

Обмен опытом

УДК 544.722.2

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ К ВОДНЫМ РАСТВОРАМ СОЛЕЙ ХРОМА*Статья поступила 13 мая 2016 г.*

В качестве соединений, фиксирующих структуру дермы кожевенного и мехового сырья, применяют основные соли хрома трехвалентного в виде водных растворов или дисперсных систем [1, 2]. К сложностям использования дисперсных систем относится проблема их стабилизации, зависящая от множества факторов, в том числе от свойств водных растворов солей хрома (гидрофильная фаза эмульсии), а именно: свойств поверхности. Для получения устойчивой дисперсной системы необходимо снизить поверхностное натяжение водного раствора солей хрома путем добавления поверхностно-активного вещества и подбора условий перемешивания.

Применимость тех или иных способов определения поверхностного натяжения зависит от вида и свойств жидкости [3]. Цель работы — оценка применимости методов определения поверхностного натяжения водных растворов солей хрома (III) для исследований.

Исследовали водный раствор соединений хрома концентрацией 50, 100, 150, 200 г/дм³ в пересчете на оксид. Растворы готовили из сухого хромового дубителя (ТУ 2214-001-239325568-04), затем выдерживали их в течение суток при температуре 25 ± 0,1 °С. Поверхностное натяжение определяли методами отрыва кольца (метод Дю-Ноя), наибольшего давления в газовых пузырьках (метод Ребиндера) и сталагмометрическим (метод счета капель) [3]. В целях минимизации воздействия колебаний температуры окружающей среды опыты проводили в лаборатории в течение 3 – 4 ч. В каждом эксперименте число параллельных испытаний составляло 10. В качестве жидкости для сравнения использовали дистиллированную воду, поскольку растворы солей хрома готовили на ее основе.

Перед опытами по методу счета капель сталагмометр предварительно промывали дистиллированной водой, затем испытуемой жидкостью не менее трех раз. Коэффициент поверхностного натяжения рассчитывали по формуле [4]:

$$\sigma_1 = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{d_1 n_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}} n_1}, \quad (1)$$

где σ_1 — поверхностное натяжение исследуемой жидкости, $\times 10^{-3}$ Дж/м²; $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ — поверхностное натяжение

дистиллированной воды при температуре 25 °С ($71,97 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²); $d_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды (1 кг/м³);

d_1 — плотность исследуемой жидкости, кг/м³; $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_1 — число капель дистиллированной воды и исследуемой жидкости.

Прибор для определения поверхностного натяжения по методу отрыва кольца готовили следующим образом: сначала проводили проверку правильности установки весов по уровню, затем кольцо тщательно промывали в хромовой смеси, дистиллированной воде и высушивали [4, 5]. О полноте смачивания кольца исследуемой жидкостью свидетельствовал столбик жидкости, образующийся при отрыве кольца от ее поверхности. Коэффициент поверхностного натяжения рассчитывали по формуле [2]:

$$\sigma = KF, \quad (2)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения исследуемой жидкости, $\times 10^{-3}$ Дж/м²; K — константа прибора; F — вытягивающая сила столба исследуемой жидкости, Н.

При определении поверхностного натяжения методом Ребиндера расчеты выполняли по формуле:

$$\sigma = K \Delta h_m, \quad (3)$$

где σ — поверхностное натяжение, $\times 10^{-3}$ Дж/м²; K — константа прибора; Δh_m — изменение высоты столба по шкале прибора, см.

Значение K рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h_m^{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4)$$

где $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ — поверхностное натяжение дистиллированной воды ($71,97 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²); $\Delta h_m^{\text{H}_2\text{O}}$ — изменение высоты столба по шкале прибора для стандартной жидкости (дистиллированная вода), см.

Обработку полученных результатов проводили в соответствии с [6].

