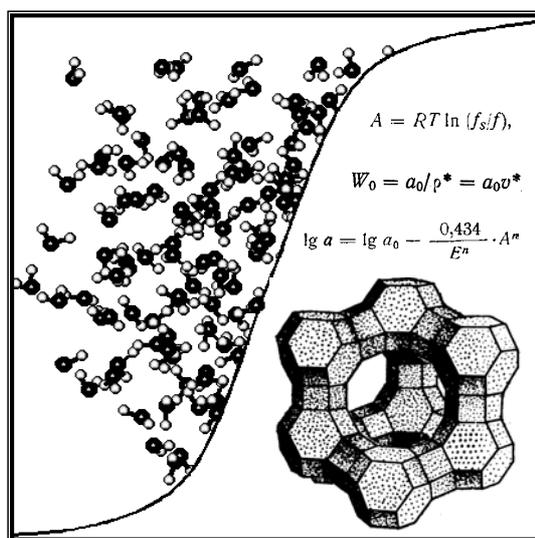


# ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

# ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Лабораторные работы  
для студентов 3 курса специальности 240901  
«Пищевая биотехнология»



---

Тамбов  
Издательство ТГТУ  
2006

УДК 541.18  
ББК 24.6  
М15

Рецензент  
кандидат химических наук  
*Н.Ф. Гладышев*

Авторы-составители:  
*Е.И. Муратова, А.А. Ермаков*

Даны лабораторные работы по изучению особенностей поверхностных явлений и свойств многочисленных дисперсных систем – объектов пищевой биотехнологии. Представлен широкий спектр методов, приборов и установок для исследования поверхностных явлений (поверхностного натяжения, адсорбции) и дисперсных систем (золей, суспензий, эмульсий, пен и др.).

Лабораторные работы составлены в соответствии с Государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования для специальности 240901 «Пищевая биотехнология» и программой дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы» и предназначены для студентов 3 курса.

УДК 541.18

ББК 24.6

© Тамбовский государственный  
технический университет (ТГТУ), 2006

Учебное издание

# ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Лабораторные работы

Авторы-составители:  
Муратова Евгения Ивановна,  
Ермаков Александр Анатольевич

Редактор З.Г. Чернова

Компьютерное макетирование Е.В. Кораблевой

Подписано к печати 30.01.2006  
Гарнитура Times New Roman. Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Объем: 2,79 усл. печ. л.; 2,9 уч.-изд. л.  
Тираж 100 экз. С. 25<sup>М</sup>

Издательско-полиграфический центр ТГТУ  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы произошло значительное расширение ассортимента пищевых продуктов, получили широкое распространение комбинированные продукты питания функционального назначения, продукты-аналоги, гидробионты и др. Проектирование рецептур таких продуктов и разработка технологий их получения должны вестись с учетом коллоидно-химических свойств пищевых масс.

Дисциплина «Поверхностные явления и дисперсные системы» (коллоидная химия) входит в федеральный компонент государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования специальности «Пищевая биотехнология». Необходимость ее изучения вызвана тем, что практически все пищевые массы представляют собой дисперсные системы, физико-химические свойства которых следует учитывать при производстве и хранении продовольственных продуктов. По выражению Бехгольда «приемы кулинарии являются ничем иным как практическим применением коллоидной химии».

В соответствии с квалификационными требованиями государственного образовательного стандарта выпускники специальности «Пищевая биотехнология» должны знать теоретические и технологические основы образования и разрушения пищевых дисперсных систем, коллоидно-химические свойства пищевого сырья и готовой продукции; владеть методами исследования пищевых дисперсных систем и иметь практические навыки работы с соответствующим лабораторным оборудованием; уметь использовать полученные знания и практические навыки для проектирования комбинированных продуктов питания, выбора оптимальных технологических режимов работы оборудования, получения продукции высокого качества.

Представленные в пособии лабораторные работы охватывают наиболее значимые для пищевых производств разделы коллоидной химии. Их выполнение позволит будущему инженеру-биотехнологу познакомиться со способами получения и свойствами суспензий, зелей, эмульсий, пен; освоить современные методики, приборы и установки; исследовать влияние рецептурных и технологических параметров на величину поверхностного натяжения, удельную адсорбцию, полную обменную емкость ионитов, реологические свойства различных пищевых дисперсных систем. Надеемся, что полученные знания и навыки будут способствовать более глубокому пониманию студентами специальных технологических курсов.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

**Цель работы:** измерение поверхностного натяжения; определение зависимости поверхностного натяжения жидкостей от температуры, природы и концентрации растворенного вещества.

## Общие теоретические положения

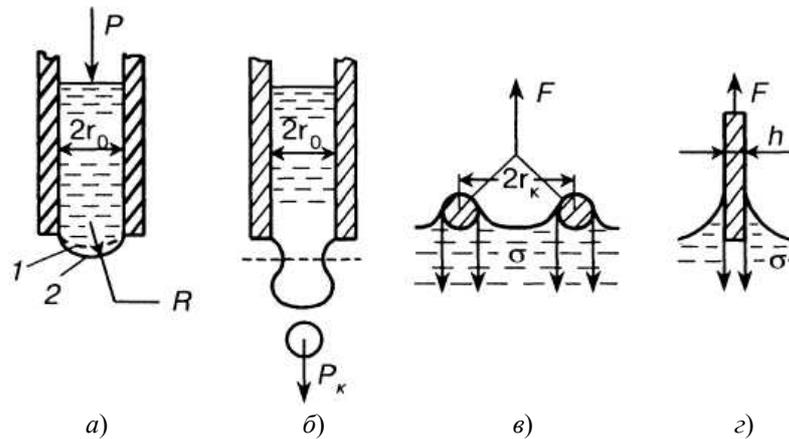
Поверхностное натяжение  $\sigma$  является важной характеристикой поверхности раздела фаз и поверхностных явлений. Оно характеризует избыток поверхностной энергии, приходящейся на единицу межфазной поверхности и выражается в Дж/м<sup>2</sup> или Н/м. Чем больше различия в интенсивности межмолекулярных взаимодействий граничащих фаз, тем больше поверхностное натяжение. При температуре 20 °С поверхностное натяжение ртути составляет 485,0 мДж/м<sup>2</sup>, воды – 72,8 мДж/м<sup>2</sup>, этанола – 22,0 мДж/м<sup>2</sup>, подсолнечного масла – 33,0 мДж/м<sup>2</sup>, сливок – 42,0 мДж/м<sup>2</sup>, вина – 45...55 мДж/м<sup>2</sup>.

Поверхностное натяжение раствора  $\sigma$  почти всегда отличается от поверхностного натяжения растворителя  $\sigma_0$ , так как растворенные вещества в зависимости от их природы могут концентрироваться на поверхности раствора или переходить в объем раствора. Вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ). ПАВ относительно воды являются спирты, органические кислоты, амины и др.

Поверхностное натяжение индивидуальных веществ на границе с газом повышается с повышением температуры, причем температурный коэффициент  $\alpha$  имеет практически постоянное отрицательное значение. Для большинства полярных жидкостей  $\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T$ , где  $\sigma_T$  и  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение при температуре  $T$  и стандартной температуре;  $\Delta T$  – разность температур;  $\alpha = -d\sigma/dt$ .

Наиболее доступными для экспериментального измерения поверхностного натяжения являются системы жидкость–газ и жидкость–жидкость. Наиболее часто используют статические или полустатические методы, позволяющие измерять равновесные значения поверхностного натяжения жидкостей. К статическим относятся методы капиллярного поднятия жидкости и вискоз (лежащей) капли. Полустатическими являются методы максимального давления в капле (пузырьке), отрыва кольца или пластины и сталагмометрический метод. Наиболее часто для определения поверхностного натяжения применяют следующие методы: наибольшего давления, сталагмометрический, отрыва кольца и уравнивания пластинки (метод Вильгельми).

**Метод наибольшего давления** основан на продавливании пузырька газа или воздуха под воздействием внешней давления  $p$  через калиброванный капилляр радиусом  $r_0$  (рис. 1.1, а). С увеличением давления пузырек растет, а радиус кривизны его поверхности  $R$  превышает радиус капилляра (положение 1:  $R > r_0$ ). Дальнейшее увеличение объема пузырька будет происходить до тех пор, пока внутреннее давление достигнет своего максимального значения; радиус кривизны при этом будет минимальным, т.е.  $R = r_0$  (положение 2).



**Рис. 1.1** Методы определения поверхностного натяжения:

а – наибольшего давления; б – сталагмометрический; в – отрыва кольца; г – уравнивания пластинки

В этот момент пузырек потеряет устойчивость: при увеличении его объема он отрывается от капилляра. Если в момент отрыва пузырька измерить давление  $p$ , то поверхностное натяжение можно выразить следующим образом:

$$p = \frac{2\sigma}{r_0} \rightarrow \sigma = \frac{pr_0}{2}. \quad (1.1)$$

Для того чтобы не измерять радиус капилляра, можно определить  $p$  для жидкости, поверхностное натяжение которой известно. В качестве эталонной жидкости часто используют воду. Тогда вместо формулы (1.1) можно записать

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P}{P_{\text{H}_2\text{O}}} . \quad (1.2)$$

В *сталагмометрическом методе* определяют вес капли, которая отрывается от капилляра (см. рис 1.1, б) под действием силы тяжести или в результате выдавливания микрошприцом. Приблизительно считают, что при отрыве вес капли  $P_k$  уравнивается силой, равной поверхностному натяжению, умноженному на длину окружности капилляра радиусом  $r_0$  т.е.

$$P = 2\pi \frac{r_0 \sigma}{k^1} \rightarrow \sigma = \frac{Pk^1}{2\pi r_0} ; \quad (1.3)$$

$$\sigma = km , \quad (1.4)$$

где  $k$  – постоянная сталагмометра;  $m$  – масса одной капли.

При измерении поверхностного натяжения методом наибольшего давления и сталагмометрическим методом пузырек и капля формируются сравнительно быстро за время, недостаточное для образования адсорбционного слоя растворенных молекул ПАВ, особенно, если они имеют сравнительно большую молекулярную массу. В этих условиях не успевает установиться равновесное поверхностное натяжение. Для подобных растворов рекомендуется увеличивать время формирования пузырька или капли до тех пор, пока давление или число капель станут постоянными.

В *методе отрыва кольца* (см. рис. 1.1, в) измеряют силу  $F$ , которой противодействует поверхностное натяжение жидкости, смачивающей периметр поверхности кольца,

$$F = 4\pi \frac{r_0 \sigma}{k} . \quad (1.5)$$

Коэффициент  $k$  является поправочным, он учитывает что поднимающийся при отрыве кольца столб жидкости не имеет формы правильного полого цилиндра.

В *методе уравнивания пластинки* (или методе Вильгельми) определяют силу  $F$ , необходимую для извлечения из жидкости погруженной в нее тонкой пластинки шириной  $h$  (см. рис. 1.1, з),

$$F = 2\sigma h . \quad (1.6)$$

Перечисленные выше методы определения поверхностного натяжения доступны, но имеют один общий недостаток – низкую точность измерений. Более точным является метод капиллярного поднятия в том случае, если капилляр хорошо смачивается водой, а его диаметр не изменяется по высоте, что в лабораторных условиях не всегда соблюдается. Причем, чем меньше радиус капилляров, тем точнее результаты измерений поверхностного натяжения.

