

**Мельничук Д.О., Мельничук С.Д., Войціцький В.М.,
Кліх Л.В., Томчук В.А., Хижняк С.В., Цвіліховський В.І.**

АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

**ОБЛАШТУВАННЯ ХІМІЧНИХ АНАЛІТИЧНИХ ЛАБОРАТОРІЙ,
ЗАГАЛЬНОПРИНЯТІ ТА ДОДАТКОВІ ПІДГОТОВЧІ РОБОТИ
ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ
(навчальний посібник)**



Київ – 2016

УДК 542.2
БК48я73
М 40

**Рекомендовано Вченою радою Національного університету
біоресурсів і природокористування України
(протокол № 11 від 24 червня 2015 р.)**

Мельничук Д.О., Мельничук С.Д., Войціцький В.М., Кліх Л.В., Томчук В.А., Хижняк С.В., Цвіліховський В.І. Аналітичні методи лабораторних досліджень. Облаштування хімічних аналітичних лабораторій, загально прийняті та додаткові підготовчі роботи для досліджень. Навчальний посібник/ За редакцією академіка НАН України і НААН України Д.О. Мельничука. – К.:, 2016.– с.

В навчальному посібнику розглянуті загальні питання правил роботи в аналітичній хімічній лабораторії та її облаштування, а саме вимоги до приміщення, водопостачання, каналізації, газопостачання, вентиляції, електрообладнання, лабораторних меблів тощо.

Особлива увага приділена проведенню загальноприйнятих робіт у хімічній аналітичній лабораторії, таких як миття і сушіння лабораторного посуду, зважування речовин, вимір і регулювання температури, нагрівання й охолодження речовин, створення розрідженого стану, перегонка, концентрування, перемішування і екстракція речовин, титрування розчинів. Описані окремі підготовчі роботи: кристалізація; визначення густини, в'язкості, температури плавлення й кипіння, вологості, тиску, висушування і здрібнення речовин, приготування розчинів тощо. Наводиться оцінка похибок, вірогідності й точності результатів дослідження, подано основні правила оформлення звітів.

Навчальний посібник розрахований на студентів, аспірантів та молодих фахівців, які будуть працювати в сучасних хімічних аналітичних лабораторіях.

Рецензенти:

Цехмістренко С.І., доктор сільськогосподарських наук, професор, Білоцерківський національний аграрний університет

Капля О.А., доктор біологічних наук, Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України

ISBN

©Мельничук Д.О., Мельничук С.Д.,
Войціцький В.М., Кліх Л.В.,
Томчук В.А., Хижняк С.В.,
Цвіліховський В.І.
© НУБіП України

ЗМІСТ

| | | |
|--------|---|-----|
| | ВСТУП | 6 |
| 1. | ОСНОВНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ АНАЛІТИЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ..... | 9 |
| 2. | УСТРІЙ ТА ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ЛАБОРАТОРІЇ..... | 21 |
| 2.1. | Устрій типової хімічної аналітичної лабораторії | 21 |
| 2.2. | Матеріали для виготовлення хімічного лабораторного посуду та пристроїв..... | 30 |
| 2.3. | Елементи скляних з'єднань..... | 34 |
| 2.4. | Лабораторний посуд і пристрої | 40 |
| 2.5. | Допоміжні пристосування в хімічній аналітичній лабораторії | 65 |
| 3. | ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ХІМІЧНІ РЕАКТИВИ ТА ПРАВИЛА ПОВОДЖЕННЯ З НИМИ..... | 72 |
| 3.1. | Класифікація реактивів за ступенем їх чистоти..... | 72 |
| 3.2. | Основні правила поведження з реактивами..... | 75 |
| 4. | ОСНОВНІ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ПІДГОТОВЧИХ ЗАГАЛЬНОПРИЙНЯТИХ РОБІТ В ХІМІЧНІЙ АНАЛІТИЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ..... | 79 |
| 4.1. | Миття лабораторного посуду..... | 79 |
| 4.2. | Висушування лабораторного посуду після миття..... | 84 |
| 4.3. | Зважування речовин..... | 85 |
| 4.3.1. | Класифікація та характеристика терез..... | 85 |
| 4.3.2. | Загальні правила користування аналітичними терезами та можливі похибки зважування..... | 92 |
| 4.4. | Вимір і регулювання температури..... | 95 |
| 4.4.1. | Типи рідинних термометрів..... | 96 |
| 4.4.2. | Електричні термометри, пірометри, термохімічні вимірювачі температури, електронні термометри..... | 99 |
| 4.4.3. | Регулювання температури | 102 |
| 4.5. | Нагрівання і охолодження речовини..... | 102 |
| 4.5.1. | Газові пальники..... | 103 |
| 4.5.2. | Прилади для прямого нагрівання..... | 104 |
| 4.5.3. | Нагрівальні бані..... | 105 |
| 4.5.4. | Електричні печі..... | 107 |
| 4.5.5. | Сушильні електричні шафи..... | 108 |
| 4.5.6. | Термостати..... | 111 |
| 4.5.7. | Засоби та прилади для охолодження..... | 113 |

| | | |
|---------|--|------------|
| 4.6. | Створення розрідженого стану повітря (вакууму) в герметизованих приладах..... | 116 |
| 4.6.1. | Механічні та дифузійні вакуумні насоси..... | 118 |
| 4.6.2. | Водоструменеві вакуумні насоси..... | 120 |
| 4.7. | Перегонка (дистиляція) рідин..... | 122 |
| 4.7.1. | Проста перегонка рідин..... | 122 |
| 4.7.2. | Дробова (фракційна) перегонка рідин..... | 125 |
| 4.7.3. | Перегонка рідин при зниженому тиску (у вакуумі)..... | 126 |
| 4.7.4. | Перегонка рідини з водяною парою..... | 128 |
| 4.7.5. | Ректифікація в колонках..... | 130 |
| 4.7.6. | Очищення води..... | 132 |
| 4.8. | Фільтрування і центрифугування речовин, концентрування макромолекул в розчинах..... | 136 |
| 4.8.1. | Фільтрування речовин..... | 136 |
| 4.8.2. | Центрифугування речовин..... | 140 |
| 4.8.3. | Концентрування речовин в розчинниках..... | 149 |
| 4.9. | Екстракція речовини..... | 152 |
| 4.9.1. | Екстракція твердих речовини..... | 153 |
| 4.9.2. | Екстракція речовини з розчинів..... | 154 |
| 4.10. | Перемішування речовин..... | 157 |
| 4.10.1. | Основні підходи для перемішування і збовтування речовин..... | 157 |
| 4.10.2. | Типи мішалок..... | 158 |
| 4.11. | Титрування розчинів..... | 160 |
| 5. | ДОДАТКОВІ ДО ЗАГАЛЬНОПРИНЯТИХ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ПІДГОТОВЧИХ РОБІТ В ХІМІЧНІЙ АНАЛІТИЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ..... | 165 |
| 5.1. | Кристалізація речовин..... | 165 |
| 5.1.1 | Вибір розчинника для кристалізації..... | 165 |
| 5.1.2. | Приготування розчину для кристалізації..... | 166 |
| 5.1.3. | Протікання процесу кристалізації та відділення кристалів | 166 |
| 5.1.4. | Перекристалізація речовин сублімацією..... | 168 |
| 5.2. | Визначення густини речовин..... | 170 |
| 5.2.1. | Визначення густини речовин піктомитрами..... | 170 |
| 5.2.2. | Визначення густини речовини аерометрами (денситометрами)..... | 173 |
| 5.2.3. | Визначення густини речовини гідростатичним зважуванням..... | 174 |
| 5.3. | Визначення в'язкості речовин (віскозиметрія)..... | 175 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.3.1. | Основні типи віскозиметрів..... | 176 |
| 5.3.2. | Визначення динамічної, кінематичної і відносної в'язкості розчинів..... | 178 |
| 5.4. | Визначення температури плавлення речовин..... | 180 |
| 5.5. | Визначення температури кипіння рідин..... | 184 |
| 5.6. | Висушування (осушування) речовин..... | 187 |
| 5.6.1. | Осушуючі речовини (реагенти)..... | 187 |
| 5.6.2. | Висушування (осушування) твердих речовин, рідин і розчинів, газів..... | 189 |
| 5.7. | Визначення вологості речовин..... | 192 |
| 5.7.1. | Прямі методи визначення вологості речовин | 192 |
| 5.7.2. | Опосередковані методи визначення вологості речовин... | 195 |
| 5.8. | Визначення тиску та об'єму газів..... | 197 |
| 5.8.1. | Ртутні манометри..... | 198 |
| 5.8.2. | Деморфаційні (показуючі) манометри..... | 199 |
| 5.8.3. | Вакуумметри..... | 200 |
| 5.8.4. | Визначення об'єму газів..... | 201 |
| 5.9. | Здрібнення речовин..... | 203 |
| 5.9.1. | Основні прийоми здрібнення речовин..... | 203 |
| 5.9.2. | Ситовий аналіз ступеня здрібнення речовин | 204 |
| 6. | ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ..... | 207 |
| 6.1. | Розчинність речовини..... | 207 |
| 6.2. | Способи вираження концентрації розчинів..... | 209 |
| 6.3. | Формули для переходу від одних виразів концентрації речовини до інших..... | 212 |
| 6.4. | Правила приготування розчинів..... | 213 |
| 7. | ОСНОВНІ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ, ВИПРОБОВУВАНЬ І КАЛІБРУВАНЬ..... | 219 |
| 8. | ОСНОВНІ ПОКАЗНИКИ КОНТРОЛЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ..... | 229 |
| 8.1. | Збіжність, відтворенність, зміщення, прецизійність, прийняте еталонне значення, правильність і точність результатів дослідження..... | 229 |
| 8.2. | Можливі похибки при дослідженнях..... | 230 |
| | КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ..... | 235 |
| | РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА..... | 241 |

ВСТУП

Хімічні аналітичні лабораторії призначені для проведення наукових, випробовувальних і калібрувальних досліджень, в першу чергу зі застосування інструментальних (вимірювальних) методів, зокрема, об'ємно-вагового аналізу, гідродинамічних, спектроскопічних, електрохімічних, хроматографічних, електрофоретичних, імунних, радіоізотопних та інших, кожен з яких має свої особливості і межі застосування. Для прецизійних досліджень може використовуватися декілька взаємодоповнюючих методів. Індивідуальна специфічність хімічних аналітичних лабораторій може різнитися, але їх облаштування, типове обладнання, проведення підготовчих загальноприйнятих робіт подібні. В першу чергу це пов'язано не тільки з необхідністю отримання правильних і точних результатів з високим ступенем відтвореності, але і проведенням сертифікаційних досліджень або різноманітних експертиз.

Існує чисельна навчально-наукова література, в якій наведені відомості стосовно загальних правил роботи в хімічних аналітичних лабораторіях, методів проведення різноманітних досліджень. Але такі відомості, у своїй більшості, несистематизовані та перенавантажені певними відомостями, вони не орієнтовані на сучасні вимоги стосовно хімічних аналітичних лабораторій.

В даному навчальному посібнику зроблена спроба уникнути зазначених недоліків. В ньому вміщені необхідні відомості, без знань яких наукові, випробовувальні та калібрувальні дослідження неможливі.

При написанні цього посібника використані навчальні програми, результати аналізу лекційних курсів та лабораторних робіт, які проводяться в ряді вищих навчальних закладах. Особлива увага приділена підготовці експертів-аналітиків продукції АПК в Національному університеті біоресурсів і природокористування України, його матеріали опробовані авторами, які є викладачами цього університету.

Цей посібник складається з трьох частин. У першій частині вміщено матеріал зі загальних питань стосовно правил роботи в хімічній аналітичній лабораторії та її устрою (вимогам до приміщення, водопостачання, каналізації, газопостачання, вентиляції, електромережам і електричному обладнанню,

лабораторних меблів). Особлива увага приділена лабораторному посуду та пристроям (з скла, пластика і фарфора); елементам скляних з'єднань (шліфам, переходам, вигинам, насадкам і кранам); лабораторному посуду (піпеткам, дозаторам, пробіркам, колбам, циліндрам, мензуркам, бюксам, бюреткам, лійкам, крапельницям, краплевловлювачам, промивалкам, дефлегматорам, холодильникам, ексикаторам, ступкам, тиглям і кухлям) і допоміжним пристроям (штативам, тримачам пробірок, гумовим і пластиковим трубкам, затискачам для трубок, коркам).

