\mathcal{H}} \delta_{\mathcal{H}}}, \qquad (6)$$

$$J = 1 - I, \qquad (7)$$

$$\delta = 4\delta, \quad \delta_{\mathfrak{g}} = \left(\frac{\mathfrak{g}\Gamma_{\mu}}{\mathfrak{g}\rho^{\mathfrak{l}}}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
(8)

Толщина жидкой пленки δ определялась по уравнению Нуссельта [I]:

$$F = \frac{X_{H}}{2} + \frac{L_{H} \overline{X}_{H}}{2L_{K}}, \qquad (9)$$

$$T = 1 + \frac{BG_{H}}{J_{r_3}L_{\kappa}}, \qquad (I0)$$

$$V = \frac{B\bar{x}_{H}}{v_{r_{3}}} - \frac{BL_{H}\bar{x}_{H}}{v_{r_{3}}L_{\kappa}}.$$
 (II)

Константы, входящие в выражения (IO-II):

$$B = \frac{(e^{B_1} - 1) D_n}{Re^{B_1}},$$
 (I2)

$$B_{i} = -\frac{G_{\mu}}{4c_{n}\tau\pi HD_{n}},$$
 (I3)

$$v_{r_3} = -\frac{G_{\mu}}{2\pi R H c_n \tau}$$
 (I4)

Константы d, и b, в выражении (4) описывают равновесную линию

$$X_3 = 0_1 + b_1 y_3.$$
 (15)

Сравнение экспериментальных данных КД с вычисленными по разработанной методике (I-I5) и по уравнению Рэлея представлено в табл. І для системы н.-гексан-н.-гептан при $x_{\mu} =$ = 0,725 и физикохимических константах: $\rho_{m} = 0,625$ г/см³, $c_{n} =$ = 0,000035 г.мол/см³, $D_{n} = 0,032$ см²/сек, $D_{m} = 5,15.10^{-5}$ см²/сек, $\mu_{m} = 0,23$ спз, $M_{A} = 86,18$, $M_{B} = 100,20$. Остальные условия опыта: H = 85 см, $\tau = 300$ сек, p = 764 мм Hg, R == 0,8 см. Концентрация на выходе по уравнению Рэлея вычислилась решением системы уравнений (I6-I9):

$$\ln \frac{L_{\mu}}{L_{\kappa}} = \frac{1}{\alpha + 1} \left(\ln \frac{X_{\mu}}{X_{\kappa}} + \alpha \ln \frac{1 - \overline{X}_{\kappa}}{1 - \overline{X}_{\mu}} \right), \quad (I6)$$

$$\alpha = 2,367 + 0,252 \times_{H}, \qquad (17)$$

$$X_{\kappa} = \frac{L_{\mu} \tilde{X}_{\mu} - (L_{\mu} - L_{\kappa}) \tilde{y}_{\mu}}{L_{\kappa}}, \qquad (I8)$$

$$y_{\mu p} = \frac{\alpha \bar{x}_{\mu}}{\alpha \bar{x}_{\mu} + (i - \bar{x}_{\mu})}.$$
 (19)

При этом уравнение (17) получено при использовании константов Антуана, а (16) есть решение уравнения Рэлся с учетом выражения (19).

Как видно из таблицы I, результать, вычисленные по разработанной методике, хорошо совпадают с экспериментальными данными. Вычисление по уравнению Рэлея совпадает с экспериментальными данными только если L_и/L_к мало отличается от I. Это показывает, что разработанная методика определения КД в процессе простой непрерывной дистилляции с учетом кинетики процесса дает более достоверные результать. Экспериментальное и расчетное значение концентрации дистиллята

Né	Напальное	Конелное	Значение КД					
п.п.	количество жидкой фа- зы L _н	количество жидкой фа- зы _{ск}	экспери- менталь- ное	по форму- лам (I-I5)	по Рэлею (16-19)			
I.	4,109	3,9095	0,867	0,867	0,867			
2.	4,101	3,643	0,859	0,86I	0,863			
3.	3,699	3,153	0,853	0,855	0,863			
4.	3,107	2,419	0,842	0,836	0,858			
5.	3,203	2,366	0,842	0,848	0,859			
6.	2,003	I,407	0,838	0,844	0,854			
7.	I, 50I	0,817	0,827	0,834	0,848			
8.	I,605	0,867	0,822	0,818	0,843			
9.	2,297	I,997	0,860	0,861	0,861			
το.	I,652	0,906	0,818	0,825	0,843			

Обозначения и индексы

см. в статье [2]

Литература

I. В.А. Рамм. Абсорбция газов. Изд. Химия, Москва, 1966, стр. 342.

2. Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде. См. наст. сб. стр.23.

3. Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде. См. наст. сб. стр.33.

J.Kallas, E.Siirde

Simple Distillation in Wet-Wall Column. Part III

Summary

A method for calculation of the final concentration of vapour phase from the results of part I and part II has been given. The proposed data are in good agreement with experimental results.



ΤΑΙLΙΝΝΑ ΡΟΙÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ΤΡΥΠΗ ΤΑΛΛΝΗCΚΟΓΟ ΠΟΛΝΤΕΧΗΝ ΨΕCΚΟΓΟ ИНСТИТУТА

C	E	P	N	R	A	No	319		1 4	1972

УДК 66.048.6015.23/24

Э.О. Тали, Э.К. Сийрде

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ На ī – у – диаграмме

Расчет и анализ совместно протекающих процессов тепло- и массообмена, имеющих место при процессе дистилляции, можно осуществлять на диаграмме состояния энтальпия-состав. Для анализа статики трехфазной дистилляции с водяным паром ее впервые примения К. Торман [1]. Был предложен также способ определения коэффициента насыщения на этой диаграмме [2]. Ф. Бошнякович [3] и Д.Б. Сполдинг [4,5] разработали общую методику для расчета совместного тепло- и массообмена между жидкостью и газом на энтальпийной диаграмме, ограничиваясь, однако, системой вода-воздух. Ниже приводится анализ двухфазной дистилляции с водяным паром однокомпонентных органических жидкостей.

Выбор формы і -х-диаграммы определяется удобством проведения графических расчетов на ней.

Руководствуясь рекомендациями Д.Б. Сполдинга [6] выразим состав паровой смеси в массовых долях дистиллируемого вещества, а энтальнию в кдж/кг. Начало отсчета энтальний целесообразно выбирать таким образом, чтобы изотермы в области перегретого пара были бы горизонтальными для рассматриваемых температур дистиляции, так как в этом случае расчеты значительно упрощаются. На фиг. I приведена диаграмма для системы вода-скипидар.

Начало отсчета энтальпии выбрано следующим образом.При 373 ^ОК (IOO ^OC) энтальпия пара скипидара 495 ждж/кг, а эн-

45



н. 1 рафическии способ расчета двухфазной дистилляции с водяным паром на диаграмме энтальпия-состав (система вода-скипидар).

тальпия водяного пара 2679 кдж/кг. Если выбрать за начало отсчета энтальпии скипидара температуру 273 ^ОК (0 ^OC), то энтальпия воды при 273 ^ОК должна быть принята равной 495--2679 = -2184 кдж/кг, чтобы изотермы перегретого пара были горизонтальными для температур около 373 ^ОК.

Рассмотрим двухфазную дистилляцию с водяным паром в условиях полного перемешивания в установке. В том случае, если тепловое сопротивление со стороны жидкой фазы ничтокно мало, температура жидкости в установившемся режиме везде одинакова и равна температуре выходящей жидкости. Общие балансы массы (I), дистиллируемого вещества (2) и энергии (3) имеют следующий вид:

$$G_1 + L_1 = G_2 + L_2$$
, (1)

$$G_1 \overline{y}_1 + L_1 = G_2 \overline{y}_2 + L_2,$$
 (2)

$$G\overline{i}_{n_1} + L_1\overline{i}_{\#_1} + Q_{bH} = G_2\overline{i}_{n_2} + L_2i_{\#_2}.$$
(3)

Эти уравнения позволяют на диаграмме энтальпия-состав применять т.н. "правило рычага" [5]. Если определить такое состояние смеси (Р-состояние), при котором G_p , $G_p \overline{y}_p$ и $G_p \overline{t}_p$ выражаются соответственно суммами в уравнениях (I), (2) и (3), то после несложных преобразований получим:

$$\frac{\overline{y}_{1}-\overline{y}_{p}}{\overline{y}_{p}-1} = \frac{\overline{i}_{n_{1}}-\overline{i}_{p}}{\overline{i}_{p}-(\overline{i}_{w_{1}}+Q_{b_{1}}/L_{i})} = \frac{L_{1}}{G_{1}} , \qquad (4)$$

$$\frac{\overline{y}_2 - \overline{y}_p}{\overline{y}_{p-1}} = \frac{\overline{i}_{n_2} - \overline{i}_p}{\overline{i}_p - \overline{i}_{m_2}} = \frac{L_2}{G_2}.$$
 (5)

На $\overline{i} - \overline{y}$ - диаграмме уравнения (4) и (5) выражаются согласно "правилу рычага" следующими простыми соотношениями (см. фиг. I):

$$\frac{\overline{E_1P}}{\overline{PF_1}} = \frac{L_1}{\overline{G_1}}$$
(6)

N

$$\frac{\overline{E_2}P}{\overline{P}F_2} = \frac{L_2}{\overline{G}_2}.$$
 (7)

По начальным параметрам процесса легко на $\overline{i} - \overline{y}$ диаграмме найти точки $E_1(\overline{i}_{n_1}, \overline{y}_1)$ и $F_1(\overline{i}_{w_2}+Q_{b_H}/L_1, 1)$, используя соотношение (6) определить место нахождения так называемого "полюса" Р (см. фиг. I). Состояние выходящего пара и температура жидкости зависят друг от друга и поэтому необходимо применять метод последовательных приближений. Задаваясь температурой выходящей жидкости, определяют по к.п.д. процесса состав выходящего пара \overline{y}_2 .

Для нахождения энтальпии выходящего пара авторами была уже предложена зависимость [7]. При выражении концентрации в массовых долях она имеет вид:

$$-\ln\left[\frac{(\overline{i}_{n2}-\overline{i}_{H})}{(\overline{i}_{n1}-\overline{i}_{H})},\frac{(1-\overline{y}_{4})}{(1-\overline{y}_{2})}\right] = (1-\overline{y}_{H})\int_{\overline{y}_{H}-\overline{y}_{2}}^{y_{H}-\overline{y}_{4}}\frac{\Phi(\overline{y})}{(1-\overline{y})(\overline{y}_{H}-\overline{y})}d\overline{y}.$$
(8)

Уравнение (8) справедливо только в том случае, когда энтальпии водяного пара и пара вещества при температуре жидкости t_{w2} равны друг другу (соответствующим выбором начала отсчета энтальпии на диаграмме фиг. I это условие выполнено).

Фактор Льюиса ф в уравнении (8) характеризует интенсивность теплообмена по сравнению с массообменом в паровой фазе [7]. Из упрощенной пленочной модели тепло- и массообмена, предложенной Р.Б. Бердом и др. [8], фактор ф приблизительно может быть определен по формуле:

$$\Phi = \frac{RC_{pA}/C_{p}}{\exp\left[\frac{C_{pA}\ln(R+1)}{C_{p} \log^{0.5}}\right] - 1}$$
(9)

При незначительной движущей силе массопередачи (RC_{pA}/C_p < <0,1) формула (9) упрощается:

$$\Phi = Le^{0,5}.$$
 (I0)

Фактор Льюиса является главным образом функцией от состава паровой фазы [7]. Поэтому при больших изменениях состава пара в ходе процесса возникает необходимость численного интегрирования уравнения (8). После определения конечного состояния пара остается проверить на диаграмме, находятся ли три точки $E_2(\bar{t}_{n2}, \bar{y}_2)$, $P(\bar{t}_p, \bar{y}_p)$ и $F_2(\bar{t}_{*2}, 1)$ на одной прямой согласно соотношению (7). В противном случае приходится задаваться новым значением температуры жидкости и повторять расчет. Если в ходе решения выясняется, что невозможно найти температуру жидкости выше температуры трехфазной дистилляции, удовлетворяющую соотношение (7), то в данных условиях процесса часть водяного пара конденсируется и уравнения балансов (2 и 3) уже не действительны.

Количество отогнанного вещества тоже определяется при помощи "правила рычага". Через точки Е, и Е₂ проводят прямую до пересечения с линией y = I в точке T (см. фиг.I)При этом соблюдается соотношение:

$$\frac{E_1 E_2}{E_2 T} = \frac{W}{G_1}.$$
 (II)

Количества тепла, переданные паром и жидкостыю, определяются вертикальными отрезками на $\overline{i} - \overline{y}$ диаграмме (см.фиг.I). Отрезок $\overline{E_i M}$ на линии $\overline{y} = 0$ выражает количество тепла, отданного I кг водяного пара в ходе процесса.Количество тепла, полученное от I кг исходной жидкости, определяется отрезком $\overline{VF_2}$ на линии $\overline{y} = I$. Отрезок $\overline{VF_4}$ соответствует количеству тепла на I кг исходной жидкости, подведенного от внешнего нагрева. Перегонка I кг жидкости требует тепла, определяемого отрезком $\overline{NF_2}$. Это количество тепла состоит из тепла испарения (отрезок $\overline{F_20}$) и из тепла перегрева (отрезок $\overline{0N}$). Часть тепла испарения отдает жидкая фаза (отрезок $\overline{F_2T}$), остальную часть тепла испарения (отрезок $\overline{T0}$) и тепло перегрева (отрезок $\overline{0N}$) дает водяной пар.

Описанные свойства $\overline{i} - \overline{y}$ диаграммы особенно удобны при анализе процесса дистилляции. Они позволяют выявить влияние различных факторов и выбрать оптимальные условия для проведения процесса дистилляции.

В качестве примера на фиг. 2 показано, как влияет начальная температура водяного пара на дистилляцию скипидара в адиабатических условиях ($Q_{bu}/L_1 = 0$) при соотношении L₄/G₄ = 2, при к.п.д. процесса $v_0 = 0,7$ и при начальной температуре скипидара 393 ^OK. В данных условиях процесса оптимальной начальной температурой пара является ~ 573^OK (300 ^OC), так как при более высоких температурах пара количество отогнанной жидкости на I кг пара увеличивается сравнительно мало (кривая I на фиг. 2), в то время как доля тепла перегретого пара, используемая на испарение жидкости, уменьшается при высоких температурах (кривая 2 на фиг. 2).



Фиг. 2. Влияние начальной температуры перегретого пара на дистилляцию скипидара. 1 - количество отогнанного скипидара на 1 кг водяного пара, 2 - доля тепла перегретого пара, используемая для ис-

арения скипидара.

Обозначения

q	-	температуропроводност	ъ, м ² /сек,		
CpA	-	молярная теплоемкость	паров веществ,	кдж/кмоль	°K,
Cp	-	молярная теплоемность	паровой смеси,	кдж/кмоль	οк,
D	-	коэффициент диффузии.	м2/сек.		

- расход паровой фазы, кг/сек, Ġ і - молярнаи энтальпия, кдж/кмоль, і - массовая энтальпия, кдж/кг, L - расход жидкости, кг/сек, Q_{bu} - количество тепла от внешнего источника, кдж/сек, $=\frac{y_{H}-y}{1-y_{H}}$ - безразмерная движущая сила массопереноса [8], R - молярная доля вещества в паровой фазе, У <u>У</u> - массовая доля вещества в паровой фазе. $Le = \frac{a}{D}$ - число Льюиса, W - количество перегнанного вошества, кг/сек, $\Phi = \frac{\alpha}{\beta C_D} - \phi \alpha \kappa \tau o p$ Льюиса, а - коэффициент теплоотдачи в паровой фазе, br β - коэффициент массоотдачи в паровой фазе, кмоль/м²сек, Qm - молярная плотность, кмоль/м³, η - к.п.д. процесса,

Ч - количества тепла на I кг водяного пара, или I кг жидкости, кдж.

