

Б. М. Гайдукова  
С. В. Харитонов



# ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ



Б. М. ГАЙДУКОВА

# ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

*Издание шестое, стереотипное*

ОДОБРЕНО

*Экспертным советом по профессиональному образованию  
Министерства образования России в качестве учебного пособия  
для учреждений начального профессионального образования*



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2021

УДК 66  
ББК 24.4я723

**Г 14      Гайдукова Б. М.** Техника и технология лабораторных работ : учебное пособие для СПО / Б. М. Гайдукова. — 6-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 128 с. — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-7448-6**

Рассмотрены классические и современные методы работы в химических лабораториях, дано описание наиболее часто используемых приборов и оборудования, приведены примеры практических заданий, необходимых для закрепления теоретических знаний, изложены требования по математической обработке результатов химического анализа.

Для учащихся учреждений СПО — будущих лаборантов-аналитиков и лаборантов-экологов.

УДК 66  
ББК 24.4я723

---

Зав. редакцией  
медицинской литературы *В. Л. Михалева*

**ГДЕ КУПИТЬ**

**ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

**ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>  
*магазин электронных книг*  
Global F5: <http://globalf5.com/>

---

**Обложка**  
**Ю. В. ГРИГОРЬЕВА**

© Издательство «Лань», 2021  
© Б. М. Гайдукова, 2021  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение химии как одной из фундаментальных естественных наук необходимо для формирования мировоззрения человека. Знания по технике и технологии лабораторных работ позволяют на научной основе заниматься экспериментальной и исследовательской работой в любой области химии и химической технологии.

Взросла роль химии в развитии электротехники, электроники, космической техники. Важную роль играет химия и в практической жизни.

Сохранение окружающей среды, проведение экологической экспертизы, мониторинга биосферы, создание безотходных технологических процессов, утилизация отходов, использование вторичного сырья — важные экологические задачи современного общества.

Глобальная проблема XXI в. — охрана природы и окружающей среды. Химические предприятия являются источниками выбросов в атмосферу, гидросферу, литосферу. Контроль содержаний вредных веществ, их предельно допустимых концентраций (ПДК) возложен на экологические лаборатории.

Чистые атмосфера и космос, природные воды, леса, поля, красота и сохранность природы — это здоровье и жизнь на Земле.

Специалисты, работающие в химической отрасли, должны обладать суммой знаний и умений, основанных на изучении химии, физики и других наук.

Техника и технология лабораторных работ имеет большое прикладное значение, основана на строгих научных принципах.

Конечно, нужные знания и навыки приобретаются со временем, но лучше усвоить их в начале работы, чтобы избежать отрицательных результатов и травматизма.

России от СССР досталась развитая структура химической промышленности. Производство минеральных солей, кислот, этанола, синтетического каучука, резины, взрывчатых веществ, а также нефтепереработка налажены в необходимых объемах.

Однако производство пластмасс, синтетических волокон, лаков и красок, красителей, высокомолекулярных соединений отстает от должного уровня и уступает развитым странам.

На основе рыночных отношений будут отрегулированы объемы производства необходимых химических продуктов. Анализом их качества займутся специалисты — химики-аналитики и экологи.



# Глава 1

## ХИМИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ И ИХ ОСНАЩЕНИЕ

### 1.1. ЛАБОРАТОРИИ: НАЗНАЧЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ, ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Химические лаборатории разной направленности имеют общие принципы организации, используют одинаковое оборудование и выполняют одинаковые операции.

Химические лаборатории могут быть учебными и исследовательскими. Их классифицируют также по специфике проводимых работ на лаборатории общей, аналитической, физической, органической химии, специальные технологические, цеховые, заводские и т.д.

Помещение лаборатории должно быть просторным и светлым, что необходимо учитывать при проектировании. Нельзя размещать помещение лаборатории вблизи выхлопных труб, вибрирующих машин, так как это может привести к неточным результатам анализа, порче приборов.

Основная рабочая площадь на одного сотрудника, работающего в лаборатории, должна составлять около 14 м<sup>2</sup>. Каждый сотрудник должен быть обеспечен лабораторным столом длиной не менее 1,5 м.

### Общие правила проведения лабораторных работ

Каждому работающему в лаборатории предоставляется место, которое необходимо содержать в порядке и чистоте. Запрещается загромождать рабочее место лишними предметами.

При выполнении лабораторных работ следует строго соблюдать определенные правила.

1. Перед занятиями необходимо заранее ознакомиться с ходом работы по учебному пособию, уяснить цели и задачи, обдумать каждое действие. Приступать к выполнению работы можно только после сдачи предварительного отчета (краткого описания хода эксперимента) и собеседования. О допуске к работе в лаборатории ведущий преподаватель делает отметку в рабочем журнале.

2. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила работы

с ними и на основе этого принять все меры для безопасного проведения работ.

3. Запрещено проводить эксперимент в грязной посуде, а также пользоваться веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

4. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой.

5. Нельзя путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку следует класть на стол внешней поверхностью.

6. Нельзя уносить реактивы общего пользования на рабочее место.

7. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного эксперимента требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Эксперимент следует проводить тщательно, аккуратно и без спешки.

8. Запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять их последовательность.

9. Если работа не может быть закончена за одно занятие, то необходимо заранее обсудить с преподавателем, на каком этапе работа должна быть прервана и когда можно будет ее закончить.

### **Правила техники безопасности**

При работе в химической лаборатории соблюдают основные правила техники безопасности.

1. В лаборатории категорически запрещается работать одному, так как даже небольшая незамеченная неисправность оборудования или ошибка в выполнении эксперимента может привести к тяжелым последствиям.

2. Необходимо избегать лишних движений и разговоров в лаборатории, непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с реактивами. На занятиях следует постоянно носить лабораторный халат.

3. Все работы с ядовитыми и сильнопахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18—20 см от его рабочей поверхности.

4. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (известия, иода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси нужно проводить в фарфоровой посуде в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчат-

ками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду, но не наоборот.

5. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся вещества на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

6. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих во избежание поражения при выбросе веществ из пробирки.

7. Отбирать в пипетку любые вещества следует, пользуясь только сифоном или резиновой грушей.

8. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. Нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой подкладки. Особенно осторожно следует обращаться с тонкостенной посудой, термометрами, холодильниками.

9. В лаборатории запрещается принимать пищу, курить.

10. Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы, а также находиться в лаборатории в верхней одежде.

11. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо сообщить преподавателю или лаборанту.

### **Правила противопожарной безопасности**

Работая в химической лаборатории любого профиля, необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности.

1. Обращаться с нагревательными приборами следует осторожно. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами. Категорически запрещается использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или поврежденной изоляцией. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

2. Проводя работы, при которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь наготове асбестовое одеяло, песок, совок и т. д.

3. В случае воспламенения горючих веществ следует быстро погасить горелку, выключить вентиляцию вытяжного шкафа, обесточить электронагревательные приборы, убрать сосуды с огнеопасными веществами.

Горящие жидкости следует накрыть асбестовым одеялом, а затем, если необходимо, засыпать песком; ни в коем случае не следует заливать водой. Небольшие локальные пожары тушат при помощи углекислотного огнетушителя. При большом задымлении следует надеть противогаз.

### Оказание первой помощи при несчастных случаях

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, — порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. В серьезных случаях необходимо пострадавшего сопроводить к врачу.

Основные правила первой помощи:

1) при мелких порезах стеклом удалить осколки из раны, продезинфицировать ее раствором иода и перевязать бинтом;

2) при ожоге рук или лица реактивом смыть реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью — 1%-м раствором уксусной кислоты, в случае ожога кислотой — 3%-м раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой; одежду, соприкасавшуюся с реактивом, следует снять;

3) при ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промыть проточной холодной водой 5—10 мин;

4) при попадании химического вещества в глаза промыть их (используя глазную промывалку) 10—15 мин струей холодной воды так, чтобы она стекала от носа к виску; в любом случае пострадавшего незамедлительно доставить к врачу;

5) при попадании ядовитого вещества внутрь необходимо вызвать рвоту — промыть желудок большим количеством теплого раствора поваренной соли (3—4 чайные ложки на стакан воды); если пострадавший потерял сознание или если отравление вызвано проглатыванием растворителя, кислоты или щелочи, то рвоту вызывать нельзя; пострадавшего следует перенести на свежий воздух и оставить в спокойном положении в тепле; немедленно вызвать бригаду неотложной помощи;

6) при поражении электрическим током быстро отключить электроэнергию общим рубильником; вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать ему искусственное дыхание и массаж сердца.

### 1.2. САНИТАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ

Каждая химическая лаборатория должна быть оснащена приточно-вытяжной вентиляцией, санитарно-техническими панелями с подводом воды, газа, вакуума, электротехническими панелями столов и вытяжных шкафов с подводкой переменного и постоянного (в случае необходимости) тока и контурами заземления.

Непременный атрибут любой химической лаборатории — вытяжной шкаф, в котором работают с токсичными веществами,

а также сжигают и прокаливают органические и неорганические вещества.

Около рабочих столов и водопроводных раковин должны быть емкости объемом 10—15 л для слива растворов, реактивов, растворяющих, а также корзины-сборники сухого мусора.

Химическая лаборатория должна быть оборудована установкой для получения дистиллированной или деминерализованной воды. Для получения дистиллированной воды используют дистилляторы. Дистиллированную воду собирают в стеклянные бутылки с плотно закрывающимися крышками. Она необходима для приготовления растворов, промывки химической посуды в аналитических, экологических и других лабораториях. Для получения дистиллированной воды рекомендуется иметь две установки: работающую и резервную. Дистиллированную воду следует расходовать экономно, длительное ее хранение не допускается.

Для получения чистой деминерализованной воды применяют ионитовые (ионообменные) фильтры. Воду пропускают через катионит, который связывает только катионы. В результате получается вода, имеющая кислую реакцию. Затем эту воду пропускают через анионит, связывающий только анионы. Вода, пропущенная через оба ионитовых фильтра, деминерализована, имеет низкую удельную электропроводность ( $\chi < 1$  мкСм/см) и используется при проведении работ, требующих отсутствия неорганических примесей.

### 1.3. ГАЗО-, ВОДО-, ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ

В химической лаборатории для выполнения лабораторных работ, синтеза веществ, проведения анализов обязательно требуется наличие газо-, водо-, электроснабжения.

Лабораторные газовые нагревательные приборы, стеклодувные горелки снабжаются газом низкого давления или сжиженным, но не из систем газопроводов согласно требованиям пожаробезопасности.

Сжатый или сжиженный газ подается в лаборатории из автономных или коллекторных установок, в которые поступает из баллонов, снабженных манометрами и редукторами.

Баллоны должны быть окрашены в установленный цвет и иметь соответствующие окраску и маркировку (табл. 1.1).

Баллоны для газов с пробным гидравлическим давлением, не превышающим 20 МПа, изготавливают из углеродистой и легированной стали. На верхней, сферической, части баллона должно иметься клеймо с указанием товарного знака предприятия-изготовителя, номера баллона, даты изготовления и года очередного испытания, рабочего и пробного гидравлического давления, массы баллона.

Таблица 1.1

**Окраска и маркировка баллонов**

Газ	Окраска баллона	Маркировка
Азот	Черная	Желтая надпись, коричневая полоса под надписью
Аммиак	Желтая	Черная надпись
Аргон:		
сырой	Черная	Черная надпись, белая полоса
технический	Черная	Синяя надпись, синяя полоса
чистый	Серая	Зеленая надпись, зеленая полоса
Ацетилен	Белая	Красная надпись
Бутилен	Красная	Желтая надпись, черная полоса
Водород	Темно-зеленая	Красная надпись
Воздух	Черная	Белая надпись
Гелий	Коричневая	То же
Горючие газы	Красная	»
Диоксид углерода	Черная	Желтая надпись
Моноксид азота	Серая	Черная надпись
Кислород	Голубая	То же
Нефтяной газ	Серая	Красная надпись
Сероводород	Белая	Красная надпись, красная полоса
Фосген	Защитная (хаки)	Красная полоса
Фреон-11	«Алюминиевая»	Черная надпись, синяя полоса
Фреон-12	»	Синяя полоса (без надписи)
Фреон-13	»	Две красные полосы (без надписи)
Фреон-22	»	Две желтые полосы (без надписи)
Хлор	Защитная (хаки)	Зеленая полоса
Циклопропан	Оранжевая	Черная надпись

Освидетельствование органами Гостехнадзора баллонов для газов, вызывающих коррозию, проводят один раз в два года; для прочих газов — один раз в пять лет.

При транспортировке, установке и хранении газовых баллонов необходимо соблюдать правила техники безопасности:

- 1) транспортировать баллоны только на специальных тележках;
- 2) устанавливать баллоны в специальных стойках, прикрепляя к рабочему столу или к стене неподвижно;
- 3) вентили на баллонах должны быть исправны, защищены;
- 4) место для установки баллонов должно быть удалено от источников тепла;
- 5) баллоны вместимостью более 12 л с горючими, ядовитыми веществами устанавливать в специальных помещениях.

Правила работы с газовыми баллонами:

- 1) перед началом работы с баллонами необходимо проверить исправность вентиля, штуцера;
- 2) отбор газа из баллона без редуктора запрещается;
- 3) редукторы необходимо сдавать на проверку в службу Гостехнадзора не реже одного раза в год;
- 4) по окончании работы закрывают вентиль баллона, затем ослабляют регулировочный винт редуктора, вращая его против часовой стрелки;
- 5) запрещается выпускать весь газ из баллона.

Водоснабжение химической лаборатории выполняют согласно нормам и правилам проектирования.

При работе с водопроводом в химической лаборатории следует выполнять следующие правила техники безопасности:

- 1) вблизи водопровода не хранить вещества, которые взаимодействуют с водой;
- 2) не сливать в водопровод и канализацию химические вещества, способные разрушить систему;
- 3) не сливать в водопровод ядовитые вещества. Следует собирать их в отдельную емкость, утилизировать;
- 4) по окончании работ проверить состояние водопровода. Закрыть вентили, проверить краны.

Электроснабжение химической лаборатории обеспечивают специалисты-электромеханики с учетом профиля лаборатории и общей мощности электроприемников (вытяжных шкафов, столов, настенных щитов).

Электроснабжение (освещения и силовых установок) должно быть безопасным. Безопасная работа с электроустановками возможна при соблюдении инструкций и правил эксплуатации.

Распределение электроэнергии по лабораторным помещениям осуществляется от распределительных щитов, устанавливаемых в нишах. При этом должна быть обеспечена возможность отключения силового питания любого помещения.

В химических лабораториях рекомендуется использовать осветительную арматуру рассеянного света. Минимальная освещенность от общего освещения в горизонтальной плоскости на высоте 0,8 м



от пола должна быть не ниже 150 лк при лампах накаливания и 300 лк при люминесцентных лампах. Кроме общего освещения следует учитывать потребность в локальном освещении светильниками, питаемыми от розеток.

#### 1.4. ЛАБОРАТОРНАЯ МЕБЕЛЬ

В химических лабораториях все работы проводят на рабочих столах специальной конструкции, которая зависит от характера работ. Используют также сборные лабораторные столы, это позволяет моделировать их в зависимости от необходимости. Лабораторные столы, как правило, располагают у стен. Ящики лабораторного стола должны быть обозначены надписями. Посуду и инвентарь следует хранить в строгом порядке.

Необходимо соблюдать правила содержания лабораторного стола. Не загромождать его, содержать в чистоте. По окончании работы необходимо привести в порядок лабораторный стол.

Для работы в лаборатории используют специальные лабораторные табуреты или стулья. Для установки приборов, сушильных шкафов, муфельных печей необходимы столы со специальным покрытием. Специальные столы необходимы также для весовых помещений и установок для титрования.

Различают следующие виды лабораторных столов: пристенные (с полками, с полками и дверцами), приборные (с блоком розеток), приставки, с мойками, островные, весовые, вспомогательные, тумбы. Рабочими поверхностями столов наиболее часто служат:

- ламинированная плита, стойкая к кратковременному воздействию концентрированных кислот, щелочей и органических растворителей. Выдерживает кратковременное воздействие повышенных температур до 170 °С;
- нержавеющая сталь с бортиками, стойкая к кратковременному действию концентрированных кислот (кроме соляной), щелочей и органических растворителей; легко моется;
- керамическая плита (из специальной лабораторной керамики), стойкая к действию концентрированных кислот (кроме плавиковой), щелочей и органических растворителей, а также высоких температур;
- столешница из композиционного материала на основе эпоксидных смол (Dugcon), особо стойкого к большинству химических реактивов, кислот, щелочей, растворителей, при длительном термokonтакте, негигроскопичного, не подверженного возгоранию, повышенно устойчивого к механическим воздействиям по сравнению с обычной керамикой. Выдерживает температуры до 300 °С;

- стеклопластик на основе эпоксидной смолы, стойкий к действию большинства реагентов. Выдерживает температуры до 180 °С.

Каркас большинства лабораторных столов из стальной профильной трубы покрыт химически стойкой эпоксидной порошковой краской. Нерабочие поверхности могут быть изготовлены из стального листа, покрытого эпоксидной краской, либо из других материалов (меламин и др.).

## 1.5. ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА, МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ЛАБОРАТОРНЫЙ ИНСТРУМЕНТ

### Стеклоянная посуда

*Посуда общего назначения* — постоянно имеющаяся в лаборатории для проведения большинства работ — пробирки, воронки простые и делительные, химические стаканы, плоскодонные колбы, кристаллизаторы, конические колбы, колбы Бунзена и др.

*Посуда специального назначения* — использующаяся для определенных целей (например, аппарат Киппа — для получения водорода, склянки Тищенко — для высушивания газов, пикнометры — для определения плотности).

*Мерная посуда* — мерные цилиндры и колбы, мензурки, пипетки, бюретки.

Основные требования, предъявляемые к лабораторным изделиям из стекла — химическая и термическая стойкость: к разрушающему действию воды, щелочей и кислот, к резким колебаниям температуры. Мерой термической стойкости стекла является максимальная разность температур, которую оно выдерживает, не разрушаясь.

Кварцевое стекло инертно к действию большинства химических реагентов. Органические и минеральные кислоты (за исключением плавиковой и фосфорной) не влияют на него.

**Посуда общего назначения.** *Пробирки* — цилиндрические сосуды разных размеров со скругленным дном. Различают простые, градуированные, остродонные пробирки (рис. 1.1). Последние часто применяют для проведения капельных реакций в полумикроанализе. Для размещения пробирок используют штативы.

*Воронки* служат для переливания жидкостей, пересыпания твердых веществ, для фильтрования. Воронки для фильтрования всегда изготавливают с углом 60° и срезанным длинным концом. Химические воронки выпускают разных форм, типов и размеров (рис. 1.2).

Делительные воронки (рис. 1.3, а, б) применяют для разделения несмешивающихся жидкостей. Капельные воронки (рис. 1.3, в)

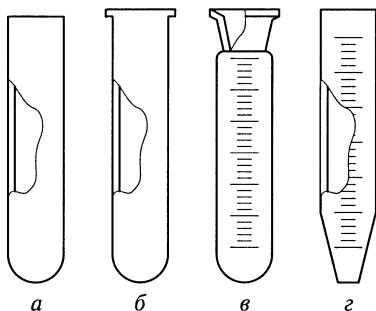


Рис. 1.1. Пробирки:

*a* — лабораторная обыкновенная; *б* — с загнутыми краями; *в* — мерная со шлифом; *г* — коническая с делениями

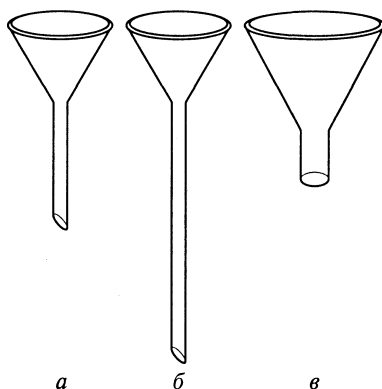


Рис. 1.2. Воронки:

*a* — коническая обыкновенная; *б* — с удлинённым отростком; *в* — для твердых веществ

отличаются от делительных тем, что они, как правило, имеют меньший объем и более длинный конец. Их применяют при работах, когда вещество добавляют в реактор небольшими порциями. Перед работой с делительной или капельной воронкой шлиф стеклянного крана необходимо смазать глицерином или вазелином.

*Химические стаканы* — тонкостенные цилиндры разной емкости из термо- и химически стойкого стекла (рис. 1.4).

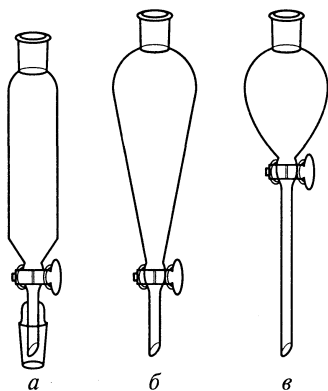


Рис. 1.3. Воронки:

*a, б* — делительные; *в* — капельная

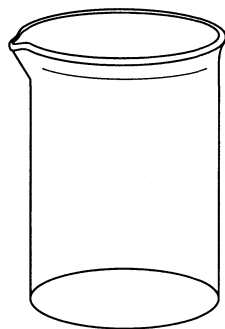


Рис. 1.4. Химический стакан

**Колбы.** Плоскодонные колбы выпускают разной емкости со шлифом и без шлифа на горлышке. Различают круглые и конические плоскодонные колбы. Конические колбы (Эрленмейера) широко используют в аналитической практике при объемном анализе (рис. 1.5, *а*).

Для фильтрования под вакуумом используют толстостенные конические колбы с отводом (колбы Бунзена, рис. 1.5, *б*), к которому присоединяют водоструйный насос для создания разрежения (рис. 1.6). В горлышко колбы помещают специальную воронку с отверстиями (воронка Бюхнера) со вставленным в нее фильтром (рис. 1.7).

**Холодильники** прямые (Либиха), обратные (шариковые, змеевиковые и т.д.) (рис. 1.8) применяют для охлаждения и конденсации паров при перегонке (ректификации). Обратные холодильники устанавливают только в вертикальном положении.

**Посуда специального назначения.** **Колбы.** Круглодонные колбы разной емкости, со шлифом на горлышке и без него (рис. 1.9) применяют для нагревания жидкостей.

Для перегонки жидкостей используют специальные колбы для дистилляции (рис. 1.10). Двух- и трехгорлые колбы особенно удобны, когда в процессе перегонки необходимо добавление какого-либо вещества или присоединения дополнительного оборудования.

**Переходники и аллонжи** (рис. 1.11) используют для подсоединения к установке для дистилляции термометров, холодильников, приемников, мешалок и т.д.

**Эксикаторы** применяют для медленного охлаждения и хранения гигроскопичных веществ (рис. 1.12). Эксикаторы закрывают крышками, края которых притерты к верхней части цилиндра. В эксикатор помещают осушитель и фарфоровую вкладку, на которую ставят сосуд с веществом. Вакуум-эксикаторы (рис. 1.12, *б*) в крышке имеют кран для соединения с вакуумным насосом.

**Промывалки** (рис. 1.13) и **склянки Тищенко** используют для очистки и осушки газов.

**Капельницы** (рис. 1.14) — сосуды для жидкостей, расходуемых по каплям. В них чаще всего хранят растворы индикаторов и органических реагентов.

**Мерная посуда.** **Мерные цилиндры, мензурки** — стеклянные толстостенные сосуды с делениями на наружной стенке, указывающими объем в миллилитрах (рис. 1.15).

**Пипетки** для жидкостей (пипетки Мора) — стеклянные трубки определенного объема — от 1 до 100 мл. В градуированных пипетках нанесены деления с ценой 0,1 мл (рис. 1.16). Применяют пипетки в аналитической химии для точного отбора проб. Для заполнения пипетки следует применять резиновую «грушу». Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2—3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем пра-

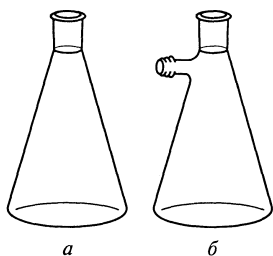


Рис. 1.5. Коническая колба Эрленмейера (а) и Бунзена (б) для вакуумного фильтрования

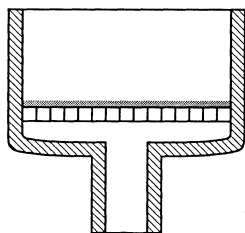


Рис. 1.7. Воронка Бюхнера

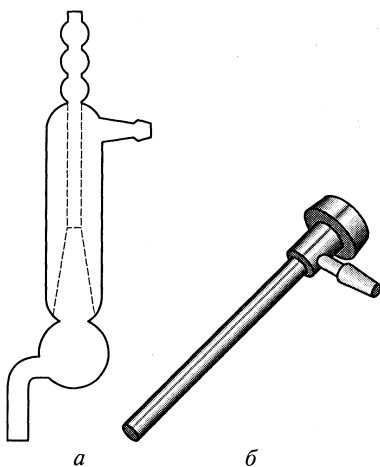


Рис. 1.6. Водоструйные насосы:  
а — стеклянный; б — металлический

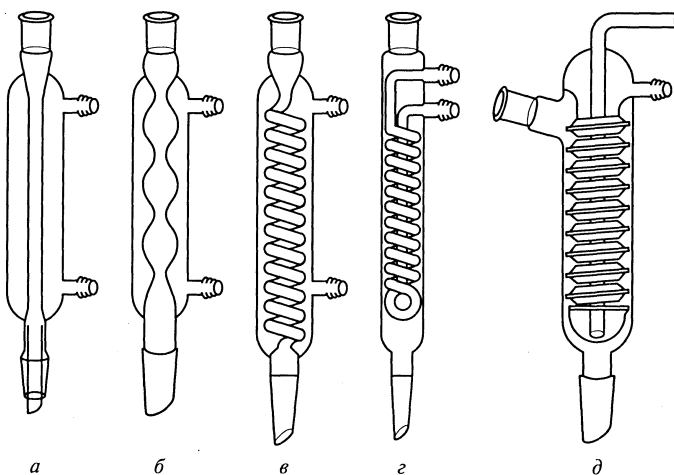


Рис. 1.8. Холодильники:  
а — прямой (Либиха); б — шариковый; в—д — змеевиковые

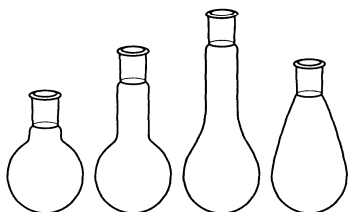


Рис. 1.9. Колбы круглодонные

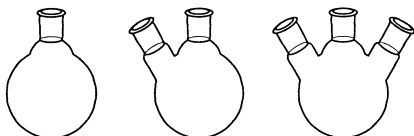


Рис. 1.10. Одно-, двух- и трехгорлые колбы для дистилляции и синтеза веществ

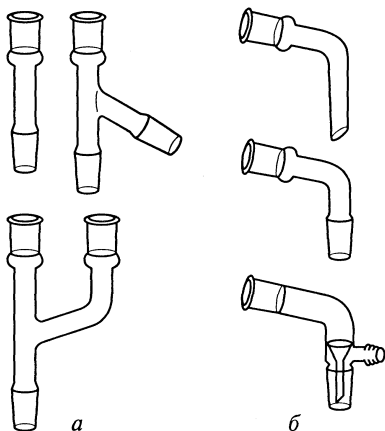


Рис. 1.11. Переходники (а) и аллонжи (б)

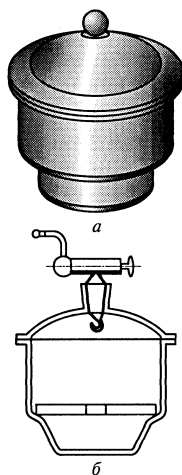


Рис. 1.12. Обычный эксикатор (а) и вакуум-эксикатор (б)

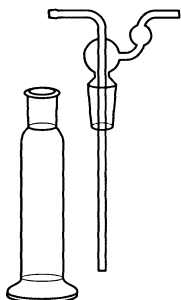


Рис. 1.13. Промывалка

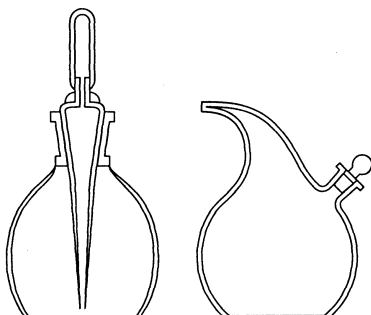


Рис. 1.14. Капельницы

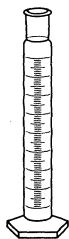


Рис. 1.15. Мерный цилиндр

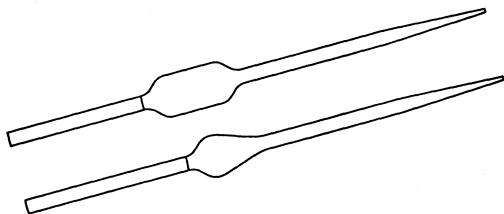


Рис. 1.16. Пипетки Мора

вой руки, придерживая пипетку большим и средним пальцами. Объем пипетки равен объему пробы до метки по нижнему мениску. Специальными пипетками отбирают вредные, ядовитые жидкости. Обычными пипетками можно отмерять жидкости, плотность которых немного отличается от плотности воды.

Пипетки должны быть всегда чисто вымыты, хранить их надо в специальных штативах. После работы пипетку несколько раз ополаскивают дистиллированной водой.

*Дозаторы* используют для отбора малых объемов жидкостей емкостью от нескольких микрометров до нескольких миллилитров. Они могут быть как фиксированного, так и изменяемого объема.

*Бюретки* применяют для титрования, измерения точных объемов. Объемные бюретки — стеклянные трубки с краном или вытянутым нижним концом. На наружной стенке бюретки по всей длине нанесены деления с ценой 0,1 мл (рис. 1.17). Бюретку устанавливают на лабораторных штативах (рис. 1.18) в лапках или специальных держателях.

После работы бюретку промывают водой и помещают в штатив, перевернув открытым концом вниз. У бюреток с краном нужно вынуть кран, обернуть фильтровальной бумагой и снова вставить в бюретку.

Бюретки заполняют жидкостью через воронку, затем заполняют часть бюретки ниже крана или зажима, чтобы удалить пузыри воздуха. Уровень жидкости в бюретке устанавливают по ее нижнему мениску.

Иногда применяют бюретки с автоматической установкой уровня. В таких бюретках титрованный раствор поднимается до верхней метки, а избыток его сливается обратно в бутылку через специальную отводную трубку.

Если требуется получить очень точные результаты, в бюретку помещают стеклянный поплавок, увеличивающий точность отсчета уровня жидкости.



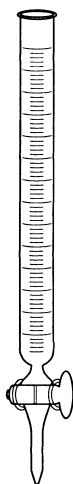


Рис. 1.17. Бюретка с краном

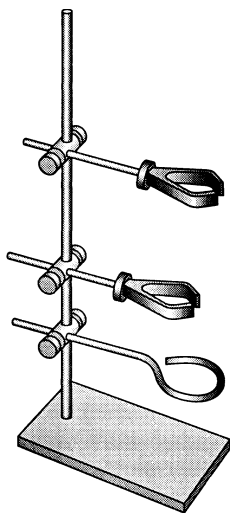


Рис. 1.18. Штатив лабораторный

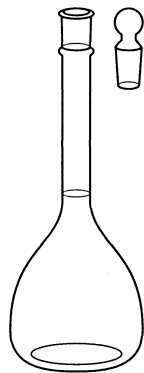


Рис. 1.19. Мерная колба

Цена деления микробюреток 0,01 мл. Для их заполнения закрывают основной кран и открывают кран на боковой трубке. Когда жидкость заполнит микробюретку выше нулевой отметки, боковой кран закрывают, осторожно открывают сливной кран и устанавливают уровень жидкости точно на нулевой отметке.

*Мерные колбы* — необходимая для аналитических работ посуда. Это стеклянные плоскодонные колбы разной емкости с притертыми или тщательно подобранными резиновыми или полиэтиленовыми пробками (рис. 1.19).

Мерные колбы изготавливают узкогорлыми и широкогорлыми. На горле колбы имеется кольцевая метка, до которой необходимо довести уровень раствора, чтобы получить требуемый объем, указанный непосредственно на колбе в миллилитрах.

Мерные колбы используют для приготовления растворов точной концентрации. Для приготовления раствора сначала в колбу количественно переносят растворяемое вещество, затем наполняют ее водой до половины, осторожно перемешивают до полного растворения и доводят водой до метки. Последние капли растворителя добавляют осторожно, из пипетки. Нагревание мерных колб недопустимо. Раствор в колбе нужно осторожно перемешать многократным переворачиванием, предварительно убедившись в том, что колба плотно закрыта пробкой.

Градуйровка мерной посуды. Химическую посуду градуируют следующим образом: в мерную колбу (пипетку) набира-

ют дистиллированную воду до метки, а затем взвешиванием на аналитических весах определяют массу жидкости. Пользуясь справочными данными о плотности воды при разных температурах, рассчитывают объем взвешенной жидкости. После этого необходимо пересчитать объем жидкости к объему, ею занимаемому при температуре 20 °С. Следует учитывать, что химическое стекло при изменении температуры расширяется или сжимается.

Результаты взвешивания также необходимо корректировать, так как в процессе взвешивания на навеску действует сила Архимеда, несколько уменьшающая результат взвешивания. Такая же сила действует и на гири весов. В итоге возникает ошибка взвешивания, которую необходимо учесть.