В цій частині навчального посібника також наведені відомості стосовно хімічних реактивів (класифікації за ступенем чистоти і основним правилам поводження з ними).

В другій частині даного навчального посібника детально описані основні методики проведення загальноприйнятих робіт в хімічній аналітичній лабораторії (миття і сушіння після цього лабораторного посуду; зважування речовин; вимір і регулювання температури; нагрівання і охолодження речовин; створення розрідженого стану; перегонка, концентрування, премішування і екстракція речовин; титрування розчинів). Окремо в цій частині навчального посібника додається детальний опис відомостей стосовно додаткових до загальноприйнятих методів підготовчих робіт в хімічній аналітичній лабораторії (кристалізація; визначення густини, в'язкості, температури плавлення і кипіння; висушування і визначення вологості; визначення тиску; здрібнення речовин). Наводяться також методики приготування розчинників (загальні відомості стосовно розчинності речовин, способом вираження їх концентрації та техніки приготування розчинів).

В третій частині цього навчального посібника наведені основні правила оформлення результатів досліджень, вимоги до складання протоколів в плані представлення результатів, визначення їх вірогідності, похибок. Приведені також поняття «збіжність, прецизійність, еталонне значення, відтворюваність, правильність і точність результатів досліджень».

З метою самоконтролю засвоювання матеріалу надані «Контрольні питання».

Основні терміни при першому згадуванні наведені курсивом з метою посилення уваги до них, а деякі з них ще – мовою походження з роз'ясненням.

В списку «Рекомендованої літератури» наведені доступні навчальні та наукові видання, в тому числі посилки на певні Державні стандарти України (ДСТУ) і Міжнародної організації зі стандартів (ISO).

Навчальний посібник розрахований на студентів та аспірантів спеціальностей, де вивчаються вимоги щодо сучасних хімічних аналітичних лабораторій, правила роботи в них, проведення загальнопринятих та представлення і обробки результатів досліджень. Він може бути рекомендований також спеціалістам хімічних, біологічних, медичних, ветеринарних та інших суміжних галузей як довідник.

Автори висловлюють щире подяку всім, хто сприяв виданню цього навчального посібника, висловив критичні зауваження і побажання. Вони будуть також вдячні тим, хто надасть будь-які пропозиції стосовно покращенню даного посібника, які не залишаться без уваги.

1. ОСНОВНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ АНАЛІТИЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Загальні відомості. Виконання вимірювальних робіт в хімічній аналітичній лабораторії пов'язано з рядом небезпечних та шкідливих виробничих чинників. Основою безпечної роботи в будь-якій лабораторії є дотримання правил безпеки праці та протипожежних заходів.

Роботи зі застосуванням фізико-хімічних методів проводяться в спеціалізованих лабораторіях. Залежно від характеру та об'єму роботи такі лабораторії можуть мати різне обладнання, але обов'язково повинні задовольняти санітарно-гігієнічним вимогам. Стіни лабораторії повинні бути облицьовані кахлем або пофарбовані олійною фарбою, а підлога – застелена лінолеумом чи викладена кахельною плиткою. Лабораторія повинна мати приливно-витяжну або, на крайній випадок, у відповідності з роботами, які виконуються, витяжну вентиляцію, протипожежне обладнання (пінний або вуглекислий вогнегасники, за необхідності ящик з піском і просякнуту вогнегасною речовиною кошму), засоби індивідуального захисту (гумові рукавички, захисні окуляри, щитки або маски з органічного скла, за необхідності респіратори тощо), аптечку для надання першої допомоги при різних травмах, отруєннях, втраті свідомості тощо.

Працювати в лабораторії необхідно тільки в халаті з бавовняної тканини, який одягають на верхній одяг.

Лабораторія повинна бути забезпеченою холодною та гарячою водою, електроенергією, за необхідності певними газами. У спеціально відведеному місці під витяжною шафою обов'язково встановлюються окремі ємкості для злиття залишків кислот, лугів, органічних рідин, а також в певному місці ємкості для складання використаного посуду і окремо сміття. Забороняється виливати в раковину залишки концентрованих кислот та лугів, легкозаймистих і горючих речовин.

Реактиви та препарати, які необхідні для виконання роботи, слід розміщувати на робочому місці тільки в необхідній кількості та безпосередньо перед виконанням роботи.

В лабораторії робочим місцем є лабораторний стіл, який повинний бути покритий кахельною плиткою або

кислототривким пластиком. Обладнання розміщується також на вкритих пожежостійкими матеріалами лабораторних столах.

Крім основних приміщень в лабораторії повинні бути допоміжні – для зберігання реактивів, пробопідготовки, мийна, апаратна, підсобна тощо. Кожне з них повинно бути обладнано згідно санітарно-гігієнічних правил.

В кожній лабораторії повинні бути перелік інструкцій з охорони праці та пожежної безпеки, які затверджені особою за наказом керівника установи.

Контроль за виконанням вимог техніки безпеки праці та протипожежних заходів в лабораторії покладено на особу, яка призначена керівником установи або уповноваженою ним особою за наказом.

До робіт в хімічній аналітичній лабораторії допускаються особи, яким на момент виконання робіт виповнилося не менше 18 років.

Виконавець робіт повинен пройти інструктаж з техніки безпеки праці і протипожежних заходів, зробити у відповідному журналі запис про це. Він повинен бути ознайомлений з умовами праці, йому має бути продемонстрований порядок організації робочого місця, безпечні прийоми роботи та способи виявлення несправностей апаратури, проведено навчання діям при можливому виникненні загрозливих ситуацій та аварій, користування аптечними засобами.

Категорично забороняється пробувати на смак будь-які речовини, а також використовувати в роботі такі, що зберігаються в посуді без підпису.

Роботу з отруйними або з різким запахом речовинами слід проводити тільки у витяжній шафі. Визначати запах речовин треба обережно, спрямовувати пару до себе легким рухом долоні і не вдихати повітря на повні груди. Затягувати їдкі рідини в скляну піпетку треба тільки за допомогою гумового баллона «груші», або спеціальних пристроїв і не в якому разі не робити це ротом. Найкраще – за допомогою автоматичних дозаторів-піпеток поршневої пневматичної системи, яка приводиться у дію за допомогою пружинного механізму (механічні дозатори) або електродвигуном (електронні дозатори). Автоматичні дозатори мають змінні насадки.

Забороняється на робочому місці вживати їжу та напої, пити воду з хімічного посуду, палити, користуватися косметикою.

З метою безпеки забороняється працювати одній людині в приміщенні лабораторії, залишати без догляду працюючу лабораторну апаратуру.

В лабораторії повинна бути створена психологічна атмосфера, що виключає зневажливе відношення працюючих до правил техніки безпеки і протипожежних заходів, до обладнання.

Робота з легкозаймистими речовинами. Вогненебезпечні речовини (етери, спирти, бензол, ацетон та ін.) необхідно зберігати в окремому приміщенні, а тільки в іншому приміщенні проводити пробопідготовку та концентрування зразків за використання органічних розчинників.

Зберігати легкозаймисті рідини необхідно в товстостінному скляному посуді в окремому, як вже відмічалось, приміщенні, що віддалене від джерел тепла, у викладених вогнестійким матеріалом ящиках. Легкозаймисті рідини у скляній тарі повинні бути надійно закупорені, на ній повинен бути напис «Вогненебезпечні речовини».

Пари деяких органічних розчинників при горінні можуть призвести до нещасного випадку (отруєння, опіків, тощо), виходу з ладу лабораторної апаратури і це обов'язково треба враховувати при плануванні та виконанні робіт.

При використанні легкозаймистих рідин необхідно стежити за тим, щоби на відстані до 2 м не було відкритого вогню. Нагрівати їх можна тільки на банях, заповнених відповідним теплоносієм, наприклад, водою. Забороняється нагрівати бані з вогненебезпечними рідинами на відкритому вогні (використання запалених пальників), а також на джерелах тепла з нерегульованим тепловим потоком.

Необхідно не допускати попадання парів легкозаймистих речовин в атмосферу, попереджувати утворення пожежо - та вибухонебезпечних сумішей, виключити можливість займання, якщо випадково утворилася вогненебезпечна концентрація парів у повітрі приміщення, або, наприклад, витяжній шафі (запобігати іскроутворення, появи відкритого вогню тощо).

При випадковому розлитті легкозаймистих рідин необхідно терміново вжити заходи для ліквідації аварійної ситуації. За виникненні в приміщенні все ж таки локальної пожежі вогонь слід швидко накрити просякнутою вогнезахисною речовиною кошмою (шматком азбестової тканини тощо), а також скористатися вогнегасником. Якщо органічні рідини, що спалахнули, розтеклися (етери, бензин, тощо), то їх гасять піском, а водорозчинні речовини, що загорілися (спирти, ацетон, тощо) – водою. Людину, на якій зайнявся одяг, необхідно швидко і щільно загорнути у протипожежну кошму, щоби загасити полум'я. Слід відмітити, що вуглекислотними вогнегасниками необхідно користуватися дуже обережно, щоби від різкого перепаду температури не потріскалися скляні частини приладів та скляний посуд.

При гасінні полум'я пінними вогнегасниками необхідно попередньо вимкнути електричний струм у всіх приміщеннях за допомогою загального рубильника.

Відповідальна особа за протипожежну безпеку в лабораторії повинна періодично контролювати справність засобів гасіння пожежі, наявність індивідуальних засобів захисту органів дихання та шкіри, а також дотримування правил користування легкозаймистими речовинами.

Всі приміщення лабораторії повинні бути обладнані спеціальними датчиками на випадок пожежі з виведенням сигналу на пульт чергового по лабораторії або пожежної частини.

Правила електробезпеки. Апаратура в лабораторіях підключена, як правило, до мережі змінного струму з електричною напругою 220 В або 380 В.

При виникненні несправностей, порушенні електроізоляції можуть знаходитися під небезпечною для людини електричною напругою корпус, металеві блоки та модулі лабораторної апаратури. Особливу загрозу становить відсутність, відключення або ненадійний контакт захисного заземлення, несправність електромереж. *Захисне заземлення* – це електричне з'єднання зі землею чи її еквівалентом металевих частин електроприладів, що можуть опинитися під електричною напругою. Це ефективний метод захисту для електроприладів, що живляться від електричної мережі.

Всі струмопровідні частини апаратури незалежно від електричної напруги, під якою вони перебувають, повинні бути заземлені, необхідно постійно (не рідше, ніж один раз на рік) перевіряти стан заземлення, надійність ізоляції, проводити своєчасно профілактику пошкоджень.

Електроприлади обов'язково повинні мати окреме від допоміжних комунікацій (водопровідні та газові труби, батареї опалення та ін.) захисне заземлення, при чому відстань електроприладів від допоміжних комунікацій повинна складати не менше 1,5 м.

Необхідний рівень електробезпеки може бути досягнутий тільки за умов проведення комплексу заходів, які спрямовані на удосконалення засобів зі захисту, підвищення надійності електрообладнання, глибокого засвоєння працівниками правил безпечної роботи з електроприладами.

В лабораторії можна одночасно вмикати таку кількість приладів, сумарна електрична потужність яких не перевищує потужність електромережі або її відгалужень.

Лабораторна апаратура та її допоміжні блоки розміщуються в сухому просторі приміщені на спеціально обладнаних лабораторних столах. Відносна вологість повітря в лабораторії повинна бути 60 – 70 %. Пари кислот, аміаку та інших агресивних летких речовин повинні бути відсутні. При виявленні навіть невеликих слідів корозії металевих частин лабораторної апаратури необхідно терміново усунути джерело випару хімічно активних речовин, ліквідувати виниклі пошкодження, перевірити електроопір поміж корпусом приладу та електромережею.

При ураженні електричним струмом потерпілого до його оголених частин тіла забороняється торкатися голими руками (без гумових рукавичок) до вимкнення електричного струму за допомогою загального рубильника.