В основе *метода капиллярного поднятия* лежит зависимость высоты поднятия жидкости  $h$  в узком капилляре от ее поверхностного натяжения. В соответствии с уравнением Лапласа избыточное давление связано с высотой  $h$  жидкости в капилляре соотношениями

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_m} ; \quad (1.7)$$

$$\Delta p = \Delta \rho g h , \quad (1.8)$$

где  $r_m$  – радиус кривизны мениска жидкости в капилляре;  $\Delta \rho$  – разность плотностей жидкости и газовой фазы;  $g$  – ускорение свободного падения.

Вводя так называемую капиллярную постоянную  $a$ ,

$$a^2 = \frac{2\sigma}{\Delta \rho g} = r_m h , \quad (1.9)$$

и учитывая угол смачивания  $\theta$  жидкостью стенок капилляра радиусом  $r$ , из уравнений (1.8) и (1.9) получаем

$$\sigma = \frac{\Delta \rho g r h}{2 \cos \theta} = \frac{a^2 \Delta \rho g}{2 \cos \theta} . \quad (1.10)$$

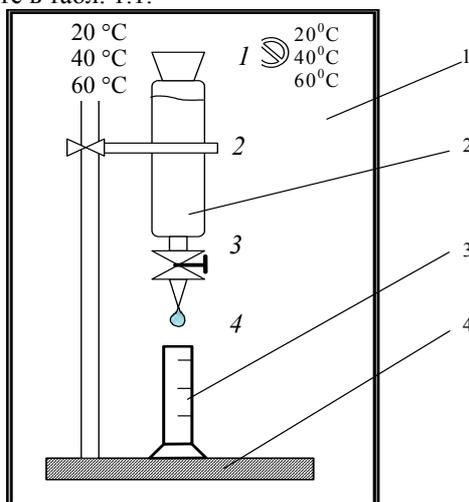
Последнее соотношение известно как уравнение Жюрена. Таким образом, для определения поверхностного натяжения жидкостей этим методом экспериментально находят высоту поднятия  $h$ , радиус капилляра  $r$  и угол смачивания  $\theta$ . Метод капиллярного поднятия является одним из наиболее точных (относительная погрешность менее 0,01 %).

### Порядок выполнения лабораторной работы

- 1 Прежде чем приступить к выполнению практической части лабораторной работы, следует внимательно прочитать материалы теоретической части и изучить схему лабораторной установки (рис. 1.2).
- 2 Заполните сталагмометр исследуемой жидкостью (в том числе и носик) и закройте кран сталагмометра.

- 3 По секундомеру установите скорость истечения жидкости 15 – 20 капель в минуту.
- 4 Произведите подсчет капель истекающей из сталагмометра жидкости в мерный цилиндр объемом 10 мл.
- 5 Результат измерения числа капель исследуемой жидкости запишите в табл. 1.1. Для расчета используйте формулы (1.4) и данные табл. 1.2.

6 Вновь заполните сталагмометр исследуемой жидкостью. Установите следующую температуру в термостате и повторите измерение согласно пп. 3-4. Таким же образом проведите отсчет капель жидкости при всех указанных температурах. Результаты внесите в табл. 1.1.



**Рис. 1.2** Схема лабораторной установки:  
1 – термостат; 2 – сталагмометр; 3 – мерный цилиндр; 4 – штатив

### 1.1 Результаты исследования зависимости $\sigma$ от температуры

№ опыта	Постоянная сталагмометра $k$ , Дж/(м <sup>2</sup> ·кг)	Температура $t$ , °C	Объем жидкости $V$ , мл	Количество капель $n$ , шт.	Масса одной капли $m$ , кг	Поверхностное натяжение $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>
1		20				
2		40				
3		60				

### 1.2 Плотность некоторых жидкостей при различных температурах

Вещество	Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при		
	20 °C	40 °C	60 °C
Вода	998	992	983
Уксусная кислота	1048	1027	1004
Этанол	789	772	754

7 Повторите измерения при постоянной температуре, но при изменении концентрации исследуемой жидкости. Заполните табл. 1.3.

8 Постройте графики зависимости поверхностного натяжения от температуры ( $\sigma = f(t \text{ °C})$ ) и от концентрации ( $\sigma = f(c)$ ) и сформулируйте выводы.

### 1.3 Результаты исследования зависимости $\sigma$ от концентрации

№ опыта	Постоянная сталагмометра $k$ , Дж/(м <sup>2</sup> ·кг)	Концентрация исследуемой жидкости $c$ , %	Объем жидкости $V$ , мл	Количество капель $n$ , шт.	Масса одной капли $m$ , кг	Поверхностное натяжение $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>
1						
2						
3						
4						

### Вопросы для самоконтроля

- 1 Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?
- 2 Что называется поверхностным натяжением? В каких единицах оно измеряется?
- 3 От чего зависит величина поверхностного натяжения?
- 4 Какие вещества называют поверхностно-активными? Приведите примеры ПАВ.
- 5 Какие методы измерения поверхностного натяжения Вы знаете?
- 6 В чем заключается сталагмометрический метод определения  $\sigma$ ?

- 7 На чем основан метод капиллярного поднятия, использующийся для определения  $\sigma$ ?
- 8 Какие величины в выполненной лабораторной работе являются экспериментальными (справочными, расчетными)?

## Лабораторная работа 2

### ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

**Цель работы:** определение гиббсовской (избыточной) адсорбции на твердом адсорбенте из бинарных растворов; расчет гиббсовской адсорбции компонентов раствора по изменению состава раствора при адсорбции; построение изотерм избыточных величин адсорбции и их анализ.

#### Общие теоретические положения

Дисперсные системы характеризуются сильно развитой поверхностью раздела фаз, следовательно,  $\Delta G = \sigma S > 0$ . В любых дисперсных системах  $\Delta G$  стремится к уменьшению за счет уменьшения  $\sigma$  или  $S$ . Адсорбция относится к поверхностным явлениям, приводящим к самопроизвольному уменьшению  $\sigma$ , т.е.  $\Delta G = \sigma S < 0$ .

*Адсорбцией* называется самопроизвольное перераспределение (сгущение, концентрирование) растворенного вещества из объема фазы на поверхность раздела фаз, отнесенное к единице поверхности. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом* (как правило, это вещество с большей плотностью). Вещество, которое может адсорбироваться, называется *адсорбтивом*, а которое уже адсорбировалось – *адсорбат* (как правило, это газообразные или жидкие вещества).

В зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбтива различают адсорбцию на границе твердое тело – газ (т-г), жидкости и газа (ж-г) и твердого тела и жидкости (т-ж). При установлении равновесия адсорбция  $\leftrightarrow$  десорбция количество адсорбированного вещества в поверхностном слое зависит от концентрации, давления и температуры.

Адсорбцию выражают в абсолютных и избыточных величинах. Абсолютная адсорбция ( $A$ ) – это количество адсорбата на единице поверхности адсорбента. Она равна концентрации адсорбата в поверхностном слое  $c^S$  умноженной на толщину этого слоя  $h$ :

$$A = c^S h. \quad (2.1)$$

Избыток адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его первоначальным количеством в этом слое характеризует избыточную, или так называемую гиббсовскую адсорбцию ( $\Gamma$ ). Она показывает, насколько увеличилась концентрация адсорбата в результате адсорбции:

$$\Gamma = A - ch = \Gamma - N, \quad (2.2)$$

где  $c$  – равновесная концентрация адсорбтива в объеме;  $N$  – количество адсорбата в адсорбционном слое, когда его концентрация на поверхности соответствует концентрации в объемной фазе.

Когда концентрация адсорбата на поверхности адсорбента значительно превышает его концентрацию в объеме, т.е.  $c^S \gg c$ , то величиной  $N$  можно пренебречь и считать, что  $\Gamma = A$ .

В случае адсорбции на границе раздела жидкость – газ и адсорбции на твердых гладких поверхностях величины  $\Gamma$  и  $A$  определяют относительно единицы площади границы раздела фаз, т.е. размерность  $\Gamma$  и  $A$  будет моль/м<sup>2</sup>. Для твердого и особенно пористого порошкообразного адсорбента, имеющего значительную поверхность раздела фаз, адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента, т.е. в этом случае величины  $\Gamma$  и  $A$  имеют размерность моль/кг.

Таким образом, величина адсорбции для  $i$ -го компонента

$$\Gamma_i = n/S \text{ (моль/м}^2\text{)} \text{ или } \Gamma_i = n/m \text{ (моль/кг)}, \quad (2.3)$$

где  $n$  – избыточное число молей адсорбата  $i$ -го компонента на поверхности по сравнению с его содержанием в объеме;  $S$  – площадь поверхности раздела фаз, м<sup>2</sup>;  $m$  – масса пористого порошкообразного адсорбента, кг.

В случае адсорбции одного компонента уравнения (2.3) упрощаются:

$$\Gamma = n/S \text{ или } \Gamma = n/m, \quad (2.4)$$

Зависимости количества адсорбированного вещества от его концентрации в растворе при постоянной температуре называют изотермами адсорбции (рис. 2.1).

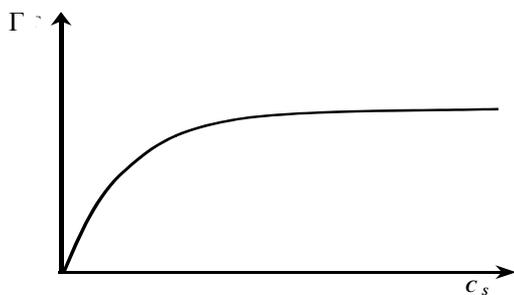


Рис. 2.1 Изотерма адсорбции ( $T = \text{const}$ )

Адсорбция на твердых поверхностях имеет большое практическое значение. Ее используют в пищевой химической, металлургической и других отраслях промышленности. При повышении пористости адсорбента увеличивается степень извлечения вещества из смеси. В пищевой промышленности процесс адсорбции используют для осветления сиропов, соков, бульонов и т.д. На практике используется более 200 различных адсорбентов.

### Порядок выполнения лабораторной работы

#### Часть 1 Адсорбция уксусной кислоты активированным углем

1 В соответствии с табл. 2.1. приготовьте 10 колб с растворами уксусной кислоты различной концентрации из исходного раствора концентрацией 0,3 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и дистиллированной воды.

2 Взвесьте 10 навесок активированного угля массой 1 г.

3 В колбы с растворами внесите навески адсорбента (по одной в каждую колбу) и оставьте на 45 мин, периодически взбалтывая, для установления адсорбционного равновесия в системе.

4 Отделите растворы от адсорбента фильтрованием.

5 Отберите пипеткой 10 мл фильтрата в стаканчик и титруйте раствором 0,1н NaOH, в присутствии 0,1 % раствора фенолфталеина до появления устойчивой бледно-розовой окраски.

#### 2.1 Приготовление растворов и результаты исследования адсорбции уксусной кислоты активированным углем

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем исследуемой жидкости 0,3 М $\text{CH}_3\text{COOH}$ , мл	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Объем растворителя, мл	–	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Объем щелочи пошедшей на титрование 10 мл фильтрата, мл										
Концентрация уксусной кислоты после адсорбции, г/м <sup>3</sup>										

6 Вычислите концентрацию уксусной кислоты, оставшейся в растворе после адсорбции, и сравните ее с исходной концентрацией. Постройте график зависимости и сформулируйте выводы.

7 Рассчитайте гиббсовскую адсорбцию и построьте изотерму адсорбции в координатах  $\Gamma_2 = f(x_2)$ .

#### Часть 2 Адсорбция красителя активированным углем

1 В соответствии с табл. 2.2 приготовьте 10 колб с растворами бромфенол синего различной концентрации из исходного раствора концентрацией 0,005 г/л и дистиллированной воды.