На плечо весов, помимо силы тяжести навески массой  $m_n$ , действует выталкивающая сила, равная весу воздуха  $\rho_{\text{возд}} V_n g$ , где  $\rho_{\text{возд}}$  — плотность воздуха;  $V_n$  — объем навески;  $g$  — ускорение свободного падения. Таким образом, вес навески будет составлять  $(m_n - \rho_{\text{возд}} V_n)g$ .

На гири весов действует сила  $(m_g - \rho_{\text{возд}} V_g)g$ , где  $m_g$ ,  $V_g$  — масса и объем гирь весов.

Поскольку коромысло весов находится в положении равновесия, то справедливо следующее равенство:

$$m_n - \rho_{\text{возд}} V_n = m_g - \rho_{\text{возд}} V_g,$$

или

$$\rho_n V_n - \rho_{\text{возд}} V_n = m_g - \rho_{\text{возд}} m_g \rho_g,$$

где  $\rho_g$  — плотность материала гирь.

Обычно делают расчет для латунных гирь с  $\rho_g^{20} = 8,4...8,7 \text{ г/см}^3$ .

Продолжая преобразования, получим объем навески воды:

$$V_n = m(1 - \rho_{\text{возд}}/\rho_g)/(\rho_n - \rho_{\text{возд}}).$$

Необходимо учесть изменение плотности воздуха и гирь с температурой:

$$\rho_g = \rho_g^{20}/[1 + \alpha(t - 20)],$$

где  $t$  — температура окружающего воздуха, °С;  $\alpha = 5,7 \cdot 10^{-5}$  — объемный коэффициент расширения латунных гирь;  $\rho_g^{20}$  — плотность материала гирь при 20 °С.

Для воздуха:

$$\rho_v = \rho_v^0 P[(1 + t/273)/760],$$

где  $t$  — температура окружающего воздуха, °С;  $P$  — атмосферное давление, мм рт. ст;  $\rho_v^0$  — плотность воздуха в нормальных условиях.

В табл. 1.2 приведены объемы 1000 г воды при разных температурах, давлениях и поправки на температурное расширение стекла и воды.

Таблица 1.2  
Объем 1000 г воды, поправки на расширение стекла и плотность воды при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность, $\text{г/см}^3$	Объем, мл, при атмосферном давлении, мм рт. ст.			$\Delta V_{\text{ст}}, \text{мл}$	$\Delta V_{\text{с}}, \text{мл}$	$\Delta V_{\Sigma}, \text{мл}$
		740	760	780			
10	0,99973	1001,34	1001,37	1001,40	0,25	1,50	1,75
11	0,99963	1001,44	1001,46	1001,49	0,23	1,40	1,63
12	0,99952	1001,54	1001,57	1001,60	0,20	1,29	1,49
13	0,99940	1001,66	1001,69	1001,72	0,18	1,17	1,35
14	0,99927	1001,78	1001,81	1001,84	0,15	1,04	1,19
15	0,99913	1001,92	1001,95	1001,98	0,13	0,90	1,03
16	0,99897	1002,08	1002,11	1002,13	0,10	0,74	0,84
17	0,99880	1002,24	1002,27	1002,30	0,08	0,57	0,65
18	0,99862	1002,42	1002,45	1002,48	0,05	0,39	0,44
19	0,99843	1002,61	1002,64	1002,66	0,03	0,20	0,23
20	0,99823	1002,80	1002,83	1002,86	0,00	0,00	0,00

21	0,99802	1003,01	1003,04	1003,07	-0,03	-0,21	-0,24
22	0,99780	1003,23	1003,26	1003,29	-0,05	-0,43	-0,48
23	0,99757	1003,46	1003,48	1003,51	-0,08	-0,66	-0,74
24	0,99733	1003,69	1003,72	1003,75	-0,10	-0,90	-1,00
25	0,99708	1003,94	1003,97	1004,00	-0,13	-1,15	-1,28
26	0,99682	1004,20	1004,23	1004,26	-0,15	-1,41	-1,56
27	0,99655	1004,47	1004,50	1004,52	-0,18	-1,68	-1,86
28	0,99627	1004,75	1004,77	1004,80	-0,20	-1,97	-2,17
29	0,99598	1005,04	1005,06	1005,09	-0,23	-2,25	-2,48
30	0,99568	1005,33	1005,36	1005,39	-0,25	-2,56	-2,81
31	0,99537	1005,64	1005,67	1005,70	-0,28	-2,87	-3,15

## Фарфоровая посуда

Фарфоровая посуда по сравнению со стеклянной более прочная и термостойкая. В ней можно выпаривать растворы досуха и сжигать вещества (при  $t \leq 1200^\circ\text{C}$ ).

Корундовые изделия (с корундовым черепком) предназначены для лабораторных плавок металлов (до  $1800^\circ\text{C}$ ). Устойчивость фарфора к кислотам и щелочным средам также выше, чем у стекла. Однако в фарфоровой посуде нельзя проводить сплавление со щелочами и работать с плавиковой кислотой.

В лабораторной практике используют: фарфоровые стаканы (тех же видов и емкостей, что и стеклянные); тигли (рис. 1.20, *а*); выпаривательные чашки (рис. 1.20, *б*); ступки (рис. 1.20, *в*) для измельчения твердых веществ.

Тигли для прокаливания выпускают разных размеров по высоте и диаметру. Их применяют для прокаливания, сжигания неорганических и органических веществ.

Если приходится работать с большим количеством тиглей, то их нумеруют специальной краской.

Воронки Бюхнера имеют в основании перегородку с отверстиями. Их применяют совместно с колбой Бунзена для фильтрации под вакуумом.

## Металлическое оборудование и лабораторный инструмент

В лаборатории широко используют металлическое оборудование. Применяют универсальные, монтажные штативы, треноги, зажимы, тигельные щипцы, пинцеты, тигли металлические и платиновую посуду, держатели для пробирок, фарфоровых чашек и стаканов.

Металлическое оборудование следует беречь от коррозии и металлических повреждений.

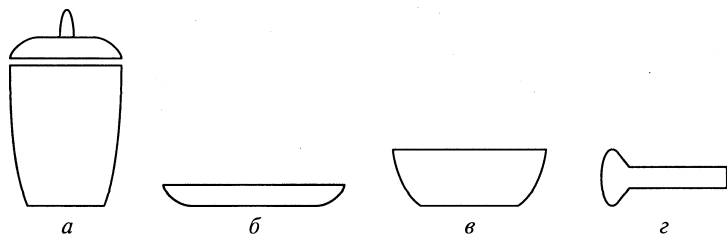


Рис. 1.20. Посуда из фарфора:

*а* — тигель с крышкой; *б* — выпаривательная чашка; *в* — ступка; *г* — пестик

В химической лаборатории обязательно наличие лабораторного инструмента. Ножницы, ножи, молотки, плоскогубцы, напильники, отвертки, гаечные ключи, тиски, клещи могут пригодиться в лабораторной практике.

## 1.6. ТЕХНИКА РАБОТЫ С ПОСУДОЙ И ПРОБКАМИ. МЫТЬЕ И СУШКА ПОСУДЫ

В химической лаборатории часто сталкиваются с необходимостью обрезать кусок стеклянной трубки определенной длины. Для этого трубку берут в левую руку, а правой специальным ножом для резки стекла делают надрез. Двумя руками берут трубку и сгибают в противоположную надрезу сторону. После обрезки трубки ее концы оплавливают в пламени горелки.

Оттягивание трубок (с целью получения капилляров), запаивание и сгибание проводят при нагревании в высокотемпературной части пламени газовой горелки. Следует обратить внимание на охлаждение готовых изделий. Горячие трубки или другие предметы нельзя класть на холодную поверхность. Для этого используют асбестовую подкладку.

В лаборатории применяют корковые, резиновые, полиэтиленовые, тефлоновые, стеклянные и другие пробки.

*Корковые пробки* — из коры пробкового дерева — подбирают так, чтобы сосуд закрывался плотно. Следует сначала подобрать пробку, а затем работать с сосудом.

Часто при монтаже установок требуется просверлить пробку, чтобы пропустить через нее стеклянную трубку, термометр и т.д. Сверлят пробки специальными сверлами, со стороны узкого основания. Диаметр отверстия должен быть меньше диаметра вставляемой трубки или термометра. После того как пробка просверлена, сверло освобождают от внутренней пробки. Выбивают ее специальным стержнем или сверлом меньшего диаметра.

Недостатком корковых пробок является их низкая стойкость к кислотам и щелочам. Чтобы герметично закрыть сосуд, корковую пробку заливают парафином. Нагревать корковые пробки выше 150 °С не рекомендуется.

*Резиновые пробки* создают более полную герметизацию сосудов. Однако вещество, находящееся в сосуде, не должно разрушать резину. На нее неблагоприятно действуют органические растворители — бензин, ацетон, бензол, галогенпроизводные углеводородов, нитробензол.

Из неорганических веществ резину разрушают концентрированные серная и азотная кислоты. Для хранения этих веществ можно применять резиновые пробки с полиэтиленовой прокладкой.

Резиновые пробки очень часто используют при монтаже различных лабораторных установок. Их выпускают определенных размеров по номерам, соответствующим диаметру с узкой стороны пробки.

*Полиэтиленовые пробки* широко применяют в химических лабораториях для герметизации агрессивных неорганических кислот и щелочей, однако их нельзя использовать при монтаже установок, так как полиэтилен термопластичен. Кроме полиэтиленовых используют полипропиленовые пробки.

*Стеклянные пробки* являются составной частью большинства сосудов и приборов. Их применяют для полной герметизации, или когда другие пробки применять нельзя.

Стеклянные пробки всегда должны быть хорошо пришлифованы к горлышку. Сосуд и соответствующая пробка должны быть пронумерованы.

Следует помнить:

- у каждого сосуда должна быть своя пробка;
- хранить щелочи в сосудах с притертыми пробками нельзя, так как эту пробку наверняка «заест»;
- сверла всегда должны быть острыми. Сверление нужно начинать с меньшего основания пробки.

Любая используемая в работе химическая посуда должна быть идеально чистой. В противном случае нельзя гарантировать достоверность результатов анализов, а также чистоту синтезируемых химических веществ.

*Мытье водой* возможно в тех случаях, если загрязнения растворяются в воде. Для этого лучше использовать теплую воду.

Если на стенках посуды налет осадков, нерастворимых веществ, то применяют специальные щетки или ерши, которые смачивают водой перед использованием. Вымытую посуду споласкивают дистиллированной водой.

Для мытья химической посуды можно применять синтетические моющие средства. Нельзя использовать для очистки посуды песок, так как он царапает стекло, уменьшает механическую прочность посуды.

*Мытье паром* необходимо, когда загрязнения не отмываются водой; например загрязнения жировыми веществами.

*Мытье органическими растворителями* применяют для очистки посуды от смолистых и других органических веществ, которые не растворяются в воде. Для этого используют диэтиловый эфир, ацетон, спирты, бензин, скипидар, тетрахлорметан. Очень хорошие результаты дает изопропиловый спирт.

Большинство органических растворителей огнеопасны, поэтому работать с ними нужно вдали от источников тепла. Загрязненные органические растворители собирают в отдельные сборники и периодически утилизируют.



*Мытье хромовой смесью* очень часто применяется в лабораториях для очистки химической посуды как от органических, так и от неорганических загрязнителей.

Для приготовления хромовой смеси в концентрированную серную кислоту добавляют около 5 % (от массы серной кислоты) измельченного кристаллического бихромата калия и осторожно нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане до растворения. Затем переливают эту смесь в бутылку с притертой пробкой и хранят в вытяжном шкафу.

Для приготовления хромовой смеси можно применять бихромат натрия, который растворяют в воде, а затем в раствор осторожно добавляют концентрированную серную кислоту.

Смесь готовят по следующей рецептуре:

вода, мл .....	100
дихромат натрия, г .....	6
серная кислота ( $\rho = 1,84$ г/мл), мл .....	100

При мытье хромовой смесью ее осторожно наливают в химическую посуду по внутренним стенкам. После этого хромовую смесь выливают обратно в сосуд, в котором она хранится. Через несколько минут посуду промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Сильно загрязненную посуду моют хромовой смесью несколько раз.

Для того чтобы отмыть загрязнения на горлышках колб, последние опускают в стакан с хромовой смесью и оставляют в таком положении на некоторое время.

Для мытья пипеток хромовую смесь отбирают резиновой грушей. Набрав полную пипетку и выдержав 1—2 мин, дают смеси стечь. Повторив эту операцию несколько раз, пипетку моют водой.

В качестве моющего средства применяют также раствор дихромата калия в концентрированной азотной кислоте. Для приготовления этого раствора 200 г  $K_2Cr_2O_7$  растворяют в 1 л  $HNO_3$ .

*Мытье перманганатом калия.* Средством для мытья посуды является 4%-й раствор  $KMnO_4$ , подкисленный серной кислотой. Раствор перманганата калия наливают в посуду и осторожно добавляют немного концентрированной серной кислоты. Вследствие разогрева жидкости загрязнения на стенках посуды быстро окисляются.

На 100 мл раствора перманганата калия добавляют 3—5 мл концентрированной серной кислоты.

Иногда после мытья посуды перманганатом калия появляется бурый налет оксида марганца (IV), его удаляют, споласкивая посуду растворами восстановителей — гидросульфитом натрия, щавелевой кислотой и др. После этого посуду промывают последова-

тельно водопроводной и дистиллированной водой. Отработанный раствор перманганата калия повторно не используют.

*Мытье смесью соляной кислоты и пероксида водорода* (смесью Комаровского). Смесью состоит из равных объемов 6 н.  $\text{HCl}$  и 5—6%-го пероксида водорода. Она хорошо очищает посуду, особенно при небольшом нагревании, не влияя на стекло. Вместо соляной кислоты можно применять уксусную. Смесью можно использовать повторно. Хранят ее под тягой в сосудах, снабженных газовым затвором (так как вследствие окисления соляной кислоты перекисью водорода выделяется газообразный хлор, что приводит к увеличению давления в сосуде).

*Мытье серной кислотой и растворами щелочей.* Когда посуда загрязнена смолистыми веществами и в лаборатории отсутствует возможность приготовить хромовую смесь, посуду моют концентрированной серной кислотой или концентрированными ( $\approx 40\%$ ) растворами щелочей ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ). Загрязненный сосуд заполняют на 0,25 объема кислотой или щелочью. Операцию повторяют несколько раз. Очистка длится от 10 мин до нескольких часов при периодическом встряхивании.

Обращаться с концентрированной серной кислотой и щелочами нужно осторожно. Отработанную кислоту, загрязненную смолой, сливают в специальные сборники.

Кроме растворов едкого натрия и едкого калия можно использовать известковое молоко — гидроксид кальция. Его используют для мытья емкостей, загрязненных керосином. После обработки известковым молоком посуду моют теплой водопроводной водой.

Вымытая посуда должна быть, в ряде случаев, высушена. Сухая посуда необходима, когда работа требует отсутствия влаги.

Сушка может быть: а) холодной; б) горячей (при нагревании). Если работу проводят с растворами веществ, то сушка нецелесообразна.

*Методы холодной сушки:*

1) сушка на колышках. В большинстве лабораторий имеется специальная доска с колышками, на которые надевают посуду и оставляют в таком положении до полного высыхания (рис. 1.21);

2) сушка воздухом. Вымытую посуду можно высушить потоком воздуха. Для этого необходимо иметь подводу сжатого воздуха;

3) сушка спиртом и эфиром. Обтерев сосуд снаружи салфеткой, ополаскивают чистым этанолом, а затем чистым диэтиловым эфиром. Эфир удаляют продуванием холодным воздухом. Остатки спирта и эфира сливают отдельно, затем регенерируют;

4) сушка в эксикаторе. Когда вымытую посуду защищают от веществ, содержащихся в воздухе, ее помещают в эксикатор, заполненный твердым адсорбентом, хорошо поглощающим пары воды.

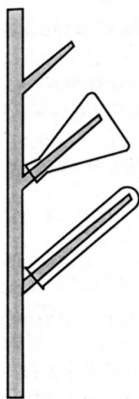


Рис. 1.21. Доска для сушки химической посуды

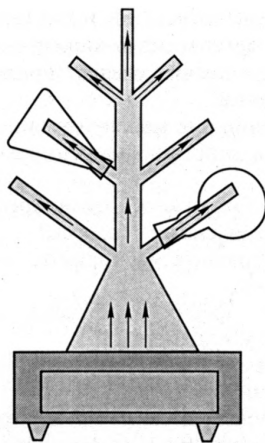


Рис. 1.22. Устройство для сушки лабораторной посуды в потоке теплого воздуха

#### *Методы горячей сушки:*

1) сушка потоком горячего воздуха (рис. 1.22). Для ускорения сушки посуду продувают горячим воздухом осторожно, все время поворачивая посуду;

2) сушка в сушильном шкафу. Быстро и эффективно высушить посуду можно в сушильном шкафу. На полку сушильного шкафа кладут лист фильтровальной бумаги. Посуду при высушивании в сушильном шкафу необходимо ставить горлом вверх. Высушенную посуду охлаждают.

При мытье и сушке посуды необходимо выполнять следующие правила:

- 1) посуда должна быть чисто вымыта и промыта дистиллированной водой;
- 2) при сушке посуды следят, чтобы она не испачкалась;
- 3) при мытье посуды органическими растворителями необходимо соблюдать меры противопожарной безопасности;
- 4) концентрированные растворы кислот и щелочей, хромовую смесь и т. п. нельзя сливать в раковину;
- 5) способ мытья химической посуды зависит от загрязнений;
- 6) дурно пахнущие загрязнения отмывают в вытяжном шкафу.

#### **Контрольные вопросы**

1. Перечислите основные правила работы в химической лаборатории.
2. Что следует предпринять, если в лаборатории возник очаг возгорания?

3. Какими нагревательными приборами разрешается пользоваться при перегонке легковоспламеняющихся жидкостей?
4. Каких правил следует придерживаться при работе с токсичными соединениями?
5. Перечислите мероприятия первой помощи при отравлении.
6. Какие действия следует предпринять при попадании в глаза щелочи (кислоты)?
7. Какие меры необходимо предпринять при ожогах кислотами, щелочами, термическими ожогами?
8. Перечислите мероприятия первой помощи при порезах, ушибах и иных травмах.
9. Какие правила необходимо соблюдать при работе с легковоспламеняющимися жидкостями?
10. В чем особенности газо-, водо- и электроснабжения химических лабораторий?
11. Каковы основные принципы градуировки мерной посуды?
12. Расскажите о принципах очистки от загрязняющих веществ и методах сушки химической посуды.

## Глава 2

# ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

### 2.1. НАЗНАЧЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕСОВ

Любая химическая лаборатория должна быть обязательно оснащена весами. Весы необходимы для взвешивания исходного сырья, продуктов синтеза, проведения анализов в аналитической, органической, физической химии, спецтехнологических дисциплинах. Практически ни одна работа не обходится без определения массы вещества.

Все весы можно разделить на четыре группы по способу уравновешивания гравитационной силы:

- с гравитационным уравновешиванием;
- автоматическим уравновешиванием;
- инерционным уравновешиванием;
- силовой компенсацией.

Наибольшее распространение получили весы с гравитационным уравновешиванием и автоматическим уравновешиванием. К первым из них относятся широко распространенные коромысловые весы (часто их называют рычажными). Разновидностями коромысловых весов являются двухпризменные и квадрантные. Конструкции коромысловых весов весьма совершенны. Эти весы высокоточны, надежны, просты в обслуживании, сравнительно недороги и достаточно широко используются в лабораториях предприятий и организаций. К недостаткам этих весов можно отнести их низкое быстродействие.

С середины 1980-х гг. механические коромысловые лабораторные весы стали заменять «электронными» с автоматическим уравновешиванием. Весы этого типа не имеют традиционного рычага, т.е. коромысла или квадранта. В них используются электронные компоненты для преобразования величины взвешиваемой массы в электрические величины (ток, напряжение), удобные для согласования с другими измерительными, вычислительными и управляющими системами. В настоящее время сформировались два направления построения электронных весов:

- 1) с магнитоэлектрическим обратным преобразователем (компенсатором) усилия;
- 2) на основе тензометрических датчиков.

Современные электронные весы с цифровым представлением измеряемой массы характеризуются высокой степенью автоматизации и существенным расширением функциональных возможностей: цифровой индикацией результатов взвешивания, полуавтоматической калибровкой, запоминанием значений массы, выборкой массы во всем диапазоне взвешивания, рецептурным взвешиванием, взвешиванием в процентах, подсчетом количества объектов, взвешиванием с функцией усреднения, сопряжением весов с внешними устройствами с помощью интерфейса RS-232C. Выполнение этих функций обеспечивается встроенным специально разработанным микропроцессорным устройством обработки информации.

Требования к характеристикам весов определяются нормативными документами, в частности государственными стандартами и рекомендациями Международной организации законодательной метрологии (МОЗМ).

Согласно действующему государственному стандарту лабораторные весы подразделяются по назначению на образцовые и общего назначения. Образцовые весы (компараторы массы) предназначены для поверки гирь. Проводить на этих весах другие виды взвешивания запрещается. Весы общего назначения используются для взвешивания. Согласно действующему стандарту лабораторные весы общего назначения подразделяются на 4 класса точности.

В повседневной практике лабораторные весы подразделяют по назначению на технические (рис. 2.1), аналитические (рис. 2.2) и специальные.

Аналитические весы применяют для проведения научных исследований, в том числе для микрохимических анализов и взвешиваний высшей и высокой точности. В зависимости от значений наибольшего предела взвешивания и цены деления в аналитической группе выделяют весы:

- макроаналитические с наибольшим пределом взвешивания более 200 г, цена деления не более 0,1 мг;
- микроаналитические с наибольшим пределом взвешивания до 20 г, цена деления не более 0,01 мг;



Рис. 2.1. Технические весы с пределами взвешивания от 0,1 г до 3 кг



Рис. 2.2. Аналитические весы со встроенным интерфейсом RS232C для подключения к персональному компьютеру

- ультрамикроаналитические с наибольшим пределом взвешивания до 1 г, цена деления от 1 до 0,01 мкг.

Технические весы применяются для взвешиваний средней точности. Наиболее распространенные весы имеют наибольший предел взвешивания 0,5—5,0 кг с ценой деления 0,01—0,10 г.

Отдельную группу составляют специальные весы, предназначенные для определения величин, зависящих от массы, и используемые для выполнения одной строго регламентированной операции.

К подобным весам относятся, например, весовые влагомеры, их часто называют анализаторами влажности и др.

Основными характеристиками, которые необходимо знать для правильного выбора и эксплуатации весов, являются их метрологические и эксплуатационные характеристики.

Важнейшие метрологические характеристики весов: наименьший и наибольший пределы взвешивания, цена деления или дискретность цифрового отсчета, погрешность измерений, стабильность показаний во времени.

Требования к характеристикам весов определяются нормативными документами, в частности государственными стандартами и рекомендациями МОЗМ.

Цена поверочного деления —  $e$  — условная величина, выраженная в единицах массы и предназначенная для расчета погрешности весов. Ее значение  $e$  устанавливается производителем весов и в соответствии с требованиями государственного стандарта должно быть указано на весах. На весах также указывается значение дискретности отсчета, обозначаемое буквой  $d$ .



В зависимости от класса точности весов устанавливаются следующие значения  $e$ :

- для весов любого класса точности  $e = d$ ;
- весов специального и высокого классов точности  $e$  выбирается из ряда  $2d, 5d, 10d$ ;
- весов специального класса точности с ценой поверочного деления не более  $0,1$  мг допускается устанавливать следующие значения  $e$ :  $20d, 50d, 100d, 200d, 500d, 1000d$ .

Важным моментом для классификации весов является определение числа поверочных делений  $n$ . Каждое деление равняется отношению наибольшего предела взвешивания к значению  $e$ . Следует обратить внимание на то, что весы, имеющие одинаковое число поверочных делений  $n$ , иногда могут быть отнесены по точности к разным классам. Отнесение весов к классу точности, осуществляют производитель весов.

Еще одна характеристика, обязательная для весов, — наименьший предел взвешивания. Наименьший предел взвешивания нормируется через дискретность отсчета  $d$  и составляет: для весов специального класса точности —  $100d$ ; высокого —  $20d$  или  $50d$  в зависимости от величины  $e$ ; среднего —  $20d$ .

Самая главная метрологическая характеристика весов — погрешность взвешивания. Весь диапазон взвешивания от наименьшего до наибольшего пределов разбивается на интервалы, характеризующиеся разными величинами предельно допускаемой погрешности. Границы интервалов взвешивания выражаются определенным количеством цен поверочных делений  $e$ . В результате такого разбиения весы имеют несколько значений предельно допускаемой погрешности по диапазону взвешивания, нормируемых производителем в долях цены поверочного деления  $e$  и выражаемых в единицах массы.

Взвешивание на весах многих конструкций невозможно без набора гирь. Гиря — это однозначная мера, воспроизводящая единицу массы, кратное или дольное ее значение. За единицу массы в системе единиц СИ принят килограмм, представленный массой международного платиноиридиевого прототипа килограмма. За величину килограмма Международным бюро мер и весов в Париже в 1875 г. была принята масса  $1,000028 \text{ дм}^3$  воды при  $4^\circ\text{C}$ .

В 1889 г. Россия получила два экземпляра Международного прототипа килограмма № 12 и № 26 с подробным их описанием. Эти прототипы подвергаются Международным сличениям с прототипом № 1 в Париже раз в 7—10 лет, хранятся в Санкт-Петербурге во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.

Согласно действующему государственному стандарту в зависимости от значений допускаемых отклонений массы гири подразделяются на общего назначения (6 классов) и образцовые (5 рядов). Гири общего назначения (рабочие гири) применяют при

взвешиваниях (на рычажных весах): аналитических, драгоценных камней и металлов, торговых и хозяйственных. Образцовые гири предназначены для поверки лабораторных весов и гирь. При взвешивании на квадрантных или электронных весах оператор обходится в работе без гирь, так как компенсация груза на грузоприемной площадке осуществляется встроенными в весы механическими гирями или электронной гирей на полную нагрузку.

Аналитические весы помещают в специальной весовой комнате по определенным правилам. На полке кроме аналитических весов нельзя размещать ничего, что может повлиять на работу весов: горячие предметы, агрессивные химические вещества, вызывающие коррозию, растворители и т.д. Весы нельзя помещать у наружных стен здания, так как перепад температур воздуха может отразиться на точности взвешивания. Весы нельзя устанавливать в местах, где происходит вибрация в результате движения транспорта или работы вибрирующего оборудования.

Аналитические весы всегда содержатся в застекленном футляре с поднимающейся передней и открывающимися боковыми стенками. Все дверки автоматических весов во внерабочем состоянии должны быть закрыты.

Аналитические разновесы для взвешивания на аналитических весах — набор гирь в специальном футляре, где для каждой гири имеется свое гнездо. Миллиграммовый разновес находится в специальном отделении, прикрыт стеклом, которое открывают по необходимости. В каждом футляре должен быть пинцет. Гири и разновесы берут и ставят на место только пинцетом.

## 2.2. ТЕХНИКА ВЗВЕШИВАНИЯ

Взвешивание — важнейшая операция в количественном анализе.

В зависимости от задачи, стоящей перед аналитиком, используют весы разных типов. Для приближенного взвешивания масс до 1 кг с точностью 0,1—0,01 г используют теххимические весы. Для аналитических работ — аналитические весы с предельной нагрузкой 100 или 200 г и точностью 0,2 мг. Аналитические весы — высокоточный прибор, требующий осторожного обращения. В учебных лабораториях получили широкое распространение аналитические весы марки ВЛР-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г. Схема устройства данных весов представлена на рис. 2.3.

Для анализа взвешивают определенную массу вещества, называемую навеской. В химическом анализе принято выражение «взять навеску», т.е. взвесить на аналитических весах определенное количество вещества. Величина навески зависит от свойств вещества и методики анализа.

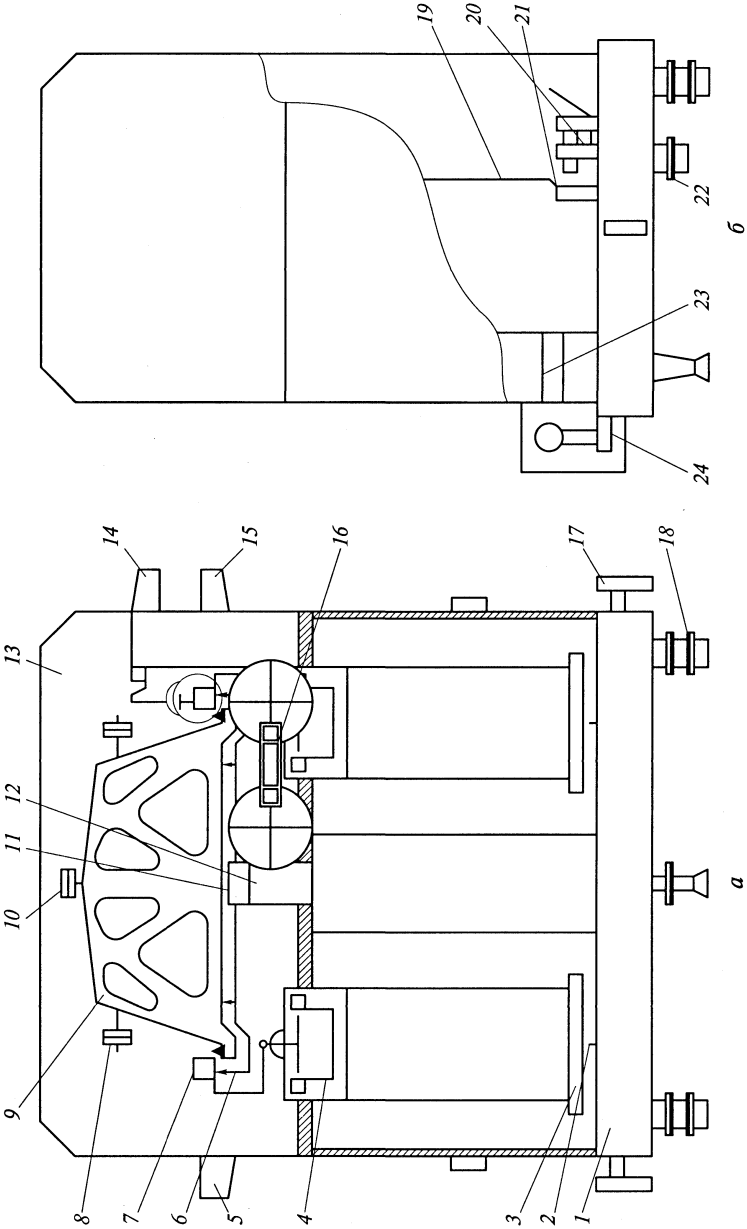


Рис. 2.3. Устройство лабораторных аналитических весов ВЛР-200:

*a* — вид спереди; *b* — вид сзади; 1 — основание; 2 — выдвижные пружины; 3 — чашки весов; 4 — воздушные успокоители колебаний коромысла; 5 — ручка регулирования нулевого положения шкалы; 6 — рычаг арретирующего устройства с подхватом; 7 — опорная площадь серьги; 8 — регулятор равновесия коромысла; 9 — коромысло; 10 — гайка регулировки тяжести; 11 — опорная призма коромысла; 12 — стойка; 13 — кожух; 14 — ручка гиревого механизма; 15 — ручка делительного устройства; 16 — экран; 17 — ручка арретирующего (изолирующего) устройства; 18 — установочные ножки; 19 — стрелка; 20 — объектив; 21 — оптическая шкала; 22 — ручка настройки четкости изображения; 23 — конденсор; 24 — осветлитель

Химическое вещество нельзя взвешивать на чашке весов непосредственно. Для взвешивания его помещают в бюкс (рис. 2.4) — стаканчик с притертой крышкой или на часовое стекло.

Работая на аналитических весах, необходимо соблюдать следующие основные правила:

- использовать только приданный этим весам свой аналитический разновес;
- все взвешивания проводить на одних и тех же весах и одним и тем же разновесом;
- установленные весы в ходе работы не сдвигать с места. После перестановки выставить весы по уровню;
- приступая к взвешиванию, проверить равновесие ненагруженных весов, т. е. определить нулевую точку;
- не выполнять грубых взвешиваний, проводимых на технико-химических весах. Добавлять или удалять взвешиваемое вещество вне шкафа весов;
- изменять нагрузку только после арретирования (выключения) весов;
- взвешиваемый предмет должен находиться в температурном равновесии с весами;
- он должен быть сухим и не иметь загрязнений на поверхности;
- во время взвешивания открывать только боковые дверцы весов;
- не нагружать весы выше их предельной нагрузки;
- разновес брать только пинцетом и помещать в центре правой чашки весов;
- твердые вещества взвешивать только на часовом стекле, в пробирке или в стаканчике. Жидкости, летучие и гигроскопичные вещества взвешивать в бюксе с закрытой крышкой;

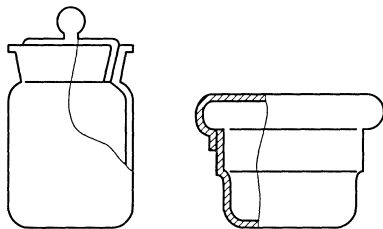


Рис. 2.4. Стаканчики для взвешивания (бюксы)

- выполнять взвешивание на аналитических весах, только сидя за столом;
- перед взвешиванием установить нулевую точку весов и уронь;
- взвешиваемый предмет помещать на левую чашку весов, а разновесы — на правую;
- разновесы подбирать равномерно, последовательно;
- кольцевой разновес подбирать последовательно (сначала десятые, затем сотые);
- записать в журнал массу взвешиваемого вещества, выключить весы; убрать разновесы, выставить лимбы в нулевое положение, проверить нулевую точку весов.