Під час виконання певних робіт (обробки матеріалів, транспортування діелектричних речовин, стиснених і скраплених газів по трубах та ін.) може відбуватися електролізація матеріалів. Це може перешкоджати нормальному проведенню технологічних процесів, створювати додаткову пожежну небезпеку внаслідок іскроутворення під час розрядження за наявності в приміщеннях і резервуарів з

легкозаймистими паро- і газоповітряними сумішами. Статична електролізація тіла людини і потім наступне розрядження на землю або заземлені прилади можуть спричинити болючі і нервові відчуття, мимовільні раптові рухи, внаслідок чого людина може отримати травму.

Основні заходи захисту від статичної електрики:

1. Заземлення електропровідних частин технологічного обладнання.

2. Йонізація повітря нейтралізаторами статистичних зарядів.

3. Підвищення вологості повітря.

4. Збільшення поверхневої та об'ємної провідності діелектриків (додавання струмопровідних або антистатичних домішок у рідини).

5. Застосування антистатичного одягу і взуття.

Правило роботи з балонами, які містять стиснутий або скраплений газ, та вакуумними приладами. При виконанні ряду робіт в хімічній аналітичній лабораторії використовують газу, які знаходяться під тиском. Це можуть бути інертні газу (аргон, азот, гелій, диоксид вуглецю та ін.) або вибухонебезпечні, які здатні до горіння (водень, кисень). Газу знаходяться, як правило, в балонах під тиском до 250 атм. В залежності від вмісту газу балони пофарбовані у певний колір.

Газу відбирають з балонів за допомогою редукторів, які пофарбовані у колір відповідний до кольору балону. Відбір газів без відповідного редуктору категорично забороняється.

При використанні стисненого газу (в деяких випадках скрапленого) насамперед необхідно ретельно перевірити справний стан балону та редуктору і те, що термін придатності балону ще не закінчився. При закінченні терміну чергової придатності балону, а також пошкодженні корпусу балону або редуктора ними користуватися заборонено.

Перед відбором газу слід ретельно оглянути вентиль балону і редуктор, перевірити різьбу, впевнитися у відсутності витоків газу та забруднення отвору для виходу газу.

Балони з газом треба обережати від поштовхів, механічних пошкоджень та нагріву. Їх вміщують у металеві ящики, які знаходяться поза приміщенням, а газ підводять в лабораторію спеціальним трубопроводом, який монтують згідно певних

правил. Установку балонів, підключення редукторів роблять спеціально навчені працівники, вони ж ретельно стежать за станом газопровідної системи (сполучні муфти, крани тощо) і повинні не допускати несправностей.

Після закінчення роботи вентиль балона закривають, випускають газ з редуктора, послаблюють регулюючий гвинт. Категорично забороняється залишати балон з газом без нагляду з незакритим вентиляем.

В разі виявлення в приміщенні запаху газу, необхідно негайно перевірити закриття вентиля балону, приміщення провітрити, утворюючи в ньому протяг. Якщо відчувається запах газу, який може спалахнути, то ні в якому разі не можна запалювати вогонь або вмикати (вимикати) електричний струм. Для пошуку місця витoku газу необхідно користуватися мильною піною і це повинні робити спеціально навчені працівники.

При роботі з вакуумними пристроями, в яких використовуються водоструменеві або масляні насоси (вакуум-ексикатори, вакуумне фільтрування тощо) вакуумний посуд обов'язково слід загорнути в ганчірку або використати спеціальну захисну сітку. Очі слід захистити окулярами, щитком або маскою з органічного скла, які знімають тільки після охолодження приладу і впуску в нього повітря.

Правила роботи з кислотами та лугами, токсичним органічними речовинами. Небезпечним є необережне поводження з кислотами та лугами. Навіть слабкі кислоти (наприклад, оцтова) при високих концентраціях здатні спричинити хімічні опіки. Потрапляння розчинів кислот або лугів в очі може призвести до ураження рогівки і втрати зору. Тому всі роботи з кислотами та лугами необхідно проводити у витяжній шафі, при цьому надягнути захисні окуляри чи маску і гумові рукавички, а при переливанні рідких кислот або розчинів лугів з великої ємності в малу, слід надягнути гумовий фартух і використовувати сифон або спеціальний штатив з нахилом. Для розведення кислоти вливають тоненькою цівкою у воду при постійному перемішуванні і таким чином не допускають перегріву. Нейтралізацію кислот або лугів необхідно проводити тільки після їх розведення.

При подрібненні твердих лугів великі грудки загортають у щільну чисту тканину або декілька шарів марлі і розбивають

молоточком, а маленькі – розтирають у ступці, яку закривають тканиною або марлею. Цю роботу виконують у шапочці, оскільки випадкове потрапляння твердого луку у волосся може залишитися поза уваги і згодом спричинити його випадіння та опік шкіри голови при митті.

Деякі органічні сполуки, зокрема ароматичні (наприклад, анілін), аліфатичні аміни, вуглеводневі (бензол, толуол, диоксан та ін.), похідні вуглецевих сполук (хлорбензол, чотирихлористий вуглець та ін.) токсичні. З цими речовинами слід поводитися дуже обережно, запобігати потраплянню в очі та на шкіру і не вдихати їхні пари. Пари бензилхлориду і бензальдегіду, а також деяких інших речовин викликають подразливу дію на слизові оболонки очей і верхніх дихальних шляхів. Етиленгліколь та деякі інші речовини можуть всмоктуватися крізь шкіру і є особливо небезпечні при пероральному надходженні в організм.

При роботі з лужними металами, кальцію карбідом та деякими іншими речовинами в присутності води може статися вибух. З такими речовинами необхідно працювати в захисних окулярах, щітках або масці з органічного скла, користуватися тільки сухими інструментами при цілковитій відсутності води.

Правила роботи зі скляним посудом. На стадії попередньої підготовки проб та їх зберігання і перенесенні широко використовується хімічний скляний посуд, хоча часто його зараз замінюють посудом з інших матеріалів, зокрема з полімерів. З скла виготовлюється також ряд обладнання, зокрема хроматографічні колонки, різноманітні трубки для подачі рідин тощо.

Скло належить до крихких матеріалів. При неправильному поводженні з хімічним скляним посудом та обладнанням з скла або кварцу можливі нещасні випадки. Основна їх кількість кваліфікується як мікро- або легкі травми. В першу чергу, це порізи рук та опіки при необережному поводженні з нагрітим до високої температури хімічним скляним посудом. Розчинення кислот, лугів ангідридів та деяких солей супроводжується різким збільшенням температури внаслідок екзотермічного процесу. Тому в цьому випадку необхідно використовувати тільки термостійкий скляний посуд, який має відповідне маркування.

Скляні пробірки з розчином слід нагрівати за використання спеціальних утримувачів поступово, безперервно їх обертати і час від часу струшувати. При цьому пробірки повинні знаходитися в нахиленому положенні для того, щоби бризки розчину вдарялися об стінки і не вихлюпувалися назовні. Не можна нагрівати рідини в закупореному посуді, який не має сполучення з атмосферою. Забороняється нахилитися над посудом з рідиною при її нагріванні, спрямовувати отвір такого посуду на себе або інших працівників.

При нагріванні хімічного скляного посуду треба уникати різких змін температури, а також нерівномірного його нагріву в різних частинах. Крім того, нагрівати хімічний скляний посуд необхідно тільки на азбестовій сітці або азбестовому картоні і ні в якому разі – на відкритому полум'ї. Обвуглювання проб виконують в кварцовому або фарфоровому хімічному посуді.

Роботи при підвищеному тиску та під вакуумом необхідно, як і при нагріванні, проводити тільки в спеціально для цього призначених скляних приладах. При цьому вони повинні бути захищені вибухозахисною сіткою чи обмотані щільною тканиною. Необхідно також при роботі з таким посудом захищати обличчя щитком або маскою з органічного скла. При проведенні подібних робіт не можна користуватися скляним посудом, який має навіть ледь помітні дефекти.

Скляний посуд великих розмірів і скляні прилади переносять тільки обома руками. Великі (місткістю більше 5 дм³) скляні сулії з рідиною необхідно переносити вдвох у спеціальних кошиках або ящиках з ручками. Забороняється піднімати скляні сулії за шийку.

Надання долікарської допомоги. В разі виникнення опіків, які можуть бути спричинені вогнем, парою, гарячими або розжареними речовинами, кислотами, лугами, а також речовинами, які мають дуже низьку температуру (рідкі азот, кисень, вуглекислота та ін.), або ран, які спричинені порушенням шкірних покривів (слизових оболонок), що може супроводжуватися одночасним пошкодження нижчележачих тканин, а також внутрішніх органів, чи отруєнь необхідно в першу чергу:

1. Усунути негативний вплив чинника, який призвів до травми або погіршення стану.

2. Негайно викликати швидку медичну допомогу.

3. Надати потерпілому зручне положення; за необхідності укласти потерпілого на тверду рівну поверхню, на спину і закинути його голову назад, підклавши під плечі валик (згорнутий одяг).

4. Послабити одяг на шиї, грудях і животі.

5. Відновити прохідність дихальних шляхів (перевірити чи не запав язик і зафіксувати його за допомогою коміра одяга та шпильки до нижньої губи, очистити рот і глотку від слизу або іншого вмісту).

6. За потреби зупинити кровотечу, приступити до штучної вентиляції легень методом активного вдихання повітря, а також підтримування кровообігу шляхом зовнішнього (непрямого) масажу серця.

7. Запобігти розвитку можливих ускладнень.

8. Дочекатися приїзду швидкої медичної допомоги або транспортувати потерпілого до лікувального закладу власним транспортом.

При термічних опіках не можна змочувати обпечене місце водою, проривати утворені пухирці і перев'язувати опік бинтом. Необхідно на обпечене місце при незначних опіках покласти складений в декілька разів бинт або марлю, змочені 3 %-м розчином калію перманганату, 5 %-м розчином таніну, етилового спирту або змастити спеціальним кремом від опіків. При складних опіках слід накласти стерильну пов'язку і негайно звернутися до лікаря.

При потрапленні кислоти на шкіру (хлорводневої, нітратної, сульфатної, фосфорної та ін.) уражене місце необхідно промити спочатку великою кількістю проточної води, потім змочити 5 %-м розчином натрію гідрокарбонату або 10 %-м розчином вуглекислого амонію і знову ретельно промити водою. При опіках лугами після промивання великою кількістю проточної води шкіру обробляють 3 %-м розчином оцтової кислоти або 2 %-м розчином хлорводневої (соляної) кислоти і знову ретельно промивають водою.

В разі ураження слизової оболонки рота (або очей) кислотою необхідно прополоскати (промити) великою кількістю проточної води, а потім 5 %-м розчином натрію гідрокарбонату. При опіках цих слизових оболонок лугами необхідно теж

прополоскати (промити) ретельно проточною водою, а потім 3 %–м розчином оцтової кислоти або 2 %–м розчином борної кислоти і знову ретельно водою.

Якщо в дихальні шляхи потрапили кислоти, то необхідно дихати декілька хвилин розпиленням за допомогою пульверизатора 10 %–м розчином натрію гідрокарбонату, а при потраплянні лугів – розпиленням 3 %–м розчином оцтової кислоти.

При потраплянні на шкіру органічних речовин, які нерозчинні у воді, їх змивають великою кількістю відповідного розчинника цієї речовини, а потім промивають етиловим спиртом і змащують кремом. В разі опіків рідким фенолом необхідно розтирати уражене місце гліцерином доти, поки не відновиться нормальний колір шкіри. Після цього її ретельно промивають водою і накладають на уражене місце серветку або марлевий тампон, змочений гліцерином.

Якщо тканини уражені битим склом, то рану насамперед, очищують від уламків скла стерильним пінцетом або стерильною марлею, зупиняють кровотечу, очищують поверхню шкіри навколо рани від бруду і обробляють край рани антисептиком (наприклад, розчином йоду). При виникненні кровотечі рану безпосередньо обробляють 3 %–м розчином водню пероксиду або водним розчином заліза хлориду (III), а потім накладають стерильну серветку чи марлевий тампон (ватою в даному випадку не слід користуватися, щоби її волокна не потрапили в рану), і щільно забинтовують. Після цього потерпілого відправляють до лікарні. У разі суттєвіших уражень і сильної кровотечі накладають стискаючу пов'язку (джгут) вище рани для припинення кровотечі, накривають рану стерильним перев'язувальним матеріалом, вкладають записку про дату і час накладання джгута і викликають швидку допомогу або транспортують потерпілого до лікувального закладу власним транспортом.

