

Дисциплина
«Методы фармакопейного анализа»

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
часть 1

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

лекция 2

(лектор: доцент, к.фарм.н. Солодунова Г.Н.)

ТЕМПЕРАТУРА

- Слово “температура” возникло давно – тогда еще не существовало молекулярно-кинетической теории. Считалось, что в телах содержится некая материя, называемая “теплородом”, и в теплых телах ее больше, чем в холодных. Температура, характеризовала смесь теплорода и вещества самого тела, и чем выше была температура – тем крепче эта смесь.
- Теперь-то мы знаем, что температура – мера средней кинетической энергии молекул вещества, то есть самым естественным кажется измерение температуры в энергетических единицах – джоулях. Но, как уже было сказано, МКТ еще не создали, а температуру-то измерять надо!
- Кто изобрел первый термометр – неизвестно. Ранее можно было судить лишь об относительном изменении температуры (вчера было холодно, а сегодня теплее).
- Потом появились термометры, наполненные водой – но жидкость замерзала, и термометры лопались. Вместо воды стали использовать винный спирт, а потом ученик Галилея Эванджелиста Торричелли придумал заполнить термометр ртутью и спиртом и запаять, чтобы атмосферное давление не влияло на показания.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

- Температура плавления (обычно совпадает с температурой кристаллизации) – температура, при которой твёрдое кристаллическое тело совершает переход в жидкое состояние и наоборот. При температуре плавления вещество может находиться как в жидком, так и в твёрдом состоянии.
- Температура отвердевания совпадает с температурой плавления только для чистого вещества.
- Смеси веществ не имеют температуры плавления/отвердевания и совершают переход в некотором диапазоне температур (температура появления жидкой фазы называется точкой солидуса, температура полного плавления — точкой ликвидуса).
- Аморфные (некристаллические) вещества, как правило, не обладают чёткой температурой плавления. С ростом температуры вязкость таких веществ снижается, и материал становится более жидким. При плавлении объём тела изменяется незначительно, давление мало влияет на температуру плавления. Температуру плавления при нормальном атмосферном давлении (101 325 Па, или 760 мм ртутного столба) называют точкой плавления. Интервал между началом и концом плавления не должен превышать 2 °С.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР

Интервал между началом и концом плавления не должен превышать 2 °С.

Для определения температуры плавления в зависимости от физических свойств вещества применяют:

- капиллярный метод (метод 1),
 - открытый капиллярный метод (метод 2),
 - метод мгновенного плавления (метод 3)
 - метод каплепадения (метод 4).
- Для твердых веществ, легко превращаемых в порошок, применяют методы 1 и 3, для аморфных веществ, не растирающихся в порошок и плавящихся ниже температуры кипения воды (таких как жиры, воск, парафин, вазелин, смолы), – методы 2 и 4.
 - Для веществ, не устойчивых при нагревании, определяют температуру разложения.
Температурой разложения называют температуру, при которой происходит резкое изменение физического состояния или окраски вещества (вспенивание, побурение).

КАПИЛЛЯРНЫЙ МЕТОД

Температура плавления, определенная капиллярным методом, представляет собой температуру, при которой последняя твердая частичка уплотненного столбика вещества в капилляре переходит в жидкую фазу.

Прибор 1

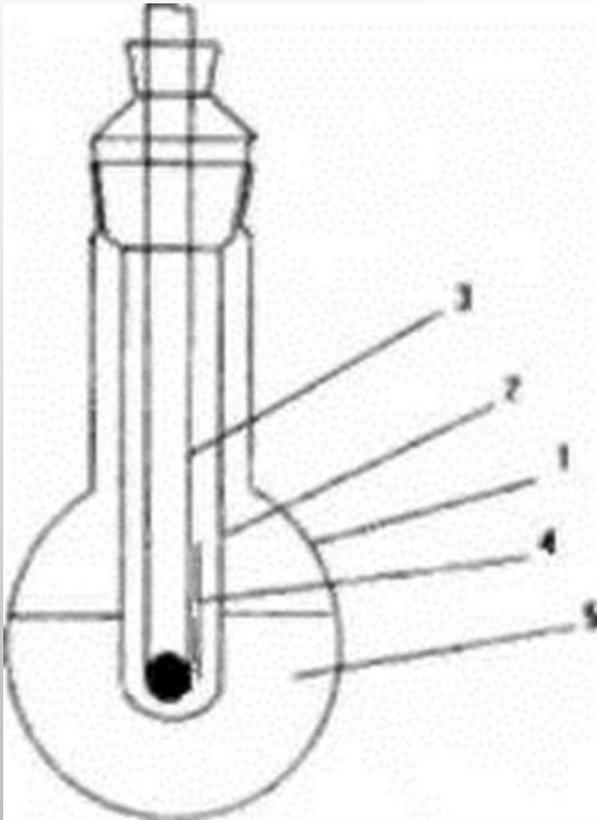
Составными частями прибора являются:

- Стекланный сосуд, содержащий жидкость (например, воду, вазелиновое или силиконовое масло), используемый в качестве бани и оснащенный подходящим устройством для нагрева. Жидкость в бане следует выбирать в зависимости от требуемой температуры;
- Устройство для перемешивания, обеспечивающее однородность температуры внутри бани;
- Подходящий термометр с ценой деления не более $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Разность между верхним и нижним делениями термометра в области измеряемой температуры – не более $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Запаянные с одного конца капилляры из нейтрального прочного стекла диаметром от $0,9$ до $1,1$ мм, толщиной стенок от $0,10$ до $0,15$ мм и длиной 10 см.

КАПИЛЛЯРНЫЙ МЕТОД

Прибор 2

Составными частями прибора (рис 1) являются:

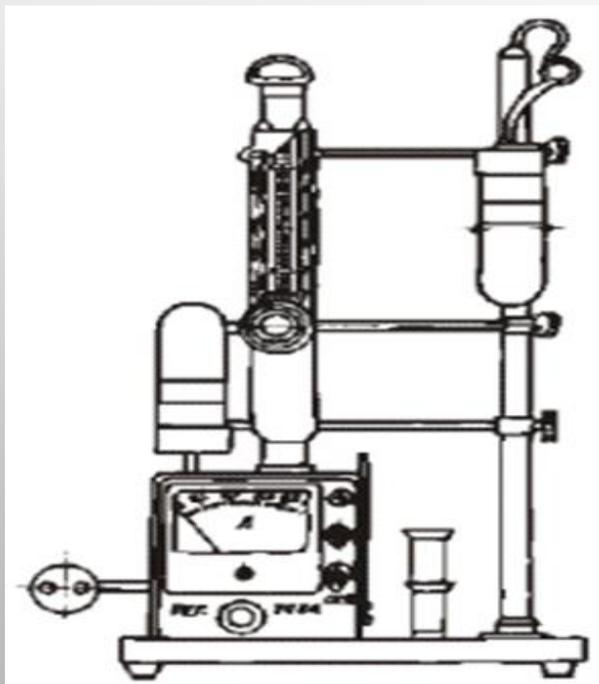


- круглодонная колба из термостойкого стекла вместимостью от 100 до 150 мл; длина горла колбы 20 см; диаметр горла – от 3 до 4 см;
- пробирка из термостойкого стекла, вставленная в колбу и отстоящая от дна колбы на расстоянии 1,0 см; диаметр пробирки от 2,0 до 2,5 см;
- термометр ртутный стеклянный укороченный с ценой деления $0,5^{\circ}\text{C}$, вставленный во внутреннюю пробирку так, чтобы конец его отстоял от дна пробирки на 1,0 см;
- источник нагрева (баня), подогреваемый газовой горелкой, или электрический обогрев;
- запаянные с одного конца капилляры из нейтрального прочного стекла диаметром от 0,9 до 1,1 мм, толщиной стенок от 0,10 до 0,15 мм и длиной от 6 до 8 см.

➤ Колбу наполняют на $\frac{3}{4}$ объема соответствующей жидкостью:

- ✓ Вазелиновое масло или жидкие силиконы; серная кислота концентрированная – для веществ с температурой плавления от 80 до 260 °С;
- ✓ Раствор калия сульфата в серной кислоте концентрированной (3:7 по массе) – для веществ с температурой плавления выше 260 °С;
- ✓ Вода очищенная – для веществ с температурой плавления ниже 80°С.