### **Контрольные вопросы**

1. Как классифицируются весы по способу уравнивания гравитационной силы?
2. Расскажите об электронных весах и принципе их работы.
3. Укажите важнейшие метрологические характеристики аналитических весов.
4. Как определить погрешность взвешивания?
5. Каково назначение гирь, как их классифицируют?
6. Каковы правила взвешивания на аналитических весах?
7. Расскажите об уходе за лабораторными весами.

## Глава 3

# СКЛАДСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

Складское хозяйство — важнейшая часть любого предприятия. Подавляющее большинство материальных ценностей — сырье, готовый продукт проходит через склады, занимающие значительную часть территории предприятия.

Задачи работников складского хозяйства:

- организация постоянного и бесперебойного снабжения производства материальными ресурсами;
- обеспечение количественной и качественной сохранности этих ресурсов;
- сокращение затрат по складским операциям.

Как правило, на складах выполняют большой объем погрузочно-разгрузочных работ. Поэтому механизация и автоматизация складских операций совершенно необходима.

На химических заводах, в химических лабораториях организованы склады реактивов. Лабораторные запасы реактивов должны храниться в специально оборудованных, хорошо вентилируемых, сухих, а в некоторых случаях отапливаемых помещениях в строгом порядке. Небольшие лабораторные склады контролирует один работник, он контролирует расход и своевременное поступление реактивов. Нормы и правила хранения реактивов разрабатываются в каждой организации в соответствии с особенностями работы.

При размещении реактивов на складах необходимо строго соблюдать порядок совместного хранения пожаро- и взрывоопасных веществ. Не разрешается совместное хранение реактивов, которые могут взаимодействовать. Нельзя также совместно хранить вещества, которые в случае возникновения пожара не затушить водой.

Раздельно следует хранить:

- твердые окислители, образующие с горючими веществами пожаро- и взрывоопасные смеси — перхлораты, нитраты, хроматы, дихроматы, пероксиды металлов и т.п.;
- жидкие окислители, неорганические кислоты — серную, соляную, азотную, хлорную кислоты, олеум, 30%-й пероксид водорода, бром, тионилхлорид и т.п. Дымящие вещества — в вытяжных шкафах вентилируемых хранилищ;

- сжатые, сжиженные и растворенные газы, горючие и взрывоопасные газы — ацетилен, водород, пропан, бутан — отдельно от газов, поддерживающих горение кислорода, хлора. Допускается совместное хранение горючих газов с инертными и негорючими: аргоном, гелием, азотом, оксидом углерода (IV) и т.п.;

- легковоспламеняющиеся и горючие жидкости с температурой кипения ниже 50 °С (диэтиловый эфир, пентан, сероуглерод, метилформиат и т.п.) — летом в прохладных помещениях или холодильниках;

- легковоспламеняющиеся твердые вещества — красный фосфор, серу, нитроцеллюлозу и др. — в железных ящиках;

- сильные яды — цианиды, соединения мышьяка, метанол — согласно специальным инструкциям.

При размещении реактивов на складе следует максимально ограничить возможность разрушения тары в результате неаккуратного обращения и в аварийных ситуациях. Не допускается хранение стеклянных бутылей емкостью 5—20 л без обрешетки. Деревянные обрешетки должны иметь огнезащитные покрытия и не содержать стружек.

Необходимые для повседневной работы реактивы в ограниченных количествах допускается хранить в лабораторных помещениях. При этом в шкафах для реактивов, на полках лабораторных столов можно хранить нелетучие, непожароопасные, малотоксичные твердые вещества и водные растворы кислот и щелочей, наборы реактивов в капельницах емкостью 10—50 мл.

Бутыли с концентрированными кислотами — соляной, азотной, серной, а также хромовую смесь следует держать отдельно в вытяжном шкафу на керамических или эмалированных поддонах с песком. Емкость бутылей с кислотами не должна превышать 1 л.

Нельзя хранить дымящие кислоты в нижних, неventилируемых секциях вытяжных шкафов. Поступающие в лабораторные помещения малые количества летучих кислот вызывают заболевания органов дыхания, поражения слизистых тканей, а также порчу сантехнического оборудования.

Необходимые для повседневной работы легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (суммарный объем не должен превышать 3—5 л) могут храниться в специальных металлических ящиках, выложенных изнутри асбестом. Эти ящики должны плотно закрываться.

Все химические реактивы должны быть маркированы, надписи следует обновлять, защищать полимерной пленкой, содержать в чистоте.

Многие реактивы поступают в лаборатории в крупной таре. В этом случае перед употреблением необходимо расфасовать реактивы твердые, раздражающие кожу или слизистые оболочки, — в вентилируемых помещениях, а в сухую безветренную погоду — на открытом воздухе. Работать следует в резиновых перчатках, за-

щитных очках, респираторе. Волосы должны быть убраны, спецодежда — плотно закрывать руки и шею. После расфасовок твердых и пылящих веществ необходимо принять душ, спецодежду отдать в стирку.

При расфасовке жидкостей применяют сифоны и специальные системы для перекачивания жидкостей. Для переливания жидкостей из больших бутылей применяют деревянные или металлические стояки. Особенно осторожно следует переливать концентрированные кислоты. Чтобы не образовывалось брызг, жидкость должна течь тонкой струей.

Расфасовку едких жидкостей необходимо выполнять в резиновых перчатках и защитной маске. При работе со значительными количествами едких жидкостей (более 1 кг) обязательно надевать резиновые сапоги и длинный прорезиненный фартук. Пренебрежение средствами индивидуальной защиты может привести к тяжелым последствиям.

Едкие реактивы должны расфасовывать не менее двух работников. Наготове должна находиться вода и нейтрализующие средства.

Расфасовка органических растворителей требует специальных мер предосторожности. Пары большинства растворителей токсичны. При работе необходима хорошая вентиляция, работать желательно в противогазе.

Лица, формально относящиеся к указанным требованиям, приобретают ряд профессиональных заболеваний.

В журнале химических реактивов в алфавитном порядке, под определенными номерами обозначают соответствующие реактивы, указывая массу остатка. Наименования реактивов записывают согласно современной и тривиальной номенклатуре. Например:

1. Калия хлорат. Бертолетова соль.
2. Водорода пероксид (30 %). Перекись водорода.
3. Фенол. Карболовая кислота.

Потребности в химических реактивах рассчитывают согласно методикам, а также по заявкам потребителей, составляя базу данных, в которую заносят название, агрегатное состояние, степень вредности, взрыво-, пожароопасность, минимальную и максимальную упаковки, сроки хранения, наименование завода-изготовителя, цену.

В настоящее время складские запасы контролируют и регулируют с помощью компьютерной техники.

### Контрольные вопросы

1. Каковы основные задачи складского хозяйства?
2. Какие требования предъявляются к хранению химических реактивов?
3. Укажите особенности хранения кислот, щелочей, легковоспламеняющихся, токсичных и взрывоопасных веществ.
4. Как расфасовывают химические реактивы?



## Глава 4

# ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ВАКУУМА

### 4.1. ВИДЫ, НАЗНАЧЕНИЕ, УСТРОЙСТВО

Актуальная задача в химической промышленности — транспортирование жидких или газообразных продуктов по трубопроводам внутри предприятия, между отдельными аппаратами и установками. Для перемещения жидкости по горизонтальным трубопроводам и с низшего уровня на высший применяют насосы — гидравлические машины, преобразующие энергию двигателя в энергию перемещения жидкости, вследствие перепада давления в насосе и трубопроводе.

Для перекачивания жидкостей наиболее часто используют центробежные и поршневые насосы, а также пропеллерные, вихревые, шестеренные, винтовые, пластинчатые, струйные насосы.

В центробежных насосах всасывание и нагнетание жидкости происходит равномерно и непрерывно под действием центробежной силы, которая возникает при вращении рабочего колеса с лопатками, помещенного в спиралеобразном корпусе. Центробежные насосы выпускают одно- и многоступенчатыми.

В поршневых насосах всасывание и нагнетание жидкости происходит при возвратно-поступательном движении поршня в цилиндре насоса. При движении поршня создается разрежение. Под действием разности давлений происходит перемещение жидкости. Поршневые насосы делятся на насосы простого и двойного действия. Специальные поршневые и центробежные насосы: диафрагмовые (мембранные), бессальниковые, герметические (для перекачивания химически агрессивных и токсичных жидкостей). Выбирают насос по производительности и напору, а также в зависимости от свойств жидкости.

Наибольшее распространение в химической промышленности получили центробежные насосы, имеющие перед поршневыми ряд преимуществ:

- высокую производительность и равномерную подачу;
- компактность и быстротходность;
- простоту устройства;
- возможность перекачивания жидкостей, содержащих взвешенные частицы;
- возможность установки на легких фундаментах.

У центробежных насосов КПД  $\approx 95\%$ . К недостаткам центробежных насосов можно отнести относительно низкий напор.

Поршневые насосы целесообразно применять при небольших расходах и высоких давлениях. Винтовые насосы используют для перекачивания высоковязких жидкостей, нефтепродуктов и т. п. Пластинчатые насосы применяют для перемещения чистых, не содержащих твердых примесей, жидкостей. Вихревые — для перемещения чистых маловязких жидкостей. Струйные насосы используют, когда допустимо смешение перекачиваемой жидкости с рабочей.

Для перемещения и сжатия газов на предприятиях химической промышленности, а также в лабораториях, для интенсификации процессов перемешивания, распыления жидкостей используют компрессорные машины.

В зависимости от степени сжатия различают следующие компрессорные машины:

- вентиляторы — для перемещения больших количеств газов;
- газодувки — для перемещения газов при высоком сопротивлении газопроводов;
- компрессоры — для создания высоких давлений;
- вакуум-насосы — для отсасывания газов и жидкостей при давлении ниже атмосферного.

По принципу действия компрессорные машины делятся на поршневые, ротационные, центробежные и осевые.

В качестве вакуум-насосов могут быть использованы любые компрессорные машины. Принцип действия вакуум-насосов заключается в том, что всасывание в них производится при давлении значительно ниже, а нагнетание — выше атмосферного. Область применения вакуум-насосов определяется степенью создаваемого ими вакуума.

В лабораторной практике часто необходимо измерение давления: при перегонке под вакуумом, работе с автоклавами, фильтровании под вакуумом и повышенном давлении. За единицу давления принят паскаль — сила в один ньютон, нормально действующая на площадь в один квадратный метр:  $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$ .

В табл. 4.1 приведены соотношения между единицами измерения давления, применяемыми на практике.

Таблица 4.1

Соотношения между единицами давления

Единица давления	Н/м <sup>2</sup>	Бар	Атм	Мм рт.ст.
1 Па	1	$10^{-5}$	$9,87 \cdot 10^{-5}$	0,0075
1 бар	$10^5$	1	0,967	750,06
1 атм	101 325	1,01325	1	760
1 мм рт. ст.	133,322	$1333,2 \cdot 10^{-6}$	0,001316	1

В зависимости от измеряемой величины условно различают следующие приборы:

- барометры — для измерения атмосферного давления;
- манометры — для измерения избыточного давления;
- вакуумметры — для измерения разрежения;
- мановакуумметры — для измерения давления и разрежения;
- дифференциальные манометры — для измерения разности давлений.

По принципу действия барометры и манометры делятся на несколько групп. В жидкостных приборах измеряемое давление уравновешивается столбом жидкости. Пределы измерений — от умеренного вакуума до избыточного давления, ограниченного обычно одной атмосферой.

В пружинных трубчатых, мембранных и сильфонных приборах измеряемое давление деформирует пружину или мембрану. Величина деформации является мерой давления. Пределы измерения вакуума и давления не ограничены.

В поршневых манометрах измеряемое давление уравнивается давлением, создаваемым силой, приложенной с противоположной стороны.

Предел измерения давления — до 10 ГПа ( $10^{10}$  Па).

Электрические приборы основаны на определении давления путем измерения электрических или магнитных свойств некоторых материалов, функционально связанных с давлением.

Диапазон давлений, измеряемых вакуумметрами, весьма значителен и не может быть охвачен ни одним прибором, использующим какой-либо один физический принцип. Для измерения остаточного давления до нескольких миллиметров ртутного столба используют гидравлические (ртутные) стеклянные вакуумметры, у которых перемещение мениска пропорционально давлению. Для измерения давления порядка  $10^{-3}$ —10 мм рт. ст. часто используют компрессионные манометры Мак-Леода, действие которых основано на законе изотермического сжатия идеального газа, или же теплоэлектрические вакуумметры, в которых используется зависимость теплопроводности газов от давления. Они подразделяются на термопарные и вакуумметры сопротивления.

Для измерения среднего и высокого вакуума применяют магнитные электроразрядные вакуумметры, в которых мерой давления служит ток разряда, возникающий при низких давлениях под действием электрического и магнитного полей. Также используют ионизационные вакуумметры, с ионизацией газов либо потоком электронов, испускаемых накалившимся катодом (электронно-ионизационные), либо  $\alpha$ -частицами, испускаемыми радиоактивным препаратом (ионизационные вакуумметры).

В лабораторной практике для создания вакуума чаще всего используют электрические вакуумные насосы и водоструйные ва-

куум-насосы (см. рис. 1.6). Принципы действия водоструйных насосов заключаются в том, что давление жидкости, протекающей по трубе, при уменьшении диаметра уменьшается, но скорость движения струи увеличивается. Свободная струя воды из сужения первой трубки также сужается, приобретая высокую скорость и пониженное давление. При этом вакуум захватывается и выводится наружу.

Водоструйные насосы через насадку прикрепляют к водопроводному крану. Перед использованием насос проверяют. Для этого открывают водопроводный кран и закрывают боковое отверстие пальцем. Если палец присасывается быстро — насос исправен и готов к эксплуатации.

На боковой отросток насоса надевают толстостенную вакуумную резиновую трубку. Водоструйные насосы рекомендуется промывать разбавленной соляной кислотой не реже одного раза в год.

Кроме водоструйных насосов используют вакуум-насосы металлические, с накидной гайкой, металлические паромасляные, диффузионные масляные и др.

## 4.2. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ РАБОТЫ

При выборе насоса необходимо учитывать характеристику сети, т. е. трубопровода и аппаратов, через которые будет перекачиваться жидкость. Данные расчеты проводят инженеры-технологи, механики на стадии проектирования предприятия, лаборатории.

Насос должен быть выбран так, чтобы обеспечить требуемую производительность и наибольший КПД. При работе с насосами следует выполнять правила техники безопасности. Порядок пуска насоса, выхода на рабочий режим, остановки насоса проводится строго по инструкции.

В лабораторной практике для проведения многих операций — фильтрования с отсасыванием, вакуумной перегонки, сушки в вакууме требуется создать разрежение. Для этого используют водоструйные насосы, позволяющие получать разрежение в пределах 0,8—2,6 кПа (6—20 мм рт. ст.); механические вакуумные насосы (масляные насосы) разных типов применяют для достижения остаточного давления 70—400 Па (0,5—3,0 мм рт. ст.). Для работ, требующих высокого вакуума порядка 0,133—0,133·10<sup>-2</sup> Па (10<sup>-3</sup>—10<sup>-5</sup> мм рт. ст.) используют диффузионные паромасляные и паротурбинные насосы.

Опасность работы с вакуумными системами связана с возможностью взрыва стеклянной аппаратуры. Последствиями взрывов вакуумных установок могут быть не только травмы, но и попадание в атмосферу горючих и ядовитых, едких веществ.

Безопасность работы с вакуумными установками может быть обеспечена при соблюдении правил:

- 1) любые работы, связанные с использованием вакуума, следует проводить в защитных очках или маске;
- 2) вся вакуумная установка должна быть экранирована проволоочной сеткой или органическим стеклом. Вакуум-эксикаторы и колбы Бунзена перед работой помещают в специальные матерчатые чехлы или обвертывают полотенцем;
- 3) все стеклянные детали вакуум-установки нужно предварительно проверить; должны отсутствовать трещины, пузыри и другие видимые дефекты. Шлифы и краны необходимо тщательно очистить и смазать тонким слоем вакуумной смазки;
- 4) цельнопаянные высоковакуумные установки должны изготавливать квалифицированные мастера-стеклодувы;
- 5) для сборки вакуумных установок нельзя использовать плоскодонные колбы и склянки, не предназначенные для работ при пониженном давлении;
- 6) перед началом работы вновь собранную установку необходимо испытать на герметичность и прочность при максимальном рабочем разрежении, приняв меры предосторожности;
- 7) при необходимости нагрева или охлаждения частей установки следует сначала создать необходимое разрежение, а затем осторожно вести нагрев или охлаждение.

Запрещается обогревать стеклянные детали работающей вакуумной установки открытым пламенем. Категорически запрещается использовать для охлаждения жидкий кислород или жидкий воздух.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте классификацию насосов.
2. Какие приборы испытывают для измерения избыточного и остаточного давления?
3. Расскажите о правилах техники безопасности при работе с системами повышенного давления и вакуума.

## Глава 5

# ОСНОВНЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЕРАЦИИ

### 5.1. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И СМЕШИВАНИЕ

Твердые вещества измельчают вручную или механически. Для ручного измельчения твердых веществ используют ступки: стальные, чугунные, латунные, фарфоровые, агатовые. Выбор ступки зависит от твердости вещества и его химических свойств. Твердость материала ступки должна быть больше твердости измельчаемого вещества.

Агатовые ступки бывают разных размеров и рассчитаны на измельчение от 0,1 — 5,0 г вещества. Они обладают большой твердостью и служат очень долго.

Фарфоровые ступки (см. рис. 1.20, в) широко применяют при измельчении большинства веществ. Перед работой ступку хорошо моют и высушивают. Вещество, которое необходимо измельчить, насыпают в ступку на треть ее объема. Пестиком разбивают крупные куски, затем растирают круговыми движениями.

Во время измельчения вещество счищают со стенок ступки и с пестика шпателем. Измельченное до заданной степени дисперсности вещество переносят в банку или в реактор. Ступку и пестик после работы моют. Если внутренняя сторона ступки и пестика не очищается, то в ступке растирают немного поваренной соли, а затем удаляют. Если это не помогает, то ступку обрабатывают разбавленной соляной кислотой, затем обмывают водой и сушат. Пылящие и вредные вещества измельчают в вытяжном шкафу, закрыв ступку чехлом.

Для механического измельчения твердых веществ используют дробилки разных модификаций, например, щековые, молотковые, валковые.

Для более тонкого измельчения применяют шаровые мельницы. Шаровая мельница — закрытый фарфоровый или металлический барабан с фарфоровыми или стальными шарами определенного диаметра. Твердое вещество в шаровой мельнице измельчается и перемешивается во время вращения мельницы на валках. В мельницу нельзя загружать слишком много вещества, так как это затруднит движение шаров, но и малое количество измельчаемого вещества загружать невыгодно.

Для сухого и мокрого дробления и измельчения в открытом и замкнутом циклах хрупких материалов любой прочности и твердости: алмазов, твердых сплавов, керамики, стройматериалов, отходов электроники, компонентов лекарств, растительных материалов используют универсальные инерционные дробилки.

Для измельчения вещества до частиц размером 1,0—0,1 мкм используют коллоидные мельницы и вибромельницы. Последние бывают периодического и непрерывного действия, для сухого и мокрого помола и способны измельчать вещества до частиц размером 1 мкм.

Для измельчения веществ, которые могут налипать на детали мельниц, используют вихревые мельницы. Принцип ее работы — удар струи жидкости о поверхность измельчаемого вещества.

Весьма распространенными являются струйные мельницы. Частицы вещества, подлежащего измельчению, подхватываются встречными струями газа (воздуха или инертного газа), движущимися с большой скоростью. При столкновении частицы соударяются и измельчаются. В сепараторе частицы разделяются: мелкие собираются в сборник, а крупные поступают на повторное измельчение.

Смешивание — один из наиболее часто используемых в лабораторной практике приемов.

Механическое смешивание твердых веществ можно проводить в ступках, шаровых мельницах и смесителях с одновременным истиранием.

Жидкости смешивают вручную и механически. При смешивании малых объемов применяют стеклянные палочки, вращая их по часовой стрелке.

При перемешивании в колбе ее вращают или переворачивают. Для смешивания жидкостей используют цилиндры с пробками. Объем жидкости для смешивания должен составлять не более  $\frac{3}{4}$  емкости цилиндра. При смешивании органических веществ с низкой температурой кипения необходимо периодически открывать пробку цилиндра для удаления избыточного давления, создаваемого парами легколетучих веществ.

Для механического перемешивания используют мешалки с электроприводом и электромагнитные мешалки. Форму мешалок выбирают с учетом вязкости жидкости.

Принцип действия электромагнитной мешалки заключается в том, что на дно сосуда (реактора) помещают якорь, запаянный в стеклянную или полимерную ампулу, и электромагнит приводит в движение ампулу с необходимой скоростью вращения. Электромагнитные мешалки могут быть с подогревом и без.

Иногда перемешивают жидкости в режиме барботажа, т. е. пропуская через них воздух или инертный газ под небольшим давлением. Барботирование воздухом можно применять лишь в том случае, если он не взаимодействует с жидкостью.

Перемешивание гомогенных и гетерогенных сред широко применяют в химической промышленности для приготовления эмульсий, суспензий и растворов, а также для интенсификации химических процессов.

## 5.2. ВИДЫ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

В зависимости от растворителя различают водные и неводные растворы. Неводные растворы — это растворы веществ в органических растворителях.

По точности выражения концентрации растворы делят на растворы приблизительной и точной концентрации.

Массовая доля — отношение массы данного компонента системы к общей массе этой системы:

$$\omega = m_i / \Sigma m.$$

Часто массовую долю выражают в долях единицы, процентах (%), промилле (тысячная часть ‰) и в миллионных долях (млн<sup>-1</sup>).

Молярная доля — отношение количества вещества (в моль) компонента, содержащегося в данной системе, к общему количеству вещества системы (в моль):

$$\alpha = n_i / \Sigma n.$$

Молярная концентрация — отношение количества вещества  $n(X)$ , содержащегося в системе (например, в растворе), к объему системы  $V(X)$  и имеет размерность моль/м<sup>3</sup> (в СИ) или, чаще, моль/л:

$$C(X) = n(X) / V(X).$$

Молярность раствора записывается числовым значением молярной концентрации растворенного вещества в моль/л с последующей буквой М или словом «молярный».

Например, 1 М или одномолярный раствор, 0,1 М или децимолярный, 0,01 М или сантимольярный, 0,001 М или миллимолярный растворы.

Еще пример. Масса моля серной кислоты равна 98,08 г, значит, в литре 1 М раствора серной кислоты содержится 98,08 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а в литре 0,1 М раствора — соответственно 9,808 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Молярная концентрация эквивалента — отношение числа моль-эквивалентов в системе к объему этой системы:

$$C(f_{\text{экв}}(X)X) = \frac{n f_{\text{экв}}(X)X}{V(X)} = \frac{m}{V(X)M(f_{\text{экв}}(X)X)};$$



$$C(f_{\text{экр}}(X)X) = \frac{C(X)}{f_{\text{экр}}(X)} = zC(X),$$

где  $nf_{\text{экр}}(X)$  — число моль-эквивалентов;  $M(f_{\text{экр}}(X)X)$  — молярная масса эквивалента вещества;  $X$  — масса одного моль-эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности  $f_{\text{экр}}(X)$  на молярную массу вещества  $X$ .

Фактор эквивалентности  $f_{\text{экр}}(X)$  обозначает долю реальной частицы вещества  $X$  эквивалентной одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Согласно рекомендации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) раствор, содержащий 1 моль-эквивалент вещества  $X$  в 1 дм<sup>3</sup> или 1 л (моль/л), можно называть нормальным раствором этого вещества и обозначать символом «н.» с указанием в скобках фактора эквивалентности, например, 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $f_{\text{экр}} = 1/2$ ).

Молярная масса эквивалента вещества  $X$  равна произведению фактора эквивалентности  $f_{\text{экр}}(X)$  на молярную массу вещества  $M(X)$ :  $M(f_{\text{экр}}(X)X) = f_{\text{экр}}(X)M(X)$  и имеет размерность молярной массы.

Моляльная концентрация  $b(X)$  — отношение количества растворенного вещества  $X$  (в молях) к массе  $m$  растворителя  $Y$  (в килограммах):

$$b(X) = n(X)/m(Y), \text{ моль/кг.}$$

Термином моляльность предпочтительнее пользоваться в случае реакций, протекающих в неизотермических условиях.

Массовая концентрация  $\rho(X)$  — отношение массы компонента, содержащегося в системе (растворе), к объему этой системы (раствора).

Для растворов:

$$C(X) = C(X)/M(X);$$

$$C(f_{\text{экр}}(X)X) = \frac{\rho(X)}{M(f_{\text{экр}}(X)X)}.$$

Плотность раствора — отношение массы раствора к его объему:

$$\rho = m/V.$$

Связь между плотностью раствора, массовой долей и молярной концентрацией выражается уравнениями:

$$C(X) = \frac{10\rho\omega(X)}{M(X)},$$

$$C(f_{\text{экр}}(X)X) = \frac{10\rho\omega(X)}{M(f_{\text{экр}}(X)X)}.$$

Титр раствора  $T(X)$  — масса вещества  $X$ , содержащегося в  $1\text{ см}^3$  или  $1\text{ мл}$  раствора:

$$T(X) = m(X)/V(X).$$

На практике  $T(X)$  обычно выражают в граммах на миллилитр (г/мл).

Связь между титром раствора и другими видами концентраций выражается уравнениями:

$$C(X) = 10^3 T(X)/M(X),$$

$$C(f_{\text{экв}}(X)X) = \frac{10^3 T(X)}{M(f_{\text{экв}}(X)X)}.$$

Титр раствора, г/мл, по определяемому компоненту (веществу) — отношение массы определяемого компонента (вещества)  $m(X)$  к эквивалентному объему  $V(Y)$  стандартного раствора:

$$T\left(\frac{Y}{X}\right) = \frac{m(X)}{V(Y)}$$

показывает, какая масса определяемого компонента (вещества)  $X$  реагирует с  $1\text{ мл}$  стандартного раствора реагента  $Y$ . Связь между титром по определяемому компоненту (веществу) и другими видами концентраций выражается уравнениями:

$$C(Y) = 10^3(r/a)T(Y/X)/M(X),$$

где  $a$  и  $r$  — стехиометрические коэффициенты веществ  $X$  и  $Y$  в уравнении реакции:  $aX + rY \rightarrow \text{продукты}$ ;

$$C(f_{\text{экв}}(Y)Y) = 10^3 T(Y/X)/M(f_{\text{экв}}(X)X).$$

### Приготовление растворов

Приготовление растворов заданной концентрации начинается с расчетов, затем взвешивания навески, переноса навески в мерную колбу, разбавления, перемешивания и доведения раствора до метки.

Например, необходимо приготовить  $1\text{ л } 1\text{ М}$  раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (молярная масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равна  $106\text{ г/моль}$ ). Взвешивают  $1\text{ моль}$  ( $106,0000\text{ г}$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , переносят с помощью воронки в литровую мерную колбу, затем в колбу наливают дистиллированную воду на  $2/3$  объема. Закрывают колбу пробкой и растворяют соль при перемешивании. Нагревание мерных колб для ускорения растворения навесок не допускается, так как приводит к изменению их нормированного объема (даже после охлаждения). Затем объем раствора доводят до  $1\text{ л}$ , аккуратно добавляя дистиллированную воду до мет-

ки по нижнему мениску. Колбу закрывают пробкой, снова перемешивают, делают надпись специальным карандашом по стеклу.

Для приготовления растворов с процентной концентрацией рассчитывают массу растворяемого вещества и массу растворителя.

**Пример.** Сколько необходимо взять соли и воды для приготовления 1,5 кг 10%-го раствора хлорида натрия?

Расчет проводят по пропорции:  $100:10 = 1500:x$ , откуда  $x = 1500 \cdot 10 / 100 = 150$  г.

Таким образом, соли нужно взвесить 150 г, а воды нужно взять  $1500 - 150 = 1350$  г.

Если требуется получить 1,5 л того же раствора, то узнают плотность раствора из справочных таблиц и рассчитывают массу 1,5 л раствора хлорида натрия. Плотность 10%-го раствора NaCl равна  $1,174 \text{ г/см}^3$ , масса  $1500 \cdot 1,174 = 1761$  г, и тогда из пропорции  $100:10 = 1761:x$  раствора определяют

$$x = 1761 \cdot 10 / 100 = 176,1 \text{ г.}$$

Следовательно, для приготовления 1,5 кг и 1,5 л раствора требуются разные количества вещества.

Массу кристаллогидрата рассчитывают с учетом кристаллизационной воды.

**Пример.** Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления 1 кг 10%-го раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Молярная масса  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна 142,04 г/моль, а  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  составляет 322,20 г/моль.

Расчет ведут сначала на безводную соль по пропорции  $100:10 = 1000:x$ :

$$x = 10 \cdot 1000 / 100 = 100 \text{ г.}$$

Массу кристаллогидрата находят из пропорции  $142,04:322,20 = 100:x$ :

$$x = 100 \cdot 322,20 / 142,04 = 226,80 \text{ г.}$$

Воды в этом случае нужно взять:

$$1000 - 226,80 = 773,2 \text{ г.}$$

Готовить и разбавлять растворы веществ можно в мерной посуде (химические стаканы с делениями, мерные бутылки). Так готовят растворы с приблизительной концентрацией.

Для приготовления растворов с точной концентрацией используют мерные колбы и химически чистые (х.ч.) реактивы. При необходимости точную концентрацию раствора определяют объемным методом, используя известное из курса аналитической химии уравнение для закона эквивалентов:

$$V_{\text{т}} N_{\text{т}} = V_{\text{р}} N_{\text{р}},$$

где  $V_t$  — объем титрованного раствора (титранта), мл;  $N_t$  — нормальность титрованного раствора (титранта);  $V_p$  — объем рабочего раствора, мл;  $N_p$  — нормальность рабочего раствора.

Для быстрого приготовления растворов веществ (кислот, щелочей, солей) с точной концентрацией применяют фиксаналы — стеклянные ампулы, запаянные с двух сторон, содержащие вещества, необходимые для приготовления 1 л растворов с молярной концентрацией эквивалента, указанной на ампуле.

Для приготовления раствора содержимое ампулы переносят в мерную колбу, наливают до половины ее объема дистиллированной воды и осторожно встряхивают до полного растворения вещества. После чего доводят объем до метки.

В лабораторной практике приготовление растворов — одна из самых часто повторяющихся операций. Уметь рассчитать, правильно приготовить растворы неорганических и органических веществ — один из обязательных навыков, которым должен владеть химик.

### Смешивание двух растворов разной концентрации

Если требуется приготовить раствор заданной концентрации из двух растворов того же вещества, один из которых большей концентрации, а другой меньшей концентрации, то для расчета используют так называемое «правило креста».

#### Пример 1

	Концентрация растворов, %	Требуемая концентрация, %	Следует смешать
Раствор № 1	95	60	20 г раствора № 1 (60 — 40)
Раствор № 2	40		35 г раствора № 2 (95 — 60)

#### Пример 2

	Концентрация растворов, %	Требуемая концентрация, %	Следует смешать
Раствор	96	40	40 г раствора (40 — 0)
Чистый растворитель	0		56 г растворителя (96 — 40)

## Пример 3

	Концентрация растворов, %	Требуемая концентрация, %	Следует смешать
Твердое вещество	100	55	20 г твердого вещества (55 — 35)
Раствор	35		45 г раствора (100 — 55)

*Общие правила приготовления растворов.*

1. При приготовлении растворов следует соблюдать чистоту. Вся химическая посуда должна быть тщательно вымыта. Готовят растворы из чистых реактивов и дистиллированной воды.

2. В случае необходимости реактив перед растворением и взятием навески следует измельчить в ступке.

3. При растворении концентрированных кислот следует приливать кислоту в воду, а не наоборот.

4. Растворяют щелочи, добавляя щелочь в воду небольшими порциями при перемешивании.

5. Растворы, подлежащие хранению, необходимо перелить в закрывающиеся сосуды, надписать название, формулу вещества, концентрацию и дату приготовления.

**5.3. ЭКСТРАКЦИЯ И ВЫСОЛИВАНИЕ**

*Экстракция* (в системе жидкость — жидкость) — извлечение вещества, растворенного в жидкости другой жидкостью, практически не смешивающейся с первой. При этом извлекаемый компонент переходит из одной жидкой фазы в другую.

Главная характеристика любого экстракционного процесса — коэффициент распределения, определяемый отношением концентрации экстрагируемого вещества в органической фазе к концентрации вещества в водной фазе после наступления равновесия:

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{водн}}$$

Чтобы определить, какая часть вещества перешла в органическую фазу, следует пользоваться другой характеристикой — коэффициентом извлечения, равным доле вещества, перешедшей в органическую фазу. Существует связь между коэффициентом распределения и коэффициентом извлечения:

$$\alpha = DV_{\text{орг}} / (DV_{\text{орг}} + V_{\text{водн}}),$$

где  $V_{\text{водн}}$  — объем водной фазы;  $V_{\text{орг}}$  — объем органической фазы.