#### 2.2 Приготовление растворов и результаты исследования адсорбции бромфенола синего активированным углем

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем исследуемой жидкости, мл	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Объем растворите-	–	5	10	15	20	25	30	35	40	45

ля, мл									
Оптическая плотность, $D$									

- 2 Взвесьте 10 навесок активированного угля массой 1 г.
- 3 В колбы с растворами внесите навески адсорбента (по одной в каждую колбу) и оставьте на 45 мин, периодически взбалтывая, для установления адсорбционного равновесия в системе.
- 4 Отделите растворы от адсорбента фильтрованием.
- 5 Измерьте величину оптической плотности при помощи ФЭК-56, с кюветами толщиной 10 мм и оранжевым светофильтром № 8.
- 6 Постройте график зависимости оптической плотности от концентрации красителя.
- 7 По калибровочной кривой определите содержание красителя после адсорбции.
- 8 Рассчитайте гиббсовскую адсорбцию и постройте изотерму адсорбции в координатах  $\Gamma_2 = f(x_2)$ .

### Вопросы для самоконтроля

- 1 Дайте определение процессу адсорбции. Какие виды адсорбции Вы знаете?
- 2 Что называют адсорбатом, адсорбтивом, адсорбентом?
- 3 В чем отличие адсорбции на твердых поверхностях от адсорбции на поверхности жидкости?
- 4 Приведите примеры адсорбентов, которые применяют в пищевой промышленности.
- 5 Какие уравнения используются для описания процессов адсорбции?
- 6 Почему при некоторых пищевых отравлениях рекомендуют принимать таблетки активированного угля?
- 7 Как рассчитать гиббсовскую адсорбцию из раствора и построить изотерму адсорбции?
- 8 Какие факторы влияют на величину гиббсовской адсорбции?

### Лабораторная работа 3

## ИОННООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ

**Цель работы:** определение полной обменной емкости катионита и константы ионного обмена.

### Общие теоретические положения

Ионообменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой – адсорбентом. Вещества, способные к ионному обмену, получили название ионитов. В зависимости от того какой вид ионов участвует в обмене, иониты делят на катиониты и аниониты. Широкое применение ионообменная адсорбция получила с развитием синтетических ионитов на основе органических смол, сульфоуглей, ионцеллюлоз.

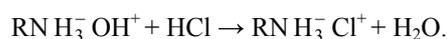
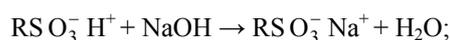
Наиболее важное техническое использование ионитов – это получение в производственных условиях деминерализованной воды, т.е. воды, не содержащей растворенных солей, в том числе солей жесткости. Для полного обессоливания воды ее последовательно пропускают через катионитовый и анионитовый фильтры. В сахарной промышленности иониты применяют для очистки диффузионного сока от электролитов – патокообразователей, что позволяет повысить выход сахара и уменьшить количество менее ценной патоки. В молочной промышленности катиониты используют для частичного удаления из молока ионов кальция и магния с заменой их на ионы калия и натрия и удаления радиоактивных веществ. Анионитной обработкой можно заменить во фруктовых соках кислоты, имеющие неприятный вкус, например яблочную. Иониты нашли также широкое применение для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Ионообменная адсорбция имеет большое значение для земледелия, так как от природы поглощенных почвой катионов зависит ее плодородие.

Количественной характеристикой ионита является полная обменная емкость (ПОЕ):

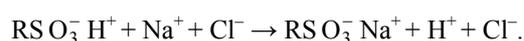
$$\text{ПОЕ} = \frac{V_{\text{общ}} c}{m}, \quad (3.1)$$

где  $V_{\text{общ}}$  – суммарный объем раствора, содержащий вытесненную из смолы кислоту;  $c$  – концентрация кислоты;  $m$  – масса ионита смолы в колонке.

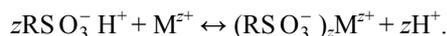
ПОЕ можно определить статическим или динамическим методом, основанным обычно на реакциях, протекающих в водных растворах:



При статическом методе смолу, например катионит в  $\text{H}^+$ -форме, титруют раствором щелочи. При динамическом методе через колонку с ионообменной смолой пропускают раствор электролита и регистрируют зависимость концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора (выходная кривая). В работе ПОЕ сульфокатионита в  $\text{H}^+$ -форме определяют динамическим методом по количеству кислоты в элюате, образующейся в результате вынесения из смолы ионов  $\text{H}^+$  ионами  $\text{Na}^+$ :



Константу ионного обмена ( $K_{1,2}$ ) можно определить из данных о равновесном распределении ионов в статических условиях), а также динамическим методом по скорости перемещения зоны вещества по слою ионита. Если через колонку с катионитом пропускается раствор кислоты, то в нем происходит многократный процесс обмена:



В условии равновесия при распределении ионов между протекающим раствором и слоями ионита отношение между концентрациями ионов  $\text{M}^{z+}$  в катионите  $\bar{c}$  и растворе  $c$  равно:

$$\frac{\bar{c}}{c} = K_{1,2} \frac{[\bar{\text{H}}^+]^z}{[\text{H}^+]^z}. \quad (3.2)$$

Скорость перемещения хроматографической зоны с постоянной концентрацией иона по высоте колонки равна

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{v}{s \left( \frac{dc}{dc} \right)}, \quad (3.3)$$

где  $v$  – объемная скорость пропускания раствора кислоты;  $s$  – площадь сечения колонки.

Выражение (3.3) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{h}{\tau_{\max}}, \quad V_{\max} = v\tau_{\max};$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{hv}{V_{\max}}, \quad (3.4)$$

где  $V_{\max}$  и  $\tau_{\max}$  – объем протекающего через колонку раствора и время, отвечающее максимуму выходной кривой;  $h$  – длина колонки.

При малых концентрациях иона  $\text{M}^{z+}$  и постоянной концентрации кислоты можно считать концентрацию ионов водорода в смоле  $[\bar{\text{H}}^+]$  равной ПОЕ. Тогда

$$K_{1,2} = \frac{[\text{H}^+]^z c}{[\text{ПОЕ}]^z c} \quad \text{или} \quad K_{1,2} = \frac{V_{\max} [\text{H}^+]^z}{[\text{ПОЕ}]^z hs}. \quad (3.5)$$

Значение  $V_{\max}$  находят с учетом поправки на свободный объем колонки  $V_0$ :

$$V_{\max} = V_{\max}^* - V_0, \quad (3.7)$$

где  $V_{\max}^*$  – объем элюата, вышедшего из колонки от начала элюирования  $\text{M}^{z+}$  кислотой до появления максимальной концентрации  $\text{M}^{z+}$  в элюате (максимум на выходной кривой рис. 3.1).

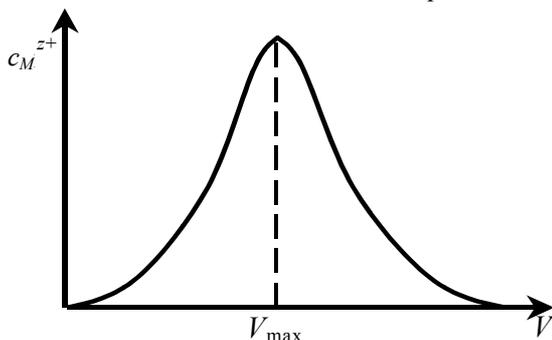
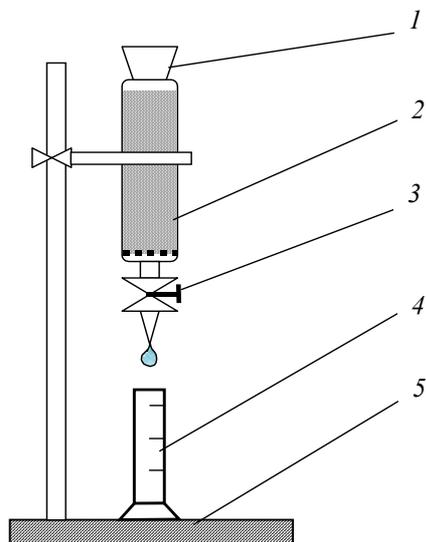


Рис. 3.1 Кривая разделения ионов

### Порядок выполнения лабораторной работы

Прежде чем приступить к выполнению практической части лабораторной работы, следует внимательно прочитать материалы теоретической части, и изучить схему лабораторной установки (рис. 3.2).



**Рис. 3.2** Схема лабораторной установки:  
 1 – воронка; 2 – ионообменная колонка; 3 – кран;  
 4 – мерный цилиндр; 5 – штатив

**Часть 1** *Определение полной обменной емкости катионита*

- 1 Переведите ионогенные группы катионита в  $H^+$ -форму, пропуская через колонку 50 мл 3 М раствора HCl до pH 2,0...2,5.
- 2 Промывайте ионит дистиллированной водой до тех пор, пока pH вытекающего раствора не будет иметь значение 3,5...4,0.
- 3 В воронку 1 налейте 100 мл 1,5 М раствора NaCl, откройте кран 3, установив скорость истечения/капля в секунду. Собирайте элюат порциями по 50 мл в мерные цилиндры. Отбор проб заканчивают при достижении pH 2,7...3,0.
- 4 В каждой порции определите кислотность, для этого пипеткой отберите 10 мл элюата, перенесите в стакан и титруйте 0,2 М NaOH в присутствии фенолфталеина. Результаты внесите в табл. 3.1. Оставшуюся жидкость соберите в общий стакан.
- 5 Постройте кривую зависимости концентрации кислоты от объема вышедшего элюата.
- 6 Из полученного в общем стакане раствора кислоты отберите 10 мл, перенесите в стакан и титруйте 0,2 М NaOH в присутствии фенолфталеина. Вычислите концентрацию кислоты в растворе и суммарный объем вытесненной из смолы кислоты.
- 7 Полную обменную емкость сульфогля вычислите по формуле (3.1).

**3.1** *Результаты зависимости концентрации кислоты от объема элюата прошедшего через колонку*

№ опыта	Объем 0,2 М NaOH, $V$ , мл	Концентрация элюата, $c$ , г/мл
1		
...		
$n$		

**Часть 2** *Определение константы ионного обмена*

- 1 Смотри пп. 1, 2 части 1.
- 2 В подготовленную колонку вносите 5 мл 0,6 М раствор HCl.
- 3 В воронку 1 налейте 100 мл дистиллированной воды. Собирайте элюат порциями по 10 мл в мерные цилиндры. Отбор проб заканчивают при достижении pH 2,7...3,0.
- 4 В каждой порции определите кислотность. Результаты внесите в табл. 3.2.

**3.2** *Результаты зависимости pH от объема элюата, прошедшего через колонку*

№ опыта	Объем элюата $V$ , мл	pH
1		

...		
<i>n</i>		

5 Постройте график зависимости рН от объема вышедшего элюата. По минимальному значению рН определите свободный объем колонки  $V_0$ .

6 В воронку *1* внесите 10 мл  $\text{CuSO}_4$  (с концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  60 мг/мл), кран 3 закройте и дайте впитаться в верхние слои смолы раствору соли в течение 5 мин.

7 В воронку *1* прилейте 3 М раствор  $\text{HCl}$ , откройте кран 3, установив скорость истечения жидкости через колонку 3 – 40 капель в минуту для элюирования адсорбированных в верхней части смолы ионов  $M^{2+}$ .

8 Элюат собирайте порциями по 50 мл в мерные цилиндры. Для каждой позиции определите оптическую плотность при помощи ФЭК-56 со светофильтром № 8 (светло-красный) в кюветках 50 мм. Полученные результаты внесите в табл. 3.3.