При пораненнях з одночасним ураженням кислотою або лугом рану ретельно очищують від скалок, промивають її, відповідно, 5 %–м розчином натрію гідрокарбонату або 3 %–м розчином оцтової кислоти, потім краї рани обробляють антисептиком і накладають пов'язку з стерильного бинта.

В разі отруєння газом потерпілого необхідно негайно вивести на свіже повітря, напоїти великою кількістю молока, надати спокій і викликати лікаря.

При електричних травмах потерпілому до прибуття лікаря забезпечують повний спокій і надходження свіжого повітря. Якщо порушене дихання (людина дихає не ритмічно або зовсім не дихає) і серцева діяльність, то необхідно негайно вдатися до штучного дихання та непрямого масажу серця і не припиняти їх до повного відновлення функцій або прибуття медичних працівників.

2. УСТРІЙ ТА ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ЛАБОРАТОРІЇ

Всі роботи в хімічній аналітичній лабораторії (науково-дослідні, випробовувальні та калібрувальні) повинні відбуватися згідно існуючих вимог і правил як (за необхідністю) щодо акредитації на міжнародному рівні (Міжнародна Кооперація Лабораторного Акредитування, ILACI), так і Національного агентства, відповідних державних органів та служб метрологічного контролю.

В хімічних аналітичних лабораторіях виконуються найрізноманітніші аналітичні роботи, які розрізняються за призначенням та обладнанням. Але існує найбільш характерний, загальний для різнопрофільних лабораторій їх устрій.

2.1. Устрій типової хімічної аналітичної лабораторії

Вимоги до приміщень. Хімічні аналітичні лабораторії розміщуються в окремих приміщеннях або у спеціальних приміщеннях, які ізольовані від інших, крім основних робочих приміщень, де безпосередньо проводяться дослідження. Сумісні приміщення, в яких не проводяться спільні роботи, повинні бути ізольовані одне від одного. Також необхідно здійснити і заходи для запобігання взаємного впливу. В лабораторії повинні бути допоміжні приміщення – прохідна кімната для переодягання, мийнова, вагова, апаратна, підсобні приміщення тощо. Можлива наявність також зали засідань, бібліотеки, кабінетів.

В лабораторії повинні бути забезпечені умови, щоб чинники довкілля (наприклад, біологічна стерильність, пил, електромагнітне випромінювання, температура, рівень шуму і вібрації тощо) не впливали на дослідження. Необхідно в лабораторії встановити ступінь контролювання таких чинників довкілля на основі конкретних обставин. Треба вжити заходи для забезпечення порядку та чистоти в лабораторії, за потреби повинні бути розроблені спеціальні процедури.

Всі виходи з робочих приміщень лабораторії повинні бути з'єднані з лінійними коридорами, які мають самостійний вихід з будівлі.

Двері лабораторних приміщень повинні бути справними і відкриватися назовні, а проходи – не захищені.

Кімнати, які передбачені для робіт з надзвичайно і високонебезпечними речовинами повинні бути ізольовані від інших приміщень лабораторії, з них повинні бути передбачені окремі виходи на сходи. Планування і обладнання спеціальних лабораторій та приміщень (автоклавних, рентгеноструктурного аналізу та ін.) визначається спеціальними інструкціями.

Центрифуги, у яких фактор розділення не перевищує 5 000 (див. підрозділ 4.8.2) можна розміщувати у звичайному лабораторному приміщенні, а з більшим фактором розділення – у спеціально відведеному приміщенні.

Стіни, стелі, підлоги та конструктивні елементи приміщень повинні бути покриті речовинами або облицьовані матеріалами, які не допускають поглинання парів агресивних і токсичних речовин та здатні до очищення, миття.

Матеріали покриттів підлог повинні бути хімічно стійкими, мати поверхню, яка легко відмивається, володіти мінімальним відсотком стирання. Таким вимогам відповідають кахель, полівінілхлоридний лінолеум на тканинній основі, пластикат, полівінілацетатні і полімерцементні покриття та ін. В приміщеннях, де не проводяться хіміко-аналітичні роботи (залах засідання, кабінетах тощо) допускається паркет.

Робоча площа лабораторії визначається як сума площ основного (виробничого), допоміжного та адміністративного призначення. Сюди не входить площа коридорів, тамбурів, переходів, технічних і спеціальних приміщень. Основна робоча площа на одного співробітника лабораторії повинна складати 10–12 м².

Загальне освітлення робочих приміщень, а особливо аналітичних, доцільно проводити люмінесцентними лампами денного світла. Мінімальна освітленість від одного загального джерела світла в горизонтальній площині на висоті 0,8 м від підлоги в лабораторних приміщеннях повинна бути не менше 150 лк при використанні ламп розжарювання і 300 лк при використанні люмінесцентних ламп.

Крім загального освітлення необхідне *місцеве освітлення* на кожному робочому місці. Воно реалізується за рахунок вбудованих у лабораторні столи світильників або переносних джерел освітлення, які живляться від штепсельних розеток.

Місцеве освітлення повинно проводитися тільки разом зі загальним.

Водопостачання і каналізація. Стояки водогону і гарячого водопостачання розміщуються, як правило, в нішах. В основі стояка в легкодосяжних місцях повинні бути встановлені *водозакриваючі пристрої*. Розгалуження води у приміщенні до технічних панелей витяжних шаф, лабораторних столів і раковин для миття повинно відбуватися по трубах, які розміщені в досяжних для огляду і ремонту місцях, у спеціальних каналах і прорізах стін, а у випадку встановлення «острівних» лабораторних столів – підлоги.

Водопровідні крани у витяжних шафах, на робочих столах, раковинах для миття розміщують так, щоб виключити можливість випадкового відкриття крану. Водопровідні мережі повинні бути обладнані вентилями, які дозволяють відключити подачу води як на всю лабораторію, так і в окремі її приміщення.

Для відведення лабораторних стоків, для яких не обов'язкова попередня їх обробка, зазвичай використовують загальну каналізацію.

Обов'язковою є *місцева обробка сильноокислих і сильнолужних стоків*, так як і *стоків, які містять токсичні речовини*, особливо леткі (сірководень, аміак, ціаніди та ін.). Для збору стоків, які підлягають нейтралізації, дегазації або переробці використовують глиняні (фаянсові) бачки для роздільного зливання відпрацьованих розчинів. Кислі стоки нейтралізують, як правило, натрієм карбонатом, а лужні – хлорводневою (соляною) кислотою. В кінці робочого дня стоки, які були оброблені і дозволені для зливу у каналізацію змивають водою.

Неприпустимо зливати у загальну каналізацію органічні розчинники. Їх зливають у бутель і зберігають у витяжній шафі у кількості, яка визначається відповідною інструкцією для здавання на утилізацію.

Газопостачання. Для забезпечення роботи газових нагрівальних приладів і пальників використовують горючий газ (промисловий, пропан–бутанову суміш), а для проведення специфічних робіт – інертні гази, як правило, азот, гелій, аргон, диоксид вуглецю, а також за необхідності водень і кисень.

Постачання горючого газу може відбуватися зі загальної газової мережі або за допомогою газових редукторів з автономних і колекторних балонних установок (рамп).

Забезпечення лабораторії газами може здійснюватися з балонів або від спеціальних рамп, до яких приєднані балони, що обладнані редукторними пристроями, які забезпечують зниження тиску в системі до 0,1 МПа.

Газова мережа для подання газу у лабораторні приміщення повинна бути сконструйована зі сталевих зварених труб. На вводі газопроводу у приміщеннях лабораторії зовні повинен бути *пристрій для відключення газу*. Такі ж пристрої повинні бути на приладах, де використовується газ, а для горючого газу – на мережі перед нагрівальними приладами, де цей газ використовується, та пальниками, а також безпосередньо на приладах та пальниках.

Закриваючі крани, які дозволяють відключити подання газу, повинні бути встановлені на відгалуженнях газопроводу від стояка, що дозволяє відключити подання газу з боку коридору. Газові крани повинні бути забарвлені, зокрема для горючого газу, в червоний колір.

Газопроводи в приміщеннях повинні прокладатися відкрито, в місцях, які зручні для огляду та обслуговування і виключають можливість їх ушкодження. Підведення газу до лабораторних столів і витяжних шаф монтується на спеціальних панелях, які мають розміщуватися на відстані не менше, ніж 50 см від електрощита.

Перевірку герметичності газової мережі (як і загальний огляд) проводять спеціально уповноважені для цього співробітники з використанням, як правило, розчину мила (за утворенням бульбашок) при розгерметизації.

Приєднання до газової мережі гумових шлангів дозволяється тільки до переносних приладів; наприклад газових пальників.

Електротехнічне обладнання. Розділення електроенергії у лабораторних приміщеннях повинно здійснюватися від *розподільних щитків*, які розміщені відкрито в нішах. При цьому повинна бути забезпечена можливість відключення електроенергії від усієї лабораторії, а також від кожного приміщення. Окремо необхідно передбачити відключення освітлення. На кожен

лабораторний електричний щиток подається напруга перемінного струму 380/220 В (у деяких випадках можливо 220/127 В).

Електричні панелі лабораторних столів і витяжних шаф повинні мати підведення перемінного (при необхідності і постійного) електричного струму, а також обов'язково *захисні контури заземлення* (див. Розділ 1).

Електроживлення лабораторії з великими і регулярними витратами постійного електричного струму доцільно забезпечувати централізовано відповідними пристроями випрямлення струму. При періодичному використанні постійного струму краще використовувати локальні випрямлювачі перемінного струму або переносні акумуляторні батареї. Це робиться тільки у випадку, коли обладнання лабораторії не містить власних випрямлювачів струму.

Приховане розведення проводів силової та освітлювальної мережі виконується у кожному окремому випадку з урахуванням будівельних і технологічних особливостей лабораторії, а також існуючих правил та інструкцій.

Прилади, які мають електричну потужність до 800 Вт можна вмикати у штепсельні розетки електричної панелі, а які мають більшу електричну потужність – спеціальні високопотужні розетки або безпосередньо приєднувати до розподільного щитка.

Під час роботи з електрообладнанням необхідно дотримуватися наступних правил:

1. Працювати дозволяється тільки зі справними приладами; несправність може усунути тільки спеціаліст.

2. Забороняється пересувати і переносити з місця на місце увімкнуті в електричну мережу прилади, а також ремонтувати електрообладнання, яке підключено до джерела електричного живлення.

3. У випадку перерви у поданні електричної напруги все електрообладнання необхідно виключити і включити знову тільки при відновленні електропостачання.

4. Всі дроти від електрообладнання повинні бути сховані в гумові трубки.

5. У лабораторних приміщеннях, де проводяться роботи з легкозаймистими і горючими речовинами, допускається

використання електронагрівальних приладів тільки зі закритими нагрівачами.

6. Допускається користуватися тільки тими електроприладами, які підключені до контуру заземлення.

Вентиляція. Вентиляція у лабораторних приміщеннях повинна бути *припливно-витяжна*, а у витяжних шафах – *відсмоктуючо-витяжна*. Обмін повітря у приміщеннях лабораторії повинен бути розрахований таким чином, щоб фактичні концентрації токсичних речовин і пилу не перевищували гранично допустимі концентрації (ГДК). В приміщеннях, де виконуються роботи з особливо шкідливими речовинами, вентиляційна система повинна бути індивідуальною і не зв'язаною з вентиляційною системою інших приміщень лабораторії.

Кратність обміну повітря – це відношення об'єму повітря, яке подається в приміщення або вилучається з нього за 1 год, до об'єму приміщення при збереженні кімнатної температури. У приміщеннях хімічної аналітичної лабораторії цей показник повинен бути в межах 4–6. При роботі з особливо шкідливими речовинами кратність обміну повітря повинна бути не менше 10.