Прибор 3



Прибор для определения температуры плавления с диапазоном измерений в пределах от 20 до 360 °С с электрическим обогревом типа ПТП или типа ПТП-М (рис. 1) с диапазоном измерений в пределах от 20 до 340 °С. Принцип действия прибора основан на температурном воздействии на исследуемые вещества в вертикально установленных капиллярах, запаянных с нижнего конца.

ОТКРЫТЫЙ КАПИЛЛЯРНЫЙ МЕТОД

- Используют стеклянный капилляр, открытый с обоих концов, длиной около 80 мм, наружным диаметром от 1,4 до 1,5 мм и внутренним диаметром от 1,0 до 1,2 мм.
- Вещество, предварительно подготовленное, как указано в фармакопейной статье, помещают в каждый из 5 капилляров в количестве, достаточном для формирования в каждом капилляре столбика высотой около 10 мм. Капилляры оставляют на определенное время при температуре, указанной в фармакопейной статье.
- Прикрепляют один из капилляров к термометру с ценой деления $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ таким образом, чтобы вещество находилось около шарика термометра. Термометр с прикрепленным капилляром помещают в стакан таким образом, чтобы расстояние между дном стакана и нижней частью шарика термометра составляло 1 см. Стакан наполняют водой до высоты слоя 5 см. Повышают температуру воды со скоростью $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в мин.
- За температуру плавления принимают температуру, при которой вещество начинает подниматься по капилляру. В тех случаях, когда столбик вещества не поднимается в капилляре, за температуру плавления принимают температуру, при которой столбик вещества в капилляре становится прозрачным.
- Повторяют эту операцию с 4 другими капиллярами и рассчитывают результат как среднее арифметическое из 5 значений. Расхождение между всеми значениями не должно превышать $1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

МЕТОД МГНОВЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ

- Прибор состоит из металлического блока, изготовленного из материала, обладающего высокой теплопроводностью и не взаимодействующего с испытуемым веществом, например, из латуни.
- Верхняя поверхность плоская и тщательно отполированная. Блок равномерно нагревают по всей массе газовой горелкой или электрическим нагревателем. Блок имеет достаточно широкую цилиндрическую полость для размещения термометра, столбик ртути которого должен находиться в одном и том же положении, как при калибровке, так и при определении температуры плавления испытуемого вещества. Цилиндрическая полость размещена параллельно отполированной верхней поверхности блока на расстоянии около 3 мм от нее.
- Блок быстро нагревают до температуры, которая на 10 °С ниже предполагаемой температуры плавления, и затем устанавливают скорость нагрева около 1 °С в минуту. Несколько частичек тонкоизмельченного в порошок вещества, высушенного в вакууме, бросают через равные промежутки времени на поверхность блока в непосредственной близости от шарика термометра, очищая поверхность после каждого испытания. Записывают температуру t_1 , при которой вещество плавится мгновенно при соприкосновении с металлом. Останавливают нагрев.
- Во время охлаждения через равные промежутки времени бросают несколько частичек вещества на поверхность блока, очищая ее после каждого испытания. Записывают температуру t_2 , при которой вещество прекращает мгновенно плавиться при соприкосновении с металлом.
- Температуру плавления ($T_{пл}$) рассчитывают по формуле:

$$T_{пл} = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

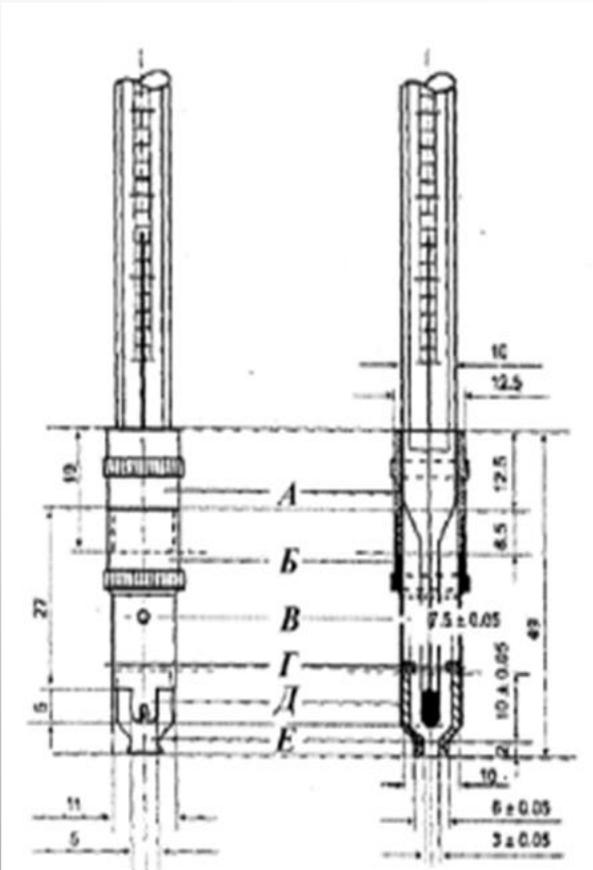


МЕТОД КАПЛЕПАДЕНИЯ

В данном методе определяют температуру, при которой в условиях, приведенных ниже, первая капля расплавленного испытуемого вещества падает из чашечки.

- Прибор состоит из двух металлических гильз (а и б), соединенных посредством резьбы. Гильза (А) прикреплена к ртутному термометру. В нижней части гильзы (Б) с помощью двух уплотнителей (Г) свободно закреплена металлическая чашечка (Д). Точное положение чашечки определяется фиксаторами (Е) длиной 2 мм, которые используются также для центровки термометра. Отверстие (В) в стенке гильзы (Б) предназначено для выравнивания давления. Отводящая поверхность чашечки должна быть плоской, а края выходного отверстия расположены под прямым углом к поверхности.

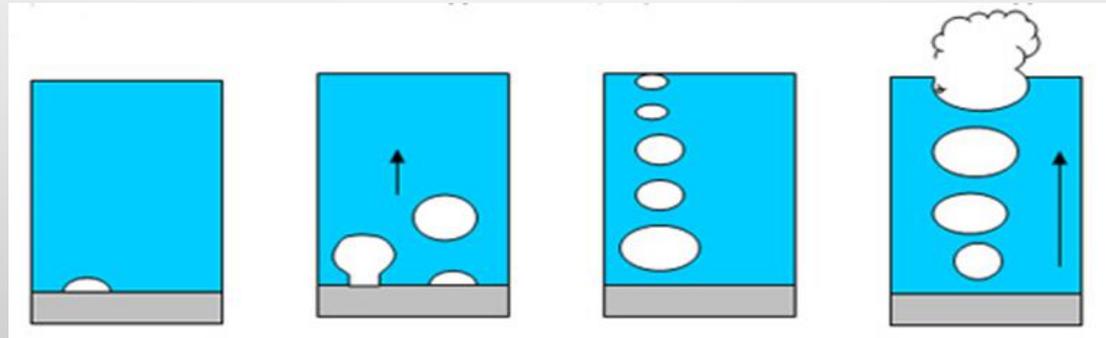
Заполняют чашечку испытуемым веществом, соединяют гильзы (А) и (Б) ставят чашечку в гильзе (Б) до упора. Удаляют шпателем вещество, выдавленное термометром. Прибор помещают на водяную баню, которую нагревают до температуры примерно на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже предполагаемой температуры плавления и устанавливают скорость нагрева около $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту. Отмечают температуру падения первой капли. Вычисляют среднее значение.



Температура кипения

Температура кипения, точка кипения – температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением.

- Кипение – процесс парообразования по всему объему жидкости, переход из жидкого состояния в газообразное. Кипение - это фазовый переход.
- Температура кипения зависит от давления, оказываемого на свободную поверхность жидкости. При увеличении давления рост и подъём пузырьков внутри жидкости начинается при большей температуре, при уменьшении давления – при меньшей температуре. Температура кипения соответствует температуре насыщенного пара над плоской поверхностью кипящей жидкости, так как сама жидкость всегда несколько перегрета относительно температуры кипения.