Из уравнения видно, что чем больше объем органической фазы, тем больше коэффициент извлечения, т.е. тем больше вещества переходит в органическую фазу. Коэффициент извлечения является важным аналитическим параметром, так как при разработке аналитической методики всегда необходимо знать полноту извлечения определяемого вещества.

Если нельзя полностью извлечь вещество за одну операцию, то это можно сделать гораздо эффективнее несколькими последовательными процедурами с меньшими суммарными затратами экстрагента. Поясним сказанное на примере.

Допустим, используется экстракционная система со следующими параметрами:  $D = 4$ ,  $V_{\text{водн}} = 1$  мл,  $V_{\text{орг}} = 1$  мл. Согласно вышеприведенному уравнению коэффициент извлечения будет равен 0,8. Очевидно, что этот показатель мал. Чтобы хотя бы 99 % вещества перешло в органическую фазу надо взять не 1 мл экстрагента, а 25 мл. Подобного результата можно достичь, если провести трехкратную экстракцию, используя каждый раз свежую порцию экстрагента объемом 1 мл. Коэффициент суммарного извлечения ( $\alpha_{\text{общ}}$ ) такой процедуры можно рассчитать по уравнению:

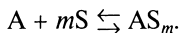
$$\alpha_{\text{общ}} = \alpha[1 + (1 - \alpha) + (1 - \alpha)^2 + \dots + (1 - \alpha)^{n-1}],$$

где  $n$  — число экстракционных процедур.

В рассматриваемом случае  $\alpha_{\text{общ}} = 0,992$ , так как  $\alpha_{\text{общ}} = 0,8[(1 + (1 - 0,8) + (1 - 0,8)^2]$ . Таким образом, вместо 25 мл мы использовали 3 мл.

Следует обратить внимание на то, что использование меньших объемов экстрагента предпочтительнее, так как концентрация анализируемого вещества в экстрагенте получается выше. Это важно для последующих аналитических операций.

Говоря о коэффициенте распределения  $D$  как о константе, характеризующей свойства экстракционной системы, необходимо сделать важное уточнение. Коэффициент распределения постоянен только в том случае, если концентрация экстрагента существенно превосходит концентрацию экстрагируемого вещества, так как коэффициент распределения является частным случаем термодинамической константы равновесия. Рассмотрим общий случай, когда исследуемое вещество  $A$  образует соединение с несколькими молекулами экстрагента  $S$  в органической фазе:



Константа равновесия будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{[A][S]^m}{[AS_m]}.$$

Если воспользоваться уравнением для коэффициента распределения, то

$$K = [S]^m/D,$$

так как  $D = [AS_m]/[A]$ .

Из приведенных уравнений следует, что коэффициент распределения  $D$  постоянен только в том случае, если расход экстрагента на образование соединения  $[AS_m]$  исчезающе мал.

В качестве экстрагентов для извлечения веществ, плохо растворимых в воде, используют неполярные органические растворители (бензол, тетрахлорметан, циклогексан и др.).

В простейшем случае процедура экстракционного извлечения выглядит следующим образом. В пробирку наливают необходимые объемы анализируемой пробы и экстрагента. Пробирку закрывают пробкой и начинают перемешивать содержимое осторожным встряхиванием. Время от времени пробку открывают. Это делают для того, чтобы пары органического растворителя, образующиеся при встряхивании, не вытолкнули пробку из пробирки. Если при встряхивании образуется эмульсия, то для лучшего расслаивания фаз смесь центрифугируют и отбирают пробу для анализа.

*Высоливание.* Эффективность экстракции может быть повышена при уменьшении растворимости целевого продукта методом высоколивания — добавлением хлорида натрия. При экстрагировании хорошо растворимых в воде веществ высоколивание — необходимое условие, кроме того, это позволяет сократить объем органических растворителей.

Экстрагирование твердых веществ водой или водными растворами называют выщелачиванием. Его проводят в стеклянном или фарфоровом стакане. После добавления воды перемешивают смесь, затем дают отстояться. Отстоявшуюся жидкость отфильтровывают. Затем оставшуюся массу снова заливают водой и повторяют операцию до полного извлечения нужного вещества.

Экстрагирование органическими растворителями проводят в специальных аппаратах — Сокслет-экстракторах (рис. 5.1), состоящих из трех частей: колбы, керна и холодильника (горячая экстракция). Керна помещают в экстрактор, а затем туда же наливают растворитель в таком количестве, чтобы уровень его дошел до сифонной трубки и растворитель полностью перешел в колбу. Затем добавляют еще порцию растворителя

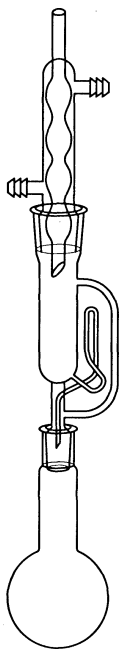


Рис. 5.1. Сокслет-экстрактор

теля и нагревают колбу на песочной бане. Пары растворителя конденсируются, растворитель снова попадает на kern. Когда уровень растворителя дойдет до сифонной трубки, растворитель переливается в колбу. Так продолжается до тех пор, пока все экстрагируемое вещество из керна не перейдет в растворитель. Затем растворитель отгоняют от экстракта. Горячее экстрагирование водой и водными растворами проводят в перколяторах.

Холодное экстрагирование жидкости проводят в делительной воронке с мешалкой. Раствор, из которого нужно извлечь какое-либо вещество, наливают в делительную воронку до половины объема. Туда же добавляют растворитель в количестве половины взятого раствора. Затем делительную воронку закрепляют на штативе, помещают в нее мешалку и включают перемешивание (или несколько раз встряхивают). По окончании перемешивания делительную воронку оставляют на некоторое время до полного расслаивания жидкостей, после чего открывают кран, давая медленно стечь нижнему слою. Оставшуюся жидкость выливают через горло в сосуд. Иногда для более полного извлечения экстрагирование повторяют несколько раз.

Процесс экстракции часто применяют в лабораторных операциях в неорганической и органической химии, а также экологических лабораториях для изучения продуктов синтеза и отходов производства. Извлекая вредные примеси или полезные составляющие смесей, контролируют условия экологической безопасности ведения технологических процессов.

## 5.4. ФИЛЬТРОВАНИЕ

Фильтрация — процесс разделения суспензий с использованием пористых перегородок, которые задерживают твердую среду суспензии и пропускают ее жидкую фазу.

В лабораторной практике часто приходится фильтровать смеси суспензий. Одним из важных факторов, влияющих на фильтрацию, является вязкость. Чем вязкость раствора выше, тем труднее их фильтровать. На вязкость жидкости большое влияние оказывает температура. Чем ниже температура, тем выше вязкость. Так, например, минеральные масла при нагревании фильтруются гораздо лучше.

Другим важным фактором, влияющим на скорость фильтрации, является давление. Разница давлений над и под фильтром — движущая сила фильтрации. Чем выше давление над фильтром, тем быстрее фильтруется жидкость. Однако студнеобразные осадки не фильтруются при повышенном давлении.

Большое влияние на процесс фильтрации оказывает величина частиц твердого вещества. Если размер частиц больше размера пор



фильтра, то фильтрование идет легче. Когда размер частиц твердого тела меньше размера пор, отфильтровать смесь невозможно.

Частицы коллоидных размеров (диаметр которых меньше 0,1 мкм) совершенно невозможно отфильтровать обычным способом. В этом случае сначала увеличивают размер частиц коагуляцией, кипячением, или используют электролиты-коагулянты, например ионы тяжелых металлов. Но при этом коагулянты не должны загрязнять осадок.

Трудно фильтруются белковые вещества. Обычные фильтры для них непригодны. Если осадок не нужен, а среда нещелочная, ускорить процесс фильтрования можно добавлением мелкого кварцевого песка. Перед фильтрованием эту смесь хорошо взбалтывают и выливают на фильтр.

Наиболее простой и часто используемый способ фильтрования — при атмосферном давлении. Для этого применяют стеклянные воронку, в которую помещают фильтр, слегка смоченный растворителем, и укрепляют ее на кольце. Фильтр помещают в воронку так, чтобы до края воронки осталось 3—5 мм. Надо следить, чтобы между воронкой и фильтром не образовывался воздушный «карман». Это затрудняет фильтрование. Осадок должен заполнять фильтр не более чем на треть его высоты. Экспериментально доказано, что масса осадка не должна превышать 0,1—0,3 г для аморфных осадков и около 0,5 г для кристаллических осадков. Исходя из этого, рассчитывают массу исходного вещества.

В тех случаях, когда фильтрование необходимо провести быстро, используют фильтрование под вакуумом. Собирают установку, состоящую из фарфоровой воронки Бюхнера, колбы Бунзена, предохранительной склянки Тищенко и вакуум-насоса (рис. 5.2). Смочив фильтровальную бумагу на воронке водой проверяют, хорошо ли подобран фильтр. Порции суспензии добавляют в ворон-

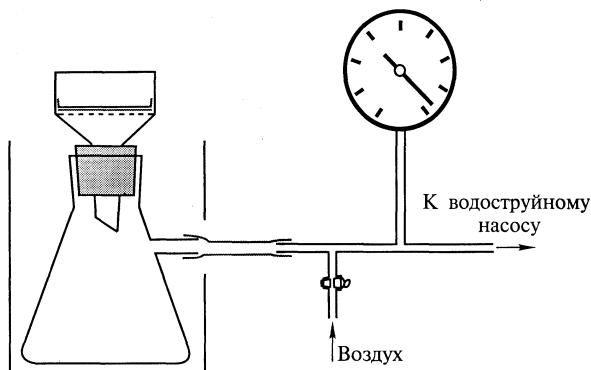


Рис. 5.2. Прибор для вакуумного фильтрования

ку периодически. По окончании фильтрования насос отключают, осадок вместе с фильтром переносят на фильтровальную бумагу и высушивают.

Жидкости или растворы с большой вязкостью фильтруют при нагревании. Для этого применяют воронки для горячего фильтрования.

Фильтрование веществ, имеющих низкую температуру плавления проводят при охлаждении. Для этого используют специальные воронки и приборы для фильтрования с охлаждением.

Фильтрование высоковязких жидкостей, расплавов органических и неорганических веществ, шламов, илистых осадков, лаков, смол возможно только при высоком давлении в фильтр-прессах.

*Основные правила фильтрования:*

- 1) перед фильтрованием осадок промывают декантацией;
- 2) перед фильтрованием фильтр следует смочить в воронке фильтруемой жидкостью;
- 3) размер фильтра должен соответствовать количеству осадка;
- 4) уровень фильтра должен быть несколько ниже воронки, осадок должен занимать не более половины объема фильтра;
- 5) осадок необходимо промывать небольшими порциями жидкости;
- 6) при фильтровании огнеопасных жидкостей следует соблюдать правила пожарной безопасности;
- 7) ускорить фильтрование можно удлинением трубки воронки, применением вакуума;
- 8) при фильтровании под вакуумом необходимо следить, чтобы в колбе не собиралось много фильтрата, его необходимо периодически удалять, отключая систему;
- 9) при сборке установки для фильтрования под вакуумом необходимо помещать склянку Тищенко между колбой Бунзена и вакуум-насосом.

В химических лабораториях наиболее часто используются следующие фильтрующие материалы:

- фильтровальная бумага — для разделения нейтральных суспензий;
- фильтр «красная лента» — для грубых осадков;
- «белая, желтая лента» — для средних осадков;
- «синяя, зеленая лента» — плотные фильтры — для тонких осадков;
- беззольные фильтры — для аналитических работ;
- воронки с пористой стеклянной пластинкой — для любых жидкостей, кроме плавиковой кислоты, горячей фосфорной кислоты и горячих концентрированных растворов щелочей.

Воронки с пористой стеклянной пластиной (рис. 5.3) всегда должны быть чистыми и готовыми к использованию. Поэтому по-

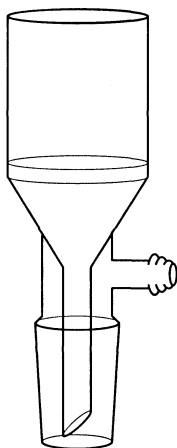


Рис. 5.3. Воронка с фильтрующей пластиной

сле использования их необходимо сразу очистить. Для этого их промывают водой под вакуумом в направлении, обратном фильтрованию, или химическими веществами, растворяющими загрязнения (растворами соляной, серной, азотной кислот, «царской водкой», тетраэторметаном, хромовой смесью и др.).

После фильтрования осадок необходимо промыть. Делают это тремя способами: декантацией, на фильтре или в центрифуге.

Декантация — сливание жидкости с отстоявшегося осадка. Промывание декантацией заключается в том, что осадок заливают дистиллированной водой или специальной промывной жидкостью, перемешивают и дают отстояться. Жидкую фазу над осадком осторожно сливают по стеклянной палочке

на фильтр. Осадок при этом остается на дне. Декантацию повторяют три-четыре раза. После третьего промывания пробу жидкости проверяют на наличие тех или иных веществ, имевшихся первоначально в растворе с осадком. Для этого из воронки берут несколько капель в пробирку и проводят качественную реакцию. Затем осадок полностью переносят на фильтр и промывают до полного удаления компонентов фильтруемого раствора.

При промывании осадка на фильтре необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) воду наливать на фильтр так, чтобы она покрывала осадок, но не доходила до конца фильтра;
- 2) каждую новую порцию воды вливать на фильтр после полной фильтрации предыдущей;
- 3) чтобы промывная жидкость не разбрызгивалась, ее необходимо наливать по стеклянной палочке, так же как и при перенесении осадка.

Промывание на центрифуге целесообразно при работе с малыми количествами осадка. После центрифугирования осадок накапливается на дне пробирки. Жидкость над пробкой осторожно собирают. Для промывания осадка добавляют столько же жидкости, сколько ее было при первом центрифугировании, перемешивают стеклянной палочкой и снова центрифугируют. Жидкость над осадком проверяют на полноту отмывания соответствующей качественной реакцией.

Для фильтрования коллоидных частиц используют ультрапористые фильтрующие материалы — мембраны, ультратонкие фильт-

ры. Такие фильтры используются на водоочистных сооружениях, что необходимо для соблюдения экологических требований при родопользования.

### 5.5. ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Центрифугирование — процесс разделения неоднородных систем (эмульсий и суспензий) в поле центробежных сил с использованием сплошных и проницаемых для жидкости перегородок, проводимый в машинах, называемых центрифугами. Под действием центробежных сил суспензия разделяется на осадок и жидкую фазу, которая называется фугатом.

Существуют отстойные и фильтрующие центрифуги. Разделение эмульсий в отстойных центрифугах называют сепарацией, а устройства, в которых осуществляется этот процесс — сепараторами. Пример сепарации — отделение сливок от молока. Разделение суспензий в фильтрующих центрифугах называют центробежным фильтрованием.

Центрифуги бывают открытые и закрытые, с ручным и механическим приводом. Основная деталь центрифуги — вертикальная вращающаяся ось, перпендикулярно которой прикреплены металлические гильзы симметрично одна относительно другой и относительно оси центрифуги.

В гильзы вставляют специальные пробирки с суспензией, которую требуется разделить. Частота вращения оси центрифуги может достигать  $250 \text{ с}^{-1}$ .

Пробирки для центрифуг после наполнения суспензией должны иметь одинаковую массу. Нельзя наливать в пробирки слишком много жидкости. Пробирки наполняют так, чтобы до края осталось не менее 1 см.

Если необходимо уравновесить несколько пробирок, то уравновесив пару пробирок, одну оставляют в гнезде центрифуги, а вторая служит эталоном на весах. Уравновешенные пробирки вставляют в диаметрально противоположные гнезда центрифуги.

Центрифугу не рекомендуется пускать сразу на полный ход, делают это постепенно, с помощью соответствующего регулятора. После выключения нельзя открывать центрифугу до полной остановки.

### 5.6. ДИСТИЛЛЯЦИЯ

Одним из наиболее распространенных методов разделения жидких однородных смесей, состоящих из двух или более летучих компонентов, является перегонка (дистилляция и ректификация).

Дистилляция — процесс, включающий частичное испарение разделяемой смеси с последующей конденсацией паров. В результате конденсации получают жидкость, которая является одной из составляющей смеси. Так разделяют однородные смеси по фазам. Перегонка основана на разной летучести компонентов смеси при одной и той же температуре.

В случае бинарной смеси получаемый при ее перегонке пар содержит низкокипящий компонент, а неиспарившаяся жидкость — высококипящий. Эту жидкость называют остаток, а полученную в результате конденсации паров — дистиллят или ректификат.

Существуют два вида перегонки: простая (дистилляция) и ректификация. Простая перегонка — процесс однократного частичного испарения жидкой смеси и конденсации образующихся паров. Она применима только для разделения смесей, летучести компонентов которых существенно разные. Обычно дистилляцию используют для предварительного грубого разделения жидких смесей, а также для очистки сложных смесей от нежелательных примесей.

Более полное разделение жидких смесей на компоненты достигается ректификацией, массо-, теплообменом в жидкой и паровой фазах. Если при нагревании вещество не разрушается и перегоняемая жидкость имеет не слишком высокую температуру кипения, то используют перегонку при атмосферном давлении. Для веществ, разлагающихся при нагревании до температуры кипения, применяют перегонку под уменьшенным давлением или перегонку с водяным паром.

Наиболее простой и удобный сосуд для перегонки — перегонная колба Вюрца (рис. 5.4). Колбу Вюрца выбирают таких размеров, чтобы подлежащая перегонке жидкость занимала не более  $\frac{2}{3}$  объема колбы. В шейке колбы при помощи пробки укрепляют термометр так, чтобы верхняя часть шарика термометра была на од-

ном уровне с нижним краем отверстия, к которому припаяна отводная трубка. Термометр помещают точно по оси шейки колбы.

Чтобы кипение было равномерным и не происходило перегрева жидкости, перед началом перегонки в колбу помещают несколько тонких, запаянных с одного конца стеклянных капилляров, достаточно длинных: верхние (запаянные) концы их должны находиться в шейке колбы. Во время кипения жидкости из капилляров постепенно, мелкими пузырьками выходит воздух, обеспечивая равномерность кипения. Если перегонка длится долго, и капилляры перестают оказывать свое действие, то при внесении новых капилляров

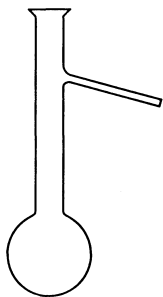


Рис. 5.4. Перегонная колба Вюрца

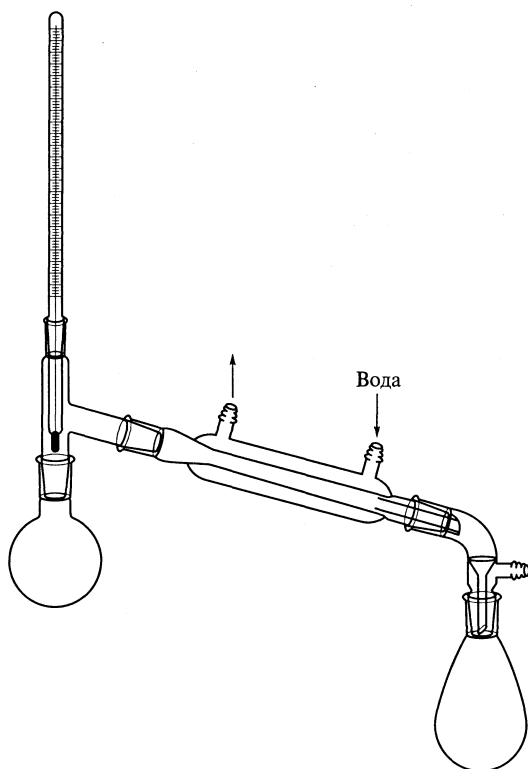


Рис. 5.5. Аппарат для перегонки на шлифах

предварительно нужно охладить жидкость; в противном случае возможны вскипание ее и выброс части жидкости из колбы. Вместо капилляров для равномерного кипения в колбу перед началом перегонки можно поместить несколько кусочков фарфора.

Боковая трубка перегонной колбы, служащая для отвода паров, бывает припаяна к шейке колбы на разной высоте. При перегонке легколетучих веществ используют колбы с высокорасположенной отводной трубкой; в случае перегонки высококипящих веществ — с низкоприпаянной трубкой.

Колбу соединяют с холодильником так, чтобы выступающий из пробки конец отводной трубки входил в холодильник не менее чем на 4—5 см. Чаще всего для простой перегонки легкокипящих веществ используется водяной холодильник Либиха (см. рис. 1.8, а). Размер холодильника выбирают в зависимости от скорости перегонки и температуры кипения отгоняемой жидкости. В любом случае холодильник должен обеспечить полную кон-

денсацию паров. Собранный аппарат для простой перегонки на шлифах показан на рис. 5.5.

При перегонке веществ, имеющих температуру кипения выше  $130^{\circ}\text{C}$ , не следует использовать стеклянные холодильники с водяным охлаждением, так как ввиду резкого перепада температур холодильник может треснуть. В этих случаях пользуются воздушным холодильником — обычной стеклянной трубкой с тонкими стенками диаметром 12—16 мм. В качестве воздушного холодильника можно использовать внутреннюю трубку холодильника.

В зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости колбу нагревают или на водяной бане (в случае веществ, кипящих не выше  $80^{\circ}\text{C}$ ), или на асбестовой сетке, или на воздушной бане. Перегонку высококипящих веществ, чувствительных к перегреванию производят на масляных или металлических банях. Температура бани должна быть на  $20—25^{\circ}\text{C}$  выше температуры кипения вещества.

Простой перегонкой можно разделить лишь такие вещества, температуры кипения которых разнятся значительно (на несколько десятков градусов). При перегонке же смеси веществ, имеющих более близкие температуры кипения, в пары будут переходить одновременно низкокипящие — в большем количестве и высококипящие — в меньшем. По мере отгонки более летучей составной части смеси температура кипения ее постепенно повышается, и к концу перегонки в дистиллят будет переходить почти чистое высококипящее вещество. Таким образом, при простой перегонке нельзя добиться полного разделения смеси, можно лишь выделить отдельные фракции: первую, обогащенную более летучим веществом, и последнюю, обогащенную высококипящим веществом. Средняя промежуточная фракция будет состоять из смеси веществ. Чтобы добиться достаточно хорошего разделения смеси, применяют повторную перегонку этих фракций — фракционную перегонку.

В лаборатории фракционную перегонку проводят следующим образом. Предположим, что подлежащая разделению смесь состоит из двух веществ: одного, — кипящего при  $90^{\circ}\text{C}$ , и другого — с  $t_{\text{кип}} = 135^{\circ}\text{C}$ . Интервал между температурами кипения делят на три равные части и при перегонке собирают следующие фракции: I — в пределах  $90—105^{\circ}\text{C}$ , II — в пределах  $105—120^{\circ}\text{C}$ , III — в пределах  $120—135^{\circ}\text{C}$ . Фракцию I перегоняют вторично до тех пор, пока термометр не покажет  $105^{\circ}\text{C}$ . Тогда перегонку прерывают, прибавляют к остатку в колбе фракцию II и снова нагревают до кипения. Ту часть, которая перегоняется до  $105^{\circ}\text{C}$ , собирают в тот же приемник. Когда температура достигнет  $105^{\circ}\text{C}$ , меняют приемник и отгоняют до  $120^{\circ}\text{C}$ . Снова прерывают перегонку, прибавляют фракцию III, возобновляют нагревание, а по достижении температуры  $120^{\circ}\text{C}$  меняют приемник и собирают дистиллят, перегоняющийся при  $120—135^{\circ}\text{C}$ .

Повторением фракционной перегонки можно добиться хорошего разделения смеси. Недостатком фракционной перегонки являются ее трудоемкость, длительность и неизбежность значительных потерь вещества вследствие испарения при многочисленных переливаниях. Значительно более совершенное разделение смеси уже при однократной перегонке может быть достигнуто при применении дефлегматоров и ректификационных колонок.

В дефлегматоре за счет охлаждения наружным воздухом часть паров перегоняемой смеси конденсируется, причем конденсат (флегма) содержит преимущественно менее летучее вещество, пары же обогащены более летучей составной частью смеси. Когда стекающий вниз конденсат приходит в соприкосновение с парами, между ними происходит взаимодействие, приводящее к дополнительной конденсации высококипящего вещества и к испарению легколетучего. Наиболее часто используемые в лабораторной практике дефлегматоры изображены на рис. 5.6.

Этот же процесс осуществляется в ректификационных колонках разного устройства и протекает тем более полно, чем больше поверхность соприкосновения между стекающим конденсатом и парами. Эффективность работы колонки зависит от ее высоты, характера наполняющей насадки, количества стекающей флегмы и качества тепловой изоляции (если тепловые потери в окружающую среду велики, то равновесие между парами и жидкостью не может установиться и разделение будет менее совершенным). С помощью хорошо действующих ректификационных колонок удастся разделить жидкости, температуры которых отличаются лишь на  $2^{\circ}\text{C}$ .

Однако такие колонки весьма сложны, и для обычных работ пользуются менее совершенными, но зато более простыми фрак-

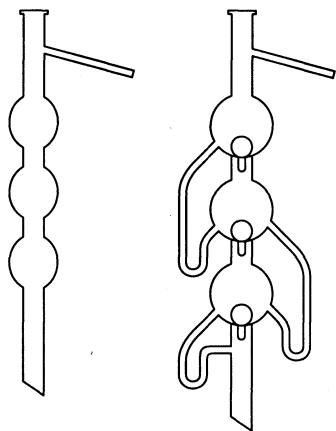


Рис. 5.6. Дефлегматоры

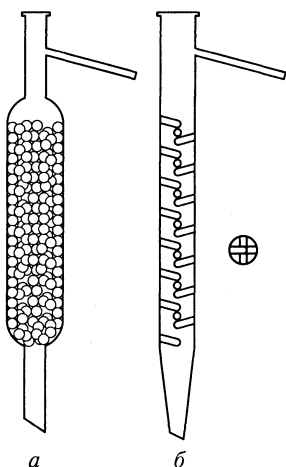


Рис. 5.7. Фракционные колонки



ционными колонками. В частности, достаточно хорошие результаты получаются при применении колонки, наполненной короткими обрезками стеклянной трубки или стеклянными бусами (рис. 5.7, а).

При фракционировании малых количеств жидкости удобно пользоваться колонкой, изображенной на рис. 5.7, б, представляющей стеклянную трубку с вдавленностями, увеличивающими поверхность и заменяющими насадку.

Однако не всегда вещества, кипящие при разных температурах, могут быть разделены при помощи перегонки: некоторые образуют так называемые нераздельно кипящие, или азеотропные смеси. Для разделения азеотропной смеси обычно прибегают к химическому связыванию одного из образующих ее веществ.

Перегонка с водяным паром имеет большое значение для выделения и очистки органических веществ. В случае веществ, не растворимых в воде, давление паров смеси равно сумме давлений паров каждого из составляющих ее веществ. Смесь двух веществ будет кипеть при температуре, при которой сумма давлений паров обоих веществ равна внешнему давлению, очевидно, более низкой, чем температура кипения каждого из компонентов. Этим способом можно перегонять без разложения вещества, разлагающиеся при температуре своего кипения. В случае веществ, растворимых в воде, давление их паров в присутствии воды понижается, и тем значительнее, чем лучше вещество растворяется в воде.

Перегонку с водяным паром выполняют в приборе, состоящем из парообразователя, снабженного опущенной почти до самого дна предохранительной трубкой, перегонной колбы, длинного холодильника и приемника (рис. 5.8). Трубка, по которой пар вхо-

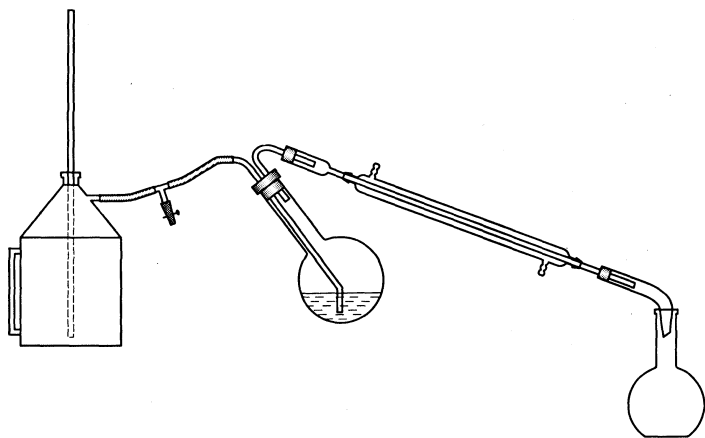


Рис. 5.8. Прибор для перегонки с водяным паром

дит в колбу, должна доходить почти до самого дна колбы. Во избежание переброса перегоняемой жидкости в приемник следует пользоваться колбами с длинным горлом и колбу располагать несколько наклонно. Чтобы летящие вверх брызги не попадали в пароводводящую трубку, последняя должна лишь немного выступать из пробки. Колбу наполняют жидкостью не более чем на треть.

Между парообразователем и перегонной колбой полезно поместить стеклянный тройник. На его боковой отросток надевают короткую резиновую трубку с винтовым зажимом. Перед началом работы эту трубку оставляют открытой. Парообразователь нагревают горелкой и одновременно через асбестовую сетку начинают подогревать перегонную колбу. Это делается для того, чтобы избежать значительного увеличения объема жидкости за счет конденсации водяных паров. Подогревание колбы продолжают в течение всей перегонки.

Когда вода в парообразователе закипит, закрывают зажимом резиновую трубку, надетую на тройник, и начинают перегонку. По окончании перегонки открывают зажим и лишь после этого гасят горелки, тем самым устраняя опасность втягивания жидкости из колбы в паровичок.

Многие органические вещества, имеющие высокую температуру кипения и разлагающиеся при этой температуре, можно с успехом перегонять при уменьшенном давлении. При снижении давления до 20 мм рт. ст. температура кипения большинства органических веществ снижается на 100—120 °С. При еще более высоком вакууме наблюдается еще большее понижение температуры кипения. При вакууме порядка тысячных долей миллиметра ртутного столба можно перегонять вещества, в обычном представлении являющиеся нелетучими.

Перегонку в вакууме проводят из специальной колбы Кляйзена (рис. 5.9), устроенной так, чтобы брызги кипящей жидкости не могли попасть в отводную трубку. Для поддержания равномерного кипения в колбу вставляют стеклянную трубку, оттянутую на конце в тонкий капилляр, доходящий почти до дна колбы. Входящие в жидкость через капилляр пузырьки воздуха предотвращают ее перегрев и обеспечивают равномерность кипения.

Во избежание переброса перегоняемой жидкости колбу наполняют не более, чем  $\frac{1}{2}$  объема. В качестве приемников при перегонке под уменьшенным давлением используют обычные перегонные колбы или колбы для отсасывания, которые выдерживают внешнее давление. Для фракционной перегонки применяют специальную, позволяющую собирать отдельные фракции, не прерывая пере-



Рис. 5.9. Колба Кляйзена

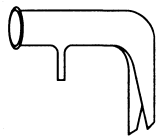


Рис. 5.10. Насадка  
«паук»

гонки для смены приемников, насадку «паук» (рис. 5.10) — широкоую трубку с несколькими отрезками, к которым присоединяют на резиновых пробках пробирки или круглодонные колбы для сбора отдельных фракций.

«Паук» имеет у верхнего конца трубку, через которую отсасывают воздух. Насадку присоединяют к прибору при помощи пробки, слегка смазанной глицерином или вазелином. При поворачивании «паука» вокруг оси конденсат будет стекать в тот или иной приемник.

Для получения вакуума пользуются водоструйными или масляными насосами (см. рис. 1.6). Водоструйный насос при хорошем напоре воды позволяет получать вакуум порядка 12—15 мм остаточного давления. Такой вакуум достаточен для большинства работ. Между насосом и прибором необходимо включать пустую толстостенную предохранительную склянку (например, склянку Тищенко) во избежание перебрасывания воды из насоса в прибор при случайных колебаниях напора в водопроводной сети.

Более глубокий вакуум (2—4 мм остаточного давления) легко достигается при использовании масляного насоса, который необходимо защищать от попадания в него паров органических растворителей, воды и кислот. Пары летучих органических веществ поглощаются маслом, загрязняют его и препятствуют получению достаточно высокого вакуума. Пары воды, конденсируясь в насосе, образуют с маслом густую эмульсию, нарушающую нормальную работу насоса, что приводит к преждевременному износу трущихся частей. Кислоты вызывают коррозию насоса. Для защиты масляного насоса перед ним ставят достаточно мощные поглотительные колонки с натронной известью и активированным углем. Масло в насосе необходимо периодически менять, примерно через 1—2 месяца, в зависимости от условий работы. Если перегоняемая жидкость содержит летучие примеси, трудно удаляемые при нагревании под атмосферным давлением, то эти примеси следует сначала удалить, пользуясь водоструйным насосом, и затем уже вести перегонку при помощи масляного насоса, если необходим более глубокий вакуум.