Индексы

- 1, 2 соответственно начальное и конечное состояние,
 - А вещество,
 - ж жидкая фаза,
 - п паровая фаза,
 - Н равновесное состояние,
 - р состояние, соответствующее полюсу.

Обозначения на $\overline{i} - \overline{y}$ - диаграмме (фиг. I).

- Е состояние паровой фазы,
- F состояние жидкой фазы,
- м энтальпия водяного пара при конечной температуре паровой смеси,
- N энтальпия пара вещества при конечной температуре паровой смеси,
- 0 энтальпия насыщенного пара при температуре жидкости,
- Р "полюс" (ур. 4,5),

- 9 равновесное состояние паровой смеси,
- Т фиктивное состояние "полностью перенесенного вещества",
- V Энтальпия исходной жидкости.

Литература

1. K. Thormann. Die chemische Fabrik, <u>13</u>, Nr.1, 3 (1940).

2. В.Я. Миккал, Э.К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 283 (1969).

3. F. B o š n j a k o v i č. Technische Thermodynamik, II Teil, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1965), Kap. I.

4. D.B. S p a l d i n g. Proc. Inst.Mech.Eng.,<u>172</u>, No. 28, 839 (1958).

5. Д.Б. С п о л д и н г. Конвективный массоперенос. Изд. "Энергия", М.-Л., 1965, гл.6,7.

6. D.B. Spalding. Chem. Eng. Sci., <u>11</u>, No. 3, 183 (1959).

7. Э.О. Тали, Э.К. Сийрде, Э.Н. Теаро. Труды ТПИ, серия А, № 303, 1971.

8. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. Transport Phenomena. John Wiley and Sons, New-York-London (1960), 658.

E.Tali, E.Siirde

Graphical Method of Calculating the Process of Steam Distillation on Enthalpy-Concentration. Chart

Summary

This paper describes graphical constructions on the enthalpy-concentration chart enabling various parameters of heat and mass transfer to be determined for the process of distillation with superheated steam. This method can be used for the analysis of the distillation process. An example is given which shows the effect of the initial temperature of steam on steam and heat consumption in the distillation of turpentine.



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 319 1972

УЛК 543.544

Х.О.Вильбок, М.Э.Пылдме, Ю.Х.Пылдме

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ТОНКИХ СЛОЕВ ИЗ СИЛИКАГЕЛЯ КСК

В адсорбционной тонкослойной хроматографии значения Rr (отношение расстояния пятна от стартовой линии к расстоянию фронта элюента от стартовой линии) разделяемых веществ зависят от активности слоя и свойств элюента. В опубликованных работах приведены зависимости значений R с различных веществ при данном сорбенте от состава элюента, но отсутствуют данные о влиянии активности слоёв сорбентов на значеи форму пятен. Значения Rr вещества, определяе-Rs RNH мые при одинаковых условиях на слоях из различных марок данного сорбента, значительно отличаются. Шеллард [I] полагает, что методика Брокмана [2,3] для определения активности сорбентов в колоночной хроматографии пригодна и лля определения активности тонких слоев сорбента. О применении и о пригодности этой методики нет данных. В настоящей статье приведены результаты определения активности силикагеля (СГ) различными методами.

Сорбенты (КСК-I, КСК-II, КСК-III) для слоев изготовляли из измельченного технического силикагеля КСК по методике:

I. Фракцию 0,045 - 0,050 мм кипятили 2 раза по 2 часа с соляной кислотой (I:I) при весовом отношении СГ:HCI=I : 5. СГ фильтровали и промывали водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Сущили на воздухе (СГ КСК-I).

2. КСК-II. Фракцию 0,045 - 0,050 мм смешивали с фракцией 0,040 - 0,045 мм в отношении I:I и встряхивали с холодной концентрированной НСІ в течение 2 часов 2 раза при отношении СГ:HCI = I:5. СГ отделяли, промывали и сушили, как в предыдущем случае.

3. КСК-III. Фракцию 0,045 - 0,050 мм встряхивали в течение 2 часов 2 раза с концентрированной НСІ. Суспензию разбавляли водой и после отстаивания в течение 3 часов раствор с неотстоявшимися частицами СГ декантировали. Перед фильтрованием и промыванием отстаивание и декантирование повторяли 3 раза.

Использованные фракции СГ содержат в большей или меньшей мере более мелкие частицы, так как частицы диаметром <0,050 мм слипаются на ситах и проходят очень медленно. Для оценки средних размеров частиц СГ определяли прибором ПСХ-2 (учитывает дисперсность частиц, пористость слоя и его проницаемость) удельные поверхности всех очищенных СГ. Полученные материалы характеризуются: КСК-I – 4,36 м²/г, КСК-II – 3,47 м²/г, КСК-III – I,44 м²/г. У СТ КСК-II удельная поверхность должна была бы быть по фракционному составу больше, чем у СГ КСК-I. Расхождение объясняется тем, что вследствие кипячения частицы СГ протравлены значительно глубже и поэтому удельная поверхность СГ КСК-I больше, чем у КСК-II.

Для приготовления закрепленного слоя сорбента на 10 стеклянных пластинках размерами 10 x 20 см с начальной толщиной 0,25 мм смешивали в ступке 25 г СГ, I,4 г кукурузного крахмала и 70-80 мл воды. Полученную суспензию переливали в стакан и нагревали на водяной бане при температуре 90 °С в течение 6-7 мин. Затем смесь разбавляли водой до консистенции сливок и наносили прибором "Дезага" на пластинки. Слои сущили на воздухе. Все опыты проводили в нормальной ненасыщенной [4]камере фирмы "Шандон".

Для определения активностей свежих слоев из СГ КСК-I, КСК-II и КСК-III по Брокману [2,3], наносили на пластинки размерами IO x 20 см микропипеткой по 2 мкл растворов следующих красителей: азобензен, судан жёлтый, судан III (рекомендуемые Брокманом) и эталонную смесь (красители масляный желтый, судан красный Г и индофенол) по Шталю. Все три пластинки хроматографировали одновременно в одной камере элюентом бензин – бензен = 4:I [2]. Высота подъема элюента на всех пластинках IOO мм, время хроматографирования на слоях из СГ КСК-III, КСК-II и КСК-I соответственно 40, 50 и 85 мин.

The second	КСК-І Фронт элюента	KCK-II	KCK-III
IUR	0	0	
Umapmobas nur	$ \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc $	$\frac{0}{\delta^{1}} \frac{0}{2} \frac{0}{3} \frac{0}{4}$	$\frac{1}{B^{1}} \frac{2}{2} \frac{3}{cM^{4}}$

Фиг. 1. Хроматограммы красителей, полученных при хроматографирования элюентом бензин-бензен = 4:1. 1) Слюсь масляного жёлтого, судана красного Г и индофенола; 2) судан Ilt 3) судан жёлтый; 4) азобензен,

Из хроматограмм (фиг. I) видно, что все три марки силикагеля имеют по Брокману I степень активности, потому что азобензен, имеющий самую большую скорость движения имеет значения R_f меньше 0,90. Если значения R_f больше 0,90, сорбент имеет уже II степень активности. Судя по величинам значений R_f азобензена, активности силикагелей увеличиваются от КСК-III к КСК-I, так как значения R_f азобензена уменьшаются соответственно до 0,82; 0,71; 0,68. Все остальнне красители остались у стартовой линии и заметного различия в значениях R_f нет. Если учесть, что удельная поверхность у СГ КСК-I (4,36 м²/г) в три раза больше,чем у СГ КСК-III (I,44 м²/г), а значение R_f азобензена на слое из СГ КСК-I лишь на I7 % меньше, чем на слое из СГ КСК-III, то методика Брокмана имеет слишком маленькую чувствительность



Фиг. 2. Хроматограммы красителей, полученных при хроматографировании элюентом бензен. 1) смесь судана красного Г (А), масляного жёлтого (Б) и индофенола (В); 2) судан Ш; 3) судан жёлтый; 4) азобензен.

Чтоби увеличить значения R_f красителей, оставшихся при элюенте бензин – бензен = 4:I у старта, хроматографировали их при таких же условиях более полярным элюентом – бензеном. Полученные хроматограммы (фиг. 2) показали, что движение вещества на слоях с разной активностью зависит и от свойств разделяемых веществ. В то время, как значения R_f азобензена, судана X, судана III и судана красного Г меняются незначительно, значение R_f масляного желтого уменьшается в 12 раз (на слое из СГ⁶КСК-III – 0,77, а на КСК-I – 0,06).

Из этого следует, что хроматографируя бензеном, можно оценить активность слоя по значению R_f масляного желтого. При этом между удельными поверхностями СГ КСК и значениями R_f красителя масляного желтого существует линейная зависимость. Наши исследования показали, что после трехнедельного хранения на воздухе лаборатории слои из СГ КСК-I, КСК-I и КСК-III имели незначительное различие в активности, так как пятна масляного желтого имели почти одинаковые значения R_f. Активность слоев падала и при хранении в эксикаторе, хоть и в небольшой мере (фиг. 3).



Фиг. З.

Хроматограммы красителей судана красного Г (А), масляного жёлтого (Б) и индофенола (В), полученных при хроматографировании элюентом бензен на слое силикагеля КСК-1: а) после изготовления слоя; б) после трёхнедельного хранения в эксикаторе; в) после трёхнедельного хранения на возлухе в лаборатории.

Из этого следует, что при разделении веществ, движение которых очень чувствительно к активности слоя, надо применять для получения воспроизводимых результатов свежеприготовленные слои силикагеля.

Выводы

I. Из-за малой чувствительности метод Брокмана не пригоден для определения активности слоев из силикагеля. 2. Для оценки активности слоев из СГ КСК пригодны определения:

а) по значениям Rr красителя масляный желтый,

б) по удельной поверхности силикагеля (только для свежих слоев, так как при хранении активность слоя падает).

Литература

1. E.J. Shellard. Laboratory Practice, <u>13</u>, No.4, 290 (1964).

2. H. Brockman, H. Schodder. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 74, 73 (1941).

3. H. Brockman. Angew. Chem., 59, 199 (1947).

4. R.D. Z e e u w. Analytical Chemistry, <u>40</u>, No. 6, 915 (1968).

H.Vilbok, M.Poldme, J.Poldme

Determination of Activity of Thin Layers of

Silica Gel "KCK"

Summary

Various methods to determine the activity of silica gel layers have been examined. The best results have been obtained by determining the activity by means of the values of butter yellow, developed by benzene. TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

C	E	P	Ν	R	A	掉 31	9 1972	3
-	-	-	-					0

УЛК 543.544

Х.О.Вильбок. М.Э.Пылдме, Ю.Х.Пылдме

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ СИЛИКАТЕЛЯ НА РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При разделении катионов методом адсорбционной тонкослойной хроматографии для успешного последующего количественного денситометрического определения разделенные катионы должны давать при обнаружении компактные, по возможности круглые [I] и отделенные друг от друга пятна. Значения R: и компактность пятен катионов зависят в основном от состава и свойств элюента. Многими авторами изучено влияние одинаковых по качественному, но различных по количественному составу элюентов [2,3,4,5,6,7] и влияние диэлектрической проницаемости элюента [8] на поведение катионов при хроматографировании, но не изучено влияние активности слоя сорбента. Э.Шталь [9] различает активированные слои силикателя, нагретые в термостате при IIO °C. и неактивированные слои (без нагревания), но Гейсс и др. [10] установили, что такая активация слоя бесполезна: при хранении на воздухе восстанавливается равновесие между влажностями воздуха и слоя в течение І-2 минут. В настоящей статье приведены результаты наших исследований о поведении катионов на слоях, изготовленных из силикагелей, полученных из различных фракций и различными методами очистки измельченного технического СТ КСК. Наши исследования, результаты которых приведены в опубликованной ранее статье [II] показали, что активность силикагеля значительно зависит, кроме фракционного состава, и от метода его очистки.

На пластинки наносили слои из силикагелей КСК-I,КСК-II, КСК-III [II] и "Вельм" толщиной 0, I5 - 0, I8 мм. СГ "Вельм" очищали двукратной обработкой холодной конц. НСІ. Удельная поверхность СГ "Вельм" - I, I9 м²/г (определяли прибором ПСХ-2). На четыре пластинки (I0х20 см) со слоями из различного СГ наносили микропилеткой по 2 мкл 0,005 М растворов CuS0₄, CdS0₄, ZnS0₄, Pb(N0₃)₂ и хроматографировали одновременно в одной и той же ненасыщенной камере "Шандон". Хроматографировали следующими элюентами: ацетон - 3 н НСІ = = 99:I (I) [I2], н-бутанол - I,5 н НСІ - ацетилацетон = IOO: :20:0,5 (II) [I3], н-бутанол - бензен - I н HNO₃ - I н НСІ= = 50:46:2,7:I,3 (III) и н-бутанол - бензен - I н HNO₃ - I н HCI = 70:26:2,7:I,3 (IУ).После хроматографирования пластинки высушивали под тягой и проявляли 0,05 %-ным раствором дитизона в ацетоне и хранили в парах аммиака.

Характеристики хроматограмм, полученных при хроматографировании элоентами (II) и (IV), приведены в таблице I.

Таблица

T

ALL									
Величина	Элюе: Сили	нт II кагель	in mar	rindi .	Элюент Силика	Элюент IУ Силикагель			
-orayirra	"Вельм"	KCK- -III	KCK- -II	KCK- -I	"Вельм"	KCK- -III	KCK- -II	KCK -I	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	
I.Время хромато- графиро- вания, мин 2.Высота подъема элюента, мм	220 100	220 95	220 87	220	I20 I00	I40 I00	I60 I00	250	
3. Значение R _f :	antil o genetic			e mel	12.750.00 12.750.00 12.750.00	and se	no 2130 X2012X	CTATO RUND	
РЬ	0,19	0,2I	0,2I	0,26	0,07	0,07	0,07	0,08	
Cu	0,27	0,38	0,38	0,42	0,15	0,17	0,20	0,2I	
Cd	0,85	0,89	0,84	0,84	0,50	0,55	0,58	0,55	
Zn	0,87	0,9I	0,89	0,90	0,68	0,8I	0,85	0,82	

Поведение Pb, Cu, Cd и Zn хроматографированием элюентамии (II) и (IV)

I	2	3	4	5	6	7	8	9
4.Длина пят- на, мм:		(Jacobs	006 101			19. 500		iro ener
Pb	38	40	36	24	14	I4	I4	I5
Cu	I9	I6	II	9,5	I9	17	II	IO
cd	3,0	6,0	6,0	6,0	30	23	20	I6
Zn	3,5	4,0	5,0	5,0	16	I4	I2	12

Из данных, приведенных в таблице I, следует, что с повышением активности слоя значения R_f меняются незначительно, но длины пятен Рb, Cu (элюент II) и Cu, Cd (элюент IV) сокращаются примерно в 2 раза.

KCK-I	KCK-11	KCK-III	Вельм
Фронт элюента	. 19 · · ·	-	
O constant		00 00	0
	0 0	Q. L . L . A .	BLAI A PROF
A Principal and a second	de . an	0 0	amon when the lite
Anna Anna Managara	tig yes and these so	particula accessiones and	0
and a set of the set o	- 8 - 12 - 8 - 14 -	- 1 Juli an ander	Ø
Стартовая линия			
1 2 3 4 a	δ ¹ 2 3 4	B ¹ 2 3 4	2 ¹ 2 3 cm 4

Фиг. 1. Хроматограммы катионов, полученных при хроматографировании элюентом ацетон – 3 н HC1 = 90 : 1. 1 – Рь, 2 – Zn , 3 – Cd , 4 – Cu.

При хроматографировании элюентом (I) время подъема элюента на высоту IOO мм на слоях из СГ КСК-I, КСК-II, КСК-III и "Вельм" соответственно равно 90, 46, 37 и 29 мин. Из полученных хроматограмм (фиг. I) следует, что с повышением активности слоёв (от "Вельм" до КСК-I) повышаются значения R_f и длина цятен Сси Рь. 2n и Cd на слоях из СГ КСК движутся во фронте и их нельзя денситометрировать. При элюенте (III) время хроматографирования на высоту 100 мм на слоях из СГ "Вельм", КСК-III, КСК-II и КСК-I соответственно 90, 100, 150 и 200 мин. Как видно из хроматограмм (фиг. 2), с повышением активностей уменьшается длина пятен Си и Сd соответственно от II,5 мм до 7,5 мм и от II,0 мм до 9,0 мм.