### 3.3 Результаты зависимости оптической плотности от объема элюата прошедшего через колонку

№ опыта	Объем элюата $V$ , мл	Оптическая плотность, $D$
1		
...		
<i>n</i>		

9 Постройте график зависимости оптической плотности от объема элюата и по максимальному значению оптической плотности найдите объем элюата  $V_{\text{max}}$ , вышедшего из колонки от начала элюирования до появления максимума на выходной кривой, и по уравнению (3.7) рассчитывают значение  $V_{\text{max}}$ .

10 Константу ионного обмена рассчитайте по уравнению (3.6), при этом за концентрацию  $[\text{H}^+]$  принимают концентрацию  $\text{HCl}$  в элюате; значение ПОЕ определяют в первой части работы.

#### Вопросы для самоконтроля

- 1 В чем заключается особенность ионообменной адсорбции?
- 2 Что представляют собой катиониты и аниониты?
- 3 Приведите примеры использования ионообменной адсорбции в пищевой промышленности?
- 4 Напишите формулу для определения ПОЕ ионита.
- 5 Расскажите об устройстве и принципе действия хроматографической колонки.
- 6 Какую зависимость называют выходной кривой?
- 7 Каким образом можно определить константу ионного обмена?
- 8 На каком принципе основан хроматографический метод анализа?

## Лабораторная работа 4

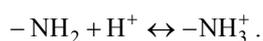
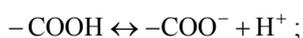
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАСТВОРОВ АМФОТЕРНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Цель работы:** определение изоэлектрической точки раствора желатина по зависимости вязкости и мутности от рН среды.

#### Общие теоретические положения

Полиэлектролиты, благодаря наличию ионогенных групп, диссоциируют в воде и других полярных растворителях. Степень диссоциации групп амфотерных полиэлектролитов зависит от их природы, рН и ионного состава раствора.

Исследуемый в данной работе желатин представляет собой продукт переработки коллагена – распространенного в природе белкового вещества. В молекулах желатина содержатся как кислотные (карбоксильные), так и основные (амино) группы. Поэтому в водных растворах желатин проявляет свойства, присущие амфотерным полиэлектролитам, т.е. происходит ионизация кислотных и основных групп:



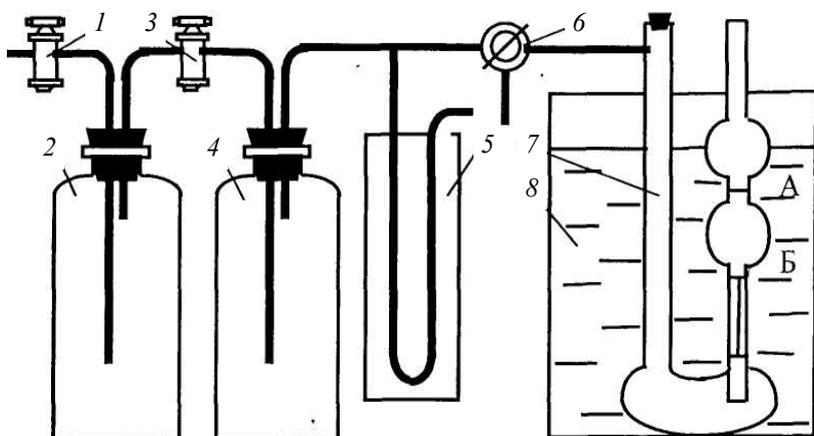
Степень ионизации каждой группы зависит от pH среды и ионной силы раствора. Для полиамфолитов характерным является такое состояние, когда число ионизированных кислотных групп равно числу ионизированных основных, т.е. суммарный заряд макромолекул равен нулю. Это наблюдается при определенной концентрации ионов водорода, отвечающей изоэлектрической точке. В изоэлектрическом состоянии макромолекула стремится свернуться в наиболее плотный клубок. В изоэлектрической точке не происходит передвижения молекул под действием внешнего электрического поля, наблюдается минимальная вязкость раствора, максимальное светорассеяние и набухание, наибольшее осмотическое давление.

В кислой среде, например в присутствии HCl, диссоциация карбоксильных групп подавлена и макромолекулы содержат в основном положительно заряженные группы –  $\text{RNH}_3^+$ . С увеличением содержания в растворе HCl степень диссоциации аминогрупп повышается. В результате электростатическое отталкивание групп –  $\text{RNH}_3^+$  возрастает и происходит разворачивание молекулярных клубков полиамфолита. Это сопровождается увеличением вязкости и уменьшением мутности раствора. При значительном содержании HCl (большое количество хлорид-ионов) степень диссоциации основных групп понижается в результате образования солевой формы  $\text{RNH}_3\text{Cl}$ , а эффективные размеры молекулы снова уменьшаются.

При возрастании pH раствора относительно изоэлектрической точки (изменяется от нейтральной до слабощелочной) преобладает процесс диссоциации кислотных групп, что приводит к постепенному разворачиванию молекулярных клубков. При значительном повышении щелочности, так же как и при увеличении кислотности, количество заряженных групп уменьшается и макромолекулы снова сворачиваются в плотные клубки. В соответствии с таким поведением макромолекул желатина на кривой зависимости свойства раствора полиамфолита от pH среды имеется несколько экстремумов.

Измерение вязкости методом капиллярной вискозиметрии проводят с помощью установки, схема которой приведена на рис. 4.1. Вискозиметр ВПЖ 7 представляет собой U-образную трубку, в колено которой впаян капилляр. Измерение вязкости при помощи капиллярного вискозиметра основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости из измерительного резервуара.

В тщательно вымытый вискозиметр с помощью воронки, вставленной в левое колено, наливают исследуемую жидкость. Жидкость наливают в таком количестве, чтобы ее уровень доходил, примерно, до середины шариков. Жидкость в правый шарик прокачивают с помощью резиновой груши. После этого воронку вынимают и соединяют вискозиметр с системой разряжения, как это показано на рис. 4.1.



**Рис. 4.1** Схема установки для измерения вязкости с помощью капиллярного вискозиметра:

1, 3 – двухходовые краны; 2 – ресивер; 4 – моностат; 5 – манометр;  
6 – трехходовой кран; 7 – вискозиметр; 8 – термостат

В системе создают требуемое разряжение, используя вакуумный насос. Включают насос, открывают кран 1 и в системе создают требуемое давление, которое контролируют по манометру 5 (давление регулируют с помощью крана 3). Установив нужное давление, краны 1 и 3 закрывают. С помощью резиновой груши засасывают жидкость в вискозиметр выше отметки А в правом колене и закрывают пробкой. При помощи крана 6 вискозиметр соединяют с системой вакуума. Жидкость при этом перетекает из правого колена вискозиметра в левое. По секундомеру фиксируют время, в течение которого жидкость проходит расстояние от верхней отметки А до нижней отметки Б. После прохождения уровня жидкости через отметку Б кран 6 закрывают.

По секундомеру фиксируют время, в течение которого жидкость проходит расстояние от верхней отметки А до нижней отметки Б. После прохождения уровня жидкости через отметку Б кран 6 закрывают.

### Порядок выполнения лабораторной работы

- 1 Внимательно прочитайте материалы теоретической части.
- 2 Пронумеруйте и наполните колбы согласно табл. 4.1.
- 3 Измерьте pH всех приготовленных растворов, результаты внести в табл. 4.2.

### 4.1 Приготовление растворов

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем 3 % раствора желатина, мл	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Объем 0,05 М HCl, мл	20	14	8	2	–	–	–	–	–
Объем 0,01 М NaOH, мл	–	–	–	–	–	2	8	14	20
Объем дистиллированной воды, мл	–	6	12	18	20	18	12	6	–

#### 4.2 Результаты исследований свойств раствора желатина

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Окислительно-восстановительный потенциал, рН									
Оптическая плотность, $D$									
Мутность $\tau$ , $\text{м}^{-1}$									
Время истечения раствора $t$ , мин									
Время истечения растворителя $t$ , мин									
Относительная вязкость, $\eta$									

4 Определите оптическую плотность растворов при помощи ФЭК-56 со светофильтром № 4 (синий) и кюветой 30 мм. По формуле (4.1) вычислите значение мутности и внесите его в табл. 4.2:

$$\tau = 2,3D/l, \quad (4.1)$$

где  $D$  – среднее значение оптической плотности;  $l$  – толщина слоя, м.

5 Определите время истечения растворов и растворителя (воды) с помощью капиллярного вискозиметра, установив перепад давления 75 мм вод. столба. Результаты внесите в табл. 4.2.

6 По данным табл. 4.2 постройте графики зависимости  $\tau = f(\text{pH})$  и  $\eta = f(\text{pH})$ . Сделайте вывод.

#### Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие высокомолекулярные соединения называют полиэлектролитами?
- 2 На какие группы делятся полиэлектролиты?
- 3 Как диссоциирует молекула желатина в кислой и щелочной среде?
- 4 Что называется изоэлектрической точкой?
- 5 Какие физико-химические свойства белка меняются при изменении рН среды?
- 6 Как меняется структура молекулы желатина при изменении рН среды?
- 7 В чем заключается сущность определения изоэлектрической точки фотоэлектроколлометрическим (вискозиметрическим) методом?
- 8 В чем состоит практическая значимость исследования зависимости физико-химических свойств растворов полиэлектролитов для пищевых производств?

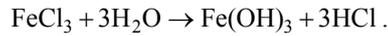
#### Лабораторная работа 5

#### СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО КОАГУЛЯЦИИ

**Цель работы:** синтез гидрозоля гидроксида железа конденсационным методом; определение порога электролитной коагуляции золя и изучение зависимости его от заряда коагулирующего иона; определение защитного числа стабилизатора.

#### Общие теоретические положения

Гидрозоль гидроксида железа синтезируют методом конденсации путем проведения реакции гидролиза хлорида железа при 100 °С:



Реакция гидролиза  $\text{FeCl}_3$  идет интенсивно с образованием высокодисперсных нерастворимых в воде частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Агрегативная устойчивость золя гидроксида железа обеспечивается прежде всего наличием на поверхности дисперсных частиц двойных электрических слоев. Элементарная частица такого золя называется мицеллой. В основе мицеллы лежит нерастворимый в данной дисперсионной среде агрегат, состоящий из множества молекул (атомов):  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ , где  $n$  – число молекул (атомов), входящих в агрегат. Поверхность агрегата может заряжаться, благодаря избирательной адсорбции ионов из дисперсионной среды или диссоциации молекул в поверхностном слое агрегата. В соответствии с правилом Пескова-Фаянса адсорбируются преимущественно ионы, входящие в состав агрегата, либо специфически взаимодействующие с ним. Ионы, сообщаящие агрегату поверхностный заряд, называются потенциалоопределяющими. Заряженный агрегат составляет ядро мицеллы. При данном методе получения золя гидроксида железа ядро  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n m\text{Fe}^{3+}$  имеет положительный поверхностный заряд за счет адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из среды ( $m$  – число адсорбированных ионов). Заряд ядра компенсируется эквивалентным зарядом противоположно заряженных ионов – противоионов, расположенных в объеме среды. Противоионы, находящиеся непосредственно у поверхности ядра (на расстояниях, близких к диаметрам ионов), помимо электростатических сил испытывают силы адсорбционного притяжения поверхности. Поэтому они особо прочно связаны с ядром мицеллы и носят название противоионов адсорбционного слоя (их число  $m - x$ ). Остальные противоионы составляют диффузно построенную ионную оболочку и называются противоионами диффузного слоя (их число соответствует  $x$ ). Мицелла гидрофобного золя является электронейтральной.