Прибор для перегонки соединяют с насосом при помощи толстостенных резиновых трубок. Между прибором и насосом включают укороченный ртутный манометр (вакуумметр) для измерения давления и трехходовой стеклянный кран, позволяющий соединять прибор с насосом или атмосферой. Вместо крана можно поставить стеклянный тройник с надетыми на резиновые трубки винтовыми зажимами. При пользовании ртутным манометром нужно следить, чтобы в трубку манометра не попадала вода и другие загрязнения. Наличие даже маленького пузырька воздуха в запаян-

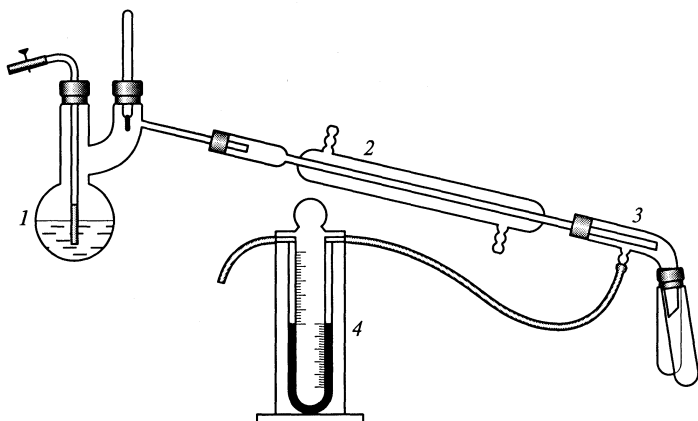


Рис. 5.11. Прибор для перегонки в вакууме:

1 — колба Клайзена; 2 — холодильник; 3 — аллонж; 4 — вакуумметр

ном колене манометра сильно искажает его показания. Манометр снабжен подвижной шкалой. Нулевое деление шкалы устанавливают на уровне ртути в открытом колене, а отсчет делают по делению шкалы, находящемуся против мениска ртути в другом колене. Общий вид прибора для перегонки в вакууме показан на рис. 5.11.

Для уменьшения механических потерь (вследствие размазывания вещества по стенкам аппаратуры) при перегонке небольших количеств жидкости рекомендуется присоединять приемник непосредственно к перегонной колбе. Трубку перегонной колбы вставляют так, чтобы она входила в баллон колбы-приемника, а приемник охлаждают струей воды, как показано на рис. 5.12.

Перед началом работы нужно проверить, насколько хорошо прибор держит вакуум. Для этого плотно закрывают зажимом резиновую трубку, присоединенную к трубке с капилляром, включают насос и наблюдают, насколько быстро создается необходимое разрежение. Когда прибор отключают от насоса (перекрывая соединительную трубку поворотом крана или зажимом), уровень ртути в манометре должен оставаться без изменения. Если вакуум в

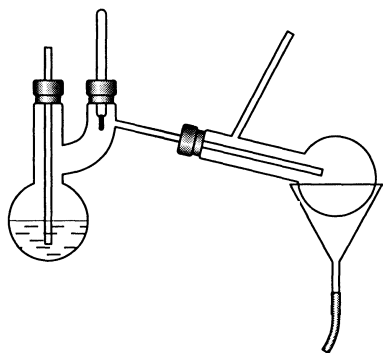


Рис. 5.12. Прибор для вакуумной перегонки небольших количеств веществ

приборе держится плохо, необходимо проверить все соединения, плотнее надеть резиновые трубки и в случае необходимости сменить пробки. Внутренние стенки на концах резиновых трубок рекомендуется смазывать вазелином, а пробки покрывать коллодием.

Убедившись, что прибор собран правильно, приступают к перегонке. Сначала включают насос и после того, как в приборе установится нужное давление, начинают подогревать перегонную колбу на масляной бане или колбонагревателе. При помощи зажима регулируют выпуск воздуха через капилляр так, чтобы обеспечить равномерное кипение и не давать в то же время избытка воздуха. Когда жидкость начинает кипеть, регулируют нагревание, чтобы в приемник капало не более одной капли в секунду. По окончании перегонки прекращают нагревание, убирают баню и поворотом крана (или зажимом) отключают прибор от вакуум-насоса.

Если капиллярная трубка была снабжена резиновой трубкой с винтовым зажимом, то усиливают приток воздуха через капилляр и ждут, пока давление в приборе не сравняется с атмосферным. Если же при сборке прибора используют очень тонкий капилляр и винтового зажима для регулирования выпуска воздуха нет, то воздух в прибор впускают через трехходовой кран. Делать это нужно очень осторожно, наблюдая за тем, чтобы ртуть в запаянном колене манометра поднималась медленно: если впускать воздух слишком быстро, то ртуть может пробить запаянное колено манометра. После того как давление в приборе уравнилось с атмосферным, приступают к разборке прибора. Прежде всего отсоединяют приемник, а затем перегонную колбу. Из колбы сначала вынимают термометр и затем — капилляр.

### 5.7. СУБЛИМАЦИЯ (ВОЗГОНКА)

Если вещество имеет достаточно высокое давление пара в твердом состоянии, то часто его можно перегонять без плавления; этот процесс называется сублимацией (или возгонкой).

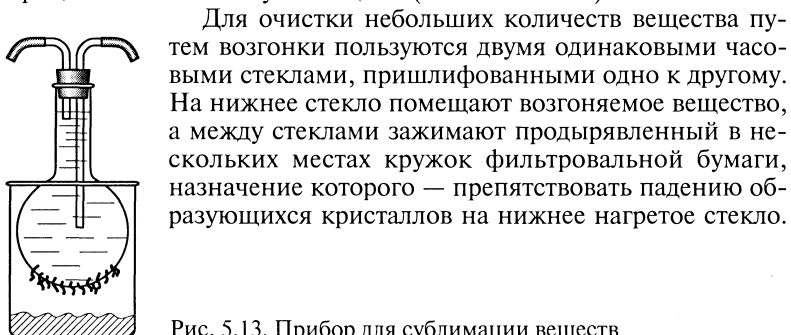


Рис. 5.13. Прибор для сублимации веществ

Нижнее стекло подогревают на песчаной бане или, очень осторожно, пламенем горелки на асбестовой сетке; верхнее стекло охлаждают кусочком влажной фильтровальной бумаги.

Возгонку больших количеств вещества ведут в нагреваемом на масляной или воздушной бане стакане. В стакан опускают охлаждаемую изнутри проточной водой колбу, на поверхности которой оседают кристаллы возгоняемого вещества (рис. 5.13).

## 5.8. ВЫПАРИВАНИЕ И УПАРИВАНИЕ

Под выпариванием понимают удаление растворителя испарением с целью повышения концентрации раствора или выделения вещества, содержащегося в нем.

Процесс испарения зависит от температуры, давления и площади поверхности испарения. На скорость процесса выпаривания влияют свойства выпариваемой жидкости (температура кипения и давления паров), а также толщина слоя жидкости.

Выпаривание проводят на воздухе при атмосферном давлении или в аппаратах с циркуляцией и улавливанием растворителя. Такие аппараты работают в режиме вакуума.

Для выпаривания в лаборатории применяют фарфоровые чашки разных диаметров и вместимостей. Раствор наливают в чашку до уровня 3—5 см ниже ее краев.

Следует соблюдать особую осторожность при выпаривании органических растворителей (диэтилового эфира, спиртов, ацетона, бензина и др.). Для их удаления используют водяные бани.

Для ускорения процесса упаривания растворов рекомендуется на поверхность жидкости направлять струю сухого воздуха, чтобы увеличить скорость удаления паров растворителя.

При аналитических работах, где необходимо соблюдать чистоту и аккуратность, над фарфоровой чашкой укрепляют воронку несколько большего диаметра, чем у фарфоровой чашки. Для предотвращения «ползучести» при выпаривании водных растворов применяют две фарфоровые чашки, вставленные одна в другую.

Выпариваемый раствор помещают в малую чашку.

В ряде случаев выпаривание проводят в сушильном шкафу (рис. 5.14). Выпарительную чашку помещают в сушильный шкаф, где поддерживается определенная температура. В сушильных

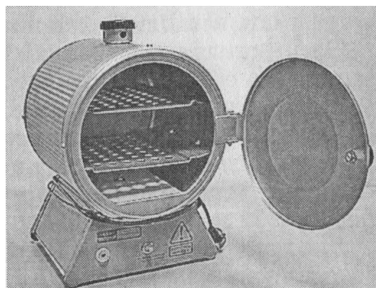


Рис. 5.14. Сушильный шкаф

шкафах не разрешается упаривать горючие и взрывоопасные вещества.

Для упаривания фильтратов и промывных вод используют широкие химические стаканы. Жидкость заполняют на  $\frac{3}{4}$  объема и упаривание проводят на песочной бане. При упаривании нельзя допускать сильного кипения жидкости. Это может привести к потерям вещества вследствие разбрызгивания.

Иногда необходимо путем упаривания раствора повысить его концентрацию. Целесообразно заранее рассчитать, до какого объема нужно упарить жидкость.

**Пример.** До какого объема нужно упарить 1 л 10%-го раствора NaCl, чтобы получить 25%-й раствор?

Плотность 10%-го раствора NaCl равна 1,0350 г/см<sup>3</sup>, следовательно, в 1 л его (1035 г) содержится 103,5 г NaCl. Это же количество соли должно остаться после упаривания в 25%-м растворе. Из пропорции  $100 : 25 = x : 103,5$  находим  $x = 414$  г.

Если плотность 25%-го раствора NaCl 1,1897 г/см<sup>3</sup>, то объем раствора  $414 : 1,1897 = 350$  мл. Таким образом, 1 л 10%-го раствора NaCl должен быть упарен до 350 мл, т.е. должно быть выпарено  $1000 - 350 = 650$  мл воды.

## 5.9. НАГРЕВАНИЕ И ПРОКАЛИВАНИЕ

Одной из часто используемых операций в химических лабораториях является нагревание и прокаливание исходных и конечных продуктов, плавление веществ, проведение термосинтеза. Во всех этих случаях используют специально предназначенные нагревательные приборы. В лабораторной практике наибольшее распространение получили электрические и жидкостные нагревательные приборы, а также специальные газовые горелки.

Из электронагревательных приборов наиболее часто используются электрические плитки, печи, бани, сушильные шкафы. Электрические плитки бывают разного размера, площади обогрева и могут иметь несколько степеней нагрева.

Электроводяные бани аналогичны обычным. Их назначение — нагревание образцов в химических стаканах, колбах или выпарительных чашках. Водяные бани применяют тогда, когда необходимо нагреть вещество до температуры, не превышающей 100 °С. Окно бани закрывается рядом концентрических колец определенного диаметра, размер которых подбирают в зависимости от размера химической посуды.

Для нагревания до температуры немногим выше 100 °С можно использовать солевые бани, в которых теплоносителями служат растворы солей. Температура кипения растворов солей зависит от их концентрации.

Глицериновые и масляные бани дают максимальную температуру нагрева  $250^{\circ}\text{C}$ . Они имеют такую же конструкцию, как и водяные бани с тем лишь отличием, что теплоносителем в них является безводный глицерин либо компрессионное или цилиндрическое масло. В нагреваемую жидкость погружают термометр, на котором указана максимальная температура, выше которой нагревать нельзя.

Воздушные электрические бани применяют для нагревания жидкостей, температура кипения которых выше  $100^{\circ}\text{C}$ . Максимальная температура нагрева около  $250^{\circ}\text{C}$ .

Электрические колбонагреватели применяют для нагревания круглодонной химической посуды.

При нагревании пробирок и небольших по объему сосудов часто используют спиртовые горелки — спиртовки (рис. 5.15).

Электрические песочные бани применяют для нагревания веществ до температуры выше  $100^{\circ}\text{C}$ . Теплоносителем в них является мелкий просеянный песок. Достоинством песочных бань является плавное изменение температуры со временем. Максимальная температура нагрева песочных бань — не более  $400^{\circ}\text{C}$ .

Прокаливанием называют операцию нагревания твердых веществ до температуры выше  $400^{\circ}\text{C}$ . Прокаливание проводят для: а) освобождения от летучих и легкоразлагающихся веществ; б) достижения постоянной массы; в) проведения химической реакции. При прокаливании веществ используют термостойкую посуду — фар-

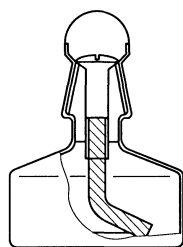
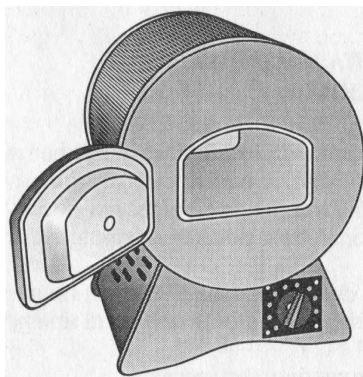
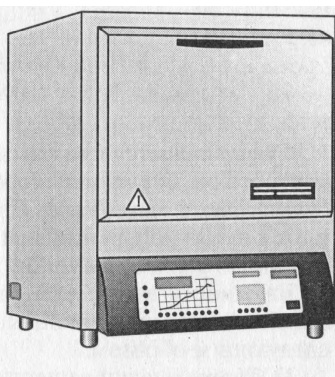


Рис. 5.15. Спиртовка



а



б

Рис. 5.16. Муфельные печи:

а — обычная; б — специального назначения с регулируемой скоростью нагрева, температурой и временем выдержки



форовые и металлические тигли (с крышками и без), лодочки, кварцевые бюксы. В случае, когда ведут прокаливание или сплавление агрессивных веществ, используют посуду из инертных материалов (чаще всего из платины).

Для прокаливания и сплавления химических веществ используют электрические муфельные печи (рис. 5.16). Муфельные печи футерованы шамотом, имеют автоматический регулятор температур и сигнализатор «включен/выключен». Печь обязательно должна быть заземлена. Устанавливают их на кафельном столе. В обычных муфельных печах можно достичь 1000—1200 °С, а в муфельных печах специального назначения 2000 °С. Во время работы, когда в муфельной печи прокаливаются вещества, дверка должна быть закрыта. Доставать образцы из нагретой муфельной печи можно только тигельными щипцами.

Тигельные печи являются разновидностью муфельных печей. Керамический муфель расположен в них вертикально, отверстием вверх, а само отверстие закрывается крышкой.

При работе с электронагревательными приборами необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) включать прибор в электрическую сеть соответствующего напряжения;
- 2) не греть приборы без необходимости;
- 3) беречь приборы от попадания кислот, щелочей и др.;
- 4) устанавливать приборы необходимо на теплоизоляционный слой;
- 5) включать печи можно, когда регулятор температур находится в нулевом положении;
- 6) увеличивать нагрев следует постепенно.

## **5.10. СУШКА, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ОХЛАЖДЕНИЕ**

*Сушка* является сложным диффузионным процессом, скорость которого определяется скоростью диффузии влаги из глубины высушиваемого материала. Полное обезвоживание вещества достигается путем испарения влаги и отвода образующихся паров, т. е. с помощью тепловой сушки.

Влажность вещества — важная характеристика, позволяющая судить о степени его чистоты. Определить влажность продукта можно следующим образом:

- 1) берут навеску вещества на аналитических весах;
- 2) навеску в бюксе с открытой крышкой помещают в сушильный шкаф при 105—110 °С примерно на 2 ч;
- 3) закрывают бюкс крышкой и охлаждают его в эксикаторе до температуры окружающей среды;

- 4) взвешивают бюкс с высушенным веществом на аналитических весах;
- 5) повторяют операции 2—4 до тех пор, пока масса бюкса с веществом не будет оставаться постоянной;
- 6) рассчитывают влажность вещества, %:

$$W = \frac{\text{Масса навески} - \text{Масса высушенного вещества}}{\text{Масса навески}} \times 100.$$

Высушивать твердые вещества можно как на воздухе при комнатной температуре, так и в специальных приборах. Для высушивания на воздухе вещество рассыпают тонким слоем на листе фильтровальной бумаги, покрывают (для защиты от пыли) другим листом фильтровальной бумаги и оставляют до полного высыхания.

Иногда высушивание препарата можно ускорить, нагревая его в сушильном шкафу. Но этот способ следует применять с осторожностью и только при высушивании веществ с высокой температурой плавления, так как небольшая примесь еще не удаленного растворителя может существенно снизить температуру плавления, и вещество может при нагревании расплавиться.

Вещества гигроскопические необходимо сушить в эксикаторе. В лабораторной практике используют обычные эксикаторы, заполняемые водоотнимающими средствами (см. рис. 1.12, а), и вакуум-эксикаторы (см. рис. 1.12, б). В качестве водоотнимающих средств используют силикагель, оксид алюминия, безводный хлорид кальция, концентрированную серную кислоту, фосфорный ангидрид и др. Наиболее часто применяют оксид алюминия, безводный хлорид кальция и силикагель.

Оксид алюминия очень энергично поглощает воду и может связать до 15—20 % воды от собственной массы. Он легко регенерируется в результате 6-часовой выдержки при 175 °С с последующим охлаждением в эксикаторе. Хлорид кальция несколько уступает оксиду алюминия и серной кислоте по способности связывать воду, но легко доступен, дешев, легко регенерируется прокаливанием и свободен от недостатков, присущих серной кислоте.

Серная кислота, хорошо поглощая воду, одновременно поглощает и пары органических веществ. В результате их постепенного окисления она восстанавливается до сернистого ангидрида, который может реагировать с высушиваемым веществом. Другим недостатком применения серной кислоты является возможность ее расплескивания при переносе эксикатора. Чтобы кислота не расплескивалась, на дно эксикатора насыпают достаточно толстым слоем битое стекло. Для того, чтобы установить момент, когда серная кислота станет непригодной в качестве высушивающего средства, в ней растворяют (перед помещением в эксикатор) сульфат бария (из расчета 18 г BaSO<sub>4</sub> на 1 л конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Выпадение осадка сульфата

бария указывает, что кислота уже непригодна для сушки и должна быть заменена свежей. При вакууме порядка 1 мм рт. ст. серная кислота несколько летуча и поэтому ее не рекомендуется применять в вакуум-эксикаторах при больших разрежениях.

Фосфорный ангидрид связывает воду очень энергично, но при этом на его поверхности образуется сиропообразная корочка, препятствующая дальнейшему поглощению воды, что является существенным недостатком.

*Кристаллизация* — процесс образования кристаллов из растворов или расплавов. Кристаллизацию используют для очистки твердых веществ от примесей. При очистке вещества кристаллизацией задача заключается в том, чтобы создать благоприятные условия для выделения данного вещества в кристаллическом состоянии из пересыщенного раствора и в то же время удержать в растворе сопутствующие примеси.

Из двух методов получения пересыщенных растворов — испарением части растворителя и охлаждением растворов, насыщенных при нагревании, предпочитают пользоваться последним. При кристаллизации охлаждением используют такие растворители, в которых растворимость кристаллизуемого вещества резко изменяется с температурой. Существенной является также способность растворителя хорошо растворять примеси; чем больше разница в величинах растворимости основного продукта и примесей, тем легче осуществляется очистка. Загрязнения могут сильно влиять на скорость кристаллизации и на полноту выделения кристаллизуемого вещества из раствора. Иногда в присутствии значительного количества примесей кристаллизация может вообще не наступить, а если и удастся добиться выделения кристаллов, то потери вещества в маточном растворе оказываются слишком большими. Поэтому во многих случаях к очистке вещества кристаллизацией следует прибегать лишь после освобождения его от значительной части примесей другими способами, например перегонкой.

В качестве растворителя при кристаллизации наиболее часто применяют воду, этиловый спирт, метиловый спирт, бензин, бензол, петролейный эфир, этиловый эфир, уксусноэтиловый эфир, ледяную уксусную кислоту, хлороформ. Для труднорастворимых соединений используют также нитробензол, пиридин, фенол, анилин.

Большое значение имеет правильный выбор растворителя. При выборе растворителя необходимо учитывать состав и строение растворяемого вещества. Так, вещества, содержащие гидроксильные группы, в большинстве случаев более или менее хорошо растворяются в воде. Увеличение длины углеводородной цепи, например в высших спиртах, резко уменьшает растворимость в воде, но увеличивает растворимость в спиртах и углеводородах.

Окончательно выбрать растворитель можно лишь опытным путем. Для этого берут несколько пробирок, помещают в них неболь-

шое количество вещества, прибавляют по 0,5—1,0 мл разных растворителей и нагревают до полного растворения. Наиболее подходящим будет тот растворитель, из которого по охлаждению выделяется небольшое количество хорошо образованных кристаллов. Если в одном из растворителей вещество растворяется очень хорошо, а в другом — плохо, то следует испытать их смесь. Часто применяют смесь спирта с водой, ацетона с водой, эфира с бензолом.

Растворимость вещества в выбранном растворителе на холоде не должна быть слишком большой, так как это приводит к чрезмерно большим потерям вещества в маточном растворе. Кроме того, в этом случае пришлось бы работать с небольшими объемами жидкости, что привело бы к увеличению механических потерь (из-за размазывания по стенкам, неполноты стекания и т. п.). В случае малой растворимости работа осложняется необходимостью оперировать со слишком большими объемами растворов.

Процесс кристаллизации осуществляют следующим образом. Подлежащее очистке вещество помещают в колбу, добавляют небольшое количество растворителя, нагревают до кипения и затем добавляют понемногу новые порции растворителя (доводя после этого раствор снова до кипения) до полного растворения вещества. Чтобы растворитель не испарялся, колбу соединяют с обратным холодильником и растворитель приливают через трубку холодильника. Нагревание обычно ведут на водяной бане, за исключением тех случаев, когда работают с высококипящими растворителями; при приливании горючих растворителей горелку отставляют.

Полученный концентрированный раствор необходимо профильтровать (для удаления нерастворимых примесей, волокон фильтровальной бумаги и других загрязнений). Фильтрацию ведут с отсасыванием через достаточно большую воронку Бюхнера (см. рис. 1.7), вставленную в толстостенную коническую колбу для отсасывания — колбу Бунзена (см. рис. 1.5, б). Если вещество при охлаждении кристаллизуется очень легко, то в случае концентрированных растворов кристаллизация начинается в самой воронке, ее отверстия забиваются и фильтрация прекращается. Во избежание этого растворитель берут в избытке (небольшом), а воронку перед фильтрованием осторожно подогревают пламенем горелки.

Чтобы кристаллизация не шла во время фильтрования, можно также пользоваться воронкой для горячего фильтрования с двойными стенками, между которыми — вода, подогреваемая горелкой. Внутри этой воронки вставляется обычная стеклянная воронка с фильтром.

При работе с легколетучими растворителями фильтрование с отсасыванием приводит к слишком большим потерям растворителя за счет испарения. Поэтому следует вести его через обычную коническую воронку со вставленным в нее складчатым фильтром из неплотной фильтровальной бумаги; для уменьшения испаре-

ния растворителя воронку накрывают часовым стеклом (выпуклой стороной вниз).

Для получения хорошо образованных кристаллов необходимо охлаждать раствор медленно, при полном покое. Часто при попадании горячего фильтруемого раствора в холодный приемник наблюдается быстрое выделение обычно плохо образованных кристаллов. В этом случае профильтрованный раствор необходимо снова нагреть до растворения кристаллов и оставить медленно охлаждаться. Во многих случаях кристаллизация наступает очень медленно. Для ускорения ее прибегают к трению стеклянной палочкой о стенки сосуда или к внесению «затравки» — кристаллика ранее полученного препарата того же вещества. Как только кристаллизация начнется, раствор оставляют стоять в покое.

Для более полного выделения кристаллов из маточного раствора часто прибегают к его охлаждению при помощи охлаждающих смесей или же ставят сосуд с раствором в холодильный шкаф. Растворимость большинства веществ при низких температурах уменьшается, и поэтому охлаждением достигается большая полнота выделения кристаллизуемого вещества из раствора. Однако необходимо учитывать, что понижение температуры может уменьшить скорость роста кристаллов, что особенно заметно в случае вязких жидкостей.

Для удобства извлечения образовавшихся кристаллов рекомендуется проводить кристаллизацию в конических колбах или в стаканах, но не в обычных плоскодонных колбах. При работе с летучими растворителями пользуются только коническими колбами, которые во избежание испарения растворителя накрывают часовым стеклом (выпуклой стороной вверх). Ни в коем случае нельзя колбу с горячим раствором плотно закрывать пробкой: при охлаждении в колбе создается разрежение (вследствие конденсации паров) и она может быть раздавлена атмосферным давлением.

Для удаления из раствора окрашенных и смолообразных примесей, затрудняющих кристаллизацию и загрязняющих получаемые кристаллы, применяют активированный уголь (крупнопористые сорта). Уголь, во избежание внезапного вскипания жидкости, следует вносить в несколько охлажденный раствор, когда все подлежащее кристаллизации вещество растворилось. После прибавления активированного угля раствор нагревают до кипения, кипятят несколько минут и затем фильтруют.

Уголь прибавляют в количестве, необходимом для полного обесцвечивания раствора, избегая в то же время большого избытка. Для этого уголь вносят небольшими порциями, после внесения каждой из них раствор кипятят и затем дают ему отстояться, чтобы можно было установить, в достаточной ли мере удалены смолистые и окрашенные примеси. Так поступают до тех пор, пока не будет достигнут нужный эффект очистки.

Полученные кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием с отсасыванием на воронке Бюхнера или в случае жидкостей, действующих на бумагу, на воронках с фильтровальными пластинками из пористого стекла. Размеры воронки должны соответствовать количеству отсасываемого вещества; применение воронок слишком больших размеров приводит к ненужным потерям вещества. Для отфильтровывания очень малых количеств кристаллов (порядка 0,1 г и менее) пользуются обычной маленькой стеклянной воронкой, в которую вставляют стеклянную палочку с расплюснутым концом.

Стеклянная палочка должна быть тонкой и длинной, чтобы она свободно входила в трубку воронки и конец ее выдавался немного снизу (рис. 5.17). Воронку вставляют или в маленькую колбу для отсасывания, или в укрепленную в штативе пробирку для отсасывания.

Фильтр, вкладываемый в воронку Бюхнера, должен быть несколько меньшего диаметра, чем воронка, но, полностью закрывая все отверстия дна воронки, не должен прилегать к ее стенкам. Перед фильтрованием фильтр необходимо смочить растворителем и затем включить насос. Кристаллы из сосуда, в котором проводилась кристаллизация, переносят на фильтр с помощью стеклянной палочки. Кристаллы, пристающие к стенкам сосуда, смывают небольшими порциями отфильтрованного маточного раствора. Для более полного удаления маточного раствора часто бывает полезным отжать кристаллы на фильтре (не прекращая отсасывания) при помощи шпателя, пестика или стеклянной пробки.

После того, как маточный раствор отфильтрован, не следует просасывать воздух через кристаллы, так как растворитель при этом испаряется и содержащиеся в нем примеси остаются на кристаллах. Для удаления маточного раствора, захваченного кристаллами, их необходимо промыть возможно малым количеством холодного растворителя. Для этого перекрывают отсасывание, смачивают осадок растворителем, дают немного постоять, чтобы осадок равномерно пропитался жидкостью, и отсасывают. Эту операцию повторяют еще один-два раза. Большинство органических веществ довольно хорошо растворяется даже в холодных растворителях; поэтому хорошее промывание осадка при минимальных потерях вещества требует от работающего известного навыка.

В маточных растворах и промывных жидкостях часто остается такое количество вещества, которым не следует пренебрегать. В та-

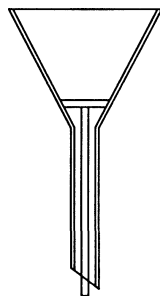


Рис. 5.17. Воронка для отфильтровывания небольшого количества вещества

Таблица 5.1

**Параметры охлаждающих смесей**

Соль, масс. части на 100 частей снега или толченого льда	Температура смеси, °С
Хлорид натрия, 33	–21
Хлорид аммония, 13 и нитрат натрия, 37	–30
Хлорид кальция, 143	–55

ких случаях надо отогнать часть растворителя и снова довести раствор до кристаллизации. Полученные при этом кристаллы обычно бывают менее чистыми, чем первая порция, и их следует перекристаллизовать еще раз.

При проведении экзотермических реакций часто в результате выделения значительных количеств тепла может произойти перегрев реакционной смеси, связанный или с потерей летучих соединений, или с разложением вещества. В таких случаях приходится применять меры для отвода избыточного тепла. Простейшим способом является периодическое погружение сосуда с реагирующей смесью в холодную воду.

Перегрева можно избежать также, если вести реакцию в присутствии летучего растворителя. Выделяющееся в результате реакции тепло будет тратиться на испарение растворителя, пары которого, попадая в обратный холодильник, конденсируются, и растворитель возвращается в реакционный сосуд.

Некоторые реакции необходимо проводить при температуре ниже комнатной — около 0 °С. В этих случаях прибегают к охлаждению льдом или снегом. Следует заметить, что смесь воды со льдом оказывает более интенсивное охлаждающее действие, чем просто лед или снег, так как в случае смеси воды со льдом достигается лучший контакт со стенками сосуда. В случаях, когда присутствие воды не мешает реакции, целесообразно бросать лед непосредственно в реакционную смесь; таким приемом лучше всего обеспечивается поддержание низкой температуры.

Если нужно охладить реакционную смесь до температур ниже 0 °С, то применяют охлаждающие смеси, образуемые некоторыми солями со снегом (льдом) (табл. 5.1).

Еще более низкие температуры (до –78 °С) дает смесь твердой углекислоты с эфиром или ацетоном. При отсутствии льда низкие температуры в пределах до –15 °С могут быть получены при растворении в воде хлорида или нитрата аммония (25 частей соли на 100 частей воды).

Для достижения очень низких температур применяют сжиженные газы. В настоящее время применяют жидкий азот. Жидкий воз-

дух и жидкий кислород применять запрещено, так как они взаимодействуют с компонентами, образуя взрывоопасные смеси.

Жидкий азот хранят и перевозят в сосудах Дьюара — двустенных сосудах, внутренние стенки которых покрыты тонким слоем серебра для защиты от потерь тепла излучением. Изготавливают сосуды Дьюара из стекла или металла.

К металлическим сосудам Дьюара предъявляют очень высокие требования: они должны иметь хорошую теплоизоляцию, высокую механическую прочность, быть простыми в использовании, удобными для заполнения и опустошения.

Наполнение стеклянных сосудов Дьюара сжиженными газами связано с опасностью взрыва. Во избежание несчастного случая необходимо пользоваться защитными очками. Недопустимо наливать сжиженный газ до горла сосуда. При заполнении сосуда наливают незначительное количество сжиженного газа, ждут, когда кипение жидкости на дне сосуда прекратится, и только после этого заполняют сосуд (примерно до половины).

### Контрольные вопросы

1. Какое лабораторное оборудование используется для измельчения и смешивания?
2. Расскажите о приготовлении растворов, видах концентраций.
3. Дайте определение экстракции, коэффициентов распределения и разделения (извлечения).
4. Расскажите о фильтровании под давлением и вакуум-фильтровании: оборудовании и правилах работы.
5. Расскажите о разделении веществ центрифугированием. Какие виды центрифуг вам известны?
6. Как выполняются дистилляция и ректификация?
7. Расскажите о фракционной перегонке, перегонке под вакуумом и с водяным паром.
8. Расскажите об очистке веществ сублимацией.
9. Охарактеризуйте выпаривание и упаривание.
10. Какое оборудование используется для нагревания и прокаливания веществ?
11. Как определяется влажность продукта? Расскажите о процессе сушки.
12. Дайте определение кристаллизации и перекристаллизации. Как выбрать растворитель?
13. Охарактеризуйте процесс охлаждения, охлаждающие смеси.



## Глава 6

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

### 6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

*Абсолютная плотность* — количество массы вещества, содержащееся в единице объема. В Международной системе единиц СИ плотность выражается в килограммах на метр в кубе ( $\text{кг}/\text{см}^3$ ;  $1 \text{ кг}/\text{м}^3 = 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$ ). За единицу плотности принята масса  $1 \text{ см}^3$  чистой воды при  $4^\circ\text{C}$ , так как при этой температуре вода имеет наибольшую плотность.

*Относительная плотность* — отношение массы вещества к массе чистой воды при  $4^\circ\text{C}$ , взятой в том же объеме. Численные значения абсолютной и относительной плотности совпадают, но относительная плотность — величина безразмерная.

Плотность органических веществ определяют при  $20^\circ\text{C}$  и относят к плотности воды при  $4^\circ\text{C}$ , поэтому плотность органических веществ принято обозначать  $\rho_4^{20}$ , которая и является нормируемой константой.

Экспериментальное определение плотности часто выполняют при температуре, отличающейся от  $20^\circ\text{C}$ . Пересчет плотности в диапазоне от  $0^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$  на нормируемое значение может быть выполнен по формуле, предложенной Д. И. Менделеевым:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20), \quad (6.1)$$

где  $\rho_4^t$  — плотность при температуре испытания,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\gamma$  — коэффициент объемного расширения (для органических веществ при  $t = 15 \dots 100^\circ\text{C}$   $\gamma = 0,00063 \dots 0,00077$ );  $t$  — температура, при которой проводилось измерение,  $^\circ\text{C}$ .

Плотность жидких веществ может быть экспериментально определена с помощью приборов: ареометров, гидростатических весов Вестфала, пикнометров разного устройства, а для вязких жидкостей — методом взвешенных капель. Ареометром определяют плотность светлых и темных жидкостей, имеющих вязкость (кинематическую)  $\nu \leq 200 \text{ мм}^2/\text{с}$  при  $50^\circ\text{C}$ . Пикнометром определяют плотность всех жидких веществ, этот метод наиболее точен. Метод взвешенных капель применяют для определения плотности парафинов, асфальтенов и высоковязких масел.

### Определение плотности жидких веществ ареометром

Применение этого метода основано на законе Архимеда, согласно которому на тело, погруженное в жидкость, действует сила, направленная вертикально вверх и равная весу вытесненной жидкости в объеме погруженной части тела. Для удобства измерений иногда в среднюю часть ареометра вставляют термометр (рис. 6.1). Ареометры выпускаются с ценой деления от 0,5 до 5 мг/см<sup>3</sup>.