Лабораторні меблі. Вибір лабораторних меблів обумовлений, в першу чергу, їх придатністю до профілю роботи лабораторії, раціональним плануванням роботи та площею лабораторних приміщень. Меблі, як правило, розташовують вздовж поперечних стін приміщення, зазвичай у такій послідовності: витяжна шафа, раковина для миття, пристінний хімічний стіл. У широких приміщеннях (5 м і більше) у їх середині, зазвичай, встановлюють «острівні» столи. Слід враховувати те, що проходи між обладнанням, меблями і стінами приміщення при «острівному» розміщенні меблів мають бути не менше, ніж 1,4 м.

У хімічній аналітичних лабораторіях використовують *лабораторні столи*, як правило, що вже відмічено, двох типів: пристінні та «острівні» (рис. 1). Серед них є такі, які комплектуються комунікаціями для підводу та стоку води, побутового чи балонного газу (за необхідності і стисненого повітря), електрики.



Рис.1. Загальний вигляд робочої кімнати хімічної аналітичної лабораторії.

Для стоку води в лабораторних столах встановлюються *зливні раковини*, а біля торців – *раковини для миття*. Подібні раковини для миття можуть розміщуватися і біля стін.

Поверхня робочих столів, в залежності від середовища, з яким вона може взаємодіяти, покривається матеріалом, що має високу хімічну і термічну стійкість – пластик чи кахель, які вже відзначалося у розділі 1. Слід враховувати, що найменше хімічно і термічно стійким є лінолеум, навіть при покритті його спеціальною пастою.

Лабораторний стіл необхідно утримувати у чистоті і не загроможувати робочу поверхню непотрібними в даний момент приладами, посудом, реактивами тощо.

Шухляди необхідно використовувати раціонально, розподіляти для окремого зберігання реактивів, які не потребують спеціальних умов зберігання, скляних і металевих предметів, вимірювальних приладів, фільтрів та фільтрувального паперу, лабораторного інструменту тощо. До кожної шухляди лабораторного стола рекомендується прикріплювати табличку з вказаним її призначенням.

Деякі лабораторні столи мають *викатні тумби*, в яких рекомендується зберігати вимірювальні прилади, хімічний посуд та ін.

Біля робочих лабораторних столів і раковин для миття необхідно встановлювати баки для зливання відпрацьованих розчинів, які в даний момент неможливо зливати у загальну

каналізацію або зовсім це робити заборонено (див. Розділ 1). Також біля робочого стола встановлюються корзини для битого скла, паперу та іншого сухого сміття.

Після закінчення роботи, перед тим як залишити лабораторію, виконавець роботи зобов'язаний привести в порядок свій робочий стіл.

Витяжні шафи, які встановлюються в робочих приміщеннях лабораторії (рис. 2) для роботи з шкідливими речовинами, повинні мати верхній і нижній витяг (відсмоктування), причому об'єм повітря, який виводиться через нижній витяг, повинен бути в межах 30% від загального об'єму повітря, яке виводиться через робочий проріз (отвір).



Рис.2. Загальний вигляд витяжної шафи.

Робочий відкритий проріз витяжної шафи – це проріз одних дверцят, які відкриті на висоту не більше 0,4 м з розрахованою площею близько 0,4 м². Для трьох- та чотирьохдверних витяжних шаф площа робочого прорізу, який утворюється двома рухомими дверцятами, не повинна перевищувати 0,6 м².

Швидкість повітря (V) в робочому перерізі витяжної шафи визначається ГДК речовин, з якими проводиться робота (табл. 1).

Таблиця 1. Необхідна мінімальна швидкість повітря в робочому перерізі витяжної шафи при роботі з токсичними речовинами

| Чисельне значення гранично допустимої концентрації (ГДК) токсичної речовини, мг/м ³ | Необхідна мінімальна швидкість повітря (V) в робочому перерізі витяжної шафи, м/с |
|--|---|
| 10 і більше | 0,5 |
| 10 – 1 | 0,7 |
| 0,1 | 1 |

При роботі з токсичними речовинами з ГДК < 0,1 мг/м³ повинні використовуватися витяжні шафи з індивідуальною витяжною системою і більшою ніж 1 м/с швидкістю повітря, що витягується.

Витяжні шафи забезпечуються комунікаціями для підводу і зливу води, побутового чи балонного газу (за необхідності і стисненого повітря), електрики тощо.

Заборонено загромаджувати витяжні шафи непотрібним в даний момент посудом, приладами тощо.

Коли у витяжній шафі не проводиться робота, то її дверцята повинні бути опущені до кінця.

Для аналітичних терез використовуються спеціальні столи, каркас яких сконструйований зі сталевих прямокутних труб, які для збільшення маси можуть бути забиті металевим шротом. Плита такого стола є масивною, виготовленою, як правило, з граніту (рис.3).



Рис.3. Лабораторний стіл для встановлення терез.

Для титрування існують спеціальні столи з цільним підстільям, яке містить декілька відділень, а також горизонтально розміщені люмінесцентні лампи з матовим склом, що забезпечують рівномірне розподілення світла, добре просвічування посудин для титрування і підрахунок рівня рідини по шкалі бюретки (див. підрозділ 2.4). На столі розміщується також магнітна мішалка для перемішування розчину, що титрується.

2.2. Матеріали для виготовлення хімічного лабораторного посуду та пристроїв

В хімічній аналітичній лабораторії користуються, як правило, посудом зі спеціального скла (в тому числі кварцового), фарфору (парцеляни) і пластику.

Скло як матеріал для виготовлення лабораторного посуду та пристроїв. Переважна кількість лабораторного посуду є *скляним посудом*. Скло – це цінний конструктивний матеріал для виготовлення лабораторного посуду і приладів для хімічних досліджень. Прозорість скла дозволяє безпосередньо слідкувати за протіканням процесів у реакційній посудині, а гладкість поверхні скла полегшує його миття.

Недоліком скла є його крихкість, відносно мала стійкість до перепадів температури, а інколи і нестійкість щодо деяких агресивних хімічних сполук (концентрованих лугів, фосфорної і фтористоводневої (плавикової) кислот та ін.).

Для виготовлення лабораторного скла використовуються спеціальні сорти скла, які на противагу посуду, який виготовлений зі звичайного скла, значно хімічно- і термостійкіші.

Під *хімічною стійкістю* розуміють здатність скла протидіяти руйнівній дії води, кислот, лугів та інших хімічних реагентів.

Термічна стійкість скла – це здатність скляного посуду витримувати без руйнування різні коливання температури. Максимальна різниця температур, яку витримує скло (не руйнується) і є *величиною його термічної стійкості*. За термостійкістю скло прийнято ділити на групи в залежності від їх *коефіцієнта лінійного теплового розширення* (КЛТР) в інтервалі температур 20–300°C. Перша група – скло з КЛТР (70–90)·10⁻⁷К⁻¹ (відносно легкоплавке), друга група – КЛТР лежить в

межах $(50-65) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (підвищена термостійкість), третя група – КЛТР лежить в межах $(38-49) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (висока термостійкість), четверта група - КЛТР лежить в межах $(5-7) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (особливо висока термостійкість). В цих залежностях K – це абсолютна температура (градуси Кельвіна, $K = ^\circ\text{C} + 273,16$).

Кварцове скло. Цьому типу скла притаманна висока стійкість до дії високих температур і температурних перепадів. Для прозорого кварцового скла КЛТР дорівнює $5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Посуд з цього скла можна нагрівати на полум'ї і зразу ж охолоджувати.

Відомі два види кварцового скла: *прозорий кварц*, який отримують з плавненого кристалічного кварцу, а також *непрозорий кварц* (молочно- матовий), який отримують з чистого кремнієвого піску. Мутність останнього викликана великим вмістом пухірців повітря.

Вироби з прозорого кварцу пропускають світло як видимої області, так і частину (ближню) ультрафіолетового спектру (довжина хвилі до 190 нм). Кварцове скло розм'якшується при температурі більше 400°C , а розстікування відбувається при температурі більше $1\ 100^\circ\text{C}$.

Кварцове скло має найвищу у порівнянні з іншими видами скла, хімічну стійкість до води та кислих (агресивних) реагентів. В той же час при високих температурах кварцове скло руйнується лугами, карбонатами лужних металів та оксидами металів. При цьому вироби з нього при охолодженні розтріскуються. Слід мати на увазі те, що фосфорна і фтористоводнева кислоти руйнують кварц. Крім того, кварцове скло більш крихке, ніж звичайне скло. Посуд з кварцового скла (пробірки, стакани, чаші, тиглі та ін.) використовується для роботи з кислими і нейтральними речовинами при температурах до $1\ 000^\circ\text{C}$.

Пластик. Для виготовлення пластикового хімічного посуду та пристроїв використовується ряд *полімерів* – матеріалів, які здатні під впливом нагрівання і тиску формуватися і потім стійко зберігати надану їм форму.

Полімери в своїй більшості мають малу термостійкість, але значну хімічну стійкість, тому їх використовують, в основному, для роботи з холодними середовищами. Слід відмітити, що саме полімерний (пластиковий) посуд стійкий до фосфорної і

фтористоводневої кислоти, що не притаманно звичайному та кварцовому склу.

В табл. 2 наведені відомості про властивості пластмас, які найбільш часто використовуються для виготовлення хімічного лабораторного посуду і пристроїв.

Таблиця 2.–Термічна та хімічна стійкість деяких пластмас

| Полімер | Температура розм'якшення, °С | Стійкість в різних середовищах* | | | | | Розчинник |
|---|------------------------------|---------------------------------|------|---------|------------|----------------------|--|
| | | вода | луги | кислоти | окиснювачі | органічні розчинники | |
| Полівінілхлорид | 80–100 | С | С | С | С | УС | Циклогексан |
| Полі-етилен | 105–180 | С | С | С | С | НС | Ароматичні вуглеводи при нагрівання |
| Політетрафторетилен (фтороплат-4, тефлон) | 330 | С | С | С | С | С | Відсутні специфічні |
| Полісте-рол | 90–120 | С | С | С | НС | НС | Ароматичні вуглеводи, кетони, етери, альдегіди |

*Примітка: С – стійкий; УС – в певних умовах піддається дії середовища; НС – нестійкий.

З *полівінілхлориду* виготовляють деякі види лабораторного посуду, шланги, покриття для лабораторних столів. Вироби з цього матеріалу використовуються при температурах від – 20 °С до 60 °С. При температурі 70 – 80 °С *полівінілхлорид* переходить у гумоподібний стан, а при більше 140 °С – розкладається з виділенням HCl. При охолодженні нижче – 20 °С стає крихким.

Вироби з *поліетилену* високого тиску можна використовувати до температури 60 °С, а низького – до 80 °С. При температурі – 30 °С *поліетилен* стає твердим та крихким. З нього виготовляють циліндри, стакани, лійки, тару (зокрема для зберігання фосфорної та фтористоводневої кислот), корки, шланги, прокладки та ін.

Політетрафторетилен (тефлон) витримує нагрівання до 330°С (тільки не на відкритому вогні). Його руйнує фтор і

розплавлені солі лужних металів. З цього полімеру виготовляють стакани, чаші, крани, корки, засуви для мішалок тощо.

З *полістеролу* виготовляють тару для зберігання, в основному, фтористоводневої кислоти.

Фарфоровий лабораторний посуд. Фарфор (парцеляна) – це штучно виготовлений мінеральний матеріал з каоліну (білої чи світлозабарвленої глини) і різних домішок (кварцу, польового шпату та ін.).

Основна перевага фарфору у порівнянні зі склом – термостійкість та механічна міцність. Фарфор без покриття поливою витримує нагрівання до 300 °С, а покритий поливою – до 1 200 °С. У фарфору КЛТР приблизно як у скла «пірекс» – висока термостійкість (третья група за термостійкістю).

Тонкостінний фарфоровий посуд витримує різні перепади температури і тому може бути використаний для нагрівання речовин на відкритому полум'ї. Але вироби з фарфору необхідно розігрівати поступово, не підвищувати різко температуру, розігрітий фарфоровий посуд не брати холодними щипцями і не ставити на холодну підставку.