Толщина адсорбционного слоя  $\sigma$  мала ( $<1$  нм) и постоянна. Толщина диффузного слоя  $\lambda$  существенно больше (может быть  $>10$  нм) и сильно зависит от концентрации электролитов в системе. При высоких концентрациях электролитов или при введении многозарядных ионов (ионный фактор  $\chi$  становится большим), а толщина  $\lambda$  стремится к нулю. В этом случае противоионы адсорбционного слоя полностью компенсируют поверхностный заряд ядра. В результате достигается так называемое изоэлектрическое состояние, часто сопровождающееся потерей агрегативной устойчивости системы.

В процессе коагуляции высокодисперсного золя гидроксида железа образуются сравнительно небольшие по размерам седиментационно устойчивые агрегаты. Поэтому исследование коагуляции частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  удобнее всего проводить с помощью турбидиметрического метода. Применимость этого метода основывается на сильной зависимости интенсивности светорассеяния от размеров частиц. При коагуляции частиц она повышается, соответственно увеличивается оптическая плотность золя. Поскольку при прохождении светового потока через окрашенные золи часть света рассеивается, а часть поглощается, то при изучении коагуляции в таких системах методом турбидиметрии необходимо исключить поглощение света. Для золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  этого можно достичь, проводя измерения при красном светофильтре, т.е. при длине волны падающего света  $\lambda = 620 \dots 625$  нм.

Порог быстрой коагуляции находят по пороговому объему электролита  $V_k$  (мл), при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется (рис. 5.1). Значение  $c_k$  рассчитывают по формуле

$$c_k = \frac{c_{\text{эл}} V_k}{V}, \quad (5.1)$$

где  $c_{\text{эл}}$  – концентрация электролита, моль/л;  $V$  – объем золя, мл.

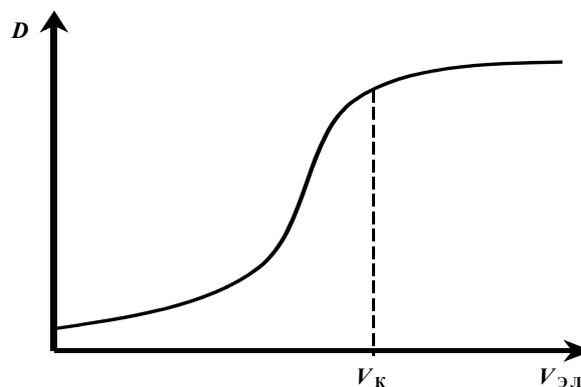


Рис. 5.1 Зависимость оптической плотности  $D$  золя от объема электролита – коагулятора  $V_{\text{эл}}$

Для предотвращения агрегации частиц и защиты гидрозолей от коагулирующего действия электролитов применяют высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ, растворимые в воде, например, белки, мыла, крахмал, декстрин. Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы

адсорбционных пленок и связано с уменьшением межфазного натяжения и со структурно-механическими свойствами поверхностных слоев.

Защитная способность полимеров или ПАВ относительно выбранного золя характеризуется защитным числом  $S$  – количеством вещества, требуемого для стабилизации единицы объема золя. Защитное число  $S$ , как и порог коагуляции  $c_k$ , определяют методом турбидиметрии. Защитное число  $S$  (г/л золя) вычисляют по уравнению

$$S = c_{ст} V_{защ} / V, \quad (5.2)$$

где  $c_{ст}$  – концентрация раствора стабилизатора, г/л;  $V_{защ}$  – объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл.

Значение  $V_{защ}$  соответствует объему стабилизатора в золе, содержащем пороговый объем  $V_k$  электролита, при котором на кривой зависимости  $D = f(V_{ст})$  появляется нижний горизонтальный участок (рис. 5.2).

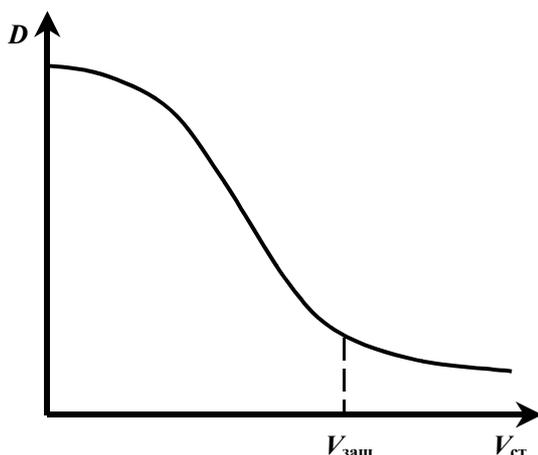


Рис. 5.2 Зависимость оптической плотности  $D$  золя от объема раствора стабилизатора  $V_{ст}$

### Порядок выполнения лабораторной работы 5

1 Внимательно прочитайте материалы теоретической части.

2 Для получения гидрозоля  $Fe(OH)_3$  в колбу с 250 мл кипящей дистиллированной воды налейте 10 мл раствора хлорида железа. Образовавшийся золь охладите до комнатной температуры.

3 Исследуйте коагуляцию золя при введении в него растворов сульфата (ацетата) натрия путем измерения оптической плотности полученных систем. Для этого в 12 колб налейте по

10 мл золя, воду и электролит согласно табл. 5.1. Электролит вводите в каждую пробу золя за 2...4 мин перед измерением оптической плотности. Измерьте оптическую плотность золя с помощью ФЭК с применением светофильтра № 4 и кювет 10 мм, результаты запишите в табл. 5.1.

#### 5.1 Результаты исследования зависимости оптической плотности от концентрации электролита

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Объем золя, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, мл	10	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0
Объем электролита	–	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
Оптическая плотность, $D$												

4 Постройте график зависимости  $D = f(V_{эл})$  для  $Na_2SO_4$  и  $CH_3COONa$ , по нему найдите пороговые объемы электролита  $V_k$ , вызывающие быструю коагуляцию золя, и по формуле (5.1) рассчитайте значения  $c_k$ .

5 Сравните найденные значения  $c_k$  для  $Na_2SO_4$  и  $CH_3COONa$  и объясните их в соответствии с правилом Шульце-Гарди.

6 Определите защитное число полимера – желатина относительно золя  $Fe(OH)_3$ . Для этого приготовьте 10 проб, наливая в пробирки золь и растворы в следующем объеме и последовательности:

а) электролит-коагулятор добавляйте через 10...15 мин после введения желатина (для адсорбции желатина на частицах золя);

б) оптическую плотность золя измеряйте через 3...5 мин после введения электролита, результаты запишите в табл. 5.2.

7 Постройте график зависимости  $D = f(V_{ст})$ . Найдите объем раствора желатина  $V_{защ}$ , необходимый для предотвращения коагуляции золя, и по формуле (5.2) рассчитайте защитное число  $S$ .

#### 5.2 Результаты исследования зависимости оптической плотности от концентрации желатина

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, мл	–	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Объем желатины, мл	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	–
Объем электролита	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Оптическая плотность, $D$										

### Вопросы для самоконтроля

- 1 Назовите способы получения коллоидных систем.
- 2 Какие факторы обеспечивают агрегативную устойчивость золей?
- 3 Каково строение мицеллы миофобного золя?
- 4 Что такое коагуляция? Сформулируйте правила коагуляции золей электролитами?
- 5 Как рассчитать порог быстрой коагуляции? На каком методе основано его определение?
- 6 В чем заключается защитное действие полимеров и ПАВ? Что такое «защитное число», «золотое число»?
- 7 Какие вещества используются в пищевой промышленности для стабилизации дисперсных систем?
- 8 Какими методами в пищевой промышленности обеспечивают устойчивость золей и разрушают нежелательные дисперсные системы?

### Лабораторная работа 6

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

**Цель работы:** получение эмульсий, определение их типа и изучение устойчивости.

### Общие теоретические положения

Различают два основных типа эмульсий – дисперсии масла в воде (м/в) и воды в масле (в/м). Первые относятся к эмульсиям прямого типа, вторые – к эмульсиям обратного типа. В зависимости от содержания дисперсной фазы эмульсии классифицируют на разбавленные [содержание дисперсной фазы ( $\phi$ ) менее 1 % (об.)], концентрированные [ $\phi$  до 74 % (об.)] и высококонцентрированные [ $\phi$  свыше 74 % (об.)].

Потеря агрегативной устойчивости эмульсий обусловлена процессами изотермической перегонки или коалесценции и обычно сопровождается потерей седиментационной устойчивости (расслоением системы). В качестве меры устойчивости эмульсии можно принять время существования ее определенного объема до полного расслоения.

Устойчивость эмульсии повышают введением в систему стабилизатора (эмульгатора), в качестве которого можно использовать электролиты, ПАВ и высокомолекулярные соединения. Агрегативная устойчивость эмульсий определяется теми же факторами, которые обуславливают устойчивость к коагуляции золей.

Разбавленные эмульсии достаточно устойчивы в присутствии электролитов, так как устойчивость связана с наличием двойного электрического слоя. Устойчивость концентрированных и высококонцентрированных эмульсий определяется действием структурно-механического барьера при образовании адсорбционных слоев эмульгатора. Наиболее сильное стабилизирующее действие оказывают ВМС и коллоидные ПАВ (мыла, неионогенные ПАВ), адсорбционные слои которых имеют гелеобразную структуру и сильно гидратированы.

Тип эмульсии, образующейся при механическом диспергировании, в значительной мере зависит от соотношения объемов фаз. Жидкость, содержащаяся в большем объеме, обычно становится дисперсионной средой. При равном объемном содержании двух жидкостей при диспергировании возникают эмульсии обоих типов, но «выживает» из них та, которая имеет более высокую агрегативную устойчивость и определяется природой эмульгатора. Способность эмульгатора обеспечивать устойчивость эмульсии того или иного типа определяется энергетикой взаимодействия его с полярной и неполярной средами, которая может быть охарактеризована при помощи полуэмпирической характеристики – числа гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) поверхностно-активных веществ. ПАВ, имеющие низкие значения ГЛБ (2...6), лучше растворимы в органических средах и стабилизируют эмульсии в/м, тогда как при ГЛБ = 12...18 ПАВ лучше растворяются в воде и стабилизируют эмульсии м/в.

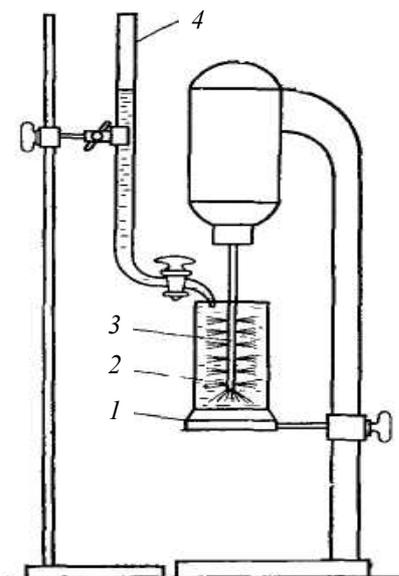
Щелочные соли жирных кислот средней молекулярной массы всегда дают эмульсии типа м/в, а соли двухвалентных металлов, например магния, – эмульсии в/м. При постепенном увеличении концентрации двухвалентных ионов в эмульсии м/в, стабилизированной мылом с катионом однозарядного металла, происходит обращение эмульсии и ее переход в эмульсию типа в/м.

Особый случай представляет стабилизация эмульсий высокодисперсными порошками. Такая стабилизация возможна при ограниченном избирательном смачивании порошков (при краевом угле  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ). При этом порошки лучше стабилизируют ту фазу, которая хуже смачивается. Краевой угол, характеризующий избирательное смачивание, при объяснении стабилизации эмульсий тонкодисперсными порошками является аналогом ГЛБ молекул ПАВ.