Фиг. 2. Хроматограммы катнонов, полученных при хроматографировании элюентом н-бутанол – бензен – 1 и HNO₃ – 1 и HC1 = 50:46 :2,7:1,3. 1 – Pb , 2 – Zn , 3 – Cd , 4 – Cu .

Из результатов исследований следует, что формы пятен на хроматограмме зависят от состава элюента, а также от активности силикагеля. При хроматографировании быстро поднимающимися элюентами необходимо использовать менее активные слои, а при медленно поднимающихся элюентах – более активные слои силикагеля. В этих случаях пятна на хроматограммах более компактные и круглые, что позволяет их денситометрировать с большей точностью.

Литература

1. N. Seiler, H. Möller. Chromatographia, <u>2</u>, Nr. 6, 273 (1969). 2. R. Guedes de Cawalho. J. Chromatog., 4, 353 (1960).

3. M. H. Hashmi, M. A. Shahid, A. A. Ayaz. Talanta, 12, 713, (1965).

4. E.G ag liardi, W.Likussar. Mikrochim. Acta, Nr.4, 765 (1965).

5. T.N a s c u t i u. Revue Roum. de Chimie, <u>12</u>, Nr.7, 845 (1967).

6. A.E. Sherwood. Metallurgia, 80, No. 481, 209 (1969).

7. М.П. Волннец, А.Н. Ермаков, Т.В. Фомина. Ж. неорг.химии, <u>14</u>, № 7, 1806 (1969).

8. M.Qureshi, M. A. Khan. Talanta, 13,117 (1966).

9. Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э. Шталя. "Мир", М., 1965, стр. 19.

10. F.G e i s s, H.S c h l i t t, A.K l o s e.Z. Analyt. Chem., <u>213</u>, Nr.5,331 (1965).

II. Х.О. Вильбок, М.Э.Пылдме, Ю.Х. Пылдме. См. наст. сб. стр. 55.

12. S.Takitani, N.Fukuoka, Y.Mitsuzawa. Japan Analyst, 13,469 (1964).

13. H. S e i l e r. Helv. Chim. Acta, 45,381 (1962) .

H.Vilbok, M. Põldme, J.Pôldme

Influence of Activity of Silica Gel in the Separation of Metal Ions by Thin Layer Chromatography

Summary

Copper, cadmium, zinc and lead have been separated on silica gel layers of various activity by means of several mobile phases. It has been found, that the shape of spots depends on the properties of the mobile phase and on the activity of silica gel. More compact spots have been obtained by developing with the fast migrating mobile phase on the silica gel layer of lower activity and with the slowly migrating mobile phase on the silica gel layer of higher activity.



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 319

1972

УДК 543.544

Х.О.Вильбок, М.Э.Пылдме, Ю.Х.Пылдме

СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЮЕНТ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ МЕДИ НА ТОНКОМ СЛОЕ СИЛИКАТЕЛЯ

При разделении меди, кадмия и цинка методом адсорбционной тонкослойной хроматографии на силикагеле большинство приведенных в литературе элюентов дают значения R_f для Cu меньше, чем для Cd и Zn [I,2,3,4,5,6,7]. Если при этом значения R_f существенно не отличаются, невозможно отделить Cu от других катионов в тех случаях, когда концентрации других катионов в разделяемых смесях велики, так как пятна быстрее движущихся катионов вытягиваются и покрывают пятна Cu. Для отделения Cu от Cd и Zn мы разработали новый элюент: бензен – ацетилацетон – уксусная кислота (96 %), где значение R_f Cu больше, чем для Cd и Zn.

Для выяснения оптимальных условий хроматографирования и влияния отношения отдельных компонентов в составе элюента провели ряд опытов при различных отношениях компонентов и с различными высотами подъема элюента. Опыты проводили на слоях из измельченного силикагеля КСК (0,040 – 0,050 мм), очищенного двукратной холодной обработкой концентрированной НСГ, толщиной слоя 0,15-0,18 мм. Концентрации сu\$04,Cd\$04 и Zn\$04 в разделяемом растворе – 0,01 М. Хроматографировали в нормальной ненасыщенной камере "Шандон". Хроматограммы проявляли раствором дитизона в ацетоне с последующим хранением в парах аммиака. Результаты опытов приведены в таблице I.

При всех элюентах пятна меди очень компактные. В элюенте БА-6 пятно ln поднимается, в элюенте БА-7 пятна Cd и Ln витягиваются со стартовой линии.

Таблица І

	Illump	Конце	нтра	UN KOM-	Высота	Время	Знач	Rf	
19 19	ента	бен- зен	аце- тил- аце- тон	уксус- ная кис- лота 96 %	ма Элюента, ММ	тогра- фиро- вания, мин	Cu	cd	Zn
I.	БА-I	90	5	5	55	30	0,38	0	0
2.	БА-2	75	20	5	55	20	0,73	0	0
3.	EA-3	75	20	5	35	IO	0,67	0	0
4.	БА-4	80	IO	IO	35	II	0,83	0	0
5.	БА-5	85	IO	5	35	15	0,60	0	0
6.	EA-6	50	IO	40	55	30	0,82	0	0,27
7.	БА-7	20	5	75	55	45	0,87	0,06	0,12

Поведение катионов Cu, Cd, Zn в элюенте бензен – ацетилацетон – уксусная кислота

Если в этих элюентах бензен заменяли толуеном и ксиленом, заметного изменения в поведении пятен Cu, Cd и Zn не происходило.

Из исследованных элюентов оказался подходящим БА-5, так как значение R_f меди достаточно для четкого отделения от катионов Cd и Zn. При использовании БА-I при подъеме элюента на 35 мм пятно Cu не отделяется полностью от пятен Cd и Zn, оставшихся на стартовой линии.

При хроматографировании элюентом БА-5 остались на стартовой линии Рb, Bi, Sn, Mn, Co, Cr (III).

Для выяснения отделяемости Сu от Cd хроматографировали элюентом БА-5 на одной пластинке размером 20х20 см толщиной слоя 0,15 мм три пробы из эталонного раствора CuS0₄ и 8 проб из растворов CuS0₄ (пробы наносили в один прием по 2 мкл) с различными концентрациями CdS0₄ (во всех растворах Cu - 0,052 мкг/мкл). Высота подъема элюента 35 мм. Хроматограммы проявляли 2 %-ным водным раствором диэтилдитиокарбамата натрия. Во всех пробах Cu был отделен от Cd и пятна Cu были на одной линии. Полученную хроматограмму денситометрировали в отраженном свете при длине света 430 нм денситометром "Хромоскан" три раза поперек направлению движения элюента. Площади пиков полученных на миллиметровой бумаге денситограмм подсчитали. В таблице 2 приведены средние из трех параллельных измерений.

Таблица 2

Отделение Си от Сd элюентом БА-5 при концентрации Сu 0,052 мкг/мкл

Bounna		Отношение концентраций Cd и Cu									
реличина	0	30:I	100:I	300:I	600:I	I000:I	3500:I	5000:1			
I, MM ²	62,5	63,5	64,0	63,0	61,5	62,0	59,5	58,0			
\sqrt{I} , MM	7,91	7,97	8,00	7,94	7,84	7,87	7,71	7,62			
$\frac{\sqrt{I_2} - \sqrt{I_4}}{\sqrt{I_4}} \cdot 100$	P _ 80,3	0,76	I,I4	0,38	-0,89	-0,5I	-2,53	-3,67			

I. - площадь пика эталонного пятна,

I, - площадь пика отделенного пятна.

Из результатов, приведенных в таблице 2, видно, что с повышением отношения Cd и Cu появляется тенденция к уменьшению площадей пиков денситограмм. Это, вероятно, обусловлено тем, что некоторое количество Cu остаётся в стартовом пятне у Cd.

Так же, как при избытке Cd , определяли разделительную способность при избытках In и Рb. Результаты опытов приведены в таблице 3.

Во всех пробах, кроме последних (Zn:Cu = 4000:I и Pb:Cu = 5000:I), где часть Cu осталась на стартовой линии в пятнах Zn и Pb, Cu был отделен.

Из полученных результатов следует, что элюент бензенацетилацетон – уксусная кислота (96 %) = 85:10:5 подходит для отделения микроколичеств меди от больших количеств катионов, которые остаются на стартовой линии.

69

	Отношение концентраций Zn и Cu								
Величина				ac non	dour bait		n cu		
004.0 1:00000 T	0	50:I	I00:I	500:I	I000:I	1800:I	2200:I	4000:I	
I, MM ²	37,3	38,0	39,0	39,0	41,0	42,0	38,0	II,0	
√I, MM	6,II	6,16	6,25	6,25	6,40	6,48	6,16	3,32	
$\frac{\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1}}{\sqrt{I_4}} \cdot 100$	-	0,82	2,30	2,29	4,75	6,08	0,82	-45,7	
	1 10	Oth	юшение	е конц	ентраци	й РЬ з	x Cu		
6. 3h-6 1 S	0	50:I	I00:I	200:I	500:I	I000:I	3000:I	5000:I	
I, MM ²	36,0	36,0	36,0	39,0	35,0	37,5	37,0	25,0	
√I, MM	6,00	6,00	6,00	6,25	5,92	6,12	6,08	5,00	
$\frac{\sqrt{I_2} - \sqrt{I_4}}{\sqrt{I_4}} \cdot 100$	-	0	0	4,17	-I,33	2,00	I,33	-16,69	

Отделяемость Си от Іп и Рь хроматографированием элюентом БА-5, при концентрации Си 0,052 мкг/мкл

Литература

1. H. Seiler, M. Seiler. Helv. Chim. Acta, 43, 1939 (1960).

2. H. S e i l e r. Helv. Chim. Acta, 45, 381 (1962).

3. P. Kunzi, J. Bäumler. J. Im Obersteg. Deutsch. Zeitsch. Gericht. Med., <u>52</u>, 605 (1962).

4. S. Takitani, M. Fukazawa, H. Hasegawa. Japan Analyst, <u>12</u>, 1156 (1963).

5. L.F. Druding. Anal. Chem., 35, 1583 (1963).

6. A.E. Sherwood. Metallurgia, <u>80</u>, Nr.481, 209 (1969).
7. V. Miketuková, R.W. Freu, J. Chromatog., 47, 427 (1970).

H.Vilbok, M.Poldme, J. Poldme

A Selective Mobile Phase for Separation of Copper

on Thin Layer of Silica Gel

Summary

A mobile phase benzene - acetylacetone - acetic acid (96%) = 85:10:5(by volume) has been described, by means of which only ions of Cu, having R_f value 0,60, have migrated. Pb,Bi,Sn,Mn,Co,Cd,Zn and Cr(III) have remained on the starting line.



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДН ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

	CE	P	RN	A		No	319		1972
--	----	---	----	---	--	----	-----	--	------

УДК 54-386.541.49-546.882

Л.И. Пец

О РАСТВОРИМОСТИ ГИДРООКИСИ ТАНТАЛА В ЛИМОННОЙ КИСЛОТЕ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ЗНАЧЕНИИ рН

Ранее была изучена растворимость свежеприготовленной гидроокиси ниобия в разбавленных растворах лимонной кислоты, при значениях pH растворов 0,9 I,8, 2,3, температуре 20 ^о и постоянной ионной силе ($\mu = 0,5$) [I]. В данной работе изучали растворимость свежеприготовленной гидроокиси тантала в аналогичных условиях, в интервале концентрации лимонной кислоты от 0,004 до 0,128 М.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента описана ранее [1].

Гидроокись тантала получена из титрованного раствора танталата калия. Концентрацию тантала в растворе определяли после предварительной обработки пробы экстракционно-колориметрическим методом с родамином 6Ж [2]. Предварительная обработка проб была следующей. Аликвотную часть раствора выпаривали, сухой остаток обрабатывали серной кислотой, избыток последней удаляли при нагревании, сплавляли с кислым сернокислым калием, сплав растворяли в "фоне" и проводили колориметрическое определение тантала.

Результать опытов приведены на фиг. І. При каждой из заданных величин pH (0,9, I,8, 2,3) растворимость гидроокиси тантала при указанных условиях находится в прямолинейной зависимости от общей концентрации лимонной кислоть. Исходя из констант диссоциации, проведен расчет



74 74

1, TRANSK REPARTMENTER STATE OF THE ARCHER SCHLART

форм лимонной кислоты при изучаемых значениях рН и для иона $[H_2C_6O_7H_5^-]$ результаты расчета представлены графически [I]. Константы нестойкости цитратных комплексов тантала не определены. Поэтому косвенным критерием существования того или иного комплекса в растворе может явиться сравнение отношений тангенсов углов наклона прямых растворимости гидроокиси тантала при двух значениях рН с отношением тангенсов углов наклона прямых концентраций продуктов диссоциации лимонной кислоты при тех же значениях рН раствора. Полученные отношения будут наиболее близкими в том случае, когда рост растворимости обусловлен увеличением концентрации основного иона.

Приняты следующие обозначения: $tg\alpha_1, tg\alpha_2, tg\alpha_3$ – тангенсы углов наклона прямых растворимости гидроокиси тантала, $tg\beta_1, tg\beta_2, tg\beta_3; tg\gamma_1, tg\gamma_2, tg\gamma_3; tg\lambda_1, tg\lambda_2, tg\lambda_3 –$ тангенсы углов наклона прямых концентраций продуктов диссоциации лимонной кислоты в зависимости от общей концентра $ции лимонной кислоты в раствора, <math>\beta$ – для иона $[H_2C_6O_7H_5^{-1}]$ χ – для иона $[HC_6O_7H_5^{-2}-]$ и λ – для иона $[C_6O_7H_5^{-3}-];$ ионом $[C_6O_7H_4^{-4}-]$ из-за его ничтожной концентрации можно пренебречь; индексы I, 2, 3 относятся соответственно к pH 0,9, I,8, 2,3.

Исходя из данных, приведенных на фиг. I, рассчитаны отношения тангенсов α₁, α₂, α₃. Значения отношений тангенсов β, γ, λ взяты из ранее опубликованной работы [I].

$\frac{\mathrm{tg}\mathrm{d}_2}{\mathrm{tg}\mathrm{d}_1}$	$\frac{tg \beta_2}{tg \beta_1}$	$\frac{\operatorname{tg}\chi_2}{\operatorname{tg}\chi_1}$	$\frac{\operatorname{tg} \lambda_2}{\operatorname{tg} \lambda_1}$
2,34	7,84	64,0	484
$\frac{tg \alpha_3}{tg \alpha_2}$	tg β ₃ tg βz	$\frac{\operatorname{tg}\mathfrak{F}_3}{\operatorname{tg}\mathfrak{F}_2}$	$\frac{tg\lambda_3}{tg\lambda_2}$
I,70	4,0	I6,I ·	66,6

Таблица І

Из данных табл. І видно, что относительное повышение растворимости гидроокиси тантала, при переходе от рН 0,9 к

рН I,8 $\left(\frac{tg \alpha_1}{tg \alpha_1}\right)$ наиболее близко к относительному повншению концентрации иона $\left[H_2C_6O_7H_5^{-}\right] - \left(\frac{tg \beta_2}{tg \beta_4}\right)$, а при повышении рН от I,8 до рН 2,3 $\left(\frac{tg \alpha_3}{tg \alpha_2}\right)$ к относительному повышению концентрации того же иона $\left(\frac{tg \beta_3}{tg \beta_2}\right)$. Отсюда можно предположить, что основную роль в комплексообразования и переведении гидроокиси тантала в раствор играет ион $\left[H_2C_6O_7H_5^{-}\right]$

Выводы

I. Определена растворимость свежеосажденной гидроокиси тантала в лимонной кислоте, в интервале концентраций от 0,004 М до 0,128 М, при значениях рН раствора 0,9, 1,8, 2,3.