С увеличением концентрации оксида хрома в водных растворах солей хрома (III) протекающие процессы (образование комплексных соединений, гидролиз, олификация, образование оксосоединений, полимеризация, вхождение кислотных остатков во внутреннюю

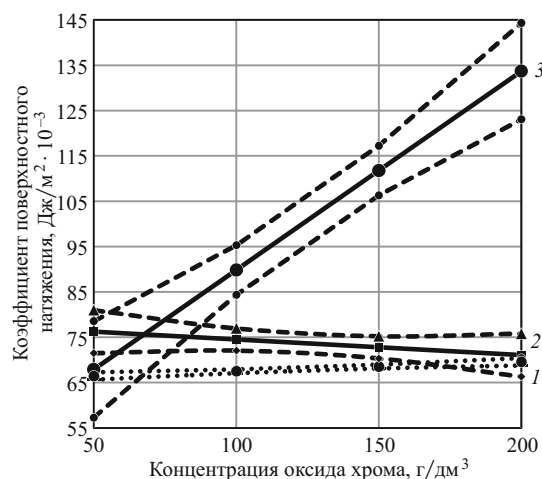
сферу комплекса, выход их из сферы и замена одного остатка другим) оказывают влияние на поверхностные свойства.

Сначала оценивали методы для изучения поверхностного натяжения водных растворов хромового дубителя (табл. 1).

Видно, что значения коэффициентов существенно различаются. Так, повышение концентрации оксида хрома с 50 до 200 г/дм³ привело к снижению коэффициента поверхностного натяжения, определенного сталагмометрическим способом, с $75,5 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$ до $70,1 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Это связано с тем, что с увеличением массы и плотности солей хрома при повышении концентрации количество образующихся капель жидкости под действием силы тяжести растет. Коэффициент поверхностного натяжения, определенный методами Дю-Ноя и Ребиндера, показал рост на $3,1 \cdot 10^{-3}$ и $65,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² соответственно.

По полученным данным рассчитывали коэффициенты зависимости поверхностного натяжения водных растворов солей хрома от их концентрации и доверительные интервалы линий регрессии с вероятностью 95 % (см. рисунок).

Видно, что в области высоких концентраций (больше 150 г/дм³) доверительные интервалы линии регрессии 1 (сталагмометрический метод) совпадают с доверительными интервалами линии регрессии 2 (метод Дю-Ноя), что означает невозможность применения методов для изучения поверхностных свойств растворов солей хрома повышенных концентраций. Кроме того, на величину коэффициента поверхностного натяжения большое влияние оказывают масса и плотность раствора соединений хрома, которые увеличиваются с ростом его концентрации. Следовательно, доминирующий фактор, влияющий на рост числа капель при истечении из капилляра, — увеличение массы единицы объема раствора, а не изменение его поверхностных свойств. Таким образом, метод Ребиндера применим для определения коэффициента поверхностного натяжения водного раствора солей хрома.



Зависимость коэффициентов поверхностного натяжения водных растворов солей хрома от концентрации оксида хрома, определенных методами: сталагмометрическим (1), Дю-Ноя (2) и Ребиндера (3)

Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на коэффициент поверхностного натяжения водных растворов солей хрома исследовали с помощью метода Ребиндера. Использовали ПАВ: неионогенный (превоцелл W-OF-100), анионо- (сульфанол) и катионоактивный (айсапон А). Результаты представлены в табл. 2.

Видно, что коэффициент поверхностного натяжения при добавлении ПАВ уменьшается. Наибольшее падение (более, чем в 2 раза) отмечено для неионогенного и анионоактивного ПАВ (2 %) для растворов 50 и 100 г/дм³. С ростом концентрации оксида хрома в рас-

Таблица 1. Коэффициент поверхностного натяжения водных растворов солей хрома, определенный разными методами ($\times 10^{-3}$ Дж/м²)

Концентрация оксида хрома, г/дм ³	Сталагмометрический метод	Метод Дю-Ноя	Метод Ребиндера
50	$75,5 \pm 1,3$	$66,4 \pm 0,2$	$69,9 \pm 1,3$
100	$74,9 \pm 1,0$	$67,7 \pm 0,2$	$87,6 \pm 1,6$
150	$73,9 \pm 1,1$	$68,6 \pm 0,1$	$110,2 \pm 1,1$
200	$70,1 \pm 1,3$	$69,5 \pm 0,2$	$135,5 \pm 1,6$

Таблица 2. Коэффициенты поверхностного натяжения в зависимости от типа и концентрации ПАВ