На практике тип эмульсий определяют следующими методами. По методу разбавления каплю эмульсии вносят в пробирку с водой. Если капля равномерно распределяется в воде, – это эмульсия м/в. Капля эмульсии в/м диспергироваться в воде не будет. Согласно методу окрашивания непрерывной фазы несколько кристаллов водорастворимого красителя, например, метилового оранжевого окрашивают эмульсию м/в равномерно по всему объему. Эмульсия в/м равномерно окрашивается по всему объему жирорастворимым красителем. Тип эмульсий можно определить по ее электропроводности. Высокие значения электропроводности указывают на то, что дисперсионной средой является полярная жидкость, а эмульсия относится к типу м/в. Малые значения электропроводности показывают на образование обратной эмульсии.

## Порядок выполнения лабораторной работы

Прежде чем приступить к выполнению практической части лабораторной работы, следует внимательно прочитать материалы теоретической части и изучить схему лабораторной установки (рис. 6.1).



**Рис. 6.1** Установка для получения эмульсий:  
1 – держатель; 2 – цилиндр; 3 – мешалка; 4 – бюретка

### Часть 1 *Получение эмульсии масла в воде и определение ее стабильности*

1 Приготовьте в четырех колбах растворы ПАВ объемом 40 мл путем разбавления исходного раствора согласно данным табл. 6.1.

#### 6.1 Приготовление исследуемых растворов

	1	2	3	4
Объем раствора ПАВ, мл	10	20	30	40
Объем воды, мл	30	20	10	0

2 Затем получите эмульсию с помощью микроизмельчителя. Цилиндр 2 емкостью 250 мл установите в держатель 1, чтобы мешалка 3 вошла в цилиндр и располагалась по центру цилиндра. Бюретку 4 закрепите в штативе и налейте в нее вазелиновое масло. В цилиндр 2 налейте 12,5 мл раствора ПАВ из колбы 1. В цилиндр 2 из бюретки приливайте 37,5 мл масла в течение 10 мин. После введения всего масла продолжайте перемешивать еще 10 мин. Таким же образом приготовьте эмульсии с другими растворами ПАВ (колбы 2 – 4).

3 Сразу после получения эмульсии 10 мл ее перелейте из цилиндра в пробирку и определите время расслоения ее на две макрофазы.

4 Остальную часть эмульсии перенесите в стакан и определите ее тип следующим образом:

а) Капли эмульсии и воды поместите на предметное стекло и наклоните его так, чтобы капли пришли в соприкосновение. Если капли сольются, то дисперсной фазой является вода, если не сольются – масло.

б) На фильтровальную бумагу нанесите каплю эмульсии. Если средой является вода, то капля сразу впитывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капля эмульсии в/м не впитывается.

в) Эмульсию разлейте в две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько кристаллов красителя метиленового синего, растворимого в воде, в другую несколько крупинок судана III, растворимого в масле. Эмульсия м/в окрашивается в синий цвет, а эмульсия в/м в оранжевый.

5 Полученные данные запишите в табл. 6.2.

#### 6.2 Результаты определения типа эмульсии и ее устойчивости

Концентрация ПАВ, моль/л	Концентрация эмульсии, % (об.)	Время расслоения, мин	Тип эмульсии

### Часть 2 *Получение эмульсии обратного типа*

1 Используя исходный раствор ПАВ получите эмульсию вазелинового масла в воде в соответствии с методикой, указанной в части 1 работы.

2 Часть эмульсии (15 мл) перенесите в стакан для определения ее типа (методика определения типа эмульсии приведена в части 1).

3 В оставшуюся часть эмульсии при перемешивании внесите 5 мл 0,5 М раствора  $MgCl_2$  или  $Mg(NO_3)_2$ . По окончании введения всего раствора электролита перемешивание продолжите еще 5 мин.

- 4 Перенесите 10 мл эмульсии в пробирку и измерьте время расслоения ее на две фазы.
- 5 Оставшуюся часть эмульсии используйте для определения ее типа.
- 6 Полученные данные запишите в табл. 6.2.
- 7 Проанализируйте полученные данные и сделайте выводы.

#### Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие системы называют эмульсиями? Как они классифицируются?
- 2 Какие факторы влияют на агрегативную устойчивость эмульсии?
- 3 Какие типы эмульгаторов Вы знаете? Механизм их действия?
- 4 Как определить тип эмульсии?
- 5 Что называется обращением фаз эмульсии?
- 6 Какие существуют методы разрушения эмульсий?
- 7 Перечислите способы практического использования эмульсий.
- 8 Приведите примеры пищевых продуктов, являющихся эмульсиями.

### Лабораторная работа 7

#### ПОЛУЧЕНИЕ ПЕН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ

**Цель работы:** получение пены и изучение влияния ПАВ, высокомолекулярных соединений и электролитов на ее устойчивость.

#### Общие теоретические положения

Как и все дисперсные системы, пены получают методами диспергирования и конденсации. Методом диспергирования пены получают посредством перемешивания или барботирования газов в жидкость. Конденсационный метод основан на изменении физического состояния раствора (при повышении температуры раствора или уменьшении внешнего давления), приводящем к пересыщению его газом.

Первой стадией процесса пенообразования является образование газовой эмульсии (эмульсии газ – раствор ПАВ). На межфазной поверхности пузырьков (рис. 7.1) образуется адсорбционный слой ПАВ. При флокуляции пузырьков на поверхности раствора формируется пленочный каркас пены, характеризующийся тем, что прослойки жидкости между адсорбционными слоями ПАВ на пузырьках пены взаимосвязаны, благодаря чему образуется единая структура.

Структура пены определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения пены могут иметь сферическую форму ячейки (шаровая пена), полиэдрическую или переходную ячейку.

Шаровая пена образуется, если объем жидкой фазы  $V_{ж}$  превышает объем газовой фазы  $V_{г}$  более чем в 10 – 15 раз. Пленки пузырьков этой пены имеют относительно большую толщину. Чем меньше отношение  $V_{ж}/V_{г}$ , тем меньше толщина пленки. По мере старения пены пленки утончаются и шаровая пена превращается в полиэдрическую.

Структура полиэдрических пен описывается правилами Плато. Три пузырька, стенки которых встречаются под углом  $120^\circ$ , образуют механически устойчивую систему. При их соединении пленки, разделяющие их, образуют трехгранный столбик жидкости, называемый каналом Плато-Гиббса. Большая кривизна поверхности в области контакта пузырьков приводит к значительному перепаду давлений между газовой и жидкой фазами, в результате жидкость выдавливается из пленки в канал Плато-Гиббса. Поскольку стенки всех пузырьков должны быть одинаковыми, то в одной точке сходятся четыре канала Плато-Гиббса, образуя между собой углы  $109^\circ 28'$ . Используя правила Плато, можно предсказать наиболее вероятную форму ячейки пены. Она представляет собой пентагональный додекаэдр (рис. 7.2) – фигуру, ограниченную 12 пятиугольными гранями.

Стабилизация пен достигается с помощью ПАВ. Разрушение пены происходит по трем механизмам: вытекание жидкости из пены (синерезис), обуславливающее утончение пленок без изменения объема пены; укрупнение больших ячеек пены и исчезновение маленьких из-за диффузии газа через пленки; разрыв пленок, приводящий к разрушению пены. Преобладание одного или другого механизма зависит от многих факторов.

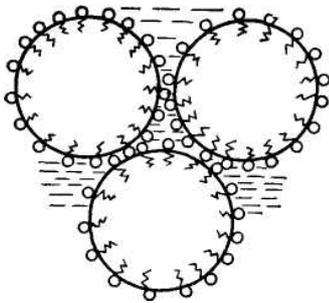


Рис. 7.1 Элемент шаровой пены из трех пузырьков

пленки

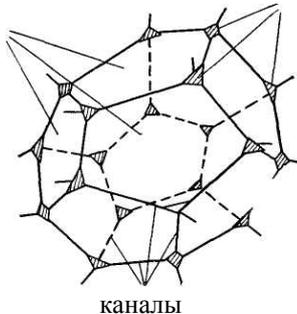


Рис. 7.2 Элементарная ячейка полиэдрической пены

Устойчивость пен обуславливается действием общих для дисперсных систем факторов стабилизации и специфическим эффектом Гиббса-Марангони. Эффект Гиббса-Марангони заключается в следующем. Тонкие пленки, содержащие ПАВ, способны реагировать на локальные изменения толщины пленки. Течение жидкости в поверхностных слоях пленки приводит к уносу ПАВ и, следовательно, к увеличению поверхностного натяжения. Это вызывает возникновение двухмерного давления, направленного в сторону, обратную течению (эффект Марангони). Вместе с тем увеличение поверхностного натяжения повышает упругость пленки, препятствующую механической деформации пленки (эффект Гиббса). Поэтому в присутствии ПАВ утончение пленок происходит только по механизму вытекания жидкости между адсорбционными слоями ПАВ.

Свойства пен обычно характеризуют следующими параметрами: кратностью – отношением объема пены к объему раствора, пошедшего на образование пены; стабильностью – временем существования элемента пены (пузырька, пленки) или определенного объема пены; дисперсностью – распределением пузырьков по размерам, или средним размером пузырьков.

Важнейшим свойством пены является пониженное (по сравнению с атмосферным) равновесное капиллярное давление в каналах Плато-Гиббса  $p_{\sigma}$ , определяемое высотой столба пены  $h$ :

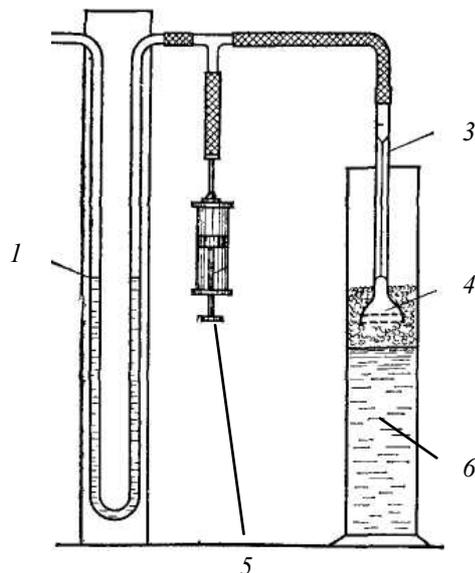
$$p_{\sigma} = p_L + \rho gh, \quad (7.1)$$

где  $p_L$  – давление в нижнем слое пены;  $\rho$  – плотность раствора.

Капиллярное давление измеряют с помощью прибора, изображенного на рис. 7.1. Установка состоит из U-образного водяного манометра 1, цилиндра с поршнем 2 (шприца) и капиллярной трубки 3 с приваренной пористой мембраной 4. На трубке 3 на высоте 10 см от мембраны нанесена метка 5. Измерение проводят следующим образом. Трубку 3 опускают в стакан с раствором ПАВ на глубину 0,2...0,5 см и при помощи поршня 2 уровень мениска раствора в капиллярной трубке 3 совмещают с меткой.

Значение давления, регистрируемое манометром 1, является началом отсчета  $p_0$ . Затем стакан с раствором ПАВ заменяют стаканом с пеной и трубку 3 опускают в пену на глубину 1 см. При соприкосновении с пеной из-за пониженного давления в пенных каналах жидкость стремится перейти из трубки 3 в пену, и мениск жидкости опускается. Перемещая поршень 2, создают дополнительное разрежение над мениском, добиваясь, чтобы жидкость из капилляра не вытекала в пену, но и не отсасывалась из нее. Давление  $p$  регистрируют по манометру 1.