Для определения плотности необходимы: ареометр, цилиндр стеклянный соответствующих размеров по высоте и диаметру, термометр ртутный стеклянный с требуемым интервалом измеряемой температуры и ценой деления шкалы 1 °С, фильтровальная бумага.

В стеклянный цилиндр, диаметр которого больше диаметра поплавка ареометра в два раза и более, осторожно по стенке или по стеклянной палочке наливают испытуемую жидкость в том количестве, чтобы при погружении в нее ареометра уровень жидкости не поднялся выше края цилиндра. Если образовалась пена, ее снимают фильтровальной бумагой. Выдержав 5—10 мин, пока жидкость не примет температуру окружающего воздуха, подбирают по значению ожидаемой плотности ареометр из набора, погружают его в жидкость, держа за верхнюю часть ножки, отпускают на незначительное время и следят, чтобы ареометр не утонул. После подбора ареометра (он должен плавать и не касаться стенок цилиндра) через 5 мин выполняют отсчет сверху вниз по верхнему краю мениска (для светлых и темных жидкостей), при этом глаз определяющего должен находиться на уровне мениска.

В достаточно вязкие жидкости ( $\nu > 200$  мм<sup>2</sup>/с при 50 °С) ареометр не погружается. Предварительное нагревание объекта свыше 40 °С не дает должного эффекта, так как погрешность при вычислении действительной плотности по формуле (6.1) превышает допустимую ( $\pm 0,005$  г/см<sup>3</sup>). Поэтому перед определением плотности очень вязких веществ их предварительно разбавляют равным объемом осветленного керосина.

Плотность разбавителя предварительно определяют тем же ареометром. Принимаем, что плотность смеси испытуемого вязкого продукта  $\rho_1$  и разбавителя  $\rho_2$  подчиняется правилу аддитивности (объем całego тела равен

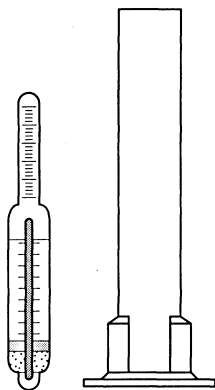


Рис. 6.1. Ареометр и цилиндр для него

сумме объемов его частей). Поэтому плотность смеси, полученной при определении, определяется по формуле:

$$\rho_3 = (\rho_1 + \rho_2)/2. \quad (6.2)$$

Отсюда плотность испытуемого вещества

$$\rho_1 = 2\rho_3 - \rho_2. \quad (6.3)$$

Шкала ареометра может быть отградуирована на  $\rho_{15}^{15}$  или  $\rho_{20}^{20}$ , что указывается в паспорте ареометра.

При определении часто требуется определить нормируемое значение плотности  $\rho_4^{20}$ .

Допустим, что ареометр отградуирован на  $\rho_{15}^{15}$ , тогда плотность при температуре определения  $t$ , отнесенная к плотности воды при  $15^\circ\text{C}$ , по аналогии с (6.1) определится так:

$$\rho'_{15} = \rho_{15}^{15} - \gamma(t - 15), \quad (6.4)$$

где  $\rho_{15}^{15}$  — показание ареометра,  $\text{г/см}^3$ .

Учитывая, что относительная плотность есть отношение абсолютной плотности вещества к плотности воды, можно записать:

$$\rho'_{15} = \rho'/\rho_{15} \text{ или } \rho' = \rho'_{15}\rho_{15}. \quad (6.5)$$

Тогда плотность вещества, отнесенная к плотности воды при  $4^\circ\text{C}$ ,

$$\rho'_4 = \rho_{15}\rho_{15}/\rho_4, \quad (6.6)$$

или

$$\rho'_4 = (\rho_{15}/\rho_4)[\rho_{15}^{15} - \gamma(t - 15)]. \quad (6.7)$$

Отсюда нормируемое значение плотности с учетом формулы (6.1):

$$\rho'_4 = (\rho_{15}/\rho_4)[\rho_{15}^{15} - \gamma(t - 15)] + \gamma(t - 20). \quad (6.8)$$

Приняв линейную интерполяцию плотности воды в диапазоне температур от  $4$  до  $20^\circ\text{C}$  и плотностей воды  $\rho_4 = 1 \text{ г/см}^3$  и  $\rho_{20} = 0,99823 \text{ г/см}^3$ , окончательно получим расчетную формулу:

$$\rho_4^{20} = 0,99878[\rho_{15}^{15} - \gamma(t - 15)] + \gamma(t - 20). \quad (6.9)$$

Используя представленную методику, получим расчетную формулу и для случая, когда ареометр отградуирован на  $\rho_{20}^{20}$ :

$$\rho_4^{20} = 0,99878\rho_{20}^{20} + 0,00177\gamma(t - 20). \quad (6.10)$$

Точность результата определения плотности с помощью ареометра зависит от погрешности измерения температуры  $\Delta_t$ , отсчета плотности по шкале ареометра  $\Delta_a$  и метода измерения плотности  $\Delta_m$ .

Предельная абсолютная погрешность измерения температуры определяемого вещества  $\Delta_t$  может быть принята равной цене деления используемого термометра  $C_t$ , умноженной на значение тем-

пературной поправки  $\gamma$ , взятой в области отсчета плотности по шкале ареометра. Предельная абсолютная погрешность отсчета плотности по шкале ареометра  $\Delta_a$  может быть принята равной значению наименьшего деления шкалы ареометра  $C_a$ . Абсолютная погрешность метода измерения плотности  $\Delta_m$  может быть оценена сравнением с результатом определения плотности вещества другим методом, например пикнометрическим.

Величиной  $\Delta_m$  можно пренебречь. Другие погрешности ( $\Delta_T$  и  $\Delta_a$ ) для однократного измерения представляются как допускаемые. Поэтому максимальную погрешность результата измерения можно вычислить по уравнению:

$$\Delta = \pm (|K_T \Delta_T| + |K_a \Delta_a|), \quad (6.11)$$

где  $K_T$ ,  $K_a$  — коэффициенты весомости проявления каждой погрешности в процессе измерения, они могут быть рассчитаны по формулам:

$$K_T = \frac{C_T \gamma}{\rho_{20}^{20}}; \quad (6.12)$$

$$K_a = \frac{C_a}{\rho_{20}^{20}}. \quad (6.13)$$

### Определение плотности жидких веществ пикнометрическим методом

Этот метод наиболее точен и основан на сравнении массы испытуемого вещества определенного объема при определенной температуре с массой воды того же объема и при той же температуре. Метод пригоден для определения плотности любых жидких органических веществ. Испытание проводят в пикнометрах разных объемов и форм. Чаще всего используют пикнометры емкостью от 1 до 50 мл.

Для определения плотности необходимы: пикнометр (рис. 6.2), водяная баня или термостат, где поддерживается температура с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ , термометр ртутный стеклянный с ценой деления  $0,1^\circ\text{C}$ , аналитические весы, пипетка с вытянутым капилляром, вода дистиллированная, фильтровальная бумага.

Сначала для пикнометра определяют «водное число» — массу дистиллированной воды в объеме пикнометра при  $20^\circ\text{C}$ . Для этого промытый пикнометр высушивают, взвешивают

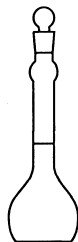


Рис. 6.2. Пикнометр

на аналитических весах с погрешностью  $\pm 0,0002$  г и получают массу пикнометра  $m_1$ . Затем пипеткой наполняют пикнометр свежeproкипяченной дистиллированной водой несколько выше метки и выдерживают в водяной бане или в термостате 30 мин. Когда уровень воды перестанет изменяться, избыток воды отбирают фильтровальной бумагой, устанавливая уровень воды в пикнометре по верхнему краю мениска. Обтерев пикнометр снаружи, его взвешивают с водой, получают массу пикнометра с водой  $m_2$  и определяют «водное число» по формуле:

$$m = m_2 - m_1. \quad (6.14)$$

Затем воду выливают, сушат пикнометр, наполняют его исследуемой жидкостью и взвешивают, т. е. определяют массу пикнометра с испытуемым веществом  $m_3$  при  $20^\circ\text{C}$ .

Видимую плотность исследуемого вещества рассчитывают по формуле:

$$\rho_{20}^{20} = (m_3 - m_1)/m. \quad (6.15)$$

На результат измерения влияет погрешность, связанная с наполнением пикнометра, операциями взвешивания, поддержанием нормируемой температуры в термостате. Присутствует и систематическая погрешность, появляющаяся в результате вытеснения воздуха из пикнометра при его наполнении водой и исследуемым веществом. Систематическая погрешность может быть учтена введением поправки, тогда формула (6.15) принимает вид:

$$\rho_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_1}{m} - \alpha \frac{m_3 - m_2}{m}, \quad (6.16)$$

где  $\alpha$  — отношение массы воздуха в пикнометре к массе воды при  $20^\circ\text{C}$  и 760 мм рт. ст.:

$$\alpha = \frac{0,00119}{0,99823} \approx 0,001201.$$

Нормируемое значение плотности рассчитывают по формуле:

$$\rho_4^{20} = 0,99823 \rho_{20}^{20}. \quad (6.17)$$

Приняв предельную среднюю погрешность взвешивания  $\pm 0,0002$  г, рассчитывают абсолютную предельную погрешность:

$$\Delta = \pm 0,0002 \frac{0,99823}{m_2 - m_1}. \quad (6.18)$$

Окончательный результат представляют в виде  $\rho_4^{20} \pm \Delta$ , кг/м<sup>3</sup>. Причем значение  $\rho_4^{20}$  округляют до целого числа, а погрешность  $\Delta$  указывают с одним знаком после запятой.

### Определение плотности твердых веществ

Для определения плотности твердых веществ применяют пикнометры, называемые волюмометрами. Емкость таких пикнометров обычно 50 мл. Вещество, относительную плотность которого нужно определить, должно не растворяться в растворителях. В качестве растворителей применяют этанол, хлороформ, керосин и другие растворители.

Перед определением плотности твердого вещества его измельчают в фарфоровой ступке, высушивают в сушильном шкафу 1,5—2 ч при  $t \approx 100^\circ\text{C}$ .

Относительную плотность твердого вещества начинают определять с относительной плотности выбранного растворителя. В волюмометр, тщательно вымытый, высушенный и взвешенный на аналитических весах, помещают растворитель и снова взвешивают. В тот же волюмометр, также подготовленный к работе, насыпают несколько граммов исследуемого измельченного вещества, взвешивают, определяя навеску вещества.

Затем наливают в волюмометр небольшими порциями растворитель. Содержимое волюмометра тщательно перемешивают встряхиванием. По заполнении волюмометра на  $\frac{2}{3}$  объема его помещают на 1—2 ч в водяную баню, нагретую до  $60—65^\circ\text{C}$ , для удаления пузырьков воздуха. Затем волюмометр охлаждают, доливают растворитель до метки и взвешивают, определяя массу волюмометра с измельченным веществом и растворителем.

Относительную плотность твердого вещества определяют по уравнению:

$$\rho_s = \frac{P\rho_{\text{ж}}}{P + G - F}, \quad (6.19)$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  — относительная плотность жидкости;  $P$  — масса измельченного вещества, навески, г;  $G$  — масса пикнометра, наполненного растворителем, г;  $F$  — масса пикнометра с измельченным веществом и растворителем, г.

Правильно определить плотность твердого вещества можно только при условии полного удаления воздуха.

### 6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ

В любой жидкости под влиянием внешней силы происходят взаимные перемещения молекул вещества. Возникающее при этом трение между молекулами, т.е. внутреннее сопротивление этому перемещению, называется внутренним трением, или вязкостью.

Для оценки вязкостных свойств жидкостей пользуются единицами динамической, кинематической, удельной и условной вязкости.

*Динамическая (абсолютная) вязкость*  $\eta$  — это сила сопротивления, которая возникает при перемещении со скоростью 1 см/с двух слоев жидкости площадью 1 см<sup>2</sup>, отстоящих один от другого на расстоянии 1 см. Если эта сила будет равна 1 дин, то динамическая вязкость в единицах СГС выражается в граммах на сантиметр в секунду (г/(см·с)) и соответствует 1 П (пуазу). В единицах СИ динамическая вязкость выражается в паскаль-секундах (Па·с); 1 П = 0,1 Па·с. Динамическая вязкость дистиллированной воды при 20,2 °С  $\eta = 0,01$  П = 1 сП (одному сантипуазу).

Динамическая вязкость может быть определена опытным путем с помощью вискозиметра Уббелюде.

*Кинематическая вязкость*  $\nu$  — отношение динамической вязкости жидкости к ее плотности при той же температуре:  $\nu = \eta/\rho$ . Единицей кинематической вязкости является стокс (Ст): 1 Ст =  $10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с = 1 см<sup>2</sup>/с.

*Удельная вязкость*  $\eta_{уд}$  — отношение динамической вязкости жидкости к динамической вязкости дистиллированной воды при 20,2 °С. Удельная вязкость численно равна динамической вязкости, умноженной на 100:

$$\eta_{уд} = 100\eta. \quad (6.20)$$

*Условная вязкость* — отношение времени истечения 200 мл жидкости через калиброванное отверстие специального прибора (вискозиметра) при температуре  $t$  ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при 20 °С.

Условная вязкость является отвлеченной величиной и выражается в условных единицах в зависимости от применяемого вискозиметра: для вискозиметра Энглера — в градусах Энглера (Е°), или в градусах условной вязкости (ВУ); вискозиметра Сейболта — в секундах Сейболта; вискозиметра Редвуда — в секундах Редвуда.

Между условной и кинематической вязкостью установлена эмпирическая зависимость, которая выражается следующими приближенными уравнениями:

для  $\nu = 1 \dots 120$  мм<sup>2</sup>/с

$$\nu_t = 7,24ВУ_t - 6,25/ВУ_t, \text{ мм}^2/\text{с}; \quad (6.21)$$

для  $\nu > 120$  мм<sup>2</sup>/с

$$\nu_t = 7,24ВУ_t. \quad (6.22)$$

Этими формулами можно пользоваться при переводе кинематической вязкости в градусы условной вязкости для практической оценки вязкостных свойств жидкости.

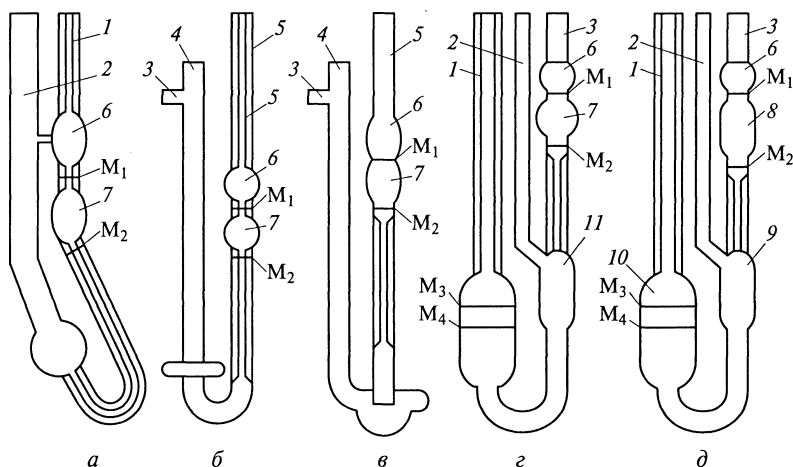


Рис. 6.3. Вискозиметры:

*а* — Канон-Феске; *б* — Пинкевича (ВПЖТ-4); *в* — ВПЖТ-2; *г* — ВПЖТ-1; *д* — Уббелюде (1—3 — трубки; 4, 5 — колена; 6, 7 — расширения; 8—11 — сосуды;  $M_1$ — $M_4$  — метки)

Наибольшее распространение при разных расчетах, а также при контроле качества получила кинематическая вязкость. Динамическую вязкость определяют в основном в научно-исследовательских работах.

Вязкость существенно зависит от температуры, поэтому получаемое значение вязкости должно обязательно сопровождаться указанием температуры, при которой определялась вязкость.

Приборы для определения вязкости называются вискозиметрами, схемы которых представлены на рис. 6.3. Чаще всего для определения кинематической вязкости пользуются стеклянными вискозиметрами типа Пинкевича (рис. 6.3, *б*) и ВПЖТ-2 (рис. 6.3, *в*), с помощью которых измеряют кинематическую вязкость прозрачных жидкостей при положительных и отрицательных значениях температуры.

В основе метода лежит известная формула Пуазейля динамической вязкости:

$$\eta = \frac{\pi p r^4}{8 L V} \tau, \quad (6.23)$$

где  $p$  — давление, при котором происходит истечение жидкости из капилляра;  $r$  — радиус капилляра;  $L$  — длина капилляра;  $V$  — объем жидкости, протекающей через капилляр;  $\tau$  — время истечения жидкости в объеме  $V$ .



При определении кинематической вязкости жидкость протекает через капилляр под действием собственного веса, его можно выразить формулой:

$$p = \rho gh, \quad (6.24)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $h$  — высота столба жидкости.

Учитывая формулу  $\eta = \nu\rho$ , получим:

$$\nu = \frac{\pi g h r^4}{8 L V} \tau, \quad (6.25)$$

где величины  $h$ ,  $r$ ,  $L$ ,  $V$  имеют постоянное значение для данного вискозиметра (зависят только от его геометрических размеров).

Обозначив

$$\frac{\pi g h r^4}{8 L V} = C (\text{const}), \quad (6.26)$$

получим:

$$\nu = C \tau. \quad (6.27)$$

Величина  $C$  называется постоянной вискозиметра. Она не зависит от температуры и указывается в паспорте прибора. Для вискозиметров, находящихся постоянно в работе, постоянная  $C$  подвергается поверочной калибровке на истечение эталонной жидкости с известной кинематической вязкостью  $\nu_3$  и измерением времени ее истечения  $\tau_3$ , мм<sup>2</sup>/с:

$$C = \nu_3 / \tau_3. \quad (6.28)$$

Для определения вязкости необходимы: вискозиметр типа ВПЖТ-2 (см. рис. 6.3, *е*); термостатирующее устройство, обеспечивающее длительное поддержание заданной температуры с точностью  $\pm 0,03^\circ\text{C}$  при точных и  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  при технических измерениях; термометр ртутный стеклянный с ценой наименьшего деления шкалы  $0,05^\circ\text{C}$  для точных и  $0,2^\circ\text{C}$  для технических измерений; секундомер; термостатирующая жидкость: дистиллированная вода, глицерин или смесь глицерина с водой в соотношении 1:1.

Для определения кинематической вязкости вискозиметр подбирают таким образом, чтобы время истечения жидкости было не менее 200 с. Затем его тщательно промывают и высушивают. Пробу испытуемого вещества профильтровывают через бумажный фильтр. Вязкие жидкости перед фильтрованием нагревают до  $50 - 100^\circ\text{C}$ . При наличии в жидкости воды ее осушают безводным сульфатом натрия или крупнокристаллической поваренной солью с последующим фильтрованием. В термостатирующем устройстве устанавливают требуемую температуру.

Точность поддержания выбранной температуры имеет большое значение, поэтому термометр термостата должен быть установлен так, чтобы его резервуар оказался примерно на уровне середины капилляра вискозиметра с одновременным погружением всей шкалы. В противном случае вводится поправка на выступающий столбик ртути:

$$\Delta t = \beta h(t_1 - t_2), \quad (6.29)$$

где  $\beta$  — коэффициент температурного расширения рабочей жидкости термометра (для ртутного термометра  $\beta = 0,00016$ , для спиртового  $\beta = 0,001$ );  $h$  — высота выступающего столбика рабочей жидкости термометра, выраженная в делениях шкалы термометра;  $t_1$  — заданная температура в термостате, °С;  $t_2$  — температура окружающего воздуха вблизи середины выступающего столбика, °С.

После этого наполняют вискозиметр ВПЖТ-2 испытуемой жидкостью, для чего на отводную трубку 3 надевают резиновую грушу. Затем, зажав пальцем колено 4, переворачивают вискозиметр и опускают колено 5 в сосуд с нефтепродуктом. С помощью груши всасывают пробу жидкости в вискозиметр до метки  $M_1$ . При этом необходимо следить, чтобы в капилляре и расширениях не было пузырьков воздуха, разрывов и пленок.

В тот момент, когда уровень жидкости достигнет метки  $M_1$ , вискозиметр вынимают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение. Снимают резиновую грушу с отростка 3, обтирают колено 5 и надевают на него резиновую трубку. Наполненный вискозиметр устанавливают в термостатирующее устройство вертикально. До проведения отсчетов вискозиметр выдерживают в термостате 15 мин.

Для проведения отсчетов грушей всасывают жидкость в колено 4 примерно до одной трети высоты расширения 7, после чего эту операцию прекращают. Жидкость под действием собственного веса начинает протекать через капилляр вниз. В тот момент, когда уровень жидкости достигнет метки  $M_1$ , включают секундомер, а когда уровень достигнет метки  $M_2$ , секундомер выключают. Время, отмеченное по секундомеру, записывают. Определение времени истечения повторяют несколько раз. Число измерений устанавливают в зависимости от времени истечения: пять измерений — при времени истечения от 200 до 300 с; четыре — от 300 до 600 с и три — при времени истечения свыше 600 с. При проведении отсчетов необходимо следить за постоянством температуры и отсутствием пузырьков воздуха.

Для расчета вязкости определяют среднее арифметическое значение времени истечения.

При этом учитывают только те отсчеты, которые отличаются не более чем на  $\pm 0,3\%$  при точных и на  $\pm 0,5\%$  при технических измерениях от среднего арифметического.

Кинематическую вязкость испытуемой жидкости при температуре  $t$  вычисляют по формуле:

$$\nu_t = C \tau_t g / (9,807 K), \quad (6.30)$$

где  $C$  — постоянная вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ ;  $\tau_t$  — среднее арифметическое учитываемых отсчетов времени истечения жидкости, с;  $g$  — ускорение свободного падения в месте измерения вязкости,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $9,807$  — нормальное ускорение свободного падения,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $K$  — коэффициент, учитывающий изменение гидростатического напора жидкости вследствие расширения ее при нагревании ( $K = 1 + 0,00004 \Delta t$ , где  $\Delta t$  — разность между температурой определяемой жидкости при заполнении вискозиметра и его температурой при определении вязкости).

### 6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Способность вещества преломлять свет характеризуется показателем преломления. Если луч света пересекает границу раздела двух прозрачных сред, то направление луча изменяется в соответствии с законом преломления, согласно которому отношение синусов углов падения  $i_1$  и преломления  $i_2$  есть постоянная величина и обозначается символом  $n$ .

Каждая преломляющая свет среда характеризуется абсолютным показателем преломления  $n$ , который определяется как отношение скорости распространения света в вакууме к скорости его распространения в среде.

В общем виде закон преломления света на границе двух сред может быть представлен соотношением:

$$n = \frac{\sin i_1}{\sin i_2} = \frac{n_1}{n_2}, \quad (6.31)$$

где  $i_1$  — угол падения луча;  $i_2$  — угол преломления луча при переходе из первой среды во вторую.

Постоянная для данной пары веществ величина  $n$  называется относительным показателем преломления и равна отношению их абсолютных показателей преломления  $n_1$  и  $n_2$ .

Абсолютный показатель преломления вещества равен измеренному по отношению к воздуху, умноженному на абсолютный показатель преломления воздуха, который при нормальном атмосферном давлении и  $20^\circ\text{C}$  равен  $1,00027$ . Показатель преломления зависит от длины волны падающего света и температуры среды. Например, обозначение  $n_D'$  означает, что показатель преломления соответствует длине волны желтой линии натрия ( $\lambda = 589,3$  нм) и температуре  $t$ . Определяют показатель преломления чаще всего, используя эту длину волны проходящего света, при  $20^\circ\text{C}$ , обозначая показатель преломления  $n_D^{20}$ .

С повышением температуры  $n_D$  уменьшается, а с понижением — увеличивается. Среднее изменение показателя преломления при изменении температуры на  $1^\circ\text{C}$  называется температурным коэффициентом ( $f$ ).

Если показатель преломления определяют при  $t \neq 20^\circ\text{C}$ , то полученную величину приводят к  $20^\circ\text{C}$  по формуле:

$$n_D^{20} = n_D' + (t - 20)f, \quad (6.32)$$

где  $n_D^{20}$  — показатель преломления при  $20^\circ\text{C}$ ;  $n_D'$  — показатель преломления при температуре опыта  $t$ ;  $f$  — температурный коэффициент.

С показателем преломления связана величина, называемая удельной рефракцией ( $\sigma$ ), вычисляемая по уравнению Лоренца:

$$\sigma = \frac{n_D - 1}{n_D + 2} \frac{1}{\rho}, \quad (6.33)$$

где  $n_D$  — относительный показатель преломления, найденный экспериментально;  $\rho$  — плотность вещества, определенная при той же температуре, что и  $n_D$ .

Удельная рефракция зависит от внешних условий (температуры, давления) и агрегатного состояния вещества.

В химическом анализе при решении ряда задач широко используют молекулярную рефракцию  $R$ , которая равна произведению удельной рефракции вещества ( $\sigma$ ) на его молярную массу ( $M$ ):

$$R = \sigma M = \frac{n_D - 1}{n_D + 2} \frac{M}{\rho}. \quad (6.34)$$

Молекулярная рефракция некоторых групп соединений зависит от природы и числа атомов в молекулах и может быть вычислена суммированием характерных для каждого атома, группы атомов или каждой химической связи констант — атомных рефракций или рефракций связей.

Формула (6.34) связывает величины  $R$ ,  $n_D$ ,  $M$  и  $\rho$ . Зная три величины, четвертую можно найти вычислением по (6.34). Молекулярную рефракцию легко и достаточно точно вычисляют по хорошо известным атомным рефракциям и рефракциям связей. Поэтому уравнение (6.34) позволяет вычислить любую из величин —  $M$  или  $\rho$ , если две другие найдены экспериментально.

Величину показателя преломления определяют на приборах — рефрактометрах, в которых фиксируют угол полного внутреннего отражения. Чаще всего для этого применяют универсальный рефрактометр марки УРЛ (рис. 6.4). Он дает возможность определять показатель преломления при длине волны желтой линии натрия 589,3 нм, пользуясь светом — либо дневным рассеянным, либо от матовой электрической лампы. С помощью рефрактометра УРЛ

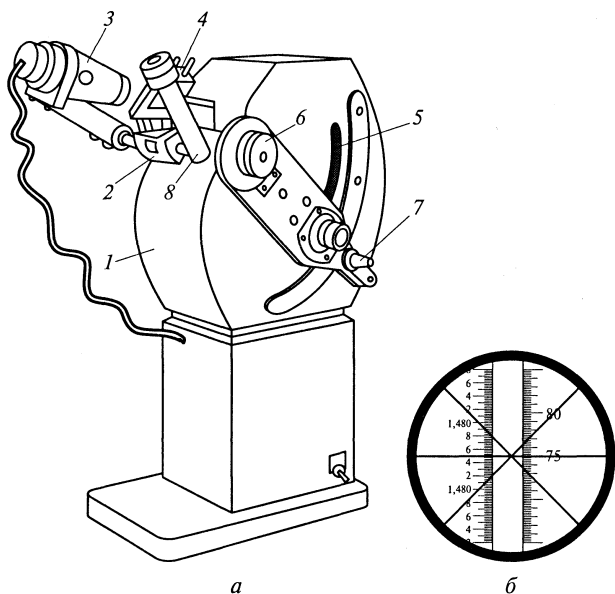


Рис. 6.4. Рефрактометр УРЛ:

*а* — устройство прибора (1 — корпус; 2 — камера, состоящая из двух половин: нижней неподвижной, верхней подвижной; 3 — осветитель; 4 — окуляр; 5 — шкала; 6 — дисперсный компенсатор; 7 — ручка; 8 — штуцер для термометра);  
*б* — показания внутренней шкалы (при наблюдении в окуляр 4)

можно определить показатель преломления в интервале от 1,3 до 1,7. Точность измерения 0,001.

Основной рабочей частью рефрактометра (см. рис. 6.4) является камера 2, состоящая из двух, сложенных во время работы призм, соединенных шарниром, вокруг которого они могут вращаться. В закрытом состоянии обе призмы камеры удерживаются вместе специальным затвором. Каждая половинка камеры состоит из металлического кожуха, одну сторону которого образует плоскость вставленной в него стеклянной призмы. Между стеклянными призмами обеих половинок камеры, когда они сложены вместе, образуется очень тонкий зазор, в котором помещается исследуемое вещество. Камера может подключаться к термостату для поддержания постоянной температуры при измерении. Перед началом работы проверяют правильность установки шкалы показателей преломления измерительного блока. Для этого открывают затвор камеры, раскрывают обе половинки и протирают их мягкой тканью или ватой, смоченной эфиром. На поверхность нижней призмы наносят несколько капель свежeproкипяченной дистиллированной воды.

Затем половинки складывают и закрывают затвор. Осветитель 3 поворачивают так, чтобы поле зрения было хорошо освещено и были видны на нем две пересекающиеся прямые (см. рис. 6.4, б). При этом нижняя часть поля зрения оказывается темной, а верхняя — светлой. Если граница окрашена, вращением маховика призмы дисперсного компенсатора 6 устраняют «окрашенность».

Если на измерительной шкале граница светотени, проходя через точку пересечения прямых, соответствует 1,3330 — показателю преломления дистиллированной воды при 20 °С, значит прибор настроен правильно. Если показатель преломления не соответствует этому числу, то рефрактометр юстируют согласно инструкции.

После проверки показаний прибора приступают к измерению показателя преломления исследуемого вещества. Для этого предварительно поверхность призмы протирают смоченной эфиром, а затем сухой ватой. Несколько капель исследуемого вещества наносят на поверхность измерительной призмы, при этом стараются не касаться поверхности призмы пипеткой. Осторожно опускают осветительную призму. В измерительную трубку наблюдают границу светотени и вращением маховика устраняют окрашенность. Точно совмещают границу светотени с точкой пересечения прямых и снимают данные по шкале. По окончании определения осветительную камеру поднимают и поверхность очищают. Измерения повторяют два-три раза. Если показатель преломления определяют при комнатной температуре, то полученную величину приводят к 20 °С, согласно формуле 6.32.

#### 6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ

Всякое твердое тело характеризуется свойственной ему кристаллической решеткой. В узлах решетки находятся образующие ее атомы или группы атомов, находящиеся в состоянии непрерывного колебательного движения, средняя кинетическая энергия которого зависит от температуры. При повышении температуры средняя энергия движения атомов или групп атомов увеличивается. Когда средняя энергия достигает определенной критической величины, кристаллическая решетка разрушается и твердое тело переходит в жидкое состояние, т. е. плавится. Температуру, при которой происходит этот процесс, называют температурой плавления.

Каждое химически чистое индивидуальное вещество характеризуется присущей ему температурой плавления. Этот показатель является важной характеристикой чистоты вещества и его идентификации.

Наиболее удобно (и обычно принято) определять температуру плавления в капилляре.

Для приготовления капилляров берут широкую тонкостенную стеклянную трубку, тщательно моют ее дистиллированной водой и высушивают. Всушенную трубку нагревают (непрерывно вращая ее) на пламени паяльной горелки до размягчения, затем быстро вынимают из огня и вытягивают до получения капилляра диаметром около 1 мм.

После охлаждения полученную капиллярную трубку нарезают острым напильником на отрезки 40—50 мм. С более узкого конца эти капилляры запаивают, для чего их вводят направленным вверх концом в пламя горелки и, вращая, непродолжительно нагревают.

Для заполнения капилляра его вводят открытым концом в исследуемое вещество; при этом некоторое количество последнего падает в капилляр. Вещество перемещают на дно капилляра следующим образом. Тонкую стеклянную трубку (длиной 20—30 см) ставят в вертикальном положении на стол. В верхний конец тру-

бки вносят капилляр и отпускают его. Падая, капилляр ударяется о крышку стола, в результате чего вещество спадает на дно и уплотняется там. Такой прием повторяют несколько раз. Для определения температуры плавления вещество должно заполнять капилляр слоем высотой 2—3 мм.

Капилляр прикрепляют к термометру при помощи отрезка резиновой трубки шириной 1 мм. Столбик вещества должен находиться на уровне середины шарика термометра; резиновое кольцо должно охватывать верхний конец капилляра.

Термометр с капилляром укрепляют в лапке штатива, как показано на рис. 6.5, и опускают в небольшой стакан. В стакан наливают вазелиновое масло и помещают магнитную мешалку. При необходимости нагрева до температуры выше 140 °С используют концентрированную серную кислоту. Так как горячая серная кислота может причинить тяжелые ожоги, то работать с ней надо осторожно (в предохранительных очках).