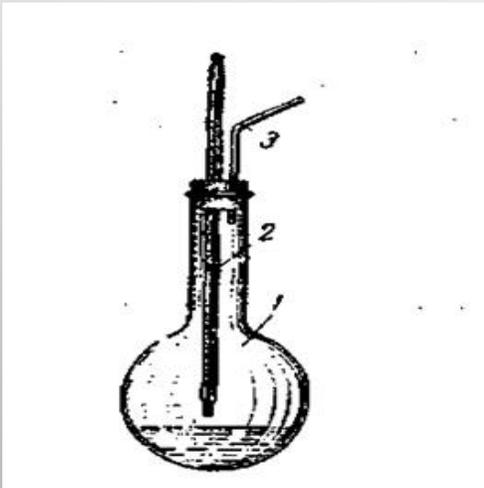
- Каждая чистая жидкость кипит при вполне определенной постоянной температуре, зависящей от внешнего давления. Постоянство температуры кипения служит критерием ее чистоты.

Температура кипения

Метод 1: Термометр над уровнем жидкости

Самым простым прибором для определения температуры кипения является прибор, изображенный на рисунке № 4:

1. Круглодонная колба 1, имеющая широкое горло. Последнее закрывают пробкой, в которую вставлены:
2. Термометр 2 и
3. Согнутая трубка 3.



Емкость колбы 1 должна быть не менее 50 мл. Жидкость, температуру кипения которой нужно определить, наливают в количестве $1/4$ объема колбы. При определении температуры кипения чистой жидкости резервуар термометра находится на небольшом расстоянии от поверхности жидкости и не должен касаться ее. Если определяют температуру кипения раствора, то резервуар термометра опускают в жидкость. Образующиеся пары жидкости уходят через изогнутую трубку 3, которую можно соединить с холодильником.

Температура кипения

Метод 2: Термометр в объёме кипящей жидкости

Сущность метода

Образец кипятят при равновесных условиях при атмосферном давлении в колбе вместимостью 100 мл. Температура жидкости с поправкой на барометрическое давление является температурой кипения.

1/3 – вход/выход воды;

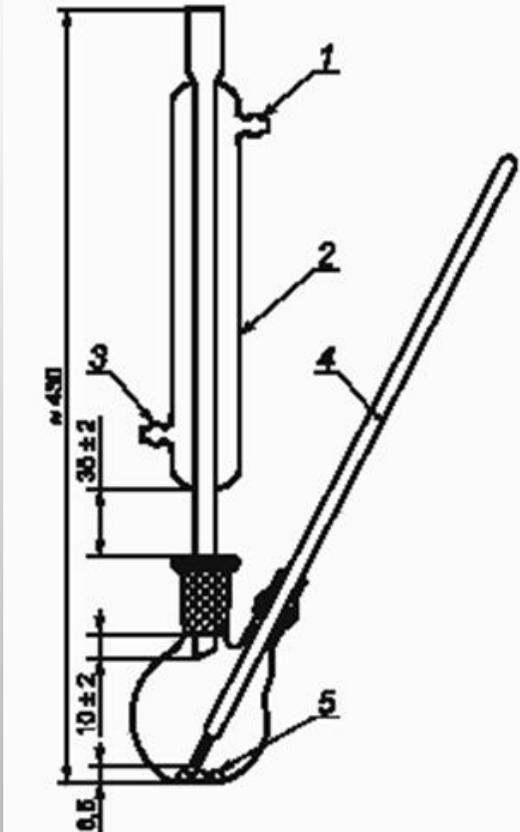
2 – рубашка водяного охлаждения;

4 — устройство измерения температуры (экологически безопасный термометр или термопара);

5 – гранулы для предотвращения бурного кипения.

Круглодонная колба из жаропрочного стекла вместимостью 100 мл.

Оснащенная двумя короткими горлышками: центральное горлышко снабжено пришлифованной муфтой с конусным соединением, боковое горлышко расположено таким образом, чтобы обеспечить размещение кончика устройства для измерения температуры в центре колбы на расстоянии 6,5 мм от ее дна. Обратный холодильник с прямой стеклянной трубкой и рубашкой для водяного охлаждения.