ПАВ	Концентрация ПАВ, %	Концентрация водного раствора солей хрома в пересчете на оксид, г/дм ³			
		50	100	150	200
Без ПАВ	0,0	$69,9 \pm 1,3$	$87,6 \pm 1,6$	$110,2 \pm 1,4$	$135,5 \pm 1,6$
Неионогенный (превоцелл)	0,1	$51,5 \pm 1,9$	$65,6 \pm 1,2$	$82,3 \pm 1,1$	$101,9 \pm 1,7$
	1,0	$37,5 \pm 1,2$	$48,6 \pm 0,0$	$64,5 \pm 1,1$	$87,4 \pm 0,9$
	2,0	$32,4 \pm 1,1$	$41,6 \pm 1,9$	$57,5 \pm 1,7$	$82,8 \pm 1,8$
Анионоактивный (сульфанол)	0,1	$51,9 \pm 1,2$	$66,1 \pm 1,8$	$82,3 \pm 1,7$	$102,5 \pm 1,8$
	1,0	$37,1 \pm 1,2$	$48,6 \pm 0,0$	$64,1 \pm 1,2$	$87,0 \pm 1,2$
	2,0	$32,0 \pm 1,1$	$41,1 \pm 1,2$	$56,9 \pm 1,1$	$82,3 \pm 1,8$
Катионоактивный (айсапон)	0,1	$52,6 \pm 1,8$	$67,8 \pm 2,1$	$85,7 \pm 1,2$	$99,8 \pm 1,8$
	1,0	$42,5 \pm 1,2$	$53,3 \pm 1,2$	$70,5 \pm 1,1$	$92,5 \pm 0,9$
	2,0	$36,4 \pm 0,0$	$51,6 \pm 2,1$	$67,1 \pm 2,1$	$90,4 \pm 1,8$

творе эффект снижения поверхностного натяжения уменьшается.

Таким образом, выполнена оценка применимости методов определения поверхностного натяжения для водных растворов солей хрома: сталагмометрического, Дю-Ноя и Ребиндера. Установлено, что наиболее чувствителен к изменению свойств поверхности хромового дубителя с ростом его концентрации метод Ребиндера. Показано, что с повышением концентрации оксида хрома с 50 до 200 г/дм³ коэффициент поверхностного натяжения, определенный с его помощью, увеличивается на 48,4 %. Для снижения поверхностного натяжения предпочтительно использовать неионогенные и анионоактивные ПАВ в количестве 2 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балберова Н. А., Михайлов А. Н., Шуленков Е. И., Куткин В. А. Справочник кожевника (технология). — М.: Легпромбытиздат, 1986. — 272 с.
2. Крупеникова В. Е., Раднаева В. Д., Танганов Б. Б. Растворы электролитов как дисперсная фаза высококонцентрированных эмульсий типа «вода в масле» / Вестник ВСГУТУ. 2011. № 1(32). С. 17–24.
3. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. — М.: Мир, 1984. — 269 с.

4. Ю. Г. Фролов, А. С. Гродский, В. В. Назаров и др. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
5. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. — М.: Химия, 1973. — 717 с.
6. ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. — М.: Стандартинформ, 2009. — 42 с.

REFERENCES

1. Balberova N. A., Mikhailov A. N., Shulenkov E. I., Kut'in V. A. Tanner guide. — Moscow: Legprombytizdat, 1986. — 272 p. [in Russian].
2. Krupennikova V. E., Radnaeva V. D., Tanganov B. B. The solutions of the electrolytes as the discontinuous phase of highly concentrated emulsions "water in oil" / Vestn. VSGUTU. 2011. N 1(32). P. 17–24 [in Russian].
3. Dzheikok M., Parfit Dzh. The interfacial chemistry. — Moscow: Mir, 1984. — 269 p. [in Russian].
4. Yu. G. Frolov, A. S. Grodskii, V. V. Nazarov, et al. Laboratory work and tasks on colloidal chemistry. — Moscow: Khimiya, 1986. — 216 p. [in Russian].
5. Voskresenskii P. I. Laboratory engineering. — Moscow: Khimiya, 1973. — 717 p. [in Russian].
6. RF State Stanadrd GOST R ISO 5725-1–2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2. — Moscow: Standartinform, 2009. — 42 p. [in Russian].

© В. Д. Раднаева
Восточно-Сибирский государственный университет
технологий и управления, г. Улан-Удэ, Россия;
e-mail: radnaevav@mail.ru