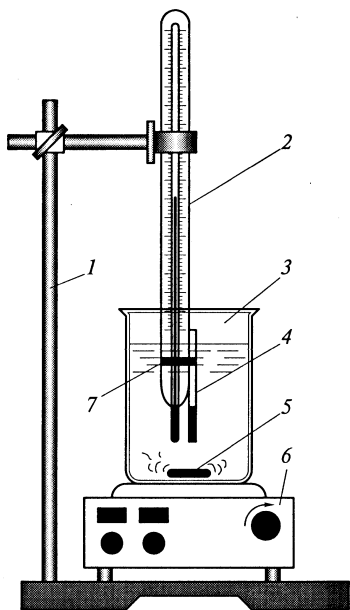


Рис. 6.5. Прибор для определения температуры плавления:

1 — штатив; 2 — термометр; 3 — химический стакан; 4 — капилляр с веществом; 5 — магнит, запаиванный в стеклянную ампулу; 6 — магнитная мешалка с подогревом; 7 — крепеж

Прибор нагревают на электрической плитке так, чтобы температура повышалась медленно. Если температура плавления вещества известна и ее определяют с целью установления степени чистоты вещества, то сначала быстро нагревают прибор до температуры, примерно на  $10^\circ\text{C}$  ниже ожидаемой температуры плавления; затем скорость нагрева уменьшают и поднимают температуру очень медленно (не более чем на  $1^\circ\text{C}$  в минуту).

Температурой плавления считается та, при которой замечается первое появление жидкой фазы. Если вещество чистое, то оно полностью плавится при этой температуре  $\pm(0,5 \dots 1,0^\circ\text{C})$ .

Термометр, фиксирующий температуру плавления, должен быть предварительно проверен, так как периодическое нагревание и охлаждение термометра приводит к смещению нулевой точки, устанавливаемой при погружении его в смесь воды со льдом (полученном замораживанием дистиллированной воды). Точку, соответствующую  $100^\circ\text{C}$ , проверяют, помещая термометр в пары кипящей воды.

Если атмосферное давление при этом отличается от 760 мм рт. ст., то на каждые 10 мм рт. ст. вводят поправку в  $0,37^\circ\text{C}$ . Точки вблизи  $200^\circ\text{C}$  могут быть проверены помещением термометра в пары кипящего анилина ( $184,4^\circ\text{C}$ ) или нафталина ( $218^\circ\text{C}$ ). Поправка на колебание атмосферного давления в случае анилина равна  $0,51^\circ\text{C}$ , в случае нафталина —  $0,58^\circ\text{C}$  на каждые 10 мм рт. ст.

Термометр дает правильные показания лишь в том случае, если весь столбик ртути нагрет до измеряемой температуры. Если ртутный столбик находится над поверхностью жидкости, он будет иметь более низкую температуру. Поэтому для установления истинной температуры плавления в показания термометра вводят поправку, рассчитываемую по формуле:

$$\Delta t = kn(t_1 - t_2),$$

где  $\Delta t$  — температурная поправка,  $^\circ\text{C}$ ;  $k$  — дифференциальный коэффициент расширения ртути в стекле;  $n$  — длина, выступающая над жидкостью столбика ртути, выраженная числом градусов;  $t_1$  — температура жидкости;  $t_2$  — средняя температура выступающего столбика (определяется при помощи вспомогательного термометра, шарик которого прикладывают к середине выступающего ртутного столбика).

В пределах от 0 до  $150^\circ\text{C}$   $k = 0,000158$ , от 150 до  $250^\circ\text{C}$   $k = 0,000160$  и при  $300^\circ\text{C}$   $k = 0,000164$ .

**Пример.** Исследуемое вещество плавится при  $230^\circ\text{C}$ . Длина выступающего столбика ртути  $180^\circ\text{C}$ , его средняя температура  $100^\circ\text{C}$ . Тогда поправка составляет  $0,00016 \cdot 180(230 - 100) = 3,7^\circ\text{C}$  или (округленно)  $4^\circ\text{C}$ . Следовательно, истинная температура плавления будет равна  $230 + 4 = 234^\circ\text{C}$ . Она обозначается так:  $234^\circ\text{C}$  (испр.).



Серная кислота в приборе для определения температуры плавления со временем темнеет вследствие попадания органических загрязнений. Это потемнение легко устранить прибавлением небольшого кристаллика селитры. Во избежание загрязнения серной кислоты нужно следить, чтобы она не смачивала резиновое колечко, прикрепляющее капилляр к термометру.

Температуру плавления определяют не только с целью установления чистоты вещества, но и для его идентификации, т. е. установления тождества исследуемого соединения с каким-либо известным (описанным в литературе) веществом. Часто на основании представления о вероятном протекании реакции после предварительного ознакомления со свойствами и составом полученного вещества можно сделать предположение о его структуре. Тождество исследуемого вещества с описанным устанавливают на основании общности характерных реакций, совпадения состава и физических констант, из которых температура плавления имеет наибольшее значение, так как ее величина сильно изменяется даже при незначительных отличиях в строении веществ.

Однако не всегда данные по определению температуры плавления могут считаться достаточными для идентификации двух веществ, так как не исключена возможность, что температуры плавления разных веществ могут оказаться одинаковыми или весьма близкими. В таких случаях прибегают к определению температуры плавления так называемой смешанной пробы обоих веществ. Для этого берут небольшое количество подлежащего идентификации вещества и сплавляют его с равным количеством чистого препарата того вещества, тождество с которым хотят установить. Полученный расплав измельчают, помещают в капилляр и обычным порядком определяют температуру его плавления. Если оба вещества идентичны, то их смесь будет плавиться при той же температуре, что и каждое из веществ в отдельности. В противном случае их смесь, как правило, плавится при более низкой температуре, чем чистые вещества.

Температуру кипения обычно определяют при перегонке вещества в процессе его очистки. Для получения более точных данных исследуемое вещество перегоняют из перегонной колбы, используя проверенный термометр. Удобно пользоваться набором термометров с укороченной шкалой, так как при этом отпадает необходимость вводить поправку на выступающий над пробкой столбик ртути. В колбу обязательно нужно поместить капилляры или кусочки керамики для устранения перегрева жидкости и обеспечения равномерности кипения. Необходимо следить за тем, чтобы не нагревались не покрытые жидкостью стенки колбы, так как при этом возможен перегрев паров кипящей жидкости, и термометр будет показывать более высокую температуру. Если нагревание ведут на открытом пламени горелки, то колбу следует вставить в круглое отверстие, вырезанное в куске асбестового картона. Диаметр этого

отверстия должен быть несколько меньше (около  $\frac{3}{4}$ ) диаметра колбы.

Определение температуры кипения малого количества жидкости удобно проводить микрометодом Сиволобова. Каплю жидкости помещают в запаянную с одного конца тонкостенную стеклянную трубку диаметром 2,5—3,0 мм. В трубку опускают запаянный с верхнего конца капилляр, прикрепляют трубку к термометру (рис. 6.6) и нагревают в приборе для определения температуры плавления. Как только исследуемая жидкость в капилляре нагреется до температуры чуть выше температуры ее кипения (перегрев), из капилляра непрерывной струей начнут выходить пузырьки. Для точного установления температуры кипения дальнейшее нагревание прекращают и отмечают ту температуру, при которой перестанут выделяться пузырьки.



Рис. 6.6. Капилляр с фрагментом термометра

В последнее время для точного определения температур плавления и кипения используют современные полуавтоматические приборы, как правило, снабженные встроенным увеличителем (регулируемой линзой), микропроцессорным контролем нагрева печи и считывания показаний, памятью для хранения результатов определения. Нагревающий блок может содержать несколько капилляров разного диаметра. Скорость нагрева образца задают в зависимости от требуемой точности определения. Приборы могут иметь цифровой дисплей с разрешением до  $0,1^\circ\text{C}$  и разной точностью измерения. В качестве индикатора температуры используют либо откалиброванный термометр, либо термопару.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение абсолютной и относительной плотности. Приведите уравнение Д. И. Менделеева.
2. Расскажите об определении плотности жидких веществ с помощью ареометра и пикнометрическим методом.
3. Приведите уравнения для пересчета плотности на стандартную температуру и учета погрешностей.
4. Дайте определение плотности твердых веществ.
5. Расскажите о динамической, кинематической, удельной и условной вязкости, уравнении Пуазейля.
6. Как измерить вязкость жидкостей с помощью вискозиметра, постоянную вискозиметра?
7. Дайте определение показателя преломления, удельной и молекулярной рефракции.
8. Дайте определение показателя преломления.
9. Как измеряют температуры плавления и кипения?

## Глава 7

### ПРОБООТБОР

#### 7.1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ПРОБ

Проба — наиболее репрезентативная часть исследуемого объекта. Отбор пробы является важной частью анализа, необходимым условием получения правильных результатов. Ошибки, возникающие из-за неправильного отбора проб, в дальнейшем исправить невозможно. Особую трудность вызывает отбор представительной пробы, состав которой соответствует составу анализируемого объекта. Реально отобранные для анализа пробы по составу, в большей или меньшей степени, отличаются от анализируемого объекта, что и является основной причиной погрешностей анализа. Условия, которые следует соблюдать при отборе проб, настолько разнообразны, что нельзя дать подробных рекомендаций для всех случаев в соответствии со всеми требованиями. В конкретных условиях следует руководствоваться целями исследования и общими принципами, регламентирующими отбор проб для анализов. Эти принципы регламентируются ГОСТами для каждой конкретной методики анализа.

В соответствии с целями анализа проводят разовый или серийный отбор проб. При разовом отборе пробу берут один раз и рассматривают результаты одного анализа. Этот способ применяется редко, когда результатов единичного анализа достаточно для суждения о составе и качестве исследуемого объекта. Часто состав объекта изменяется в зависимости от места и времени отбора пробы, в этих случаях проводят серийный отбор проб. При анализе серии взятых проб определяется изменение содержания отдельных компонентов с учетом места, времени отбора или обоих этих факторов. Полученные результаты обрабатываются статистически. Типичным примером серийного отбора проб является зональный отбор. Другой распространенный метод серийного отбора проб — отбор через определенные промежутки времени, позволяющий следить за изменением состава объекта во времени.

Различают пробы двух основных видов — простую и смешанную. Простую пробу получают однократным отбором всего требуемого количества объекта. Анализ простой пробы дает сведения о составе объекта в данный момент в данном месте. Смешанную пробу

получают, смешивая простые пробы, взятые в одном и том же месте через определенные промежутки времени или отобранные одновременно в разных местах. Эта проба характеризует средний состав исследуемого объекта или средний состав за определенный период времени (за час, смену, день и т.д.), или, наконец, средний состав с учетом как места, так и времени. Смешанную пробу нельзя отбирать за период больше одних суток. При необходимости более длительного хранения пробу консервируют. Смешанную пробу нельзя использовать для определения тех компонентов и характеристик, которые изменяются во времени (растворенные газы, рН и т.д.). Эти определения проводят в каждой составляющей пробы отдельно. Количество пробы, которое необходимо отобрать, зависит от числа определяемых компонентов.

## 7.2. ОТБОР ПРОБ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ (ВОЗДУХА)

Одной из наиболее актуальных задач газового анализа является определение содержания газообразных веществ в воздухе. В связи с тем, что анализ газообразной фазы зачастую более сложен как в аппаратном, так и методическом оформлении, чем анализ жидких и твердых объектов, то крайне ответственным этапом является правильный отбор пробы. Правильность отбора пробы газообразных веществ определяется не только тщательностью технического выполнения операции, но учетом ряда важных факторов, например, физико-химических свойств улавливаемой примеси, соответствия скорости и отбираемого объема пробы составу поглотительного раствора и чувствительности применяемой реакции.

Необходимо подчеркнуть, что в случае анализа воздуха отбор пробы имеет особое значение, так как он непосредственно связан с гигиенической оценкой воздушной среды и проведением санитарно-технических мероприятий. От того, будет ли, например, отбор пробы продолжительным или кратковременным, зависит суждение о степени опасности изучаемого производства, если учесть, что воздушная среда является подвижной системой, а поступление вредных веществ может происходить как прерывисто, так и монотонно. При длительном отборе пробы результат получается усредненным за данный отрезок времени. При кратковременном отборе пробы состав газовой фазы может резко меняться. Для исключения случайной погрешности требуется проводить динамический отбор проб.

Для определения содержания компонентов газовой фазы известный объем последней пропускают с определенной скоростью через специальные поглотительные приборы. В качестве поглощающих веществ используют растворы соответствующих органических и неорганических соединений, связывающие определяемый

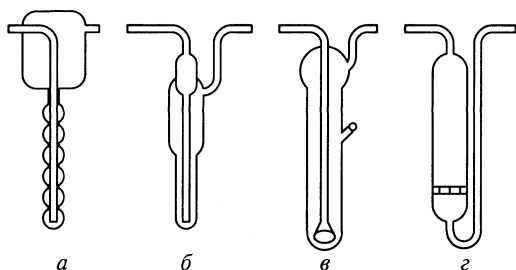


Рис. 7.1. Поглотители для газового анализа:

*а* — поглотитель Зайцева; *б* — поглотитель Полежаева; *в* — поглотитель Яворской; *г* — поглотитель с фильтровальной пластиной

компонент при его прохождении через раствор. Наиболее широкое распространение в лабораторной практике газового анализа получили поглотители Зайцева, Полежаева, Яворской и поглотитель с фильтровальной пластиной (рис. 7.1).

Поглотители Зайцева, Полежаева и Яворской различаются поглотительной способностью и используются для определения разных веществ в газовой фазе. Оптимальная скорость аспирации через эти приборы составляет в среднем 0,5 л/мин. Быстрый и эффективный способ отбора проб — аспирация через «кипящий» слой сорбента, небольшое сопротивление которого позволяет доводить скорость аспирации до 20 л/мин. Для этой цели предложен поглотительный прибор, изображенный на рис. 7.1, г. В нижнюю часть колонки впаяна стеклянная пористая пластинка, поддерживающая слой сорбента в неподвижном состоянии.

Точность химического анализа состава газовой фазы в значительной степени зависит от правильности измерения ее расхода при прохождении через поглотительный сосуд. Для этого используют приборы, называемые расходомерами. С их помощью можно с достаточной точностью определить объем газа, прошедшего через поглотитель.

### 7.3. ОТБОР ПРОБ ЖИДКОСТИ

Способ отбора жидкой пробы зависит от цели, которая ставится перед исследователем в каждом отдельном случае. Необходимо всегда следить за тем, чтобы отбираемая проба не оказалась случайной.

Если состав жидкой фазы меняется, то перед отбором пробы необходимо подробно изучить этот процесс и отбирать для анализа средние или среднепропорциональные пробы через определенное время. Средняя проба должна быть составлена из равных коли-

честв жидкости, взятой через равные интервалы времени. И средние, и среднепропорциональные пробы обычно берут в течение суток, сливая отдельные порции в большие чисто вымытые бутылки. По истечении суток содержимое бутылки тщательно перемешивают и для анализа отливают часть жидкости в чисто вымытую посуду.

Для характеристики изменения состава жидкости со временем необходимо отбирать разовые пробы и определять в них отдельные компоненты, характерные для данного стока. Такие пробы следует брать, например, через каждые 1—2 ч, а иногда и через несколько минут (в зависимости от цели исследования) и сразу анализировать отобранные пробы.

В случае отбора проб воды из технологических стоков отбирать пробу лучше всего при помощи батометра или склянки емкостью 1,0—1,5 л, заключенной в металлическую оправу со свинцовым дном. Склянку закрепляют в металлической оправе специальным зажимом, охватывающим ее горлышко, и закрывают резиновой пробкой, привязанной к шнуру, при помощи которого пробку можно вынуть на требуемой глубине. Если в воде присутствует свободный сероводород, на правильный отбор пробы должно быть обращено особое внимание. В таких случаях следует на месте отбирать специальные пробы воды только для определения сероводорода. Каждую пробу отбирают в отдельный сосуд емкостью 250 мл, в который предварительно наливают 6—10 мл раствора ацетата кадмия или 1—2 мл 50%-го раствора гидроксида натрия. Воду надо наливать до пробки, чтобы в сосуде, по возможности, не оставалось пузырьков воздуха.

Посуда и пробки, применяемые для отбора проб, должны быть тщательно вымыты, причем посуду моют сначала теплой водой, потом хромовой смесью. Хромовую смесь наливают в загрязненную посуду до  $\frac{1}{3}$  ее объема, затем медленно и осторожно обмывают внутренние стенки сосуда. После этого хромовую смесь выливают обратно в сосуд для хранения, а очищаемый сосуд тщательно отмывают от хромовой смеси водой. Не должно остаться даже следов кислоты. Иногда, например, для определения биохимического потребления кислорода, требуется особенно чистая посуда. Для этого ее моют хромовой смесью, как описано выше, и пропаривают, а перед отбором пробы 2—3 раза ополаскивают исследуемой водой.

Материалы, из которых изготовлена лабораторная посуда, могут быть не только источниками загрязнений, но и причиной уменьшения концентрации определяемых компонентов в анализируемой пробе воды.

Стекло разных сортов имеет разные составы и химическую стойкость. Вода при 18 °С выщелачивает за 7 дней из лучших сортов стекла до 70 мг  $\text{Na}_2\text{O}$  с 1 м<sup>2</sup> поверхности. С повышением темпе-

ратуры эта величина существенно увеличивается. Большой щелочностью характеризуется лабораторное стекло обычных сортов, меньшей — стекло пирекс. В водные растворы в небольших количествах могут переходить химические элементы, входящие в состав стекла: кремний, бор, кальций, железо и др.

Растворимость стекла может быть причиной увеличения концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SiO}^x$  в анализируемой пробе. Согласно стандарту при кипячении в течение 3 ч с 2 н.  $\text{NaOH}$  даже в химически стойком стекле допускается потеря 0,06 г его на каждые 100  $\text{cm}^2$  поверхности сосуда.

Под действием воды происходит гидролиз силикатов с образованием коллоидной кремниевой кислоты, образующей на поверхности стекла плотную пленку, затрудняющую дальнейшее растворение стекла. Поэтому для уменьшения загрязнения проб, вследствие растворения стекла, рекомендуется обработка стеклянных сосудов водяным паром. Однако при этом следует учитывать, что кремниевая кислота может вести себя как ионит, т. е. обмениваться катионами и анионами с раствором, находящимся в сосуде. В этом случае говорят об адсорбции (поглощении) поверхностью стекла растворенных веществ. Для уменьшения адсорбции из разбавленных растворов на поверхности стеклянной посуды рекомендуется использовать посуду из стекла более стойких сортов (пирекса, кварцевого) или специально обрабатывать поверхность стекла.

Посуда из фторопласта и тефлона отличается высокой химической стойкостью. Даже концентрированные кислоты и концентрированные растворы щелочей не влияют на эти материалы в широком интервале температур при длительном воздействии. Изделия из фторопласта можно использовать при температурах до 100 °С, из тефлона — до 250 °С. Химически стойкой является посуда из полиэтилена. Однако на поверхности фторопластов и полиэтилена сорбируются некоторые катионы в заметных количествах.

При длительном стоянии отобранной для анализа пробы возможны существенные изменения в ее составе. Поэтому, если нельзя начать анализ сразу или, в крайнем случае, через 12 ч после отбора пробы, необходимо ее консервировать для стабилизации химического состава.

Универсального консервирующего вещества не существует. Для полного анализа жидкости обычно требуется отобрать пробу в несколько бутылей, в которых ее консервируют добавлением разных веществ. Для определения содержания некоторых компонентов, например сульфидов, сульфитов, агрессивного диоксида углерода, следует брать пробы в отдельные бутылки для каждого из этих определений.

Консервирование сточных вод весьма затруднительно особенно при наличии в пробе нерастворимых веществ. Оно допустимо только в том случае, если консервирующий реагент не препятствует опре-

делению тех или иных компонентов сточной воды или определение невозможно провести непосредственно после отбора пробы.

Пробы для определения всех видов связанного азота, окисляемости, пиридина и т.п. консервируют, прибавляя к ним серную кислоту: прибавляют по 2 мл разбавленной (1:3) серной кислоты на каждый литр исследуемой пробы. Пробы для определения взвешенных веществ и сухого остатка консервируют, прибавляя к ним 2 мл хлороформа на каждый литр пробы. После прибавления хлороформа жидкость следует хорошо перемешать. Для определения фенолов в воде ее подщелачивают, добавляя по 5 г щелочи на каждый литр воды. Во многих случаях, например при исследовании изменений в составе воды, находящейся в отстойнике, добавлять консервирующие вещества недопустимо. В таких случаях воду анализируют как можно скорее после отбора пробы и затем повторяют анализ сначала через 1—2 дня, затем реже.

Подготовка жидких проб к анализу состоит в следующем. Если в жидкости присутствует отдельная гетерогенная фаза (взвесь), то эту фазу отделяют отстаиванием или центрифугированием. Аналитический контроль заключается в определении количества взвешенных веществ и состава твердой фазы.

Если необходимо определить содержание в пробе отдельных растворенных компонентов (например, ионов тяжелых металлов), то чаще всего прибегают к их осаждению с помощью подходящих реагентов.

Если компонент жидкой пробы определяют посредством его окисления, то иногда приходится считаться с тем, что применяемый реагент расходуется и на окисление тех или иных веществ, присутствующих в твердой фазе. Тогда надо решать, что выгоднее: провести предварительное отстаивание жидкости, чтобы уменьшить расход реагента-окислителя, или же подвергать окислению всю суспензию. В таких случаях надо знать состав обеих фаз — жидкой и твердой — в отдельности и содержание твердой фазы (взвешенных веществ) в единице объема пробы.

При определении газообразных или легко летучих компонентов жидких проб (кислорода, свободного аммиака, свободного сероводорода и т.д.) предварительное фильтрование пробы недопустимо, так как в процессе фильтрования происходят потери определяемого вещества. Тогда на каждое такое определение отбирают специальную пробу и анализируют ее, не фильтруя.

#### 7.4. ОТБОР ПРОБ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

При анализе твердых веществ неравномерных по составу (конгломератов) отбирают так называемую среднюю лабораторную пробу. Весь материал измельчают до кусков подходящей не-



большой величины, затем квартованием отбирают часть этой пробы, измельчают до кусков несколько меньшей величины и снова делят. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не получится проба, по величине достаточная для выполнения всего анализа, но не слишком большая во избежание излишней работы при ее окончательной подготовке. Всю эту пробу измельчают до частиц такого размера, чтобы свести к минимуму ошибки при взятии навесок для анализа, а степень измельчения была достаточной для последующей химической обработки.

Измельчение следует проводить так, чтобы при этой операции не происходило химических изменений или селективного распыления отдельных компонентов.

Если существует вероятность сильного различия в составе разных по величине частиц одной и той же пробы, рекомендуется поступать следующим образом.

При необходимости особо точного анализа всю пробу надо просеять через сита разных размеров (избегая потерь от распыления), взвесить каждую из полученных таким образом фракций и приготовить пробу, отбирая от каждой фракции количество, пропорциональное весу этой фракции.

При выполнении обычных анализов можно всю пробу измельчить достаточно тонко, чтобы, взяв из нее после перемешивания некоторое число мелких порций и смешав их, получить навеску для анализа, состав которой соответствовал бы среднему составу образца.

Для измельчения достаточно твердых образцов (минералов, кремнезема и др.) используют агатовые ступки (фарфоровые непригодны).

После измельчения и взвешивания образца проводят процедуру пробоподготовки для конкретной методики анализа.

### **Контрольные вопросы**

1. Раскройте понятие пробы как репрезентативной части исследуемого объекта.
2. Каковы общие правила отбора проб?
3. Расскажите о простой и смешанной пробах.
4. Расскажите о принципах отбора проб газообразных веществ, поглоительных приборах.
5. Расскажите об отборе проб жидкости, консервации проб.
6. Расскажите о принципах отбора проб твердых веществ.

## Глава 8

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

### 8.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ

*Физическая величина* — одно из свойств физического объекта (физической системы, явления или процесса), общее в качественном отношении для многих физических объектов, но в количественном отношении индивидуальное для каждого из них.

*Размерность физической величины* — выражение в форме степенного одночлена, составленного из произведений символов основных физических величин в разных степенях и отражающее связь данной физической величины с физическими величинами, принятыми в данной системе величин за основные с коэффициентом пропорциональности, равным 1. Степени символов основных величин, входящих в одночлен, в зависимости от связи рассматриваемой физической величины с основными могут быть целыми, дробными, положительными и отрицательными. Понятие размерности распространяется и на основные величины. Размерность основной величины в отношении самой себя равна единице, т.е. формула размерности основной величины совпадает с ее символом.

*Однократное измерение* — измерение, выполненное один раз. Во многих случаях на практике выполняются именно однократные измерения (например, времени реакции по часам).

*Множественное измерение* — измерение физической величины одного и того же размера, результат которого получен из нескольких следующих одно за другим измерений, т.е. состоящее из ряда однократных измерений.

*Абсолютное измерение* — измерение, основанное на прямых измерениях одной или нескольких основных величин и (или) использовании значений физических констант.

*Относительное измерение* — соотнесение измеряемой величины с одноименной единичной, или измерение величины по отношению к одноименной величине, принимаемой за исходную.

*Прямое измерение* — измерение, при котором искомое значение физической величины получают непосредственно.

*Косвенное измерение* — определение искомой физической величины на основании результатов прямых измерений других физических величин, функционально связанных с искомой.

*Совокупные измерения* — проводимые одновременно измерения нескольких одноименных величин, при которых искомые значения величин определяют решением уравнений, получаемых при измерениях этих величин в разных сочетаниях.

## 8.2. ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Любой измерительный процесс подвержен действию множества факторов, искажающих результаты измерения. Отличие результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется погрешностью. Ввиду того, что любой результат измерения содержит погрешность, точное значение измеряемой величины никогда не может быть установлено. Однако возможно указать некоторый диапазон, в пределах которого может с той или иной степенью достоверности находиться истинное значение. Этот диапазон называется неопределенностью результата измерения. Оценка неопределенности результатов химического анализа является важнейшей задачей химической статистики.

В суммарную неопределенность результата измерения вносят вклад погрешности: систематические и случайные. *Систематические* погрешности вызываются известными или устанавливаемыми при детальном рассмотрении процедуры химического анализа причинами. Поскольку систематические погрешности не единичны, результат анализа может включать как положительную, так и отрицательную суммарные систематические погрешности. *Случайные* погрешности не имеют видимой причины. Общая случайная погрешность непостоянна ни по абсолютному значению, ни по знаку, но появление существенной случайной погрешности тем не менее вероятно для каждого анализа. Оценивают случайные погрешности на основе теории математической статистики.

Происхождение систематических и случайных погрешностей связано с разной природой факторов, воздействующих на измерительный процесс: факторы постоянного характера или мало изменяющиеся от измерения к измерению вызывают систематические погрешности, быстро изменяющиеся — случайные погрешности.

С понятиями систематической и случайной погрешностей тесно связаны два важнейших понятия — правильность и воспроизводимость. Правильностью называется качество результатов измерения (или измерительной процедуры в целом), характеризующее малость систематической погрешности, воспроизводимостью — качество, характеризующее малость случайной погрешности.

Поскольку воспроизводимость характеризует степень рассеяния данных относительно среднего их значения, для оценки вос-

производимости необходимо предварительно вычислить среднее  $\bar{x}$  из серии результатов повторных (параллельных) измерений  $x_1, x_2, x_n$ :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (8.1)$$

В обрабатываемой серии результатов должны отсутствовать промахи — отдельные значения, резко отличающиеся от остальных и, как правило, полученные в условиях грубого нарушения измерительной процедуры. Поэтому, прежде всего, следует путем изучения условий эксперимента проверить серию данных на наличие промахов и при обнаружении таковых исключить их из рассмотрения.

В качестве меры разброса данных относительно среднего используют дисперсию

$$\sigma(x) = s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (8.2)$$

и производные от нее величины — абсолютное стандартное отклонение

$$s(x) = \sqrt{\sigma(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (8.3)$$

где  $(n - 1)$  — число степеней свободы (обозначается чаще всего символом  $f$ ), и относительное стандартное отклонение

$$s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}}. \quad (8.4)$$

По относительным стандартным отклонениям можно сравнивать воспроизводимости не только конкретных данных, но и методик и даже методов в целом.

Вклад случайной погрешности в общую неопределенность результата измерения можно оценить посредством методов теории вероятностей и математической статистики.

Ввиду наличия случайной погрешности одна и та же величина  $x$  при каждом последующем измерении приобретает новое, непрогнозируемое значение. Такие величины называются случайными. Случайными величинами являются не только отдельные результаты измерений  $x_i$ , но и средние  $\bar{x}$ . Поэтому  $\bar{x}$  может служить лишь приближенной оценкой результата измерения. В то же время, используя величины  $\bar{x}$  и  $s^2(x)$ , можно оценить диапазон значений, в ко-

тором с заданной вероятностью  $P$  может находиться результат. Эта вероятность  $P$  называется доверительной вероятностью, а соответствующий ей интервал значений — доверительным интервалом.

Строгий расчет границ доверительного интервала случайной величины возможен лишь в предположении, что эта величина подчиняется некоторому известному закону распределения, который характеризует относительную долю тех или иных значений случайной величины при ее многократном воспроизведении. Математическим выражением закона распределения случайной величины служит ее функция распределения  $p(x)$ . Для результатов химического анализа наиболее характерна функция нормального (гауссова) распределения:

$$p(x) = [\exp(b - x)^2 / (2\sigma^2)] / (\sigma\sqrt{2\pi}), \quad (8.5)$$

где  $b$  — математическое ожидание;  $\sigma$  — дисперсия случайной величины  $x$ .

В предположении подчинения случайной величины  $x$  нормальному закону распределения ее доверительный интервал рассчитывается как

$$x \pm t(P, f)s(x), \quad (8.6)$$

где  $t$  — коэффициент Стьюдента.

Значения этого коэффициента для разных  $P$  и  $f$  приводятся в соответствующих таблицах.

Если единичные значения  $x$  имеют нормальное распределение, то и среднее  $\bar{x}$  тоже имеет нормальное распределение. Поэтому формулу Стьюдента для расчета доверительного интервала можно записать и для среднего:

$$\bar{x} \pm t(P, f)s(\bar{x}). \quad (8.7)$$

Для серии из  $n$  значений  $s(\bar{x}) = s(x)/\sqrt{n}$ . Поэтому доверительный интервал для величины, рассчитанной из серии  $n$  параллельных измерений, можно записать следующим образом:

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}}. \quad (8.8)$$

**Пример 1.** Для серии значений объемов титранта, равных 9,22; 9,26; 9,24 и 9,27 мл, рассчитать среднее и доверительный интервал среднего значения при  $P = 0,95$ .

**Решение.** Среднее значение

$$\bar{x} = \frac{9,22 + 9,26 + 9,24 + 9,27}{4} = 9,248 \text{ мл.}$$

Стандартное отклонение

$$\begin{aligned}s(x) &= \\&= \sqrt{\frac{(9,22 - 9,248)^2 + (9,26 - 9,248)^2 + (9,24 + 9,248)^2 + (9,27 - 9,248)^2}{4 - 1}} = \\&= 0,0222 \text{ мл.}\end{aligned}$$

Табличное значение коэффициента Стьюдента  $t(P = 0,95, f = 3) = 3,18$ .

Доверительный интервал составляет  $9,248 \pm \frac{3,18 \cdot 0,0222}{\sqrt{4}} = (9,25 \pm 0,04) \text{ мл.}$

При расчете доверительного интервала встает вопрос о выборе доверительной вероятности  $P$ . При слишком малых значениях  $P$  выводы становятся недостаточно надежными. Слишком большие (близкие к 1) значения брать тоже нецелесообразно, так как в этом случае доверительные интервалы оказываются слишком широкими, малоинформативными. Для большинства химико-аналитических задач оптимальное значение  $P = 0,95$ . Именно эту величину доверительной вероятности будем использовать в дальнейшем.

Отметим еще раз, что доверительный интервал позволяет охарактеризовать лишь случайную составляющую неопределенности. Оценка систематической составляющей представляет самостоятельную задачу.

Оценить правильность результатов анализа значительно сложнее, чем воспроизводимость. Для оценки воспроизводимости не надо иметь ничего кроме серии параллельных результатов измерения. Для оценки же правильности необходимо сравнение результата измерения с истинным значением. Строго говоря, такое значение никогда не может быть известно. Однако для практических целей можно вместо истинного использовать любое значение, систематическая погрешность которого пренебрежимо мала. Если при этом и случайная погрешность также пренебрежимо мала, то такое значение можно считать точной величиной.

Величина, принимаемая за истинное значение, называется действительной величиной и обозначается  $a$ .

Важнейшие способы получения информации о действительном значении содержания определяемого компонента в образце:

1) образец анализируют повторно, используя другую методику, о которой известно, что она не содержит систематической погрешности. При этом важно, чтобы такая методика была независима от проверяемой;

2) способ «введено — найдено». В этом случае готовят для анализа образец с известным содержанием определяемого компонента. Полученный результат («найден») сравнивают с заданным содержанием («введено»);

3) использование стандартных образцов. В качестве объекта анализа выбирают подходящий стандартный образец, а данные о содержании определяемого компонента берут из паспорта стандартного образца.

После получения тем или иным способом независимых данных о содержании определяемого компонента их необходимо сравнить с результатами, полученными по проверяемой методике.

Рассмотрим случай проверки правильности результата химического анализа сравнением его с независимыми данными. Проверяемый результат, являясь средним из нескольких параллельных определений, представляет случайную величину  $\bar{x}$ . Результат же, используемый для сравнения, в ряде случаев можно считать точной (действительной) величиной  $a$ . Это возможно, когда случайная погрешность результата, используемого для сравнения, намного меньше, чем проверяемого, т.е. пренебрежимо мала.