2. Сопоставлением прямолинейных кривых зависимости растворимости гидроокиси тантала от концентрации лимонной кислоты, при переходе от меньшего значения pH к большему, с прямолинейными кривыми зависимости концентрации продуктов диссоциации лимонной кислоты от общей ее концентрации при тех же значениях pH, дает возможность предположить, что главную роль в образовании растворимого комплекса тантала в указанных условиях играет ион [H₂C₆O₇H₅].

Литература

І. Л.И. Пец. Труды ТПИ, серия А, № 303,105, (1971).

2. Н.И. Павлова, И.М. Блюм. Зав. лаб. 29, 1305 (1962).

L.Pets

Zur Lösbarkeit des Tantalhydrozids in Zitronensäure

bei verschiedenen pH-Größen

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Lösbarkeit des frisch zubereiteten Tantalhydroxids in schwachen Lösungen der Zitronensäure bei pH-Größen 0,9; 1,8; 2,3 untersucht.

Die Gegenüberstellung geradliniger Kurven der Abhängigkeit des Tantalhydroxids von der Konzentration der Zitronensäure und der geradlinigen Kurven der Abhängigkeit, der Dissoziationsprodukte der Zitronensäure bei den gleichen pH-Größen gibt Anlag zur Annahme, daß das Ion [H₂C₆O₇H₅] bei der Bildung des lösbaren Komplexes die Hauptrolle spielt.



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

C	E	P	И	R	A	ję.	319	1972

УДК 543.849

Л.И. Пец

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МАРГАНЦА (II) ПЕРСУЛЬФАТ ИОНОМ

Известен ряд кинетических методов количественного определения микроколичеств серебра. Наиболее чувствительные из них основаны на каталитическом действии серебра при окислении органических веществ (п-фенетидина, пирокатехинового фиолетового, кадиона) персульфат-ионом [I-3]. Однако для определения серебра в реальных объектах удобнее использовать индикаторные реакции, протекающие в сильно кислой среде, не требующие очень точной регулировки рН раствора и более избирательные, чем реакции, в которых восстановителем является органический реактив.

Underwood и другие изучали каталитическую реакцию между Mn (II) и персульфат ионом для количественного определения серебра [4]. Nakagawa и другие использовали указанную реакцию для определения серебра в горных породах [5].

Остался неясным ряд вопросов, решение которых необходимо для использования этой довольно избирательной и весьма простой в выполнении реакции для определения $10^{-8} - 10^{-6}$ г серебра в анализируемом объеме раствора.

Так как в последующей работе, при экстракционно- реэкстракционном отделении серебра от макро- и микрокомпонентов, оказалось возможным использование солянокислого раствора с концентрацией не ниже 0,3 н , то настоящая работа и посвящена вопросу возможности определения микроколичеств серебра по кинетической реакции Мп (II) и персульфат иона в присутствии хлорид ионов. Параллельно изучалась эта же реакция в отсутствие хлорид ионов.

Экспериментальная часть

Исходный стандартный раствор серебра с содержанием I мг/мл Ag (I) готовили из нитрата серебра марки X.Ч. растворением точной навески в $0, I + H_2 \$ 0_4$. Рабочие растворы с меньшим содержанием серебра готовили ежедневно последовательным разбавлением исходного раствора. Раствор сульфата марганца (4,34 10^{-3} М)готовили растворением I г/л Mn $\$ 0_4$ x х $5 H_2 0$. Содержание марганца определяли методом Фольгарда [6]. Ортофосфорную и соляную кислоты использовали марки X.Ч. Все растворы готовили на бидистилляте. Персульфат калия марки ч.д.а. Шосткинского завода химреактивов.

Методика эксперимента была следующей. Растворы реагентов и катализатора помещали в реакционную пробирку в определенной последовательности: билистилят или раствор соляной кислоти, растворы серебра, ортофосфорной кислоти, сульфата марганца. Общий объем доводили бидистиллятом до 8 мл и добавляли твердый персульфат калия. Растворы переменивали и пробирки помещали в кипящую водяную баню. Использовали метод фиксированного времени. Каталитический эффект наблюдается не сразу, различие между скоростями холостой и кинетической реакциями хорошо заметно через 7-10 минут. По истечении времени для остановки реакции реакционную смесь B пробирке охлаждали. Осадок отфуговывали и измеряли оптическую плотность центрифугата на фотоколориметре ФЭК-56 ($\lambda_{abb} = 540$ нм, l = 3,0 мм). Окраска растворов устойчива в течение 2-3 часов. Для построения графиков использовали величины оптических плотностей продуктов каталитической и холостой реакций, а также величину ΔD, представляющую разность оптических плотностей продуктов каталитической и холостой реакций. Так как раствор, в котором протекает некаталитическая реакция, поглощает свет, то каждая серия опытов сопровождалась серией холостых опытов.

Для выбора оптимальных условий проведения реакции изучали зависимость скорости реакции от концентрации ионов Mn (II), Ag (I), S₂0²⁻, P0³⁻ в присутствии хлорид ионов (0,665 мг/мл и I,56 мг/мл). При проведении реакции в присутствии I,56 мг/мл хлорид ионов получены маловоспроизводимые результаты, что, вероятно, связано с побочно протекающей реакцией 5Cl + Mn 04 + 8H⁺ - 4H₂0 + $\frac{5}{2}$ Cl₂ + Mn²⁺.



Фиг. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации Mn S04 1 – некаталитическая реакция, 2 – каталитическая реакция, 3 – некаталитическая реакция в присутствии Cl⁻, 4 – каталитическая реакция в присутствии Cl⁻

Поэтому в статье не приводятся эти данные. На фиг. I и 2 представлена зависимость скоростей каталитической и холостой реакций от концентрации Mn (II) и K₂S₂O₈. Зависимость линейная в широком интервале концентраций. Максимум в скорости каталитической реакции не наблюдается. Для проведения реакции выбрали концентрации Mn (II) 5,43·10⁻⁴ M и $K_2 S_2 0_8 - 0,6 - 0,7$ г/мл. Использование $(NH_4)_2 S_2 0_8$ в качестве восстановителя приводит к быстрому обесцвечиванию растворов и невозможности колориметрирования.



Фиг. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации K₂S₂O₈ 1 - некаталитическая реакция, 2 - каталитическая реакция.

На фиг. З представлена зависимость скорости каталитической реакции от концентрации ортофосфорной кислоты, вводимой для предотвращения образования Mn (IУ). Полученная зависимость также линейна. Проведение каталитической и некаталитической реакций в отсутствии хлорид ионов (фиг. 3, кривне I,2) и в присутствии хлорид ионов (фиг. 3, кривне 3,4) возможно, начиная соответственно с концентраций раствора по ортофосфорной кислоте 0,28 М и 0,16 М.





- некаталитическая реакция,
 каталитическая реакция,
- 3 некаталитическая реакция в присутствии Cl
- 4 каталитическая реакция в присутствии СС

Определено время проведения реакции. Максимальная разность между скоростяли каталитической и некаталитической реакциями имела место при IO мин., а в присутствии хлорид иона – при 8 минутах.



Фиг. 4. Зависимость скорости реакции от концентрации серебра в растворе 2,4 - 10⁻⁸-10⁻⁷г/мл 1,3 - 10⁻⁸-10⁻⁷г/мл.

При выбранных условиях были построены графики зависимости скорости реакции от концентрации ионов серебра в растворе (фиг. 4). Оказалось, что они имеют линейный вид только в том случае, если концентрация серебра в реакционной смеси не превышает 10⁻⁷ г/мл (кривне 2,4). При более высокой концентрации графики имеют вид, соответствующий кривым I и 3 на фиг. 4. Такой вид кривых вероятнее всего объяснить образованием каталитически неактивных ионов серебра. Калибровочным графиком является прямая, построенная в координатах $\Delta D - CA_g$, если концентрация серебра изменяется в пределах $10^{-9} - 10^{-8}$ г/мл.

Выяснение условий проведения реакции и наличие линейной зависимости между скоростью реакции и концентрацией серебра позволили предложить следующий метод определения серебра в присутствии хлорид ионов.

В пробирку, емкостью IO-I5 мл вносили 5 мл солянокислого реэкстракта (0,3 н HCL), содержащего ионы серебра, I мл H₃PO₄ (I:8), I мл MnSO₄, объем доводили бидистиллятом до 8 мл, добавляли 5 г твердого K₂S₂O₈. Растворы перемешивали, в момент помещения пробирок на кипящую водяную баню включали секундомер, по истечении 8 мин. пробирки охлаждали в течение 20-30 мин., центрифугировали и колориметрировали.

Методика была проверена на солянокислых реэкстрактах, статистически обработанные данные приведены в таблице I.

Таблица І

Введено Ад мкг/мл · IO ³	n	Найдено Ад мкг/мл · 10 ³	82 10 ⁶	8 10 ³	tga.S Vn 10 ³
6,25	6	6,65	0,69	0,83	0,87
12,5	6	13,0	5,5	2,35	2,47

Определение серебра в солянокислом реэкстракте

Выводы

Найдени оптимальные условия для каталитического действия ионов серебра на реакцию окисления марганца (II) персульфат ионом в кислой среде в присутствии хлорид ионов. Разработана методика определения серебра на основе его каталитического действия. Чувствительность 10⁻⁸ мкг/мл.

Литература

I. T. Braun. Z. anal. Chem., 159, 135 (1957).

2. Э.И. Ясинскене, И.И. Бирмантас, В.В. Реклите. Труды АН Литовской ССР, 38,81 (1964).

3. Э.И. Ясинскене, Э.К. Янкаускене. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 13, ИРЕА, 1966.

4. H.L. Underwood, A.M. Burrill, L.B. Rogers. Anal. Chem., 24, 1597 (1952).

5. H.M. Nakagawa, H.W. Lakin. Geol. surv. research, 525-c, C 172, (1965).

6. Г. Шарло. Методы аналитической химии. "Химия", 1966, стр. 705.

L.Pets

About Catalytic Determination of Silver in Persulfate

Oxidations

Summary

Optimum conditions have been found for catalytic activity of silver in persulfate oxidations in a sour medium, in presence of chloride ion.

A method for determining silver based on catalysing the oxidation of manganese (11) by persulfate has been worked out. The sensitivity of this method is 10^{-9} g/ml of silver.

TAILINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

朣 319

I972

УДК 661.632.1

М.А.Вейдерма, А.И.Ребанех

ИЗОТЕРМЫ-ИЗОХРОНЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АПАТИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Изотермы-изохроны разложения природных фосфатов при изменяющейся концентрации раствора серной кислоты имеют сложную конбигурацию вследствие образования на частицах фосфата малопроницаемых пленок сульфата кальция и различия B свойствах кислоты [I-6]. Имеющиеся в литературе данные по кинетике и полноте сернокислотного разложения апатитового концентрата получены в условиях, далеких от применяемых в практике, например по соотношению жидкой и твердой фаз [I]. или с варьированием параметров в относительно узком диапазоне. В работе М.Е. Позина с сотрудниками исследовано разложение апатита при концентрации серной кислоты 35-75 % N температуре 50-90 °С, но при одной норме кислоты, составляищей IIO % от стехнометрической для получения монокальцийфосфата [3], в другой работе - в более широком диапазоне нормы кислоты (80-150 %), но при концентрации кислоты 55-68 %, температуре 105°С и продолжительности перемешивания 7 мин [4].

В данной статье приводятся результати определения изотерм-изохрон разложения апатита серной кислотой в условиях незагустевающей пульпи с варьированием параметров в большем диапазоне. Концентрация кислоти изменялась в пределах от 40 % до максимально возможной (60-75 %), норма кислоти – IIO-I50 % от стехиометрической, температура 75-IO5 °C, а время реакции до 2 часов. Применялись две проби апатитового концентрата (39,58 % P₂0₅) различной степени измельчения (см. таблицу I).

X В экспериментальной части работы принимали участие Р.К.Равасоо и Х.Э. Уусма.

Таблица І

Hassaure mooth	Содерж	Удельная			
	¥I5 0	-I50 +I00	-I00 +7I	-7I	поверх- ность, см ² /г
Стандартного помола	10,8	23,I	51,0	I5,I	975
Тонкого помола	0,8	7,8	0,2	91,2	I740

Гранулометрический состав апатита

Разложение апатита проводилось в периодических условиях в течение 2 часов в термостатированном цилиндрическом реакторе объемом 250 мл. Реактор был снабжен лопастной мешалкой, вращающейся с окружной скоростью лопати I,4 м/сек. Коэффициент разложения апатита определяли объемным экспрессным методом, а в конечной пульпе также классическим весовым методом. При экспрессном анализе применяли двустадийное титрование фильтрата пульпы по метиловому оранжевому и фенолфталеину [7]. При IO5 ^оС использовалась методика с применением смещанного индикатора и осаждением кальциевых солей [8], обеспечивающая в этом случае результаты, наиболее совпадающие с данными по весовому методу.

Изотермы-изохроны разложения апатита стандартного помола при 90 °C и трех разных нормах кислоты (IIO, I25 и 150 % от стехнометрической) приведены на фиг. 1-3. Ход кривых на этих фигурах сходен. Увеличение концентрации кислоты до 50-60 % Н, 90, содействует повышению скорости и полноты разложения апатита. Разложение апатита в конечных пульпах достигало, в зависимости от нормы кислоты, 87-97 %. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты наблодеется резкое снижение степени разложения апатита и на всех кривых появляются минимумы. Участок наибольшего падения кривых передвигается с увеличением нормы кислоты в сторону меньшей ее концентрации и находится при нормах 150 и 125 % соответственно при концентрациях 57-59% и 61-62%. При норме IIO % пульпа теряет текучесть при концентрации КИСЛОТН около 60 % и фиксирование концентрации, при которой наблодается неибольшее ухудшение разложения апатита в пульпе, не представлялось возможным.



T	p	e 90°C	и норме	э ки	слоты 1	10 %		
1	-	время	реакции	10	мин,			
2	-	"	2000 100000	30	мин,			
3	-		"	60	мин,			
4	-	*		90	мин,			
5	-	-	105 15 1935	120	мин (в	се по	объемному	методу
							a	нализа);
п	7H	ктирная	я кривая	- 1	20 мин	по вес	совому анал	изу,

При больших нормах дальнейшее увеличение концентрации кислоты ведет к новому подъему кривых разложения. При норме 150 % кривые достигают максимума при концентрации около 70 %, а дальнейшее увеличение концентрации H₂SO₄ приводит снова к ухудшению разложения.

Сравнение 10- и 120-минутных изотерм-изохрон разложения апатита при 90 °C и разных нормах кислоты показывает



Фиг. 2. Зависимость коэффициента разложения апатита (К.%) от концентрации серной кислоты (С. % H₂SO₄) при температуре 90°С и норме кислоты 125%. Обозначения см. фиг. 1.

(фиг. 4), что в начальной стадии разложения с увеличением нормы кислоты разложение апатита ухудшается. При длительном смешивании реагентов увеличение нормы кислоты способствует более глубокому разложению апатита только при концентрациях более низких, чем соответствует минимумам на кривых разложения. В полосе минимумов увеличение нормы кислоты может ухудшать разложение апатита.

Сравнение изотерм-изохрон, подученных при норме кислоты 150 % и разных температурах (фиг. 5А) свидетельствует о том, что с повышением температуры минимумы на кривых

90



9I



Фиг. 4. Зависимость коэффициента разложения апатита (К,%) от концентрации серной кислоты (С, % H₂SO₄) при 90°С (сплошные кривые соответствуют времени разложения 120 мин., пунктирные – 10 мин.): 1 – норма кислоты 110% от стехнометрической, 2 – 125%, 3 – 150%.

разложения (а также максимумы IO-минутных кривых) передвигаются в сторону более низких концентраций кислоты. Это явление имеет место также при переходе от 90 до IO5 ^OC в опытах с применением нормы I25 % (фиг. 5Б). В диапазоне оптимальных концентраций кислоты (по степени разложения апатита) увеличение температуры вызывает ускорение разложения апатита, но мало влияет на полноту его растворения после 2-часового перемешивания. В зоне минимумов повышение температуры иногда ухудпает разложение апатита.