Кинетические измерения давления в пенных каналах проводят до получения постоянного значения  $p$ , соответствующего максимуму утончения пленки, поскольку в процессе старения пен кривизна пенных каналов увеличивается, а давление в каналах Плато-Гиббса уменьшается. Равновесное капиллярное давление  $p_{\sigma}$  находят как разность давлений  $p$  и  $p_0$ .



**Рис. 7.1 Установка для измерения капиллярного давления в каналах Плато-Гиббса:**

1 – манометр; 2 – поршень; 3 – капиллярная трубка;  
4 – пористая мембрана; 5 – метка; 6 – цилиндр

### Порядок выполнения лабораторной работы

Прежде чем приступить к выполнению практической части лабораторной работы, следует внимательно прочитать материалы теоретической части и изучить схему лабораторной установки (рис. 7.1).

1 Из исходного раствора пенообразователя приготовьте растворы (по 250 мл) концентрации [в % (об.)]: 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1. Приготовленные растворы используйте для исследования влияния концентрации ПАВ, электролитов (путем добавления к ним по 2 мл 0,01 М раствора КС1) и растворов высокомолекулярных соединений (путем до-

бавления к ним по 2 мл 1,5 % раствора желатина) на давление в пенных каналах. Для каждой серии растворов выполните перечисленные ниже операции.

2 Определите при помощи сталагмометра поверхностное натяжение приготовленных растворов.

3 В цилиндр 6 внесите поочередно по 200 мл приготовленных растворов и получите пены, барботируя через растворы в цилиндре воздух.

4 Полученные пены поместите поочередно на стекло с миллиметровкой и определите среднее значение диаметра ячеек пен  $d$  (как отношение длины к числу ячеек пены, укладываемых по длине).

5 Из растворов ПАВ снова приготовьте пены и измерьте равновесное давление в каналах Плато-Гиббса  $p_\sigma$  по методике, приведенной выше. Полученные результаты запишите в табл. 7.1.

Экспериментально определенное давление в пенных каналах  $p_0$  можно представить как разность избыточного давления в каналах Плато-Гиббса и в пузырьке

$$p_\sigma = \frac{\sigma}{R} - \frac{\sigma}{d}, \quad (7.2)$$

где  $R$  – радиус кривизны пенных каналов.

### 7.1 Экспериментальные и расчетные данные исследования пен

Концентрация пенообразователя, $c_{\text{ПАВ}}$ , % (об.)	Поверхностное натяжение $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$d$ , м	Давление, Па			$R$ , м	Объем пены, мл за время			
			$p_0$	$P$	$p_\sigma$		30 с	60 с	90 с	120 с
0,5										
0,4										
0,3										
0,2										
0,1										

6 Зная  $p_\sigma$  и  $d$ , рассчитайте радиус кривизны каналов Плато-Гиббса  $R$ . Полученные данные запишите в таблицу (см. табл. 7.1).

7 Постройте графики зависимостей  $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$  и  $p_\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$  и проанализируйте полученные результаты.

8 В мерный цилиндр объемом 100 мл внесите 20 мл растворов ПАВ.

9 Закройте цилиндр пробкой и энергично встряхивайте его 30 с.

10 Поставьте цилиндр на стол и включите секундомер. В табл. 7.1 запишите объем пены в начальный момент и каждые 30 с до полного ее разрушения.

11 Постройте графики зависимости объема пены от времени.

12 Сделайте вывод об устойчивости пены и ее зависимости от концентрации пенообразователя.

### Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие системы называются пенами? Как они классифицируются?
- 2 Какие вещества используют в качестве пенообразователей?
- 3 Какие факторы влияют на устойчивость пен?
- 4 В чем заключается эффект Гиббса-Марангони?
- 5 Как можно предотвратить образования пены в технологических процессах?
- 6 Назовите методы разрушения пен.
- 7 Что понимают под кратностью, дисперсностью и стабильностью пен?
- 8 В чем заключается сущность метода определения капиллярного давления? Как влияет концентрация ПАВ и ВМС на капиллярное давление?
- 9 Приведите примеры пенообразных масс, полученных в пищевой промышленности и методы их получения?

### Лабораторная работа 8

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

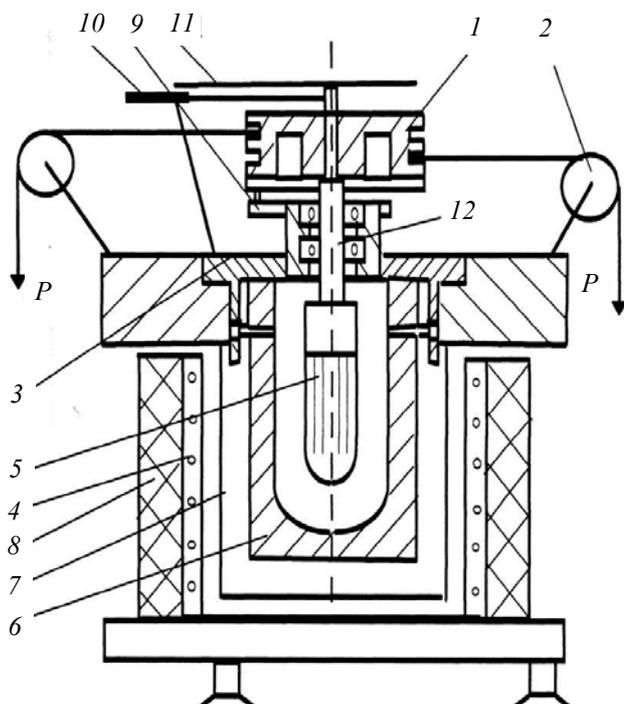
**Цель работы:** получение реологических кривых течения пищевых масс с помощью ротационного вискозиметра, определение зависимостей вязкости и предела текучести от концентрации твердой фазы в суспензиях.

#### Общие теоретические положения

Для оценки реологических характеристик дисперсных систем наибольшее распространение нашли ротационные вискозиметры, которые характеризуются широкими пределами измерения и высокой воспроизводимостью результатов. Рабочий узел таких вискозиметров чаще всего представляет собой два коаксиальных цилиндра (кроме комбинации цилиндр-цилиндр могут применяться конус-конус, полусфера-полусфера и т.д.), в зазор между которыми наливается исследуемая жидкость. Ротационные вискозиметры работают в режиме либо постоянной скорости деформации, либо постоянного напряжения сдвига. В приборах, работающих в режиме постоянной скорости деформации, один из цилиндров вискозиметра вращается с постоянной скоростью, увлекая за собой исследуемую жидкость, которая, в свою очередь, приводит во вращение второй (измерительный) цилиндр, связанный с динамометрическим устройством. При этом регистрируется изменение крутящих моментов или пропорциональных им напряжений сдвига.

В приборах с постоянным напряжением сдвига к одному из цилиндров прикладывается постоянный крутящий момент, второй цилиндр при этом неподвижен. Регистрируется скорость вращения подвижного цилиндра, пропорциональная скорости деформации исследуемой системы. Ряд конструкций ротационных вискозиметров, работающих в режиме постоянного напряжения, разработан М.П. Воларовичем. В этих вискозиметрах вращающийся внутренний цилиндр приводится в движение через блоки падающими грузами. Скорость деформации и вязкость определяют в установившемся режиме течения, так как для коллоидных систем ламинарный поток устанавливается не мгновенно, как в ньютоновских жидкостях, а во времени, что связано с наличием в них определенной структуры.

Схема вискозиметра представлена на рис. 8.1. Внутренний ротор 5 с полусферическим дном установлен внутри неподвижного наружного цилиндра 6. Переходная втулка соединяет внутренний ротор с валом 12, который вращается на двух шарикоподшипниках, установленных в установочной шайбе 3.



**Рис. 8.1** Схема установки для измерения вязкости с помощью роторного вискозиметра системы М.П. Воляровича:

1 – шкив; 2 – блоки; 3 – установочная гайка; 4 – спираль электронагревателя;  
5 – ротор; 6 – стакан; 7 – стакан для термостатической жидкости; 8 – изоляция;  
9 – стопор; 10 – шкала; 11 – стрелка; 12 – вал

На верхнем конце вала закреплен шкив 1, который стопорится специальным фиксатором 9. При нажатии на фиксатор шкив с цилиндром освобождается и приводится во вращение под действием падающих грузов, подвешенных на тросе через блок 2. Угол поворота цилиндра определяют по перемещению стрелки 11 на неподвижной шкале 10. Время вращения ротора определяется по секундомеру. Наружный цилиндр закреплен в текстолитовой шайбе и застопорен в ней штифтами. Стенки сосуда 7 покрыты теплоизоляционным материалом 8, в них закреплены электронагревательные элементы 4.

Испытуемой массой заполняют зазор между коаксиальными цилиндрами. Во время испытаний измеряют крутящий момент  $M$  и угловую скорость  $\omega$  подвижного ротора. Для обеспечения гарантированного прилипания образца внутреннюю поверхность радиуса  $R_2$  и внешнюю  $R_1$  часто делают рифлеными. Обозначим через  $\tau_1$  – касательное напряжение у поверхности радиуса  $R_1$ , а  $\tau_2$  – у поверхности радиуса  $R_2$ . Касательные напряжения по модулю равны

$$\tau_1 = M/(2\pi L R_1^2) \quad \text{и} \quad \tau_2 = M/(2\pi L R_2^2). \quad (8.1)$$

При  $a \rightarrow 0$  поле напряжений приближено к однородному. В этом случае скорость сдвига и напряжение можно вычислить по формулам

$$\gamma' = \omega_1 R_1 / a \quad \text{и} \quad \tau = M/(2\pi L R_1^2). \quad (8.2)$$

При исследовании пищевых масс часто применяются ротационные вискозиметры системы М.П. Воляровича. Вязкость и предельное напряжение сдвига вычисляют по формулам

$$\eta = k_1(p - p_0)/n; \quad \tau = k_2(p - p_0), \quad (8.3)$$

где  $p$  – груз, вращающий внутренний цилиндр вискозиметра, Н;  $p_1$  – минимальный груз, при котором начинается вращение цилиндра, Н;  $p_0$  – нагрузка, на преодоление трения в подшипниках;  $n$  – частота вращения ротора, об/мин;  $k_1, k_2$  – константы вискозиметра, зависящие от его геометрических размеров и степени заполнения цилиндра исследуемой массой.

Константы  $k_1$  и  $k_2$  для вискозиметра РВ-8 вычисляются по формулам:

$$k_1 = \frac{21\,920}{683,0h + 729,9} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-2}, \quad (8.4)$$

$$k_2 = \frac{21\,920}{16,18h + 20}, \quad (8.5)$$

где  $h$  – высота жидкости в цилиндре, м.

**Порядок выполнения лабораторной работы**

Прежде чем приступить к выполнению практической части лабораторной работы, следует внимательно прочитать материалы теоретической части, и изучить схему лабораторной установки (рис. 8.1).

### Часть 1 Исследование влияния концентрации пищевых масс на реологические свойства

- 1 Приготовьте растворы исследуемого продукта (сахарозы, крахмала или желатина) заданной концентрации, общим объемом 100 см<sup>3</sup>.
- 2 Внешний цилиндр вискозиметра тщательно промойте дистиллированной водой, высушите, налейте в него 30 см<sup>3</sup> исследуемого раствора и закрепите штифтами.
- 3 Подвесьте на нити груз  $P$ , отпустите стопор и регистрируйте по секундомеру время  $t$ , необходимое для совершения двух поворотов лимба в установившемся режиме течения. Стационарный режим течения устанавливается после 1 – 1,5 оборотов лимба. Произведя 3-4 повторных отсчета, вычислите среднее значение числа оборотов в секунду  $n$ .
- 4 Последовательно подвешивайте на нити 2-3 различных груза, все увеличивающихся по весу, и для каждого из них фиксируйте время совершения двух оборотов.
- 5 После окончания опыта внешний цилиндр снимите и по шкале внутреннего цилиндра зафиксируйте уровень жидкости  $h$ .
- 6 Повторите измерение вязкости для других значений концентраций.
- 7 Рассчитайте по формуле (8.3) вязкость исследуемых растворов, занесите результаты измерения реологических констант в табл. 8.1 и постройте реологические кривые течения  $\gamma' = f(p)$  и  $\eta = f(p)$  для различных концентраций.
- 8 Сделайте вывод о реологическом типе исследуемых образцов пищевых масс.