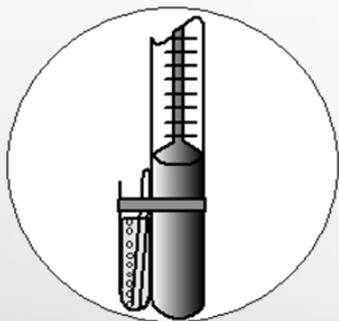


Микрометод определения температуры кипения

Микрометод определения температуры кипения обычно используется для идентификации веществ.

Если имеется всего несколько капель жидкости, ее температуру кипения можно определять при помощи *прибора Сиволобова*.

Сущность определения заключается в том, что фиксируется момент выделения воздушных пузырьков пара непрерывной цепочкой. Момент, когда прекратится выделение пузырьков и жидкость начнет подниматься в капилляр, принимают за температуру кипения.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕДЕЛОВ ПЕРЕГОНКИ

Под температурными пределами перегонки подразумевают интервал между начальной и конечной температурой кипения при нормальном давлении 101,3 кПа (760 мм рт. Ст.).

Начальной температурой кипения считают температуру, при которой в приемник в процессе перегонки попали первые 5 капель жидкости.

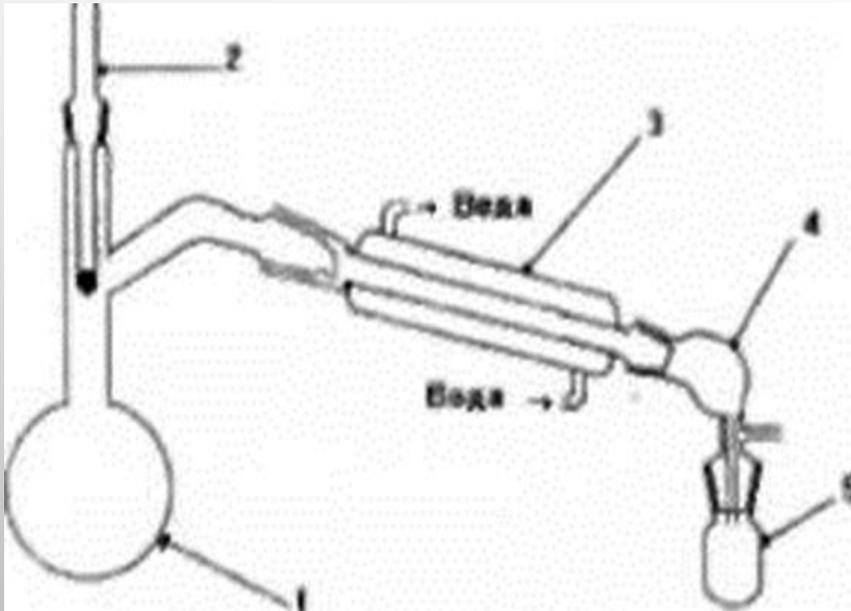
Конечной температурой кипения считают температуру, при которой в приемник перешло 95 % жидкости.

Точка кипения – скорректированная температура, при которой давление пара жидкости достигает 101,3 кПа.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕДЕЛЫ ПЕРЕГОНКИ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ КИПЕНИЯ

Точка кипения жидкости – температура кипения, при которой давление её паров равно давлению окружающего воздуха.

Испытание проводят в приборе для определения температурных пределов перегонки:



Термометр помещают в горло колбы так, чтобы нижний конец ртутного шарика находился на уровне нижнего конца горла колбы. Применяют укороченный термометр. В колбу вместимостью 100 мл помещают 20 мл испытуемой жидкости и несколько кусочков пористого керамического материала и быстро нагревают до кипения. Отмечают температуру, при которой жидкость начинает поступать по отводной трубке колбы в холодильник. Отмеченную температуру кипения приводят к нормальному давлению по формуле (3).



**Возникшие вопросы по материалам лекции
просьба направлять на почту**

gn_solodunova@mail.ru

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!