Влияние тонины помола апатита на ход изотерм-мзохрон его разложения является значительным в начальной стадии взаимодействия почти во всем изученном диапазоне концентраций кислоты (фиг. 6). При длительном смешивании реагентов это влияние более заметно в полосе минимумов. Кроме того, при более тонком помоле апатита участок высоких степеней его разложения расширяется в сторону более высоких концентраций серной кислоты.

Полученные данные представляют интерес для выбора оптимальных параметров при сернокислотной переработке апатита в минеральные удобрения и полупродукты их производства.

Выводы

Определены изотермы-изохроны разложения апатита различной степени измельчения в пульпах при концентрации серной кислоты 40-70 %, норме ее IIO-I50 % от стехиометрической (для получения монокальцийфосфата), температуре 75 .-IO5 ^оС и времени обработки до 2 часов. Показано влиние указанных параметров на расположение максимумов и минимумов на изотермах-изохронах.

Литература

I. Е.Б. Бруцкус, М.Л. Чепелевецкий. Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, <u>20</u>, 383(1950).

2. М.Л. Чепелевецкий, Е.Б. Бруцкус. Суперфосфат. Госхимиздат, 1958.

3. М.Е. Позин, Б.А. Копнлев, Тен Се-Ден. Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 36, 5(1956).

4. М.Е. Позин, Г.С. Григорьев, Б.А. Копылев, А.Д. Соколова. ЖПХ, <u>31</u>, 693 (1958).

5. М.Е. Позин, Д.Ф. Жильцова, А.А. Нарет. ЖИХ, <u>42</u>, 241(1969).

6. I.D. Hatfield, D.W. Rindt, A.V. Slack. Ind. Eng. Chem., 51, 677 (1959).

7. М.Е. Позин, Б.А. Копнлев. Новые методы получения минеральных удобрений. Госхимиздат, 1962.

8. Э.Э. А а с а м я э. Методы анализа и контроля произволства в хим.промышленности, № 10, 24(1969).

M.Veiderma, A.Rebane

Isotherms-Isochrones of Apatite Decomposition with Sulfuric Acid

Summary

LENDOWE PORCH TROCO

In this paper isotherms-isochrones of decomposition of apatite with sulfuric acid in slurry are given in wide range of parameters (degree of fineness of apatite, acid concentration, acid rock ratio, temperature, time of mixing). The influence of above mentioned parameters upon the decomposition degree of apatite and on disposition of minimums and maximums of isotherms-isochrones has been determined. TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYJH TAJJINHCKOFO HOJNTEXHNYECKOFO NHCTNTYTA

	C	E	P	N	R	A		M	319						197
--	---	---	---	---	---	---	--	---	-----	--	--	--	--	--	-----

УДК 543.544

Х.О.Вильбок, П.Ф.Раудсепп

ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (Ш)

Денситометрический метод является быстрым, достаточно чувствительным и достоверным методом прямого количественного определения веществ на хроматограмме, разделенных методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Денситометрический метод предпочтителен тогда, когда компактные пятна на хроматограмме имеют интенсивную и постоянную во времени окраску и хорошую контрастность по отношению к фону. Для получения точных и воспроизводимых результатов следует учитывать ряд параметров, как связанных с измерительным прибором, т.е. с денситометром, так и с хроматограммой. Параметры, связанные с денситометром, можно держать постоянными, тогда как параметры, связанные с хроматограммой, всегда меняются. Поэтому при определенных параметрах денситометра результати могут бить полностью воспроизводимыми только тогда, когда окрашенные пятна данного вещества имеющего определенную концентрацию, идентичны по форме, величине, распределению вещества в сорбенте, а также и по отношению к фону сорбента [].

Денситометрический метод прямой оценки тонкослойных хроматограмм представляет собой косвенный метод анализа, т.е. числовые значения независимых переменных × уже заданы перед опытом, а числовые значения зависимых переменных у получаются в ходе опыта. В большинстве случаев между значениями у и × не действует прямолинейная зависимость. Поэтому градуировочные кривые следует считать прямолинейными только в относительно узких пределах количества вещества в пятые. Зато прямолинейная часть в значительной мере может быть удлинена, если используются оси координат lax [2]. N

Таким образом, в прямолинейной части градуировочной кривой имеет место зависимость

$$\sqrt{I} = a + 10 b l q W, \qquad (I)$$

- I интегрированная функция площади пятна и его оптигле ческой плотности. (мм²).
 - W количество нанесенного вещества, (мкг),
- а и b постоянные. IO масштабный фактор (т.е. значению I мм на оси VI соответствует значение 0.10 на оси lqW), обеспечивающий угол наклона прямой примерно 45 °.

Постоянные b и C зависимости (I) вычисляют метоном регрессионного анализа [3]:

$$0 = \frac{m \sum x_{i} y_{i} - \sum x_{i} \sum y_{i}}{m \sum x_{i}^{2} - (\sum x_{i})^{2}},$$
 (2)

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{m}, \qquad (3)$$

гле X' = 10 lq W; - измеренные значения независимых переменных.

У; = √I; - измеренные значения зависимых переменных.

m - число взаимосвязанных пар (xi, yi).

Разброс измеренных значений (У;) относительно внчисленных (Y;) характеризуется дисперсией 5° [3]:

$$s_{o}^{2} = \frac{\sum (y_{i} - Y_{i})^{2}}{m-2} = \frac{\sum y_{i}^{2} - a \sum y_{i} - b \sum x_{i} y_{i}}{m-2}$$
(4)

и дисперсиями постоянных b и с [3]:

$$s_{b}^{2} = \frac{m s_{o}^{2}}{m \sum x_{i}^{2} - (\sum x_{i})^{2}},$$

$$s_{a}^{2} = \frac{s_{b}^{2}}{m} \sum x_{i}^{2}$$
(5)
(6)

со степенями свободы f = m - 2.

Если каждая из m эталонных проб наносится на тонкослойную пластинку без повторений, а проба с неизвестным содержанием наносится n; раз и из этих n; параллельных определений образовано среднее У_A, то доверительный интервал для денситометрического метода получают по соотношению [3].

$$\Delta x = \frac{t(P,f)}{b} \sqrt{s_o^2 \left\{ \frac{1}{n_j} + \frac{1}{m} + \frac{m(\bar{y}_A - \bar{y})^2}{b^2 [m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]} \right\}},$$
 (7)

где

$$y = \sum y_i / m$$
 - среднее значение измерений эталон-
ных проб.

Так как $x = 10 \log W$, то количество нанесенного вещества с доверительным интервалом находят по соотношению

$$W \pm \Delta W = 10^{(X \pm \Delta X)/10}$$
(8)

и относительную ошибку денситометрического метода анализа по соотношению

$$\mathbf{\varepsilon} = \frac{\pm \Delta W}{W} 100 \%. \tag{9}$$

В качестве мерн чувствительности денситометрического метода анализа выбирается такое количество определяемого вещества, вероятность определения которого достаточно близка к единице. Если между значениями у и × существует линейная связь, то верхняя доверительная граница наименьшего значения измерения $y_u = \sqrt{I_u}$ определяется ошибкой постоянной с

 $y_u < y_{\min} + t(\overline{P}, f) \cdot s_a, \qquad (10)$

где t(P,f) – предел интегрирования для t -распределения в зависимости от вероятности P (односторонняя постановка задачи) и степеней свободы f,

У_{min} = √I_{min} - наименьшее измеренное значение, которое находится на данной прямой.

Для характеристики метода необходимо знать то наименьшее значение W_u, которое может быть обнаружено денситометрическим методом. Поэтому при переходе от значений у к значениям X необходимо принимать во внимание доверительный интервал линии регрессии. Так как нижняя доверительная граница градуировочной прямой приближенно характеризуется асимптотой соответствующей гиперболн [3]

$$y = a + bx + t(\bar{P}, f) \cdot s_b(x - \bar{x}), \quad (II)$$

то после подставления значения y_u , найденного из соотношения (IO), в соотношение (II), получают

$$X_{u} < \frac{t(\overline{P}, f)(s_{a} + \overline{x}, s_{b}) - a + y_{min}}{b + t(\overline{P}, f) \cdot s_{b}}$$
(12)

и наименьшее значение W_u вычисляют подобно соотношению (9)

$$W_u = 10^{X_u/10}$$
. (13)

Несмотря на то, что соотношение (I3) не позволяет точно определить предела чувствительности денситометрического метода, все же при помощи его возможно оценивать возможности денситометрического определения различных веществ.

В последние годы разработаны методы денситометрического определения микрограммовых количеств Fe (Ш), отделенных методом TCX [4,5]. Поскольку указанные методы являются лишь полуколичественными, то целью настоящей работы являются разработка более точного и чувствительного метода денситометрического определения Fe (Ш) в присутствии больших количеств Al, Cu, Mg, Nu и K и статистическая оценка точности и чувствительности его.

Нами разработаны условия разделения Fe (Ш) и Al методом TCX на силикагеле (СГ), которые удовлетворяют следующим требованиям:

I. Достижение количественного разделения Fe (Ш) и Al; если возможно разделение более трудно разделяемых элементов Fe (Ш) и Al, то может быть легко осуществимо отделение Fe (Ш) от Ca, Mg, Na и K. Указанные разделения имеют значения для анализа силикатных пород, природных вод, пищевых продуктов и т.д.

2. Получение на хроматограмме компактных пятен Fe (Ш).

3. Получение воспроизводимых значений R.

Выполнение указанных условий вместе с выбором подходящего проявителя обеспечивает денситометрическое определение Fe (Ш). В качестве сорбента использовался очищенный [6] СТ марки КСК. Приготовление водной суспензии из СТ и крахмала для покрытия пластинок (200х100 мм, 200х200 мм) и нанесение слоя сорбента номинальной толщины 0,25 мм на пластинки проводалось обычно [7]. Растворы смеси FeCl₃ и AlCl₃ наносились на пластинки при помощи 2 мкл микропилетки. Применялся элюент н-бутанол-бензен-I N HNO₃ - I N HCl (50:46:2,6:I,4), с которым Fe (Ш), Al, Co, Mg, No и К мигрируют на CT с относительно малой скоростью [8]. Разделение проводилось методом восходящей техники в камерах нормального типа.

Оптимальные условия разделения Fe (Ш) и Al получены в ненасыщенных камерах. В насыщенных камерах при большей скорости продвижения элюента получен больший эффект разделения, но полученные кометообразные пятна не подходят для пенситометрического определения. В то же время в ненасищенных камерах при меньшей скорости продвижения элюента получены более низкие значения R. Это вызвано тем, что часть растворителя испаряется с поверхности СГ и пари относительно большей плотности продвигаются вниз против направления продвижения элюента на СГ, вследствие чего наблюдается увеличение KOMпактности пятен. Отсутствие существенного различия между разделениями на активированных и неактивированных Пластинках объясняется быстрым уменьшением активности активированных пластинок из-за поглощения ими влаги, содержащейся в атмосфере камеры разделения.

В ненасищенных камерах достигнута достаточная воспроизводимость значений R_f Fe (Ш) и At (соответственно 0,12 <u>+</u>0,0I и 0,005 <u>+</u>0,005) при продвижении фронта элюента от стартовой линии на высоту IO0 мм.

Для проявления Fe (Ш) применяли:

I) 2 %-ный водный раствор K₄Fe(CN)₆ с последующим помещением кроматограммы в камеру, насыщенную HCl;

2) 1%-ный раствор виолуровой кислоты в 50 %-ном водном растворе этанола с последующим нагреванием хроматограммы 30 мин при 120 °C,

3) 0, I %-ный раствор алиминона в I %-ном водном растворе CH₃COONH₄ с последующим помещением хроматограммы в камеру, насыщенную NH₃.

Характеристика	некоторых	проявите	лей для
обнару	жения F	е (Ш)	

al Think the server	Окраска	Lines man	Чувствительность реагента				
Проявитель	пятна	фона	мктумкл по литературным данным	по нашим данным			
K ₄ Fe (CN) _{6 n} HCl	Зеленова- то-синяя	Белая с синим оттен- ком	0,005/0,2 [9]	0,030/2,0			
Виолуровая кислота	Синяя	Белая	0,01/3,6 [10]	0,009/2,0			
Алюминон, NH ₃	Фиолето- вая	Белая с розовым оттен- ком		0,012/2,0			

Приведенные в таблице I результаты показывают, что более подходящим проявителем при денситометрическом определении Fe (Ш) является виолуровая кислота, имеющая более высокую чувствительность, чем K_4 Fe (CN) 6 и алиминон. Виолуровая кислота также обеспечивает отличную контрастность пятен с фоном. Сравнение опытных данных с литературными позволяет сделать вывод, что минимальное обнаруживаемое количество является относительной величиной и зависит от многих факторов (нанесенный объем, толщина слоя, значение R_f и т.д.).

В разработанных оптимальных условиях разделялись следующие серии эталонных растворов: FeCl₃, FeCl₃ + AlCl₃ (вес. соотн. Fe: Al = I:I, I:5 , I:20, I:I00) и FeCl₃ + CaCl₂ + MgCl₂ + NaCl+KCl (вес. соотн. Fe:Ca: Mg: Na: K = I:I0:20:20: :75). Для количественной оценки хроматограмм использовался двухлучевой саморегистрирующий и интегрирующий денситометр "Хромоскан" с дополнительным устройством для измерения тонкослойных пластинок. Синие пятна виолурата железа (Ш) измерялись в проходящем свете при $\lambda = 595$ нм.

По каждой хроматограмме возможно построить градуиревочную прямую $\sqrt{I} = a + 10 \text{ blg W}$, однако постоянные a и b различных хроматограмм значительно отличаются друг от другз. Так, в случае эталонной серим Fe: Al = I:I при W = = 3,8-0,06 мкг Fe (Ш) постоянные двенадцати различных хроматограмм лежали в пределах: a = 22,7-24,7, b = I, I2-I,43. Такое несовпадение постоянных градуировочных прямых вызвано многими практически невоспроизводимыми факторами. Основные из них - невоспроизводимые толщина слоя СГ и условия опрыскивания хроматограммы проявителем. Поэтому анализ денситометрическим методом может быть надежным только тогда, когда эталонные растворы и исследуемая проба наносятся на одну и ту же тонкослойную пластинку и их обработка в течение всего анализа возможно одинакова.

Совместным хроматографированием различных эталонных серий на одной и той же тонкослойной пластинке было установлено, что до пятикратного избытка Al в разделяемой пробе влияния на величину постоянных d и b при W менее I мкг Fe (III) не наблюдается. Избыток Al в разделяемой пробе более чем в 20 раз приводит к двусторонним помехам. Во-первых, пятно Al на стартовой линии достигает такой величины, что перекрывает пятно Fe (Ш), вследствие чего денситометрирование становится невозможным. Во-вторых, очень большие количества Al (более 6 мкг) вызывают уменьшение значений R. Fe (Ш) до такой степени, что пятно Fe (Ш) опять-таки перекрывается пятном Аl. Очевидно данное явление связано с нарушением ионного обмена в слое СГ. так как при W менее 6 мкг AL в стартовом пятне значения постоянных с и b не зависят от соотношения Fe и Al.

Результать наших опитов показывают, что средние значения постоянных Q (=I8,2) и b (=I,OI) градуировочной прямой эталонной серии Fe:CQ:Mq:Nd:K=I:IO:2O:2O:75 при W \approx \approx I-0,05 мкг Fe (Ш) отличаются от средних значений Q (=20,2) и b (=I,I2), соответствующих эталонным сериям Fe:Al = I:5. Такое уменьшение постоянных Q и b вызвано изменением значений R_p (от 0,I2 до 0,I3-0,I7) и формы пятен Fe (Ш) в первом случае. Поэтому при денситометрическом определении Fe (Ш) в пробах, содержащих кроме определяемого элемента (более 0,06 мкг в 2 мкл) больших количеств Cd, Mq,Nd и K, для построения градуировочных прямых следует использовать серию эталонных растворов, имеющую состав, подобный исследуемой пробе.