Упарювання у фарфорному тиглі (кухлі) необхідно виконувати на водяній чи піщаній бані (див. підрозділ 4.5.3) або на азбестовій сітці.

Всі фарфорові вироби, які використовують для нагрівання та зберігання рідин, покриті зсередини поливою. Звичайна полива за складом приблизно відповідає склу з високим вмістом SiO_2 і Al_2O_3 . Тому її стійкість до гарячих кислот майже така ж, як у кварцового скла. Проте, концентровані розчини лугів при нагріванні руйнують поливу і фарфор, як і фосфорна та фтористоводнева кислоти.

Для нагрівання та проведення простих операцій використовують *фарфорові стакани*; випарювання рідин і кристалізації речовини – *кухлі* та *каструлі*; сплавлення, спікання і прокалювання – *тиглі*.

Існують також інші матеріали для проведення хімічних досліджень, але вони використовуються в спеціальному аналізі. Так, наприклад, лабораторний посуд і вироби з *платини* використовуються для аналізу силікатів, мінералів, гірських порід, в електрохімії тощо. Застосування такого посуду і

приладів з платини визначається тим, що температура плавлення платини 1 769 °С. Для підвищення міцності платини до неї додають невелику кількість іридію або радію.

2.3. Елементи скляних з'єднань

У лабораторній практиці роботи починаються, як правило, зі збирання пристроїв та приладів. Для з'єднання скляних вузлів (герметизації скляного лабораторного посуду) широко використовують так звані *елементи з'єднання (сполучення)* на стандартних взаємозамінних *шліфах*.

Перевага скляних з'єднань на шліфах заключається в тому, що при роботі з ними реакційна суміш не забруднюється, а при ушкодженні деталі легко замінюються. Скляні шліфи стійкі до дії звичайних хімічних реагентів, вони дозволяють в короткий час виконувати збирання різних лабораторних пристроїв.

З елементів з'єднання з конусними та сферичними шліфами особливо широко використовуються різноманітні переходи, згини, керни, муфти, алонжі і насадки.

Конусні (нормальні) шліфи. Для лабораторного посуду і пристроїв використовують конусні шліфи, як правило, з конусністю 1:10. Зовнішню деталь називають *шліфт-муфтою*, а внутрішню – *шліфт-керном* (рис. 4). Вони виготовляються з шліфованою та нешліфованою поверхнею.

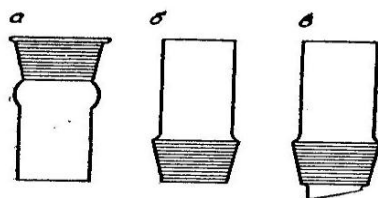


Рис. 4. Конусні шліфи:
а – муфти; б, в – керни.

Конусні шліфи (муфти і керни) можуть бути прямими або зігнутими (під кутом 90°).

Конусні з'єднання з шліфовкою мають ряд недоліків, основні з яких – легка забруднюваність, часте «заклинювання» («заїдання»), вони потребують змащення, а непрозорість таких конусів утруднює спостереження за процесом, який відбувається.

Конусні з'єднання без шліфовки мають велику міцність, не «заклинюють», можуть працювати без змащення і менше забруднюються.

З'єднання на *сферичних шліфах* (рис. 5) – це гнучкі шарніри, які дозволяють повертати елементи з'єднання на кут до 20°.

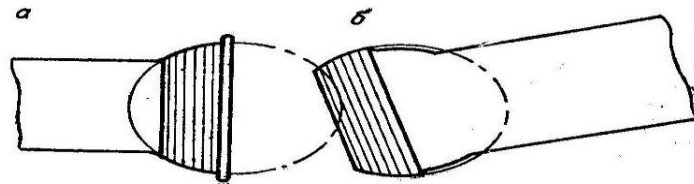


Рис. 5. Сферичні шліфи:
а – чаша; б – куля.

Щільність з'єднання елементів на сферичних шліфах, які складають з кулі і чаші, більша, ніж у конусних. За розмір шліфа приймають діаметр сфери шліфа в міліметрах.

Перед початком роботи, в процесі збірки пристрою, шліфи рекомендується змащувати рівномірним тонким шаром вазеліну (при роботі з сполуками вуглеця – силіконовим вазеліном) або спеціальним вакуумним мастилом. Змащені поверхні притискають одна до одної і прокручують декілька разів. При цьому шліфи повинні з'єднуватися без зусиль.

«Заклинювання» шліфів може відбуватися внаслідок механічного втиснення внутрішнього шліфа у зовнішній при роботі у розрідженому середовищі (вакуумі), довготривалій роботі при підвищеній температурі, дії лугів, кремнійорганічних речовин, фосфорної та фтористоводневої кислот та ін.

Шліфи, які «заклинило», відкривають:

1. Механічним обережним похитуванням внутрішнього шліфа.
2. Обережним постукуванням дерев'яним предметом по шліфу.
3. Нагріванням зовнішнього шліфа гарячою водою, водяною парою або під слабким полум'ям спиртівки.

Гарячі шліфи необхідно розбирати до їх повного охолодження.

Роз'єднання «заклинених» шліфів можна проводити за допомогою такого розчину: 10 частин за масою хлоргідриду, 5

частин гліцерину, 5 частин води і 3 частини концентрованої НСІ. Розчин наносять на шліф, що «заклинило» або шліф занурюють на деякий час у цей розчин. Необхідно щоб розчин проник між притертими поверхнями.

При зберіганні елементів з'єднання на шліфах у зібраному стані між шліфами розміщують смужки тонкого паперу, щоб попередити «заклинення».

Для кріплення елементів з'єднання на шліфах їх рекомендується стягувати металевими пружинками, які закріплені на обох половинках шліфа за допомогою припаяних скляних крючків або за використання спеціальних затисків.

Переходи (прямі та з вигинами) (рис. 6) використовуються в процесі з'єднання елементів пристроїв для переходу від одного розміру шліфа до іншого.

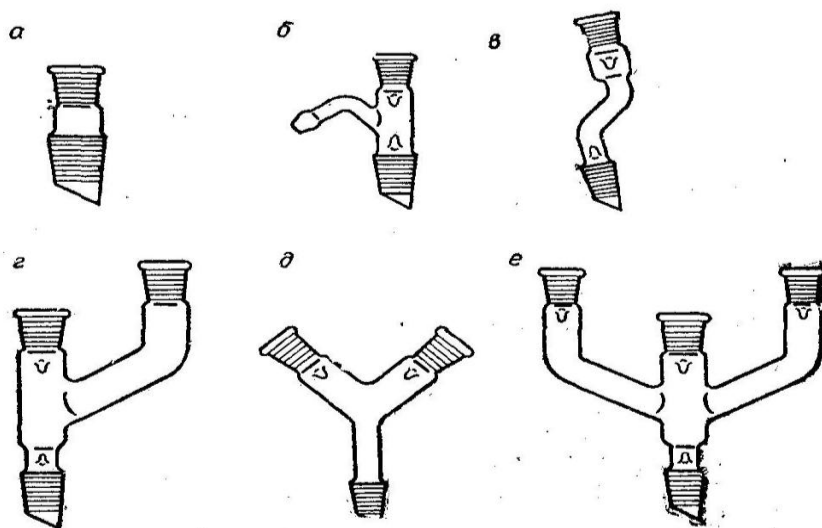


Рис. 6. Переходи:

а – з однією горловиною; б – з однією горловиною і відводом; в – з однією горловиною, яка має вигин; г – з двома паралельними горловинами; д – з двома горловинами під кутом; е – з трьома паралельними горловинами.

Вигини (рис. 7) слугують для з'єднання елементів лабораторних пристроїв під певним (зазначеним) кутом (75° , 90° , 105°).

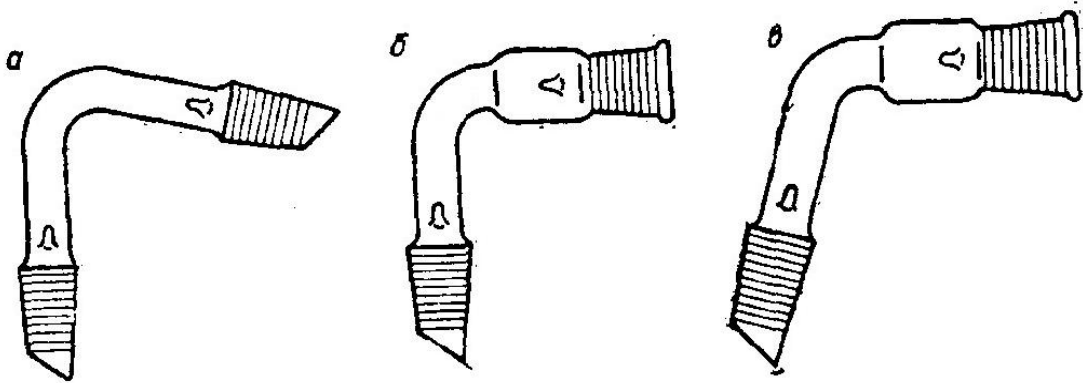


Рис. 7. Вигини:

а – під кутом 75° з двома кернами; б – під кутом 90° з керном і муфтою; в – під кутом 105° з керном і муфтою.

Алонжі (рис. 8) використовують, як правило, при транспортуванні рідин (конденсату) від холодильника до приймача в процесі перегонки. У них може бути відвід для приєднання посудини з поглинаючою пару чи газу речовиною або відведення газу в атмосферу.

Приєднання холодильника до декількох приймачів при перегонці під «вакуумом» виконується за допомогою алонжа «павук» або алонжа в комплекті з «павуком».

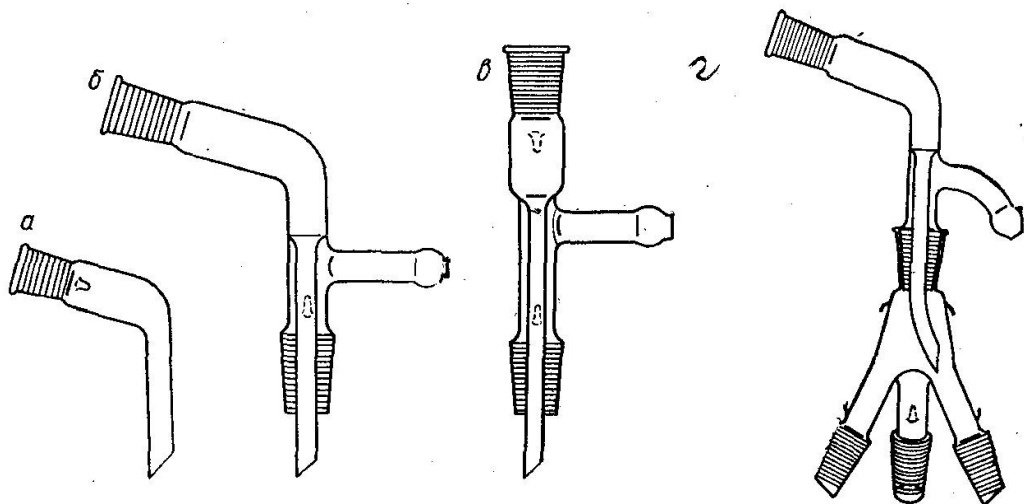


Рис. 8. Алонжі:

а – вигнутий; б – вигнутий з відводом; в – прямий з відводом; г – в комплекті з «павуком».

Насадки. При перегонці широко використовуються насадки (рис. 9), які виготовляють двох типів: з однією горловиною (насадка Вюрца) для перегонки рідин при атмосферному тиску,

а також з двома горловинами для перегонки рідин при зниженому тиску, під «вакуумом» (насадка Кляйзена).