#### 8.1 Результаты измерения реологических констант пищевых масс

№ опыта	$C$ , % (масс.)	$P$ , г	$t$ , с	$n$ , об.	$\gamma'$ , с <sup>-1</sup>	$\eta$ , Па с	$\tau_0$ , Па

### Часть 2 Исследование зависимости предела текучести суспензии от концентрации дисперсной фазы

- 1 Приготовьте образцы суспензии пшеничной муки (теста) заданной концентрации общим объемом 100 см<sup>3</sup>.
- 2 Заполните внешний цилиндр вискозиметра исследуемой массой и закрепите его штифтами.
- 3 На нити прибора подвешивайте все увеличивающиеся грузы до тех пор, пока не произойдет сдвига шкива вискозиметра. Сначала произведите ориентировочные определения величины минимального груза, а затем уточните результат путем повторных наблюдений. При измерениях предела текучести (предельного напряжения сдвига) какой-либо дисперсной системы, способной при охлаждении или концентрировании переходить в связнодисперсное состояние, необходимо установить тот минимальный груз, при котором начинается первоначальное смещение вращающейся системы вискозиметра.
- 4 Рассчитайте по формуле (8.3) предел текучести  $\tau_0$  исследуемых образцов, занесите результаты измерения реологических констант в табл. 8.1 и постройте график зависимости  $\tau_0 = f(c)$ .
- 5 Проанализируйте полученные результаты и сделайте вывод о влиянии концентрации дисперсной фазы на процессы структурообразования в дисперсионной системе.

#### Вопросы для самоконтроля

- 1 Как классифицируют ротационные вискозиметры?
- 2 Объясните устройство и принцип действия ротационного вискозиметра. Перечислите достоинства и недостатки вискозиметров ротационного типа.
- 3 Для определения каких реологических констант используют ротационные вискозиметры?
- 4 Чем отличаются методики определения вязкости и предельного напряжения сдвига?
- 5 По каким формулам рассчитывают эффективную вязкость и напряжение сдвига?
- 6 Какие факторы влияют на реологические свойства материалов?
- 7 Как влияет концентрация дисперсной фазы на реологические свойства суспензий?
- 8 Что такое предел текучести и как он связан со структурой материала?

#### Лабораторная работа 9

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

**Цель работы:** измерение величины предельного напряжения сдвига пищевых масс с помощью конического пластометра.

## Общие теоретические положения

Многие пищевые массы, находящиеся под действием сдвигающих напряжений, обладают способностью не начинать движения до тех пор, пока приложенное напряжение меньше определенной величины, характерной для данной массы и называемой предельным напряжением сдвига. Знание предельного напряжения сдвига необходимо, например, для расчета пусковых моментов на валу перемешивающего устройства или минимального перепада давления для продвижения массы по трубопроводу.

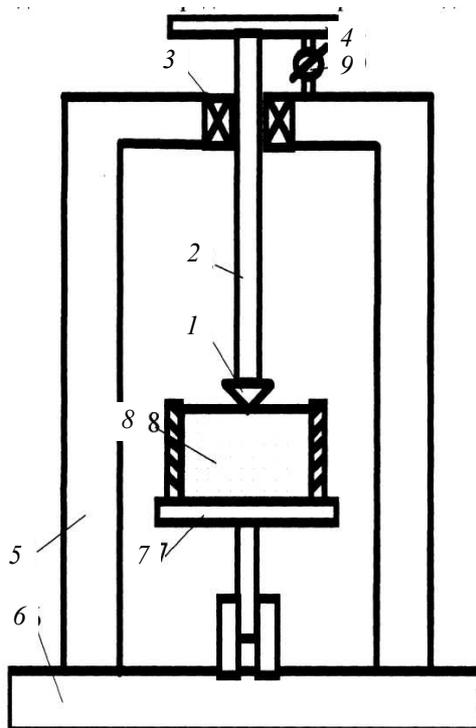
Значение предельного напряжения сдвига изучают методом пенетрации – определения сопротивления продуктов проникновению в них инденторов (конус, шар, игла, цилиндр) со строго определенными размерами, массой и материалом при заданной температуре и за определенное время. Исследование может проводиться с постоянным усилением пенетрации, с постоянной глубиной погружения, с постоянной скоростью погружения.

На практике предельное напряжение сдвига как одна из важных реологических характеристик материала, служащих для оценки прочности его структуры, часто находится при помощи конического пластометра. Индентор, имеющий вид конуса, погружают в массу, прикладывая к нему определенное усилие. С погружением конуса в массу растет поверхность, по которой действуют постепенно уменьшающиеся напряжения сдвига. Наконец при определенной глубине погружения наступает остановка и в этот момент напряжение сдвига на стенке равно предельному напряжению сдвига  $\tau_0$ . Зная нагрузку на конус и геометрию конуса, можно определить предельное напряжение сдвига.

Определение предельного напряжения сдвига проводится на коническом пластометре КП-3, схема которого приведена на рис. 9.1.

Основным узлом прибора является конус 1, поверхность которого сделана шероховатой во избежание проскальзывания массы по его поверхности. Конус укреплен на нижнем конце штанги 2, которая может перемещаться в вертикальном направлении в обойме с подшипниками 3. Штанга имеет диск для установки груза 4. Обойма, в которой движется штанга с конусом, закреплена в П-образной станине 5, стоящей на плите 6 – основании прибора. На плите, прямо под конусом, расположен подъемный столик 7, на котором устанавливается емкость 8 с исследуемой массой. Для фиксации глубины погружения конуса имеется жестко связанный со станиной и упирающийся в движущуюся со штангой станину индикатор. Нагружающее устройство, состоящее из конуса, штанги и грузов, имеет стопор, позволяющий фиксировать глубину погружения индентора.

На приборе КП-3 проведены многочисленные исследования реологических свойств различных пищевых продуктов (конфетные массы, хлебопекарное и кондитерское тесто, мясные и молочные продукты, фрукты и др.). На основе значения предельного напряжения сдвига  $\tau_0$  предложена классификация материалов (табл. 9.1).



**Рис. 9.1** Схема установки для определения предельного сдвига:  
1 – конус; 2 – штанга; 3 – подшипник; 4 – диск; 5 – станина; 6 – плита;  
7 – подъемный столик; 8 – емкость; 9 – индикатор

### 9.1 Классификация пищевых материалов по значению предельного напряжения сдвига

$\tau_0 \cdot 10^{-2}$ , Па	Оценка материала
< 50	Очень мягкий, почти текучий

50...100	Очень мягкий, но не размазывающийся
100...200	Мягкий, размазывающийся
200...800	Пластичный, размазывающийся
800...1000	Твердый
> 1000	Слишком твердый

### Порядок выполнения лабораторной работы

Прежде чем приступить к выполнению практической части лабораторной работы, следует внимательно прочитать материалы теоретической части, и изучить схему лабораторной установки (рис. 9.1).

1 Заполните исследуемой массой алюминиевый бюкс. Масса должна иметь плоскую поверхность на уровне краев бюкса.

2 Приведите поверхность исследуемого образца в соприкосновение с нижним концом индентора.

3 Отожмите кнопку стопора и одновременно включите секундомер. Конус начинает погружаться в массу. По прошествии трех минут дальнейшее погружение конуса становится настолько малым, что им можно пренебречь.

4 После трех минут погружения снимите показания глубины погружения, отмеченное индикатором.

5 Эксперимент проводится 7 – 10 раз при одном и том же грузе и каждый раз фиксируется глубина погружения.

6 Найдите среднюю величину глубины погружения по формуле

$$h_{\text{ср}} = \frac{\sum h_i}{n}, \quad (9.1)$$

где  $h$  – глубина погружения, м;  $n$  – число повторений опыта.

7 По средней величине погружения индентора рассчитайте предельное напряжение сдвига

$$\tau_0 = \frac{m}{(h_{\text{ср}})^2} K, \quad (9.2)$$

где  $m$  – масса конуса с грузами, кг;  $K$  – константа конуса, зависящая от  $\alpha$  угла при его вершине, м/с<sup>2</sup>

$$K = \frac{g}{\pi} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \operatorname{ctg}\left(\frac{\alpha}{2}\right). \quad (9.3)$$

8 Сравните полученные значения предельного напряжения сдвига исследуемых образцов с приведенными в табл. 9.1 и сделайте выводы.

### Вопросы для самоконтроля

1 Что такое предельное напряжение сдвига?

2 Для расчета каких технологических процессов и оборудования необходимо знать значение предельного напряжения сдвига?

3 В чем заключается сущность пенетрационного метода изучения структурно-механических свойств продуктов?

4 Напишите формулу для определения предельного напряжения сдвига.

5 Какие факторы влияют на величину предельного напряжения сдвига? Зависит ли эта величина от угла конусности индентора?

6 Расскажите об устройстве и принципе действия конического пластометра.

7 В каком режиме работает прибор: с постоянным усилением пенетрации, с постоянной глубиной погружения, с постоянной скоростью погружения?

8 Укажите интервал значений предельного напряжения сдвига для исследуемых пищевых материалов.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.* Коллоидная химия. М.: Химия, 1995. 336 с.
- 2 *Макарова Л.Б.* Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: МГУПБ, 2001. 140 с.
- 3 *Муратова Е.И., Зюзина О.В.* Физико-химия гетерогенных систем. Тамбов: ТГТУ, 1997. 98 с.
- 4 *Фролов Ю.Г., Гродский А.С.* Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. 216 с.
- 5 *Зубченко А.В.* Влияние физико-химических процессов на качество пищевых продуктов. Воронеж: ВГАПП, 1998. 286 с.
- 6 *Килимник А.Б., Климов А.М.* Поверхностные явления и дисперсные системы: Учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. 80 с.
- 7 *Мачихин Ю.А., Берман Г.К.* Реология пищевых продуктов: Учеб. пособие. Ч. 1, 2. М.: МГУПП, 1999. 180 с.
- 8 *Муратова Е.И., Зюзина О.В.* Физико-механические свойства сырья и готовой продукции: Учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2000. 80 с.
- 9 *Реометрия* пищевого сырья и продуктов: Справочник / Под ред. Ю.А. Мачихина. М.: Агропромиздат, 1990. 312 с.
- 10 *Рогов И.А., Горбатов А.В., Свинцов В.О.* Дисперсные системы мясных и молочных продуктов. М.: Агропромиздат, 1990. 320.
- 11 *Урьев Н.Б.* Пищевые дисперсные системы. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 286 с.
- 12 *Физико-механические свойства сырья и готовой продукции: Метод. указ. к лабораторным работам.* Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 1999. 36 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Лабораторная работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ .....	4
Лабораторная работа 2. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ...	9
Лабораторная работа 3. ИОННООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ .....	13
Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАСТВОРОВ АМФОТЕРНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ .....	19
Лабораторная работа 5. СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО КОАГУЛЯЦИИ .....	23
Лабораторная работа 6. ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ .....	28
Лабораторная работа 7. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ .....	32
Лабораторная работа 8. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ .....	37
Лабораторная работа 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ .....	41
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	46