Во всех указанных случаях градуировочные прямые имеют точку перегиба при W≈.0,05-0,06 мкг Fe (Ш). т.е. градуировочные прямые для менее 0,05-0,06 мкг имеют меньшие постоянные а и b чем прямые для определения свыше 0.06 MKT Fe (Ш). Так, например, средние значения с и b для эталонной серии Fe: Al = I:5 при W ≈ I-0,05 мкг и 0,05-0,013 мкг Fe (Ш) соответственно составляют 20,2; I,I2 и I3,0; 0.54. Данное явление до настоящего времени не напло точного объяснения, так как образование окрашенного комплекса зависит от ряда условий. Даже если образование его протекает количественно, характер данных реакций может существенно изменяться в зависимости от количества вещества в пятне [II]. Поэтому можно предположить, что возникновение точки перегиба вызвано в основном обпазованием различных по составу и OKPACKE KOMILIERCOB.

Следует отметить, что при W менее 0,05 мкг Fe (Ш) присутствие в разделяемой пробе стократного количества Al или Ca, Mg, Na и K не оказывает влияния на постоянные градуировочной прямой Fe (Ш). Это вызвано постоянством значений R_f и малым отличием формы пятен Fe (Ш), а также несомненно уменьшением точности денситометрического измерения при приближении к пределу чувствительности. Так для достижения наибольшей точности предпочтительно работать в области свыше 0,06 мкг Fe (Ш).

В таблице 2 приведены данные о точности (Р =0,95) и чувствительности (P =0.995) денситометрического определения Fe (Ш). Приведенные результаты показывают, что наименьшая относительная ошибка построения градуировочных прямых €≈ +5--7 % получается при W ≈ I-0.06 мкг Fe (Ш) в пятне. T.e. в области с наибольшей точностью измерения (в области свыше I мкг Fe (Ш) длина пятен часто превышает длину измерительной щели - IO мм, что приводит к уменьшению точности измерения). Уменьшение точности при W ниже 0,06 мкг Fe (Ш)вызвано главным образом уменьшением точности измерения более малых количеств и подъема прямой в .Однако є в данной odласти возрастает с увеличением содержания в разделяемой пробе других катионов. Несомненно, это вызвано увеличением дирфузности пятен Fe (Ш) по мере увеличения содержания других катионов в разделяемой пробе.

Таблица

2

Точность построения градуировочных прямых и чувствительность денситометрического определения Fe (Ш)

"AyBCTB.	Wu [MKI]	8	1		1		1	and the second second	0,025		1 1 1 1		0,026				0,023	
E %	наименьшая	7	+7, I(0,950 MKT)	-6,6	+6,5(0,3I3 MKr)	-6,I	+5,4(0,I50 MKr)	-5,1	+7,9(0,0297 MKT)	-7,3	+5,9(0,392 MEET)	-5,6	+8, I(0, 325 MKr)	-7,4	+5,8(0,3I3 MKr)	-5,4	+9,5(0,0196 MKT)	-8,6
шибка. ±	ири Wmin	6	4.7+	-7,2	+7,6	-7,0	+6,0	-5,6	+8,9	-8,2	+6,4	-6, I	+9,4	-8,6	+6,4	-6,0	+I0,5	-9,5
OTH. 01	идп М _{тах}	5	+8,4	-7.7	+7,4	-6,9	+6,0	-5,6	+9,0	-8,3	+6,4	-6,0	+9,4	-8,6	+6,3	-5,9	+II,3	-I0,I
Число	лений	4	9		9		9		9	「四日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日	4		4		6		9	
Wmin		3	0,475	NEXT OF	0,0978		0,0594	and the second second	0,0I48		0,0978	State La	0,0I22	- Bake	0,0978		0,0122	•
Wmay	[MECT]	2	3, 8I	010	0,979		0, 38I	and the second se	0,0474	- 0.0m	.I,98		0,0652		0,98I		0,0489	
Эталонная	серия	I	Fe: AL = I:I		and a state of the		THIN HILLS	A state of the sta	A LE LA COLLEGA	「「「「「「」」」」	Fe: AL = I:I M	Fe	the second se		Fe: AL = I:I M	I:5		

	8	-		0,03I	0,027	
солжение таблицы 2	7	+5,8(0,244 MKr) -5,5	+6,5(0,244 MKr) -6,I	+I0,7(0,0306 MKr) -9,6	+I0,6(0,0209 MKr) -9,5	+5,3(0,I66 MKr) -4,9
цодП	6	+6,7 -6,3	+7,2	+I2,6 -II,2	+I2,2 -II,I	+6, I -5, 5
	5	+6,7 -6,3	+7,5 -6,9	+II,6 -I0,5	+II,3 -I0,3	+6,3 -5,6
	4	24	6	6	5	6
and the second	3	0,0612	0,0612	0,0153	0,0130	0,0978
	2	0,98I	0,981	0,0613	0,0522	0,979
	I	Fe:At = I:5	Fe:Al = I:5 ¤ I:20	Fe:AL = I:5 M I:I00	Fe : Al = I:5 Fe : Ca : Mg : Na : K=I:I0:20:20:75	Fe : Ca : Mg : Na: :K=I:I0:20:20:75

1

I06
Обычно значения относительной ошибки ε_i отдельных оппределений отличались от приведенных в табл. 2 средних значений $\overline{\varepsilon}$ не более чем на 2_3 %.

Хотя соотношение (IO) не позволяет точно определить предел чувствительности денситометрического определения Fe (Ш), все же на основе приведенных результатов можно сделать вывод, что чувствительность данного метода лежит ниже значения 0,023 мкг Fe (Ш)/2,0 мкл и уменьшается с увеличением избытка катионов в разделяемой пробе.

Выводы

I. Показана возможность применения методов математической статистики при переработке результатов денситометрического метода анализа. Предложена статистическая оценка точности метода инализа. Выработана методика для статистической оценки чувствительности метода.

2. Предложени условия разделения методом тонкослойной хроматографии и проявитель, пригодные для денситометрического определения Fe (Ш). С элюентом н-бутанол-бензен-IN HNO 3-IN HCI (50:46:2,6:I,4) на неактивированном слое силикагеля, при использовании ненасыщенной разделительной камеры, получается четкое разделение Fe (Ш) и AI (значения

R_f соответственно 0,12 и 0,005). В качестве проявителя для обнаружения Fe (Ш) рекомендуется применять виолуровую кислоту (чувствительность 0,009 мкг/2,0 мкл).

3. Разработан денситометрический метод определения Fe (Ш) в присутствии в разделяемой пробе до двадцатикратного избытка Al или до стократного избытка Ca, Mg, Na и K. Градуировочные прямые для определения Fe (Ш) примерно от I до 0,06 мкг в 2,0 мкл построены с относительной ошибкой ±5-7 %. Предел чувствительности данного метода определения лежит ниже значения 0,023 мкг Fe (Ш)/2,0 мкл.

Литература

I. E.J. S h e l l a r d. Quantitative Paper and Thin-Layer Chromatography. Ed. by E.J.Shellard. London, New York, Acad.Press (1968), 55. 2. G. Blunden, R. Hardman. J. Chromatog., 34, 507 (1968).

3. К. Доерфель. Статистика в аналитической химии. М., "Мир", 1969, стр. 179-180,189-194.

4. S. Takitani, N. Fukuoka, Y. Mitsuzawa. Japan Analyst, <u>15</u>, 840 (1966).

5. Д.И. Рябчиков, М.П. Волынцев, Л.А. Копнева. Ж. аналит. химии, 24, 72 (1969).

6. Х.О.Вильбок, М.Э. Пыльдме, П.Ф. Раудсепп. Зав. Лаб., <u>37</u>,787(1971).

7. А.А. Ахрем, А.И. Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М., "Наука", 1964, стр. 22.

8.S. Takitani, M. Fukazawa, H. Hasegawa. Japan Analyst, <u>12</u>, 1156 (1963).

9. S. Takitani a.o. Tam me, 13, 469 (1964).

IO. W. Bock - Werthmann. Z. analyt. Chem., 198, 403 (1963).

II.G. Franglen. Quantitative Paper and Thin-Layer Chromatography. Ed. by E.J.Shellard. London, New York, Acad. Press, 1968, p. 17.

H.Vilbok, P.Raudsepp

Densitometric Determination of Iron(III)

Summary

1. The possibility of using mathematical statistics in the calculation of results of a densitometric analysis is shown. A statistical evaluation of accuracy of the method has been proposed. A statistical evaluation of sensitivity of the method has been developed.

2. Separation conditions by thin-layer chromatography and detection reagent appropriate for densitometric determination of Fe(III) are suggested. A sharp separation of Fe(III) and Al is obtained on a non-activated Silica Gel layer by the use of the eluent n-butanol-benzene-1 N HNO-1 N HCl(50:46:2.6:1.4) using unsaturated separating chamber (R_f values respectively 0.12 and 0.005). Violuric acid is suggested as a detection reagent for Fe(III) having the sensitivity of 0.009 μ g/2.0 μ 1.

3. A densitometric method has been developed for determining Fe(III) in the presence of twenty-fold excess of Al or hundred-fold excess of Ca,Mg,Na and K in the sample to be separated. Parameters of calibration lines for determining 1-0.06 μ g Fe(III) in 2.0 μ l have been calculated with the relative error $\pm 5-7\%$. Sensitivity of the method is better than 0.023 μ g Fe(III)/2.0 μ l.



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYHH TALLINHCKOFO HOJINTEXHNYECKOFO NHCTNTYTA

C	Е	P	N	R	A	N.	2	319	1972
			-						

УЛК 543.544

Х.О.Вильбок, П.Ф. Раудсени

ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЫИЯ И МАТНИЯ

В настоящее время в литературе отсутствуют данные о денситометрическом методе определения Са. Разработан только малочувствительный метод определения Мg [1]. Денситометрический метод определения может дать удовлетворительные результаты только тогда, когда пятна разделенных компонентов на хроматограмме соответствуют определенным требованиям [2]. Это достигается путем выбора подходящих условий разделения, элюента и проявителя. Кроме того, в настоящей статье сообщается о попытке разработать денситометрический метод одновременного определения Са и Мg и о статистической оценке точности и чувствительности его.

В опубликованных работах по разделению целочноземельных металлов и Ма методом тонкослойной хроматографии (TCX) на силикателе (CT) в качестве элюентов использованы системы растворителей, содержащие различные спирты [3, 4, 5]. Но указанными системами не достигается четкого разделения из-за малого отличия значений R. и кометообразования разделяемых элементов, Медленнее движущиеся элюенты, базирующиеся на н-бутаноле, дают лучшие результаты, чем низшие спирты и ацетон [4]. Элюент ацетон-4 N HCL (97:3) для разделения щелочноземельных металлов [6] не обеспечивает разделения Са и Ма, но получаются компактные пятна около стартовой линии. На основании вышеизложенного IJIA исследования были выбраны элюенты из ацетона, н-бутанола и 4 N HCL.

В качестве сорбента использовался очищенный [7] СГ марки КСК (фракция 0,045-0,050 мм). Приготовление волной суснензия из СГ и крахмала для покрытия пластинок (200 x x 100 мм, 200 x 200 мм) и нанесение слоя сорбента номинальной толщини 0,25 мм на пластинки проводилось обычно [8]. Растворы смеси СаСі, и Масі, наносились на пластинки при помощи 2 мкл микропинетки. Разделение проводилось методом восходящей техники в камерах нормального типа.

Было установлено, что увеличение содержания 4 N HCL и н-бутанола в элюенте увеличивает значения R_f и степень разделения Cq и Mg, но в том же направлении уменьшается комнактность пятен. Более компактные пятна при достаточной степени разделения достигались использованием элюента ацетон-4

N HCl (от 95:5 до 90:10). Наиболее подходящим из них оказывается элюент ацетон-4 N HCl (93:7). Четкое разделение компактных пятен Co и Mg достигается на неактивированных пластинках в насыщенной разделительной камере. При высоте подъема элюента 70 мм значения R_f для Co и Mg соответственно составляют 0,05 <u>+</u>0,01 и 0,25 <u>+</u>0,02.

Число высокочувствительных проявителей для обнаружения Са и Ма довольно ограничено. Кроме того, большинство проявителей придает пластинке свойственную им окраску. Оценка окраски пятен и фона показала, что большая контрастность между пятнами и фоном была достигнута при помощи виолуровой кислоты, хинализарина и ализарина. Для обнаружения Са и Ма применяли:

I) I %-ный раствор виолуровой кислоти в 50 %-ном водном растворе этанола с последующим нагреванием хроматограммы 30 мин при 120 °С,

2) 0,2 %-ный раствор хинализарина в этаноле с последующим помещением хроматограммы в камеру, насыщенную NH₃,

3) насыщенный раствор ализарина в этаноле с последующим помещением хроматограммы в камеру, насыщенную NH₃.

Приведенные в табл. І результати показывают, что более подходящим проявителем при денситометрическом определении Са и Ма является ализарин, имеющий более высокую чувствительность, чем хинализарин и виолуровая кислота. Хотя фон имеет интенсивную желтую окраску, сильно окрашенные сине-фиолетовые пятна Ма и красно-фиолетовые пятна Ма резко отличаются от фона.

Чувствительность некоторых проявителей для обнаружения Са и Ма

CONTRACTOR DECEMPTION OF A CONTRACTOR	Чувствительность реагента, мкг/мкл					
Проявитель	Ca	Mg				
Виолуровая кислота	0,3/2,0	0,3/2,0				
Хинализарин, NH3	0,16/2,0	0,10/2,0				
Ализарин, NH3	0,06/2,0	0,08/2,0				

В разработнных оптимальных условиях разделялись следующие серии эталонных растворов: $CaCl_2, MgCl_2, CaCl_2+MgCl_2$ (вес. соотн. $Ca: Mg \approx I:I, I:5$) и $CaCl_2+MgCl_$

По каждой хроматограмме возможно построить градуировочную прямую $\sqrt{I} = a + 10 b l g W$ в области примерно от 2.6 до 0,07 мкг Са и от 3,5 до 0, Імкг Ма. Верхний предел ~ 2,6 мкг Са и~3,5 мкг Мд определен длиной измерительной цели (IO мм), нижний предел ~ 0,07 мкг Са и ~ 0, I мкг Mg-- чувствительностью проявителя. Однако постоянные а и b градуировочных прямых различных хроматограмм для данного элемента значительно отличаются друг от друга. Так, в случае эталонной серии Ca: Ma ~ I:I при W = 2,62-0,082 мкг Ca и 3,48-0,108 мкг Mg постоянные восьми различных хроматограмм соответственно для Co и Mq лежали в пределах d = = II,5-I3,5 и I0,6-I4,I, b = 0,78-0,97 и 0,88-0,97. Такое несовпадение постоянных в основном обусловлено невоспроизводимыми толщиной слоя СГ и условиями опрыскивания хроматограммы проявителем. Поэтому анализ может быть належным

только тогда, когда эталонные растворы и исследуемая проба наносятся на одну и ту же тонкослойную пластинку и их обработка в течение всего анализа возможно одинакова.

Совместным хроматографированием различных эталонных серий на одной и той же тонкослойной пластинке было установлено, что присутствие NG и K в десятикратном избытке по отношению к CG не оказывает влияния на хроматографирование, проявление и денситометрирование CG. Также пятикратное количество Mg четко отделяется от CG. Все это подтверждается тем фактом, что постоянные G и b градуировочной прямої CG не изменяются. Также не оказывает влияния на постоянные G и b градуировочной прямой Mg присутствие в исследуемом растворе CG, NG и K в количествах до пятикратного избытка и Fe (Ш) в десятых долях по отношению к Mq.

Из вышеизложенного следует, что при одновременном денситометрическом определении Са и Ма в пробах, содержащих кроме них умеренные количества Na и K и незначительное количество Fe, для построения градуировочных прямых достаточно использовать эталонные растворы, содержащие только определяемые элементы.