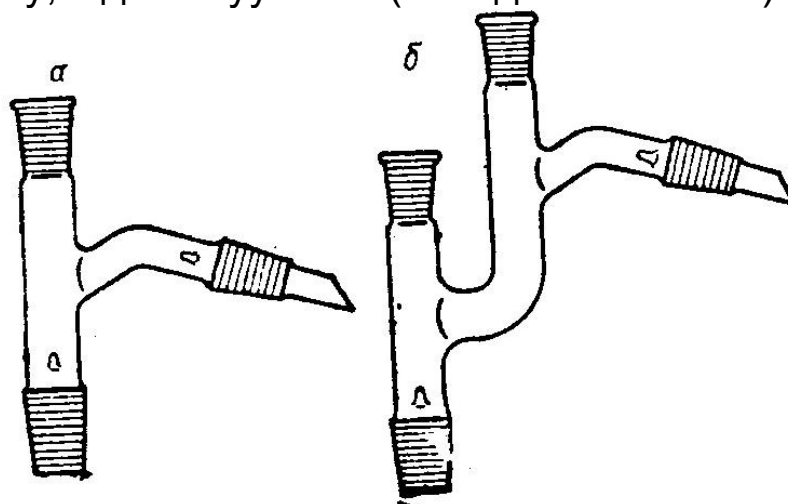


Рис. 9. Насадки для перегонки:

а – з однією горловиною (насадка Вюрця); б – з двома горловинами (насадка Кляйзена).

Для збірки лабораторних пристроїв використовують також трубки для з'єднання Т- і V-подібної форми зі зовнішнім діаметром 25, 40 і 50 мм, а також перехідні зливи з різним діаметром.

Крани з'єднувальні (прості та вакуумні). Використовують декілька типів кранів, основними з яких є з'єднувальні прості та вакуумні.

З'єднувальні прості крани. Виготовляють 4 типи таких кранів: одно-, дво- і трьохходові, а також серпоподібні.

Необхідно слідкувати, щоб пришліфовані поверхні кранів завжди були змащені (вазеліном, вакуумним мастилом тощо), а корок був закріплений так, щоб він не міг переміщуватися поздовжньо в муфті.

Перед змащуванням кранів їх частини ретельно очищають, як правило, етером і трішки нагрівають (наприклад, рукою). Мастило двома тонкими кільцями наносять дерев'яною паличкою по колу середини верхньої та нижньої половини корка. У відносно великих кранів обидва кільця з'єднують тонкими смужками мастила в місцях, які віддалені від отвору каналу. Потім корок вставляють у трішки нагріту втулку (рукою) так, щоб кран був відкритий, а потім з натиском провертають корок то в одну, то в іншу сторону (але не настільки, щоб кран був повністю вставлений у втулку). Після того, як мастило

розподілиться рівномірно і між пришліфованими поверхнями не буде бульбашок повітря, корок можна повністю вставити у втулку і повернути кругом.

Вакуумні крани. Випускають два типи скляних вакуумних кранів: вакуумні конусні та вакуумні плоскі (фланцеві).

Скляні вакуумні конусні крани використовують у різних вакуумних пристроях для з'єднання або роз'єднування окремих частин вакуумної системи.

Корок крана може бути порожнистим чи суцільним. Діаметр прохідного отвору не повинен перевищувати внутрішній діаметр приєднаних трубок, щоб не було «кишень», в яких нагромаджується мастило.

Скляні вакуумні плоскі (фланцеві) крани можуть працювати без мастила, вони не «заклинюють». Кран складається з двох скляних дисків, які ретельно притерті один до одного (рис. 10). Обидва диски з'єднані між собою за допомогою вісі, пружинки і заскочки.

Величина прохідного отвору в нижньому диску регулюється поворотом верхнього диску.

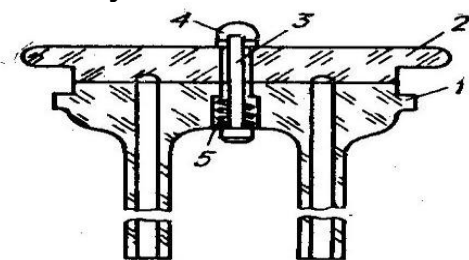


Рис. 10. Скляний кран вакуумний плоский (фланцевий):

1 – корпус; 2 – верхній диск; 3 – вісь; 4 – заскочка; 5 – пружинка.

Крани з фторопластовими (тефлоновими) корками (рис. 11) використовуються, в основному, в бюретках, ділительних лійках і пристроях, в яких необхідно проводити роботу з агресивними реагентами і коли використання мастила недопустимо. Вони мають значну міцність, хімічно стійкі, не потребують мастила (фторопластмаса сама діє як мастило).

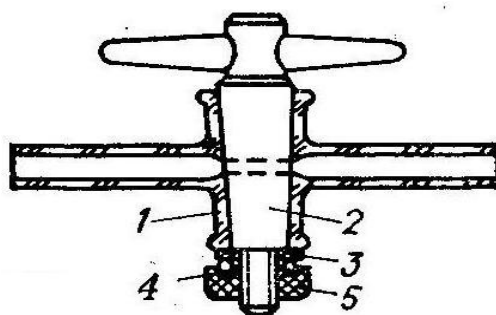


Рис. 11. Кран з фторопластовим корком:

1 – муфта; 2 – корок; 3 – шайба; 4 – кільце; 5 – гайка.

2.4. Лабораторний посуд і пристрої

Лабораторний посуд і пристрої в хімічній аналітичній лабораторії дуже різноманітні і визначаються, в першу чергу, метою та завданням досліджень, застосованими методиками. Серед різноманіття такого посуду і пристроїв є такі, що використовуються в кожній лабораторії.

Піпетки. Для точного виміру об'ємів і відмірювання певного об'єму рідин використовують *піпетки*. Вони являють собою, як правило, скляні трубки різного діаметру, прямі або з грушоподібним, кульоподібним чи циліндричним розширенням посередині (піпетки Мора). Нижній кінець піпетки злегка звужений (відтягнутий).

Піпетки бувають градуйовані (з мітками) і неградуйовані. На верхній або розширеній частині піпетки вказується номінальний вміст (в cm^3 або, що тотожно, мл) і температура, при якій калібрувалася піпетка, а також клас точності.

Звичайні градуйовані піпетки бувають місткістю від 1cm^3 до 10cm^3 , а піпетка Мора – від 10cm^3 до 100cm^3 (рис. 12).

Наповнюють і опорожняють піпетки наступним чином. Кінчик («носик») піпетки занурюють у рідину, її засмоктують гумовим балоном «грушею», шприцом або ротом (тільки у випадку повної безпечності рідини) трохи вище верхньої мітки. Якщо використовують гумовий балон «грушу», то гумову трубку від нього потім перетискають затискачем або тісно притискають мізинцем до долоні, а шприц – то перестають рухати його поршень.



Рис. 12. Скляні піпетки:
а – піпетка Мора; б – градуйована піпетка.

Розрізняють піпетки кінцеві та некінцеві. У перших уся ємність є робочою разом зі звуженою кінцевою частиною піпетки, яка теж відградуйована, а у других – звужена та прилегла до неї частини не градуйовані.

У випадку, коли рідина є безпечною, то при її засмоктунанні ротом, верхній отвір піпетки швидко закривають трохи змоченим вказівним пальцем і обережно ослаблюють натиск пальця на отворі піпетки так, щоб нижній край меніска знаходився на мітці. При цьому піпетку тримають так, щоб мітка знаходилася на рівні ока (рис. 13). При посиленні натискування пальця припиняють витікання рідини з піпетки, встановлюючи меніск на нульовій позначці. Потім піпетку швидко переносять до посудини, в яку має наливатися рідина. Піпетку держать вертикально над цією посудиною і притуляють її кінчик («носик») до стінок посудини, послаблюють натиск пальця (затиснення гумової трубки балона «груші», повільним рухом поршня шприца) таким чином, щоб рідина стала повільно витікати з піпетки, поки її рівень не понизиться до необхідної відмітки, а у випадку кінцевих піпеток – повністю не витече рідина.

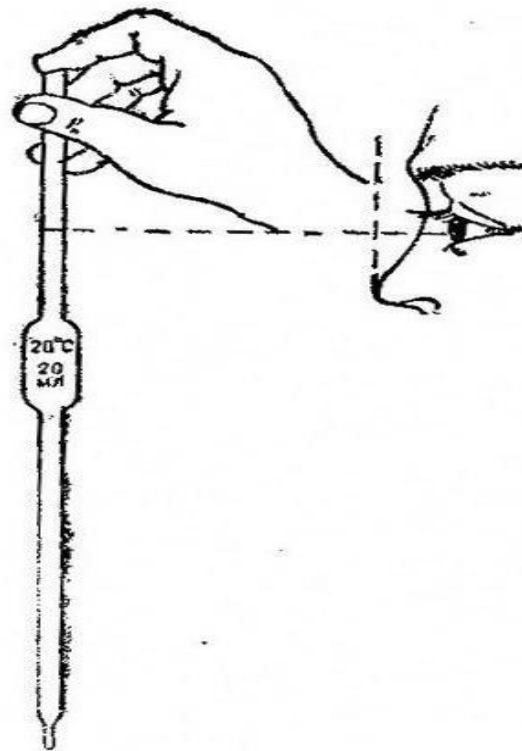


Рис. 13. Відмірювання об'єму рідини скляною піпеткою.

Тривалість витікання рідини з піпетки залежить від розміру нижнього отвору кінчика («носика») та її місткості. Розмір отвору повинен бути таким, щоб рідина витікала з піпетки у терміни, які наведені в табл. 3.

Таблиця 3.–Максимальна швидкість витікання рідини з піпетки в залежності від її місткості

| Місткість піпетки, см ³ | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 | 200 |
|------------------------------------|----|----|----|----|-----|-----|
| Тривалість витікання, с | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |

Необхідно мати на увазі те, що піпетки калібрують по воді, тому ними можна користуватися для вимірів об'єму рідин, які за в'язкістю близькі до води.

Існують також мікропіпетки з місткістю від 0,1 см³ до 0,2 см³ з найменшою ціною ділення 0,001 см³ і 0,002 см³.

Крім скляних піпеток використовують також одноразові піпетки з поліетилену ємністю від 1 см³ до 25 см³, які мають кодуєчу кольорові риску.

Широко використовують зараз *автоматичні піпетки* (так звані *смплери*), які у більшості лабораторій вже витіснили звичайні скляні та поліетиленові піпетки, оскільки вони більш

швидкодіючі та точніші, а також дуже зручні. В той же час слід зважити на те, що при роботі з агресивними речовинами (концентровані кислоти та луги тощо) може відбуватися псування їх дозуючого пристрою.

Автоматичні піпетки (рис. 14) – це пристрої з пневматичним механізмом. В них рідина виштовхується за допомогою стиснутого повітря. Створені одно- і багатоканальні автоматичні піпетки. Останні використовуються, в основному, в імунологічних дослідженнях з використанням планшетів.

Існують механічні та електронні автоматичні піпетки зі змінним поліпропіленовим наконечником («носиком»), який не змочується водою. Вони бувають з фіксованою та змінною місткістю. В залежності від цього автоматичні піпетки поділяються на групи. Так, наприклад, створені автоматичні піпетки з фіксованою місткістю 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 і 5,0 см³. Автоматичні піпетки зі змінною місткістю теж мають певний діапазон місткості, в межах якого вона змінюється.



Рис. 14. Загальний вигляд автоматичних механічних піпеток:

а – з фіксованою місткістю; б – зі змінною місткістю;

1 – пневматичний механізм (мікрометричний гвинт), який забезпечує плавний хід і високу відтворюваність дозування; 2 – скидувач (плунжер), який забезпечує повільний скид рідини в наконечнику; 3 – корпус; 4 – індикатор, який відображує об'єм дозування; 5 – конус посадки наконечника.

Механічні автоматичні піпетки складаються з пневматичного механізму, який вбудований у пластмасовий корпус, пристрою для дозування (мікрометричного гвинта) та поздовжньої частини з поліпропіленовим наконечником («носиком»). У варіанті механічної автоматичної піпетки зі змінною місткістю за допомогою

мікрометричного гвинта (плунжера) регулюється і фіксується певна місткість в кубічних міліметрах (мм^3) або в мікролітах (мкл), що зазначається у спеціальному віконці цифрової індикації.

В *електронних автоматичних піпетках* пневматичний механізм приводиться у рух за допомогою мікроелектродвигуна, яким керує мікропроцесор. В корпус цих піпеток влаштовані дисплеї: лівий слугує індикатором робочого стану піпетки і вказує на функціональні параметри піпетки та кількість можливих за об'ємом доз, а правий – для програмування та індикації різних об'ємів, які задаються піпеткою.