Для решения задачи используется простой тест Стьюдента, согласно которому полуширина доверительного интервала, равная  $t(P, f)s(x)/\sqrt{n}$ , является критической величиной для разности  $|\bar{x} - a|$ , значимой, если

$$|\bar{x} - a| > t(P, f)s(x)/\sqrt{n}. \quad (8.9)$$

Для проверки значимости различия между средним и константой вместо вычисления доверительного интервала можно воспользоваться следующим выражением, полученным из (8.9):

$$|\bar{x} - a| \sqrt{n}/s(x) > t(P, f).$$

Величина

$$|\bar{x} - a| \sqrt{n}/s(x) = \xi \quad (8.10)$$

называется тестовой статистикой для сравниваемых значений.

Поэтому для проверки значимости различия между  $\bar{x}$  и  $a$  можно вычислить соответствующую тестовую статистику и сравнить ее с критическим значением — в данном случае табличным значением коэффициента Стьюдента. Если тестовая статистика превосходит критическое значение, разницу между сравниваемыми величинами следует признать значимой.

**Пример 2.** При определении никеля в стандартном образце сплава получена серия значений (%): 12,11; 12,44; 12,32; 12,28; 12,42. Содержание никеля согласно паспорту образца — 12,38 %. Содержит ли использованная методика систематическую погрешность?

**Решение.** Паспортное содержание никеля считаем действительным (точным) значением и применяем простой тест Стьюдента. Имеем:  $\bar{x} = 12,314$ ,  $s(x) = 0,132$ ,  $n = 5$ ,  $f = 4$ ,  $a = 12,38$ .

$$\xi = (12,38 - 12,314)\sqrt{5}/0,132 = 1,12 < t(P = 0,95, f = 4) = 2,78.$$

Отличие результата анализа от действительного значения незначимо, методика не содержит систематической погрешности.

В обрабатываемой серии данных должны отсутствовать промахи (грубые ошибки). Поэтому прежде чем проводить любую обработку данных (начиная с вычисления среднего), следует выяснить, содержит ли она промахи, и если да, то исключить их из рассмотрения. Для выявления промахов используют так называемый  $Q$ -тест.

Алгоритм  $Q$ -теста состоит в следующем. Серию данных упорядочивают по возрастанию:  $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$ . В качестве возможного промаха рассматривают одно из крайних значений  $x_1$  или  $x_n$  — то, которое дальше отстоит от соседнего значения, т.е. для которого больше разность  $x_2 - x_1$  либо соответственно  $x_n - x_{n-1}$ . Обозначим эту разность  $W_1$ , а размах всей серии, т.е. разность между максимальным и минимальным значением  $x_n - x_1$ ,  $W_0$ . Тестовой статистикой будет отношение

$$\xi_T = W_1/W_0. \quad (8.11)$$

Величина  $\xi_T$  заключена в пределах от 0 до 1. Чем дальше отстоит «подозрительное» значение от основной массы данных, тем выше вероятность того, что это промах — и тем больше в свою очередь величина  $\xi_T$ . Критической величиной служит табличное значение коэффициента  $Q(P, n)$ , зависящее от доверительной вероятности и общего числа данных в серии. Если тестовая статистика превышает критическую величину ( $\xi_T > Q$ ), соответствующее значение считают промахом и из серии данных исключают. После этого следует проверить на наличие промахов оставшиеся данные (с другим значением  $Q$ ), поскольку промах в серии может быть не один.

При применении  $Q$ -теста вместо стандартной доверительной вероятности, равной 0,95, обычно используют значение  $P = 0,90$ . Наиболее достоверные результаты получаются при  $n = 5 \dots 7$ . Для серий большего или меньшего размера  $Q$ -тест недостаточно надежен.

**Пример 3.** При спектрофотометрическом анализе раствора органического красителя получены значения оптической плотности, равные 0,376; 0,398; 0,371; 0,366; 0,372 и 0,379. Содержит ли эта серия промахи? Чему равно среднее значение оптической плотности? Охарактеризуйте воспроизводимость измерения оптической плотности для данного образца.

**Решение.** Полученные результаты в порядке возрастания:

$$0,366; 0,371; 0,372; 0,376; 0,379; 0,398.$$

Разность  $0,371 - 0,366 = 0,005$ , а  $0,398 - 0,379 = 0,019$ , поэтому «кандидат в промахи» — значение 0,398, а  $W_1 = 0,019$ . Размах выборки  $W_0 = 0,398 - 0,366 = 0,032$ . Тестовая статистика равна  $\xi_T = 0,019/0,032 = 0,59$ . При  $P = 0,90$ ,  $n = 6$  критическая величина  $Q = 0,56$ .



Таким образом,  $\xi_T > Q$ , значение 0,398 — промах, его следует исключить.

Проверяем оставшуюся серию значений:  $0,371 - 0,366 = 0,005$ ;  $0,379 - 0,376 = 0,003$ , поэтому следующий кандидат в промахи — 0,366. Имеем:  $W_1 = 0,005$ ;  $W_0 = 0,379 - 0,366 = 0,013$ ;  $\xi_T = 0,005/0,013 = 0,38$ . При  $P = 0,90$ ,  $n = 5$   $Q = 0,64 > \xi_T$ , следовательно, значение 0,366 промахом не является.

Среднее значение оптической плотности

$$\bar{x} = (0,366 + 0,371 + 0,372 + 0,376 + 0,379)/5 = 0,373,$$

а его стандартное отклонение  $s(x) = 0,005$ . Воспроизводимость охарактеризуем относительным стандартным отклонением  $s_r(x) = s(x)/\bar{x} = 0,005/0,373 = 0,013$ .

Обработка серии данных вместе с промахом была бы в этом случае грубой ошибкой и привела бы к серьезному искажению значений  $x$  и  $s(x)$ .

### 8.3. ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты наблюдений записывают в лабораторный журнал. Все записи делают во время эксперимента. Не следует начинать новый опыт, пока результаты предыдущего не занесены в журнал. Никакие заметки не допускаются. Удобно результаты эксперимента сводить в таблицу. Разнообразные наблюдения лучше записывать произвольно. В лабораторный журнал записывают результаты испытаний, ход анализа, описание операций. В конце такого протокола должен быть сделан вывод по результатам эксперимента.

Отчет об эксперименте может быть составлен в следующей форме: ход эксперимента по стадиям; расчет результатов; вычисление абсолютной и относительной ошибки; выводы.

#### Контрольные вопросы

1. Систематические и случайные погрешности: расскажите об их происхождении и оценке.
2. Как оцениваются правильность и воспроизводимость результатов измерения?
3. Дайте определение дисперсии, абсолютному и относительному стандартному отклонениям.
4. Что такое доверительный интервал, доверительная вероятность? Как рассчитать доверительный интервал?
5. Как оценивается правильность результатов анализа?
6. Охарактеризуйте грубые ошибки (промахи), алгоритм Q-теста.

## Глава 9

# СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИЗА

### 9.1. ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О СТАНДАРТИЗАЦИИ

Стандартизация — самостоятельная система, которая является также частью системы управления национальным хозяйством страны и отражает нормативно-техническое состояние средств производства и продукции. Она воздействует на управление национальным хозяйством с помощью системы нормативных документов, научно-технический уровень которых в существенной мере обуславливает достижение целей управления. Как и любая система, она должна выполнять комплекс функций управления, среди которых важное место в обратной связи занимает функция контроля и надзора за соблюдением нормативной документации. В рамках системного информационного подхода стандартизация должна включать метрологическое обеспечение, поскольку оно является способом упорядочения и взаимозаменяемости в измерительном деле.

Система научно-технической информации по стандартизации объединяет Госстандарт России, другие федеральные органы исполнительной власти, институты и центры стандартизации и метрологии Госстандарта России, технические комитеты по стандартизации, органы сертификации и аккредитации, центры научно-технической информации Министерство образования и науки Российской Федерации, территориальные органы других министерств и ведомств. Она взаимодействует с международными и зарубежными национальными организациями по стандартизации и является частью государственной системы научно-технической информации.

Главной целью информационной системы является разработка и внедрение законов, стандартов, классификаторов технико-экономической и социальной информации, а также технических норм, правил, устанавливающих требования безопасности продукции, услуг, работ и процессов и существенно влияющих на уровень и качество жизни населения, на основе современных методов и средств сбора, обработки, хранения и передачи информации. Информационная система обеспечивает органы законодательной и исполнительной власти, предприятия, общественные организации, предпринимателей, международные и зарубежные национальные

организации по стандартизации, метрологии и сертификации все-сторонней и актуализированной информацией по отечественным, международным и национальным стандартам, сведениями по метрологическому обеспечению, сертификационным знакам, стандартизированной терминологии и графическим символам.

## **9.2. АБСОЛЮТНЫЕ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ГРАДУИРОВКА. ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ И СТАНДАРТНЫЕ. СПОСОБ ВНЕШНИХ СТАНДАРТОВ**

Для осуществления химического анализа необходимо знание точного вида градуированной функции (например, не только общей формы описывающего ее алгебраического уравнения, но и конкретных значений его параметров).

Для некоторых методов анализа точный вид градуированной функции известен из теории. Примером таких методов служит гравиметрия (весовой анализ), в котором аналитическим сигналом является масса, а градуированная функция описывается уравнением:

$$m = Mn,$$

где  $m$  — масса чистого вещества;  $M$  — молярная масса;  $n$  — количество вещества.

Подобные методы не нуждаются в экспериментальном определении градуированной функции и называются абсолютными. Однако абсолютных методов химического анализа существует буквально единицы.

Гораздо более распространен случай, когда из теории известен в лучшем случае общий (и при этом чаще всего приближенный) вид градуированной функции, а ее параметры (применительно к данным конкретным условиям анализа) либо заранее неизвестны вообще, либо известны лишь ориентировочно, с точностью, не удовлетворяющей возможностям метода и требованиям к результатам анализа. В таких случаях необходимо устанавливать градуированную функцию экспериментально, эмпирически, как правило, непосредственно перед проведением анализа, поскольку она может сильно зависеть от его условий. Такие методы называют относительными, а процедуру опытного построения градуированной функции — градуировкой. Абсолютные методы не требуют градуировки, а относительные нуждаются в ней. А поскольку относительных методов подавляющее большинство, то градуировка — важнейшая составная часть практически любой аналитической методики.

Очевидно, что для осуществления градуировки необходим, прежде всего, набор образцов с надежно установленным содержа-

нием определяемого компонента. Такие образцы называются образцами сравнения. Среди образцов сравнения следует особо выделить класс, называемый стандартными образцами. Состав материала стандартных образцов надежно установлен и юридически удостоверяется, т.е. каждый стандартный образец имеет официальный документ (паспорт, аттестат), выданный уполномоченным органом (Госстандартом, отраслевой метрологической службой и т.д.), в котором содержатся данные о его составе (как правило, содержания всех макрокомпонентов и важнейших микрокомпонентов). Во многих определенных законодательством случаях (прежде всего при официальной аттестации новой методики) применение стандартных образцов обязательно.

Величины аналитических сигналов (и, соответственно, конкретный вид градуированной функции) могут зависеть, порой существенно, от условий измерения. Поэтому важнейшее требование к процессу градуировки — обеспечение максимально точного соответствия условий градуировки и последующего анализа образца. Это означает, что как градуировка, так и собственно анализ должны выполняться на одном и том же приборе, при одних и тех же значениях инструментальных параметров, а временной интервал между градуировкой и анализом должен быть как можно короче. Кроме того, если на величины аналитических сигналов влияют посторонние компоненты образца (его матрица) или его физическое состояние, то параметры образцов сравнения, используемые для градуировки, должны быть как можно ближе к параметрам анализируемого образца. Поэтому образцы сравнения, в особенности стандартные, очень часто имитируют типичные объекты анализа (существуют, например, стандартные образцы почв, пищевых продуктов, природных вод, рудных концентратов и т.д.). Применяются и специальные приемы градуировки, обеспечивающие максимальную адекватность условий градуировки условиям анализа.

Наиболее простой способ градуировки — способ внешних стандартов. Его часто называют также «способ обычной градуировки» либо «способ градуированного графика». Способ заключается в следующем: берут ряд образцов сравнения с содержанием определяемого компонента  $C_1, C_2, \dots, C_n$ , проводят с ними все необходимые согласно методике аналитические процедуры и измеряют их аналитические сигналы ( $y_1, y_2, \dots, y_n$ , соответственно). По полученным парам экспериментальных значений ( $C_i, y_i$ ) строят зависимость  $y$  от  $C$  и аппроксимируют ее подходящей алгебраической функцией либо графически. При этом обычно стараются выбирать такие условия анализа, чтобы эта зависимость была линейной. Затем анализируют неизвестный образец, измеряют его аналитический сигнал  $y_x$  и с использованием полученной градуированной функции находят (также алгебраически либо графически) соот-

ветствующее ему значение  $C_x$ . Например, в случае линейной градуированной функции, описываемой уравнением  $y = kC + B$ , известное содержание

$$C_x = (y_x - B)/k.$$

Величина  $B$  — значение аналитического сигнала при нулевой концентрации определяемого компонента, называется фоновым значением сигнала. Оно важно при оценке чувствительности методик.

В способе внешних стандартов образцы сравнения готовят и применяют отдельно от анализируемого образца.

### 9.3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Внутрилабораторный (внутренний) контроль количественного химического анализа и других видов лабораторных исследований — необходимый и важнейший инструмент обеспечения их качества, что зафиксировано и в нормативных документах. Естественно, что хорошо организованный внутрилабораторный контроль стал непременным условием аккредитации лабораторий. Однако на практике ведение контрольных карт, выполнение расчетов по современным алгоритмам возможно лишь с использованием компьютерных программ. Для автоматизации внутрилабораторного контроля качества разработаны специальные компьютерные программы, с помощью которых можно:

- вводить в компьютер и хранить результаты внутрилабораторного контроля по любому числу определяемых показателей и контрольных материалов;
- контролировать точность как по алгоритму Вестгарда, так и с помощью кумулятивных сумм с графическим представлением данных (контрольные карты);
- вести контроль сходимости по размахам с графическим представлением данных (контрольные карты);
- выявлять «тревожные признаки», указывающие на возможный выход анализа из-под контроля в будущем (для принятия профилактических мер);
- осуществлять фильтрацию данных;
- получать несмещенные оценки основных характеристик анализа (показатели правильности, сходимости и воспроизводимости анализа);
- проводить дисперсионный анализ результатов контроля качества;
- выводить на печать первичные результаты анализа и результаты оценки;
- рассчитывать критические значения наиболее важных статистических функций при любом числе степеней свободы;

- вести статистический (по альтернативному признаку) контроль качества;
- выполнять расчеты при использовании метода добавок.

## 9.4. ЭТАЛОНЫ

Эталоны — особый класс средств измерений высшей точности, при помощи которых воспроизводятся единицы физических величин с целью передачи их размера рабочим средствам измерений. Эталоны подразделяют на первичные и вторичные. Первичные (а также специальные первичные) эталоны утверждают в качестве государственных эталонов. Вторичные эталоны подразделяют на эталоны-копии, эталоны сравнения и рабочие эталоны. Наряду с эталонами распространен класс средств измерений, предназначенных для поверки. Их называют образцовыми средствами измерений.

Образцовое средство измерений — предназначенное или применяемое для поверки рабочих или подчиненных образцовых средств измерений. Образцовые средства измерений в зависимости от точности подразделяются на разряды. Число разрядов для каждого вида средств измерений устанавливается государственной поверочной схемой.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение стандартизации.
2. Укажите абсолютные и относительные методы химического анализа.
3. Расскажите о стандартных образцах и образцах сравнения, градуировке.
4. Расскажите о методе внешних стандартов.
5. Дайте определение эталонов.

## Глава 10

# ОРГАНИЗАЦИЯ ТРУДА В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Основой работы в химической лаборатории является соблюдение каждым сотрудником правил техники безопасности. Более опытные работники должны курировать менее опытных работников, а также создавать нормальную психологическую атмосферу. Химические лаборатории потенциально опасны.

Нельзя отступать от правил и требований техники безопасности. Умение работать без травм — один из критериев профессиональной квалификации лаборанта-химика в частности и специалиста вообще. Знать требования техники безопасности, уметь применять их в нестандартных ситуациях — признак высокой квалификации специалистов и стабильной работы подразделения.

За результаты работы сотрудников и в целом лаборатории отвечает руководитель лаборатории. В лабораториях назначается ответственный за технику безопасности каждого лабораторного помещения, в том числе подсобного.

Старшие научные сотрудники или руководители групп контролируют все работы по синтезу, анализу и испытаниям химических веществ в полном объеме; присутствуют при выполнении опасных работ.

Ответственным за технику безопасности в лаборатории назначается наиболее опытный химик, хорошо знакомый с техникой и технологией лабораторных работ. В его обязанности входят:

- 1) регулярный инструктаж по технике безопасности (по графику, утвержденному руководителем лаборатории);
- 2) проведение проверок оборудования и приборов;
- 3) обсуждение всех случаев нарушения правил техники безопасности;
- 4) консультации для сотрудников лаборатории;
- 5) разработка мероприятий по охране труда.

К работе в химической лаборатории допускаются лица, прошедшие медицинскую комиссию и инструктаж по технике безопасности.

В химических лабораториях задания по испытаниям выдаются руководителями специалистам, владеющим всеми приемами и

методами анализа и определения состава вещества. Коллектив лаборатории должен быть взаимозаменяемым.

К работе с химическими веществами нельзя приступать при наличии травм и воспалительных процессов кожи. Любые работы в химической лаборатории необходимо выполнять тщательно и аккуратно. На рабочем месте должны находиться только необходимые реактивы и приборы.

Все результаты опытов и экспериментов вносятся в журнал в ходе выполнения работы. В рабочем журнале также проводят расчеты. При описании эксперимента отмечают все происходящие физические процессы — выделение газа, тепловые эффекты и т.п. Исследовательские работы проводят с небольшим количеством вещества.

Каждый работающий в лаборатории должен иметь средства индивидуальной защиты — очки или маску для защиты глаз и лица, респираторы для защиты органов дыхания, противогаз для работы в особо опасных условиях, резиновые перчатки, а также спецодежду — халат, костюм, фартук, специальную обувь.

В обязанности химика-аналитика и химика-эколога входит проведение качественного и количественного анализа, включающего весовой, объемный, титриметрический, оксидиметрический, комплексометрический, физико-химический методы анализа искусственных и природных объектов.

Как правило, химические лаборатории и другие подразделения являются потенциально вредными для здоровья. В связи с этим работники должны иметь соответствующие льготы: сокращенный рабочий день, дополнительные отпуска и пенсионное обеспечение, доплату за вредные условия труда.

### **Контрольные вопросы**

1. Перечислите обязанности лиц, ответственных за технику безопасности в лаборатории.
2. Назовите основные средства индивидуальной защиты в химической лаборатории.
3. Какими навыками должны владеть сотрудники лабораторий химического профиля?



## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Коэффициенты Стьюдента для разных чисел степеней свободы  $f$   
и значений доверительной вероятности  $P$**

$n^*$	$f$	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
2	1	6,314	12,706	63,657
3	2	2,920	4,303	9,925
4	3	2,353	3,182	5,841
5	4	2,132	2,776	4,604
6	5	2,015	2,571	4,032
7	6	1,943	2,447	3,707
8	7	1,895	2,365	3,449
9	8	1,860	2,306	3,355
10	9	1,833	2,262	3,250
11	10	1,812	2,228	3,169
13	12	1,782	2,179	3,055
15	14	1,761	2,145	2,977
17	16	1,746	2,120	2,921
19	18	1,734	2,101	2,878
21	20	1,725	2,086	2,845
23	22	1,717	2,074	2,819
25	24	1,711	2,064	2,797
27	26	1,706	2,056	2,779
29	28	1,701	2,048	2,763
31	30	1,697	2,042	2,750

\* Число определений.

**$Q$ -коэффициенты для доверительной вероятности  $P = 0,90$  и разных значений  $n$**

$n$	$Q$	$n$	$Q$	$n$	$Q$	$n$	$Q$
3	0,94	5	0,64	7	0,51	9	0,44
4	0,76	6	0,56	8	0,47	10	0,41

**ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАДАНИЙ***Техника взятия навески*

1. Точно взвешивают часовое стекло на аналитических весах (0,0001 г), помещают на него необходимое количество вещества и снова взвешивают. По разности двух взвешиваний определяют величину навески.

2. Помещают на часовое стекло или в бюкс некоторое количество вещества и взвешивают. Затем отсыпают порцию вещества в химический стакан или мерную колбу, или реактор и взвешивают часовое стекло с остатком вещества. Разность между первым и вторым взвешиванием и составит величину навески.

*Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )*

Содержание кристаллизационной воды определяют по уменьшению массы кристаллогидрата после высушивания.

Ход определения:

1) взятие навески:

- масса бюкса с  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 26,9669 г,
- масса бюкса — 25,3793 г,
- навеска  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 1,5876 г;

2) сушка кристаллогидрата (масса бюкса с  $\text{CuSO}_4$ ):

I взвешивание — 26,4131 г,

II взвешивание — 26,4129 г,

III взвешивание — 26,4129 г;

3) масса кристаллизационной воды = (масса бюкса с  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) – (масса бюкса с  $\text{CuSO}_4$ ) = 26,9669 – 26,4129 = 0,5540 г;

4) содержание кристаллизационной воды в  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  = 
$$= \frac{\text{масса кристаллизационной воды} \cdot 100}{\text{масса } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,5540 \cdot 100}{1,5876} = 34,89 \%;$$

5) теоретическое содержание кристаллизационной воды:

1 моль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 249,68 г,

5 моль  $\text{H}_2\text{O}$  — 90,075 г,

$$\frac{249,68}{90,075} = \frac{100}{X},$$

$$X = \frac{90,075 \cdot 100}{249,68} = 36 \%;$$

6) определение абсолютной и относительной ошибок определения:

абсолютная ошибка  $34,89 - 36 = -1,11$ , относительная ошибка

$$\frac{\text{абсолютная ошибка} \cdot 100}{\text{теоретическая}} = \frac{-1,11 \cdot 100}{36} = -3,08 \, \%$$

*Приготовление растворов приблизительной концентрации*

1. Приготовить 60 г 20%-го раствора KBr.

Расчет:

в 100 г 20%-го раствора — 20 г KBr,

в 60 г 20%-го раствора — X,

$$X = \frac{60 \cdot 20}{100} = 12 \text{ г KBr,}$$

$$60 - 12 = 48 \text{ г H}_2\text{O.}$$

Ход работы:

взвесить на технических весах (0,01 г) приблизительно 12 г KBr, перенести в мерную посуду (химический стакан, колбу плоскодонную или коническую), добавить 48 мл дистиллированной воды, отмерив мензуркой. Перемешать, подписать название вещества, химическую формулу, концентрацию, обозначить: «20%-й раствор».

2. Приготовить 1 л 1 М раствора NaCl.

Расчет:

в 1 л 1 М раствора NaCl содержится 1 моль NaCl или 58,5 NaCl.

Ход работы:

взвесить на технических весах приблизительно 58,5 г NaCl, перенести в химический стакан или мерную колбу, добавить дистиллированной воды до метки 1000 мл или 1 л. Перемешать, подписать название вещества, химическую формулу, концентрацию, обозначить «1 М раствор».

3. Приготовить 1 л 1 н. раствора KBr.

Расчет:

1 л 1 н. раствора KBr содержит 1 моль KBr или  $39 + 80 = 119$  KBr.

Ход работы:

взвесить на технических весах примерно 119 г KBr, перенести в химический стакан или мерную колбу вместимостью 1 л, добавить дистиллированной воды до метки 1000 мл или 1 л, перемешать, подписать название, химическую формулу, обозначить концентрацию: «1 н.».

4. Приготовить 0,5 л 0,1 н. раствора CuSO<sub>4</sub>.

Расчет:

в 0,5 л 0,1 н. раствора CuSO<sub>4</sub> содержится

$$\frac{0,1\text{M}(\text{CuSO}_4)}{2 \cdot 2} = \frac{0,1 \cdot 159,5}{2 \cdot 2} = 3,98 \text{ г CuSO}_4.$$

Ход работы:

взвесить на технических весах примерно 3,98 г  $\text{CuSO}_4$ , перенести в химический стакан или мерную колбу вместимостью 500 мл, добавить дистиллированной воды до метки 500 мл, перемешать, подписать название, химическую формулу, обозначить концентрацию: « $\approx 0,1$  н.».

5. Приготовить 1 л 0,2 н. раствора NaOH.

Расчет:

1 л 0,2 н. раствора NaOH содержит  $0,2 \cdot 40 = 8$  г NaOH.

Но так как NaOH и другие щелочи химически активные вещества и на их поверхности образуются карбонаты и гидрокарбонаты, то необходимо навеску щелочи взять в 1,5 раза больше расчетной, т. е.  $8 \cdot 1,5 = 12$  г NaOH.

Ход работы:

взвесить на технических весах примерно 12 г NaOH, перенести в химический стакан, обработать небольшим количеством дистиллированной воды осторожно, не перемешивая. Эту жидкость, содержащую карбонаты и гидрокарбонаты, удалить декантацией. Добавить дистиллированную воду до метки 1 л, перемешать. Перелить в химическую колбу или бутылку, подписать название, химическую формулу, концентрацию: « $\approx 0,2$  н.».

### *Приготовление растворов точной концентрации*

Такие растворы готовят в мерной химической посуде, навеску берут на аналитических весах (0,0001 г) или из фиксала.

1. Приготовление раствора из фиксала.

Ампула фиксала (стандарт-титра) содержит точное количество вещества, необходимое для приготовления 1 л раствора необходимой концентрации (часто 0,1 н. концентрации).

Ход работы:

содержимое ампулы разбить и количественно перенести в мерную колбу вместимостью 1 л. Довести объем раствора до метки, закрыть пробкой, перемешать. Подписать название, химическую формулу, обозначить концентрацию.

2. Приготовить 250 мл 0,22 н. раствора KBr.

Расчет:

масса навески вещества

$$\begin{aligned} m_{\text{KBr}} &= c(f_{\text{экв}}(\text{KBr}) \cdot V(\text{KBr}) \cdot M(f_{\text{экв}}(\text{KBr}) \text{KBr}) = \\ &= 0,22 \cdot 119 \cdot 0,25 = 6,5450 \text{ г.} \end{aligned}$$

Ход работы:

взять навеску KBr на аналитических весах:

масса часового стекла с KBr — 22,7296 г,

масса часового стекла — 16,0085 г,

навеска KBr —  $22,7296 - 16,0085 = 6,7211$  г.

Перенести навеску KBr в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавить дистиллированной воды до метки 250 мл, перемешать, закрыв пробкой. Подписать название, химическую формулу, точную концентрацию.

Пересчет:

6,5450 г KBr — 0,22 н. KBr

6,7211 г KBr —  $X$  н.

$$X = \frac{6,72 \cdot 0,22}{6,5450} = 0,2259 \text{ н. KBr.}$$

Поправочный коэффициент:

$$k = \frac{c(f_{\text{экв}}(\text{KBr})\text{KBr})_{\text{практ}}}{c(f_{\text{экв}}(\text{KBr})\text{KBr})_{\text{теор}}} = \frac{0,2259}{0,2200} = 1,0269.$$

3. Приготовить 500 мл 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Расчет:

масса навески вещества

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c(f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{SO}_4)V(\text{H}_2\text{SO}_4)M(f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ = 2 \cdot 49 \cdot 0,5 = 49 \text{ г.}$$

Исходная серная кислота 94 % ( $\rho = 1,8312 \text{ г/см}^3$ ).

В 100 г 94%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 94 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

в  $X$  г — 49 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

$$X = \frac{49 \cdot 100}{94} = 52,12 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4,$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{52,12}{1,8312} = 28,46 \approx 28,5 \text{ мл 94\%-й } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Ход работы:

в мерную колбу вместимостью 500 мл налить дистиллированную воду (примерно 450 мл), затем мерным цилиндром отобрать 28,5 мл 94%-й серной кислоты. **Кислоту добавляют в воду!** Очень осторожно довести объем раствора до метки дистиллированной водой. Закрывать пробкой, перемешать. Подписать химическую формулу, концентрацию, определяемую титриметрическим методом.

### *Экстракция анилина из водной эмульсии*

Ход работы:

- проверить делительную воронку на герметичность. Смазать края вазелином;
- эмульсию анилина и воды налить в делительную воронку до половины. Туда же добавить диэтиловый эфир в объеме около половины взятой эмульсии. Закрывать воронку пробкой;

- перемешать содержимое делительной воронки (придерживая пробку) в течение 15 мин;
- делительную воронку закрепить в штативе и оставить на некоторое время для полного расслоения двух жидкостей;
- открыв кран, осторожно удалить воду, регулируя ее выход краном. После удаления воды кран закрыть;
- через горло воронки вылить раствор анилина в диэтиловом эфире.

### *Перегонка этанола $C_2H_5OH$*

Ход работы:

- собрать прибор для перегонки низкокипящих жидкостей;
- в колбу Вюрца поместить  $C_2H_5OH$  с примесями высококипящих веществ;
- нагреть колбу Вюрца, снабженную термометром, до  $t \approx 78^\circ C$ , соответствующей температуре кипения  $C_2H_5OH$ ;
- проходя холодильник Либиха, который охлаждается водой, пары  $C_2H_5OH$  конденсируются;
- через аллонж очищенный этанол поступает в колбу — приемник;
- в колбе Вюрца остаются примеси высококипящих веществ.

Н.В. Перегонка высококипящих жидкостей, перегонка с водяным паром, перегонка в вакууме, фракционная перегонка изучаются в практикуме «Органический синтез».

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Авсевич Е. А., Сашников В. Н.* Государственный надзор за стандартами и средствами измерений. — М.: Изд-во стандартов, 1987.

*Барковский В. Ф., Городенцева Т. Б., Толорова Н. Б.* Основы физико-химических методов анализа. — М.: Высш. шк., 1983.

*Глинка Н. Л.* Общая химия. — М.: Химия, 2000.

*Захаров Л. Н.* Начала техники лабораторных работ. — Л.: Химия, 1981.

*Захаров Л. Н.* Техника безопасности в химических лабораториях. — Л.: Химия, 1991.

*Камышиников В. С.* Техника лабораторных работ. — Минск: «Беларуская Навука», 2002.

*Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1973.

*Коровин Н. В.* Общая химия. — М.: Высш. шк., 2002.

*Новицкий Н. И.* Организация производства на предприятиях. — М.: Финансы и статистика, 2003.

Новый справочник химика и технолога: В 7 т. — СПб.: Профессионал, 2002.

*Пустовалова Л. М., Никанорова И. Е.* Техника лабораторных работ. — М.: Феникс, 2004.

*Цитович Н. К.* Курс аналитической химии. — М.: Высш. шк., 1985.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
Глава 1. <b>Химические лаборатории и их оснащение</b> .....	4
1.1. Лаборатории: назначение, классификация, требования техники безопасности .....	4
1.2. Санитарно-техническое оборудование лабораторий .....	7
1.3. Газо-, водо-, электроснабжение лабораторий .....	8
1.4. Лабораторная мебель .....	11
1.5. Лабораторная посуда, металлическое оборудование, лабораторный инструмент .....	12
1.6. Техника работы с посудой и пробками. Мытье и сушка посуды .....	23
Глава 2. <b>Весы и взвешивание</b> .....	29
2.1. Назначение и классификация весов .....	29
2.2. Техника взвешивания .....	33
Глава 3. <b>Складское хозяйство</b> .....	37
Глава 4. <b>Оборудование для высокого давления и вакуума</b> .....	40
4.1. Виды, назначение, устройство .....	40
4.2. Правила безопасности работы .....	43
Глава 5. <b>Основные лабораторные операции</b> .....	45
5.1. Измельчение и смешивание .....	45
5.2. Виды концентраций. Приготовление растворов .....	47
5.3. Экстракция и высаливание .....	52
5.4. Фильтрование .....	55
5.5. Центрифугирование .....	59
5.6. Дистилляция .....	59
5.7. Сублимация (возгонка) .....	68
5.8. Выпаривание и упаривание .....	69
5.9. Нагревание и прокаливание .....	70
5.10. Сушка, кристаллизация, охлаждение .....	72
Глава 6. <b>Определение физических констант</b> .....	80
6.1. Определение плотности жидких и твердых веществ .....	80
6.2. Определение вязкости жидкости .....	85
6.3. Определение показателя преломления .....	90
6.4. Определение температуры плавления и кипения .....	93
Глава 7. <b>Пробоотбор</b> .....	98
7.1. Основные виды проб .....	98



---

7.2. Отбор проб газообразных веществ (воздуха) .....	99
7.3. Отбор проб жидкости .....	100
7.4. Отбор проб твердых веществ .....	103
<b>Глава 8. Математическая обработка экспериментальных данных .....</b>	<b>105</b>
8.1. Основные термины и понятия .....	105
8.2. Погрешности измерений. Обработка экспериментальных данных .....	106
8.3. Запись результатов эксперимента .....	112
<b>Глава 9. Стандартизация и контроль качества анализа .....</b>	<b>113</b>
9.1. Общее понятие о стандартизации .....	113
9.2. Абсолютные и относительные методы анализа. Градуировка. Образцы сравнения и стандартные. Способ внешних стан- дартов .....	114
9.3. Контроль качества химического анализа .....	116
9.4. Эталоны .....	117
<b>Глава 10. Организация труда в химической лаборатории .....</b>	<b>118</b>
Приложение .....	120
Примеры практических заданий .....	121
Список рекомендуемой литературы .....	126

---

*Бэллa Михайловна ГАЙДУКОВА*  
**ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

Учебное пособие  
*Издание шестое, стереотипное*

ЛЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 06.01.21.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 <sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 6,72. Тираж 100 экз.

Заказ № 051-21.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.