В таблице 2 приведены данные о точности и чувствительности денситометрического определения Со и Мо. Обычно значения относительной ошибки ε_i отдельных определений отличались от приведенных средних значений $\overline{\varepsilon}$ не более чем на I-2 %.

Сравнение значений $\tilde{\epsilon}$ для Со позволяет сделать вывод о том, что присутствие в исследуемом растворе Mq до пятикратного избытка не влияет на точность денситометрического определения Со. Точность определения Со не уменьшается даже в том случае, если в исследуемом растворе присутствуют No и K в десятикратном избытке. Так, при W $\approx 2,6$ --0,07 мкг Со градуировочные прямые построены с $\epsilon \approx \pm 3-8$ %, т.е. точность определения колеблется в довольно широких пределах. В случае градуировочных прямых для W $\approx 2-0$, I мкг Со наблюдается некоторое уменьшение точности, если W_{max} уменьшается и, наоборот, с увеличением W_{min} возрастает точность. Поскольку случайная ошибка определения состоит из нескольких частных ошибок, сложившихся по закону распространения

Таблица 2

Точность построения градуировочных прямых и чувствительность денситометрического определения Са и Ма

Эталонная	Wmax	Wmin	Число	Отн.	OUNCH	ta, ± ε %	Чува	CTB.
серия	[MRT]	[MIKI']	опре- деле- ний	при Wmax	при W min	наименьшая	W _u [I	wr]<
I	2	3	4	5	6	7	8	8
	UPP20	182 1 3	Кальц	иц	Bulan			
Ca:Mg≈I:I	2,62	0,0819	8	+6,6	46,6	+5,8(0,656 MK	T)	-
1778 (570) (9.9498	14400	-6,2	-6,2	-5,5		
	2,44	0,0685	2	+7,6	+7,2	+6,7(0,318 ME	T) (0,070
	Rothida .	A. Store	12018	-7,0	-6,7	-6,3		
	2,44	0,406	6	+6,I	+5,6	+4,9(I,02 MRT)	-
	E MACES	8.0 80		-5,7	-5,3	-4,8	1.14	
	I,3I	0,0819	4	+6,9	+6,6	+5,9(0,329 MK	T) (),09
	L. M. Martin	and the second	a seines	-6,3	-6,I	5,5		
No. C. Comerce	0,507	0,159	2	+3,5	+3,5	+3,I(0,3I8 MR	T)	-
	in in st	80 8.	341 3	-3,4	-3,4	-3,0		
	0,318	0,063	5 6	+7,2	+7,2	+6,4(0,159 MR	T) (0,072
Electric (mana) SI	S. C.M	R-1,02	Engla 3	-6,6	-6,7	-5,0		
Ca:Mg≈I:I	2,62	0,068	2 4	+5,4	+5,4	+4,8(0,438 MR	T) (0,073
I Ca	- Inin	2 1 0		-5,0	-5,0	-4,6		pH 14
Ca	2.19	0.068	2 4	+6 T	+6.T	+5.4(0.438 MB	T) (2.076
	~,10	0,000		-5.8	-5.8	-5.2	- / -	5,010
Da No ToT	0.00	0.000		2,0	n c	C 0 (0 200	->	0.004
Ca: Mg ≈ 1:1	2,62	0,060	3 4	+7,8	+1,0	+6,9(0,328 MR	T) (J, 064
C:1 N	Pro Pro	9-1-91		-1,2	-7,0	-6,5		and and the second second
Ca:Mg≈I:5	0,965	0,060	3 4	+8,7	+8,7	+7,5(0,241 MR	r) (),074
			20.4	-8,0	-8,0	-6,9		
Ca : Ma : Na · K ·	TCE	0 782	4	.7 0		16 0/0 AT2 10	-	TTE
:Fe≈I:2:2:	1,00	0,105	4	+1,0	+0,0	-5 7	1.10), 110
:7,5:0,I	1		173	-0,0	-0,5	0, /		
Ca: Mg ≈ 1: 1 1	I,65	0,081	94	+6,5	+6.3	+,5,8(0,328 M	RI) (0,088
Ca: Mg: Na: K: Fe ≈	1000	The second		-6,I	-6,0	-5,5		
×I:2:2:7,5:	40 . 7				and letter			
:0,I	ROOME			100000		and sugar attacking		

Продолжение таблицы 2.

Marhuž Ca: Mg ≈ I:I 3,48 0,108 8 +5,7 +5,7 +5,0(0,870 MKr) -5,4 -5,4 -5,4 -4,7 3,37 0,084I 2 +I0,I +9,6 +8,9(0,422 MKr)	0,II8 0,088 -
Ca:Mg ≈ I:I 3,48 0,108 8 +5,7 +5,7 +5,0(0,870 MKr) -5,4 -5,4 -4,7 3,37 0,084I 2 +10,I +9,6 +8,9(0,422 MKr)	0,II8 0,088 -
3,37 0,084I 2 +I0,I +9,6 +8,9(0,422 MRF)	0,088
3,37 0,084I 2 +I0,I +9,6 +8,9(0,422 MRF)	0,088
	-
-9,1 -8,8 -8,2	-
3,37 0,538 6 +7,2 +6,6 +6,0(I,35 MKr)	
-6,7 -6,2 -5,6	
I,73 0,108 4 +7,9 +7,6 +6,7(0,436 MKr)	0,122
-7,3 - 7,6 -6,3	
0.673 0.211 $2 + 5.9 + 5.9 + 5.1 (0.422 MRT)$	_
- 5.6 -5.6 -4.9	
0.422 0.084I 6 +8.4 +8.4 +7.5(0.2II MRT)	0.100
-7.8 -7.8 -6.9	-,
and a second	
Ca: Mg \approx I:I 3,48 0,0994 4 +6,2 +6,2 +5,7(0,622 mkr)	0,104
и Mg5,85,85,4	
Mg 2,48 0,0994 4 +6,6 +6,6 +5,7(0,622 MRF)	0,II0
-6,I -6,2 -5,4	
$Ca: Mg \approx 4.38 0.708 4 17.2 17.2 16.6(0.548)$	O TTS
≈I:I I I:5 4,50 0,100 4 77,2 70,000,540 MRI	0,110
-0,7 -0,7 -0,1	
	and a second
4.38 0,137 4 $+7,1$ $+7,1$ $+6,2$ (1,10 MKT)	-
Cd: Mo: No: 3 53 0 227 4 77 0 6 8 6 0(0 992 mm)	199 <u>- 09-</u>
$:K:Fe \approx$	-
×I:2:2:7,5: -6,6 -6,3 -5,6	
:0,I	
	Parte
T 5: Ma: 3,53 0,108 4 +6,6 +6,5 +5,9(0,56I MKr)	0,III
-6.3 -6.2 -5.6	
-1-2-2-7 5.	
:0.T	LOR

ошибок [10], то из этого следует, что точность денситометрического определения зависит от точности денситометрического измерения. Однако последнее является не единственным определяющим фактором. Так как в некоторых случаях невысокие количества (0,507-0,159 мкг) Со были определены с $\varepsilon = \pm 3,0-3,5\%$, то следует считать, что важную роль играет также невоспроизводимость опрыскивания. Градуировочные прямые для $W \approx 3,5-0,1$ мкг Mg построены с $\varepsilon \approx \pm 5 - 9\%$. Следует считать, что на точность определения Mg влияют те же факторы, что и в случае Со. При определения Mg более низкая точность по сравнению с Со очевидно вызвана большей скоростью миграции иона Mg в тонком слое, что приводит к образованию более диффузионных пятен.

Предел чувствительности определения Mg лежит ниже значения 0, II мкг/2,0 мкл, для Ca – 0,08 мкг/2,0 мкл.Избыток Na и K в случае количеств Ca менее 0,2 мкг вызывает более плотное распределение Ca по краям пятен, однако денситометрирование таких пятен затруднено. Поэтому в случае избытка Na и K в разделяемой пробе предел чувствительности определения Ca несколько повышается и лежит ниже значения 0, I2 мкг/2,0 мкл.

Выводы

I. Предложени элюент, условия разделения методом тонкослойной хроматографии и проявитель, пригодные для денситометрического определения Са и Mg. С элюентом ацетон-4 N HCL (93:7) на неактивированном слое силикагеля, при использовании насыщенной разделительной камеры, получается четкое разделение Са и Mg (значения R_f соответственно 0,05 и 0,25)... В качестве проявителя для обнаружения Са и Mg рекомендуется применять ализарин (чувствительность 0,06 мкг Са /2.0 мкл и 0,08 мкг Mg/2.0 мкл).

2. Разработан денситометрический метод одновременного определения Са и Mg. Определению не мещают Na и K в десятикратном изонтке. Градуировочные прямые для определения примерно 2,6-0,07 мкг Са и 3,5-0, I мкг Mg в 2,0 мкл построены соответственно с относительной ошибкой <u>+</u>3 - 8 % и <u>+</u>5 - 9 %. Предел чувствительности данного метода определения лежит ниже значений 0,08 мкг Co/2,0 мкл и 0,II мкг Mq/2,0 мкл.

Литература

I. H. S e i l e r. Helv. Chim. Acta, <u>46</u>,2629 (1963). 2. E.J. S h e l l a r d. Quantitative Paper and Thin-Layer Chromatography. Ed. by E.J. Shellard. London, New-York, Acad. Press, (1968), 55.

3. Х. Зайлер. Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э.Шталя. М., "Мир", 1965, стр. 470.

4. S. Takitani, M. Fukazawa, H. Hase gawa. Japan Analyst, <u>12</u>, 1156 (1963).

5. L.F. Druding. Anal. Chem., 35, 1582 (1963).

6. M.H. Hashmi, M.A. Shahid, A.A. Ayaz. Talanta, <u>12</u>, 713 (1965).

7. Х.О. Вильбок, М.Э. Пнльдме, П.Ф. Раудсепп. Зав. Лаб., <u>37</u>, 787 (1971).

8. А.А. Ахрем, А.И.Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М., "Наука", 1964, стр. 22.

9. Х.О. Вильбок, П.Ф. Раудсепп. См. наст. сб. стр. 97.

IO. К. Доерфель. Статистика в аналитической химии. М., "Мир", 1969, стр. 64.

H.Vilbok, P.Raudsepp

Densitometric Determination of Calcium and Magnesium

Summary

1. An eluent, separation conditions by thin-layer chromatography and a detection reagent appropriate for densitometric determination of Ca and Mg are suggested. A sharp separation of Ca and Mg is obtained on a non-activated Silica Gel layer by the use of an eluent acetone-4 N HCl(93:7) using a saturated separating chamber (R_f values respectively 0.05 and 0.25). Alizarin is suggested as a detection reagent for Ca and Mg having the sensitivity of 0.06 μ g Ca/2.0 μ l and 0.08 μ g Mg/2.0 μ l.

2. A densitometric method has been developed for determining Ca and Mg. No interference is caused by the ten-fold excess of Na and K. Parameters of calibration lines for determining about 2.6-0.07 g Ca and 3.5-0.1 μ g Mg in 2.0 μ l have been constructed respectively with the relative error ± 3 -8% and ± 5 -9%. Sensitivity of the method is better than 0,08 μ g Ca/2.0 μ l and 0.11 μ g Mg/2.0 μ l.



TAILINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

.№ 319

I972

УДК 543.544

Х.О.Вильбок, П.Ф.Раудсепп

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В АНАЛИЗЕ ХЛЕБО-БУЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В настоящей статье приводятся результати о применении денситометрического метода определения Fe, Cd и Mg в анализе муки и хлебобулочных изделий. Полученная после озоления данного материала зола содержит фосфаты, и так как фосфат-ионы мещают разделению катионов методом тонкослойной хроматографии [1], то их следует удалять методом катионного обмена [2].

Методика

К навеске 0,5-1,0 г в платиновой чашечке, предварительно просушенной при IO5 ^ОС до постоянного веса, прибавлялось 0,5 мл конц. Н, 904. Чашечка осторожно нагревалась до удаления паров \$0, Добавление кислоты и нагревание-упаривание повторялось З раза и затем температура постепенно поднималась до 700 °С и поддерживалась до полного исчезновения угольных частиц. К прокаленному остатку добавлялось 5 мл раствора HCl (I:I) и упаривалось. Сухой остаток растворялся в IO мл O, I N раствора HCL. Полученный раствор пропускался через колонку, наполненную Н-катионитом (дауэкс-50 W x 2, обменная емкость колонки ~7 мг-экв.). со скоростью І мл/мин. После пропускания анализируемого раствора через колонку проводилось промывание 15 мл 0,015 N раствора HCL. катионы элюировались IO мл 3 N раствора НСІ и вымывались I5 мл I N раствора НСІ. Полученный раствор (~25 мл) упаривался в кварцевой чашечке на водяной бане досуха. Сухой остаток растворялся в точном объеме (0.6С-I.00 мл) IN раствора HCL.

Таблица І

Точность и воспроизводимость денситометрического определения Fe, Cd и Mq в хлебобулочных изделиях

and a second	States and Show &			Sugar and a sugar second		
Проба	Эле- мент	W _x [mrt]	Среднее ± Е.%	±٤,%	C _× ±∆C _× [mr/IOOr]	
Хлеб ржаной	Fe	0,124	+4,0 -3,9	2,8	5,9 <u>+</u> 0,2	
подовой	Ca	I,26	+3,8 -3,7	I,8	59 <u>+</u> I	
REVERTOR	Mg	2,13	+4,I -3,9	I,3	IOI <u>+</u> I	
Хлеб вируский	Fe	0,122	+4,4 -4,2	4,3	6,2 <u>+</u> 0,3	
	Ca	I,00	+4,2 -4,0	3,I	5I <u>+</u> 2	
	Mg	I,08	+4,I -4,0	2,7	56 <u>+</u> I	
Хлеб рижский	Fe	0,0875	+6,6 -5,8	3,5	4,2 <u>+</u> 0,I	
	Ca	0,759	+4,5 -4,3	3,6	37 <u>+</u> I	
	Mg	I,II	+5,I -4,9	3,3	53 <u>+</u> 2	
Сепик эстонский	Fe	0,II7	+5,I -4,9	3,3	5,5 <u>+</u> 0,2	
	Cq Mg	0,975	+4,6 -4,3	3,4	46 +2	
Голот простой	my .	0. TOT	+4, (-4, 4	1,0	2 4 .0 T	
DATCH ILDOCTOR	FB	0,101	+0,2 -0,0	2,0	3,4 <u>+</u> 0,1	
	La.	U,00%	+4,4 -4,2	2,0	50,7 ±0,7	
mry-quastro-ym	My	1,50	+0,2 -0,0	2,4	1+ 00	
Булка с сывороткой	Fe	0,İ00	+4,3 -4,I	3,3	3,6 <u>+</u> 0,I	
aconsussion V	Ca	I,OI	+3,7 -3,6	2,0	35,8 ±0,7	
-ag soreroo sor	Mg	I,54	+3,7 -3,6	2,0	55 <u>+</u> I	
MOTION ANTES	Fe	0,106	+5,I -4,9	3,4	3,3 <u>+</u> 0,I	
	Cq	I,04	+4,6 -4,6	3,5	37 <u>+</u> I	
TS an G.OTH H	Mg	I,55	+4,6 -4,4	2,3	54,8 ±0,8	
	C. CONSCIENCES	and the second				

На каждую тонкослойную пластинку наносились при помощи 2,0 мкл микропипетки 6-7 эталонных проб и по 3 параллельных пробы растворов хлоридов, полученных путем соответствующей обработки трех различных анализируемых проб. Разделение Fe, Co и Mg методом тонкослойной хроматографии и их денситометрическое определение проводились в условиях, разработанных нами ранее [3,4].

Результаты

В табл. І приведены некоторые примеры денситометрического определения Fe, Cd и Mq в хлебобулочных изделиях, включая содержание элементов, относительные ошибки определения Е. и воспроизводимости Е. Из результатов следует, что определение Fe, Ca и Mg в хлебобулочных изделиях можно осуществлять с точностью до ٤, ≈ ±4-6 % при увеличении числа параллельных проб до n; = 3. Так как при построении градуировочных прямых эталонные пробы были нанесены без повторений, т.е. h; = I, а пробы с неизвестным содержанием были нанесены n; = 3 раза, то в последнем случае доверительный интервал, а также Е. получаются значительно меньшими [3]. Так как данный метод имеет хорощую воспроизводимость, то повторение определения на шести тонкослойных пластинках позволило получать еще более надежные результаты анализа, т.е. с ε. ≈ +2-4 %.

На основе единичных значений W_x вычислялся доверительный интервал среднего значения [5]:

$$\overline{W}_{x} \pm \frac{t(P,f)_{s}}{\sqrt{n_{i}}} = \overline{W}_{x} \pm \Delta \overline{W}_{x}$$
(I)

и относительная ошибка воспроизводимости

$$\varepsilon_{\rm g} = \frac{\pm \Delta W_{\rm X}}{W_{\rm X}} 100\%. \tag{2}$$

Правильность результатов денситометрического метода анализа проверена другими методами. Так определялись сумма Сс и Mg комплексометрическим титрованием и Сс пламеннофотометрическим методом при $\lambda = 422$ нм [6]. Fe (Ш) определялось колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой [7]. Как следует из табл. 2, полученные данные пока-

зывают хорошую сходимость результатов разных методов.

Таблица 2

Проба	Денсито определ мг/	ометри ление 100 г	тческое	Сравнительные дан- ные, мг/100 г			
	Fe	Ca	Mg	Fe	Ca	Mg	
Хлеб ржаной подовой	5,9	59	IOI	5,7	57	IOI	
Хлеб вируский	6,2	51	56	6,3	51	53	
Хлеб рижский	4,2	37	53	4,0	37	56	
Сепик эстонский	5,4	45	72	5,3	45	71	
	5,5	46	72	al and the		A THEFT OF	
Батон простой	3,4	29	50	3,5	28	51	
Булка с сывороткой	3,6	36	55	3,4	35	57	
statutore and a second	3.3	37	55	in man		in the rest	

Правильность результатов анализа хлебобулочных изпелий

Выводы

Показана возможность практического применения денситометрического определения Fe, Co и Mg в анализе хлебобулочных изделий. В пробах разных хлебобулочных изделий были определены 3,3-6,2 мг Fe /IOO г, 29-59 мг Ca/IOO г и 50--IOIмг Mg /IOO г со средней относительной ошибкой ~ ±4-6 %. Результаты анализа представлены с относительной ошибкой воспроизводимости ~ ±2-4 %.

Литература

I. X. Зайлер. Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э. Шталя. М., "Мир", 1965, стр. 466.

2. 0. Самуэльсон. Ионообменные разделения в аналитической химии. М., Л., "Химия", 1966, стр. 233.

3. Х.О. Вильбок, П.Ф. Раудсепп. См. наст. сборник, стр. 97. 4. Х.О. Вильбок, П.Ф. Раудсепп. Там же, стр. III.

5. К. Доерфель. Статистика в аналитической химии. М., "Мир", 1969, стр. III.

6. H.J. H o l t m e y e r. M. V a j n a. Brot und Gebäck, 131 (1965).

7. J. F r i e s. Spurenanalyse. Erprobte photometrische Methoden. E.Merck AG, Darmstadt, S. 52.

H.Vilbok, P.Raudsepp

The Use of Densitometric Determination of Iron, Calcium and Magnesium in the Analysis of Bread Products

Summary

The possibility of using densitometric determination of Fe, Ca and Mg in the analysis of bread products has been shown. 3.3-6.2 mg Fe/100 g, 29-59 mg Ca/100 g and 50-101 mg Mg/100 g were determined in different samples of bread products with the mean relative error $\sim \pm 4$ -6%. The results of analysis have been presented with the relative error of reproducibility $\sim \pm 2$ -4%.



Содержание

Стр.

I.	Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Нестационарное испаре-	
	ние однокомпонентной жидкости	3
2.	Э.К. Рейтер, Л.М.Пикков, Э.К.Сийрде. Температур-	
	ная релаксация испаряющихся капель жидкости	9
3.	Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К.Сийрде. Измерение	
	нестационарных температур испаряющейся капли ,	17
4.	Ю.В. Каллас, Э.К. Сийрде. Простая дис-	
	тилляция в пленочных аппаратах, Сообщение I	23
5.	Ю.И. Каллас, Э.К.Сийрде. Простая дистилляция в	
	пленочных аппаратах. Сообщение 2	33
6.	Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде. Простая дистилляция в	
	пленочных аппаратах. Сообщение 3	39
7.	Э.О. Тали, Э.К. Сийрде. Анализ процесса дистил-	
	ляции с водяным паром на і-у - диаграмме	43
8.	Х.О.Вильбок, М.Э.Пылдме, Ю.Х.Пылдме. Определе-	
	ние активности тонких слоев из силикагеля КСК .	55
9.	Х.О. Вильбок, М.Э. Пылдме, Ю.Х.Пылдме. Влияние	
	активности силикагеля на разделение катионов	
	методом тонкослойной хроматографии	61
IO.	Х.О.Вильбок, М.Э.Пылдме, Ю.Х.Пылдме. Селектив-	
	ный элюент для отделения меди на тонком слое	077
	Силикагеля	67
II.	Л.И. Пец. О растворимости гидроокиси тантала в	
	лимонной кислоте при различном значении рН	73
12.	Л.И. Пец. К вопросу определения серебра кинети-	
	ческим методом по реакции окисления марганца	70
	(11) персульфат ионом.	19
13.	М.А.Вейдерма, А.И.Ребане. Изотермы-изохроны	
	разложения апатита серной кислотой.	87
14.	Х.О.Вильбок, П.Ф. Раудсени. Денситометрическое	07
	определение железа (Ш)	91
15.	Х.О.Вильбок, П.Ф. Раудсепп. Денситометрическое	
-	определение кальция и магния	III
16.	х. О. Бильсок, П.Ф. Раудсепп. Применение денситомет-	
	рического определения железа, кальция и магния в	TOT
	анализе хлеоооулочных излелий	TYT

Сборник статей по химии и химической технологии XX1X

(процессы и аппараты химической технологии и технология неорганических веществ)

Таллинский политехнический институт

Редактор Э. Сийрде Технический редактор Г. Гришина

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 6/УП 1971.

Сдано в набор 20/Х1 1971. Подписано к печати 19/1 1972. Бумага 60х90/16. Печ. л. 8,0 + 0,5 прилож. Уч.-изд. л. 6,75. Тираж 350. МВ-00122. Зак. № 25. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Цена 68 коп.

Tesduslik

A Raamatukogu

TALLINNA POLUTEHNIIISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 319 1972

Raamatukoow

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XXIX

(Процессы и аппараты химической технологии и технология неорганических веществ)

УДК 697.942.2

Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде

Нестационарное испарение однокомпонентный жидкости (стр. 3 - 8)

Проведен теоретический анализ механизма испарения жидкости в условиях нестационарного процесса, следующего непосредственно после образования поверхности испарения. В периоде нестационарного испарения различаются три этапа: первая, вторая и полная релаксация.

Библиографий 3.

УДК 697.942.2

Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде

Температурная релаксация испаряющихся капель жидкости (стр. 9 - 16)

Проведен анализ внутренней температурной релаксации при протекании процесса нестационарного испарения капли однокомпонентной жидкости. Представленная математическая модель решена методом элементарных балансов.

Фигур З. Библиографий 5.

УДК 697.942.2

Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде

Измерение нестационарных температур испаряющейся капли (стр. 17 - 22)

Дана методика измерения нестационарной температуры в центре испаряющейся капли и изложен принцип определения параметров математической модели тепловой релаксации.

Фигур З. Библиографий 2.

УДК 66.048.І

Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде

Простая дистилляция в пленочных аппаратах. Сообщение I (стр. 23 - 32)

В статье приведено описание процесса простой непрерывной дистилляции в трубчатом пленочном аппарате с учетом кинетики процесса. Уравнения материального баланса решены с некоторыми допущениями. Получены выражения для определения модельных концентраций на поверхности раздела фаз и диффузионного критерия Sh в жидкой фазе.

Библиографий 14.

УДК 66.048.І

Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде

Простая дистилляция в пленочных аппаратах. Сообщение 2 (стр. 33 - 37)

Описывается методика проведения эксперимента простой непрерывной дистилляции. В результате экспериментов получено критериальное уравнение, описывающее массопередачу в жидкой фазе.

Фигур I. Библиографий 5.

УДК 66.048.І

Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде

<u>Простая дистилляция в пленочных аппаратах. Сообщение 3</u> (стр. 39 - 43)

Дана методика вычисления концентрации дистиллята при простой непрерывной дистилляции в трубчатом пленочном аппарате. Результаты, вычисленные по разработанной методике, сопоставлены с экспериментальными данными и с вычислениями по уравнению Рэлея.

Библиографий З.

УДК 66.048.6.015.23/24

Э.О. Тали, Э.К.Сийрде

Анализ процесса дистилляции с водяным паром на $\overline{i} - \overline{y}$ -диаграмме (стр. 43 – 53)

Предложен графический способ расчета двухфазной дистилляции с водяным паром однокомпонентных жидкостей на диаграмме энтальшия – состав. Указана возможность применения графического способа расчета для анализа процесса. В качестве примера показано, как влияет начальная температура водяногс пара на дистилляцию скипидара.

Фигур 2. Библиографий 8.

УЛК 543,544

Х.О.Вильбок, М.Э.Пылдме, Ю.Х.Пылдме

Определение активности тонких слоев из силикагеля КСК (стр. 55 - 60)

Изучени различные методи определения активности тонких слоев силикагеля КСК. Установлено, что из-за малой чувствительности метод Брокмана не пригоден для определения активности тонких слоев силикагеля. Хорошие результати достигнути определением по значениям R_f красителя масляного желтого, элюмрованного бензеном, и по удельным поверхностям силикагеля, определенных прибором ПСХ-2. Найдено, что активность слоев падает при хранении.

Фигур З. Библиографий 4.

УДК 543.544

Х.О. Вильбок, М.Э. Пылдме, Ю.Х. Пылдме

Влияние активности силикагеля на разделение катионов методом тонкослойной хроматографии (стр. 61 - 65)

Изучено поведение катионов при хроматографировании различными элоентами на слоях силикагеля с разными активностями. Установлено, что формы пятен на хроматограмме зависят от состава элоента и от активности силикагеля. Более круглые пятна получили при хроматографировании быстро поднимающимися элоентами на менее активных слоях и при медленно поднимающихся элоентах на более активных слоях силикагеля.

Фигур 2. Таблиц І. Библиографий ІЗ.

УДК 543.544

Х.О. Вильбок, М.Э. Пылдме, Ю.Х. Пылдме

Селективный элюент для отделения меди на тонком слое силикателя (стр. 67 - 71)

Представлени результати работи по отделению меди от других катионов при помощи элюента, в котором движется только медь. При хроматографировании элюентом бензен-ацетилацетон-уксусная кислота (96 %) = 85:10:5 пятна С∪ почти круглые, имеют значение R_f 0,60. На стартовой линии остаются Pb, Bi, Sn, Mn, Co, Cd, Cr (111), Zn.

Таблиц З. Библиографий 8.

УДК 54-386.541.49-546.882

Л.И. Пец

<u>О растворимости гидроокиси тантала в лимонной кислоте</u> при различном значении <u>pH</u> (стр.73-77)

Сопоставлением прямолинейных кривых зависимости растворимости гидроокиси тантала от концентрации лимонной кислоты, при переходе от меньшего значения pH к большему, с прямолинейными кривыми зависимости концентрации продуктов диссоциации лимонной кислоты от общей её концентрации при тех же значениях pH, дает возможность предположить, что главную роль в образовании растворимого комплекса тантала в указанных условиях играет ион [H₂C₆O₇H₅].

Фигур I. Таблиц I. Библиографий 2.

УДК 543.849

Л.И. Пец

К вопросу определения серебра кинетическим методом по реакции окисления марганца (II) персульфат ионом (стр. 79-87)

Найдены оптимальные условия для определения микроколичеств серебра кинетическим методом по реакции окисления марганца (II) персульфат ионом. Предложен метод определения серебра 10⁻⁹ - 10⁻⁸ г/мл.

Фигур 4. Таблиц I. Библиографий 5.

5

УДК 661.632.1

М.А. Вейдерма, А.И. Ребане

Изотерми-изохроны разложения апатита серной кислотой (стр. 87 - 96)

Приведени изотерми-изохрони сернокислотного разложения апатитового концентрата различной степени измельчения в пульпе в широком диапазоне параметров (концентрации и нормы кислоти, температури, времени релаксации). Установлено влияние этих параметров на коэффициент разложения апатита и расположение минимумов и максимумов на изотермахизохронах.

Таблиц І . Фигур 6 . Библиографий 8.

УДК 543.544

Х.О. Вильбок, П.Ф. Раудсепп

Денситометрическое определение железа (Ш) (стр. 97 - 109)

Показана возможность применения методов математической статистики при переработке результатов денситометрического метода анализа. Предложена статистическая оценка точности метода анализа. Выработана методика для статистической оценки чувствительности метода.

Разработани условия разделения методом тонкослойной хроматографии и проявитель, пригодные для денситометрического определения Fe (Ш). С элюнтом н-бутанол-бензен-IN HNO₃ IN HCI (50:46:2,6:I,4) на неактивированном слое силикагеля, при использовании ненасищенной разделительной камеры, получается четкое разделение Fe (Ш) и AI (значения R_f соответственно 0, I2 и 0,005). В качестве проявителя для обнаружения Fe (Ш) рекомендуется применять виолуровую кислоту (чувствительность 0,009 мкг/2,0 мкл).

Разработан денситометрический метод определения Fe (Ш) в присутствии в разделяемой пробе до двалцатикратного избитка AI или до стократного избитка Co, Mq, No и K. Градуировочные прямые для определения Fe (Ш) примерно от I до 0,06мкг в 2,0 мкл построены с относительной ошиской ±5-7 %. Предел чувствительности данного метода определения лежит ниже значения 0,023 мкг Fe (Ш)/2,0 мкл.

Таблиц 2. Библиографий II.

УДК 543.544

Х.О. Вильбок, П.Ф. Раудсени

<u>Денситометрическое определение кальция и магния</u> (стр. III - II9)

Разработаны элкент, условия разделения методом тонкослойной хроматографии и проявитель, пригодные для денситометрического определения Са и Мд. С элкентом ацетон-4 N HCI (93:7) на неактивированном слое силикагеля, при использовании насыщенной разделительной камеры, получается четкое разделение Са и Мд (значения R_f соответственно 0,05 и 0,25). В качестве проявителя для обнаружения Са и Мд рекомендуется применять ализарин (чувствительность 0,06 мкг Са/2,0 мкл и 0,08 мкг Мд/2,0 мкл).

Разработан денситометрический метод одновременного определения Са и Mg. Определению не мещают No и K в десятикратном избитке. Градуировочные прямые для определения примерно 2,6-0,07 мкг Са и 3,5-0,1 мкг Mg в 2,0 мкл построены соответственно с относительной ошибкой ±3-8% и ±5-9%. Предел чувствительности данного метода определения лежит ниже значений 0,08 мкг Са/2,0 мкл и 0,11 мкг Mg/2,0мкл.

Таблиц 2. Библиографий 10.

УДК 543.544

Х.О. Вильбок, П.Ф. Раудсени

Применение денситометрического определения железа, кальция и магния в анализе хлебобулочных изделий (стр. 121 -125)

Показана возможность практического применения денситометрического определения Fe, Co и Mg в анализе хлебобулочных изделий. В пробах разных хлебобулочных изделий определены 3,3-6,2 мг Fe/IOO г, 29-59 мг Ca/IOO г и 50-IOIмг Mg/IOO г со средней относительной ошибкой ~ <u>±4</u>-6 %. Результаты анализа представлены с относительной ошибкой воспроизводимости ~ <u>±</u> 2-4 %.

Таблиц 2. Библиографий 7.



Цена 68 коп.