Дозатори. Для відмірювання відносно великих об'ємів рідин (до 10 см^3) існують дозатори. Вони бувають механічні (ручні) та електронні. До напівавтоматичних ручних дозаторів відноситься так звана *лабораторна пневматична піпетка* (рис. 15).

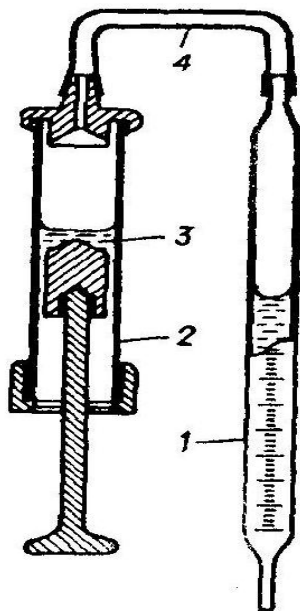


Рис. 15. Лабораторна пневматична піпетка:

1 – скляна піпетка; 2 – шприц; 3 – шар масла; 4 – гумова трубка.

В цьому дозаторі розчин, який набраний в піпетку, витискується з неї тільки при переміщенні поршня шприца, для герметизації якого слугує шар масла. Об'єм розчину, який використовується, можна відрахувати як за зміною рівня розчину в піпетці, так і за переміщенням поршня шприца, який попередньо прокалібрований в одиницях об'єму. Такі пневматичні піпетки часто використовують як бюретки для титрування розчинів (див. Підрозділ 4.11).

Ще один з варіантів напівавтоматичного дозатора наведений на рис. 16.

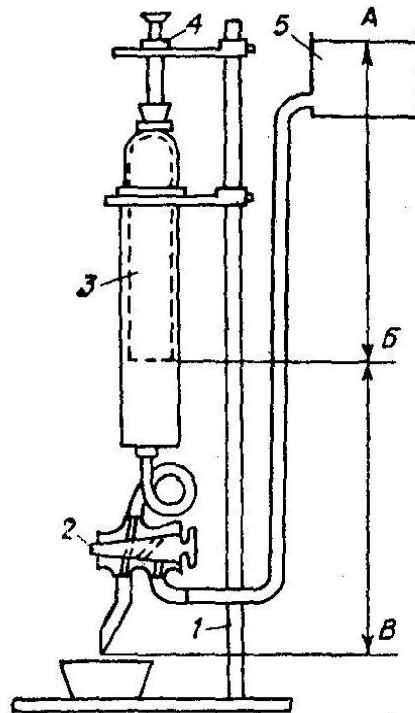


Рис. 16. Напівавтоматичний дозатор ДШ–20: 1 – штатив; 2 – двоходовий кран; 3 – шприц; 4 – упорний гвинт; 5 – резервуар; АВ – гідростатичний напір для заповнення шприца; БВ – напір для опорожнення шприца.

Рідина з резервуару заповнює шприц до строго певного рівня, який регулюється упорним гвинтом. При досягненні встановленого рівня відмічений об'єм рідини зливається.

Широко використовуються *автоматичні дозатори* різноманітних конструкцій, як механічні, так і електронні.

Механічні автоматичні дозатори містять пневматичний пружинний механізм та ручний регулятор вибору об'єму (доз) рідини. *Електронні автоматичні дозатори* програмуються мікропроцесором і містять мікроелектродвигун, а необхідна інформація фіксується на дисплеї.

Пробірки. Запаяні з одного кінця відрізки скляної або пластикової трубки утворюють *пробірки*. Вони бувають різної форми, величини і діаметру: прості, градуйовані, а також центрифужні (рис. 17).

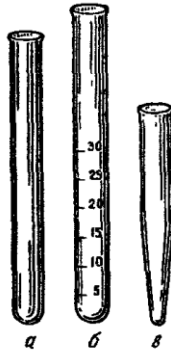


Рис. 17. Пробірки: а – прості хімічні; б – градуйовані; в – центрифужні.

Прості хімічні пробірки бувають з розгорнутим рантом або без нього.

При проведенні досліджень в пробірки не слід наливати велику кількість розчину. Рекомендується заповнювати пробірки на $1/8 - 1/4$ об'єму.

Широкого використання набули *пробірки з полімерного матеріалу* (пластмаси), зокрема полістеролу і пропілену з округлим або конусним дном, ємністю $2-50 \text{ см}^3$.

Досить поширені мікропробірки з полімерних матеріалів (так звані *еппендорфи*) з кришками, які забезпечують герметичність (рис. 18). Вони стандартизовані за типом, діаметром та місткістю.

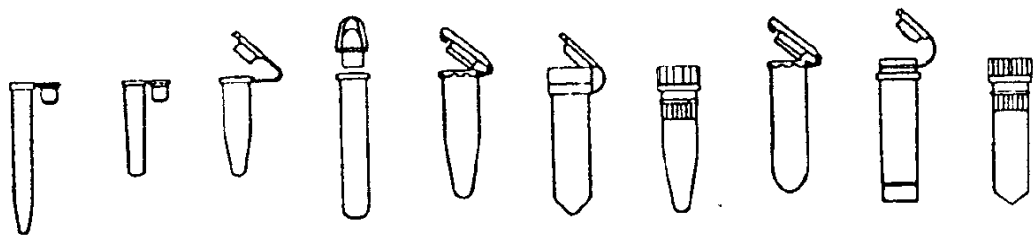


Рис. 18. Мікропробірки з полімерних матеріалів (поліетилену або пропілену) з кришками типу «Еппендорф».

Перемішують рідину в пробірці, яка містить невелику кількість рідини, наступним чином: пробірку тримають великим і вказівним пальцем однієї руки, а вказівним пальцем іншої руки вдаряють навскісним ударом по низу пробірки. Якщо пробірка наповнена рідиною більше ніж наполовину, то вміст пробірки перемішують обертальними рухами скляної палички.

При нагріванні скляних пробірок на відкритому полум'ї (полум'ї пальника або спиртівки) їх тримають тримачем (див. підрозділ 2.5) і повільно нагрівають над полум'ям до появи бульбашок пари; при цьому відкритий кінець пробірки повинен бути відвернутий від самого дослідника та інших співробітників. Нагрівати пробірки з рідиною при помірній температурі, особливо малі за місткістю, слід в гарячій воді, яка налита в скляний стакан і в яку занурена пробірка.

Колби. Залежно від призначення колби бувають різної місткості та конфігурації (круглодонні, плоскодонні, гостродонні, конічні, грушоподібні з конусними і сферичними шліфами та без них, тощо).

Круглодонні колби (рис. 19) з довгою і короткою горловиною, з шліфами та без них використовуються для нагрівання та перегонки рідин. Довгогорлі колби більш стійкі до дії температури і поштовхів, які часто виникають при кипінні рідини.

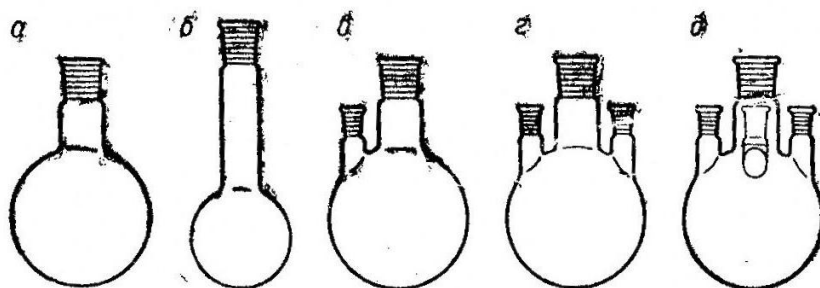


Рис. 19. Круглодонні колби: а – з короткою горловиною; б – з довгою горловиною; в – д – додатково з однією, двома і трьома горловинами.

Круглодонні колби з декількома додатковими горловинами (рис. 19, в – д) використовують, як правило, для перегонки і проведення, наприклад, робіт, що потребують використання термометра, холодильника, крапельної лійки та ін.

Плоскодонні колби (рис. 20, 1 і 2), а, зокрема, *колби Ерленмейєра* (рис. 20, 1) з шліфами або без них призначені, в основному, для зберігання рідких речовин, титрування, проведення робіт при атмосферному тиску тощо. Конічні колби завдяки своїй формі забезпечують малу поверхню випаровування, внаслідок чого їх використовують для кристалізації.

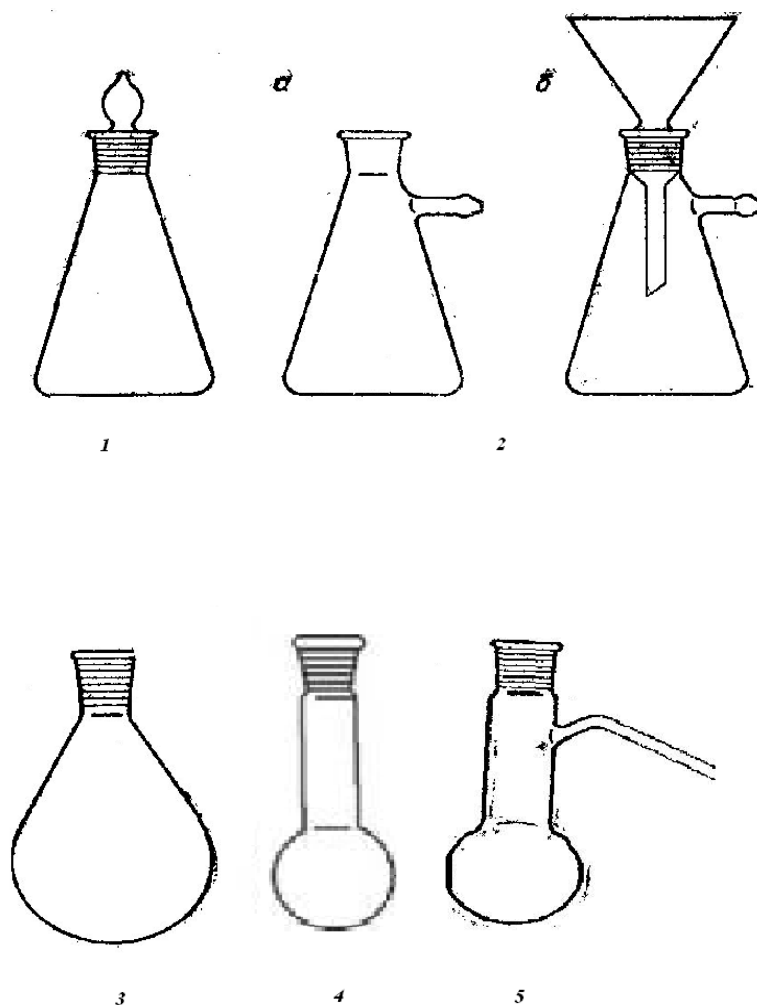


Рис. 20. Плоскодонні та грушоподібні колби: 1 – плоскодонна конічна колба Ерленмейєра; 2 – плоскодонні конічні колби з тубусом Бунзена: а – без шліфа, б – з шліфом і пришліфованою лійкою; 3 – грушоподібна колба; 4 – колба К'ельдаля; 5 – колба В'юрца.

Колби з тубусом Бунзена (рис. 20, 2) зазвичай використовують як приймачі при фільтруванні за зниженого тиску (вакууму). Вони виготовляються товстостінними.

При виконанні дій, які стосуються фільтрування за зниженого тиску рекомендується колби закутувати у рушник або поміщати у ящик з товстого картону чи жести. При можливому руйнуванні колби для захисту від скла, що розлітається, можна також наклеювати на зовнішню стінку колби липку прозору стрічку, при цьому накладати її треба так, щоб кожен накрут закривав біля половини попереднього.

До колб для фільтрування без шліфа необхідно підібрати гумові корки з отворами, які відповідають діаметру лійок, які використовуються.

Грушоподібні колби (рис. 20, 3) використовують як приймачі при вакуумній перегонці в роторних випарювачах.

Колби К'ельделя (рис. 20, 4) використовують, в основному, для перегонки.

Гостродонні колби з однією або декількома горловинами (рис. 21, 1) використовують як приймачі при перегонці і як перегонні колби з насадками.

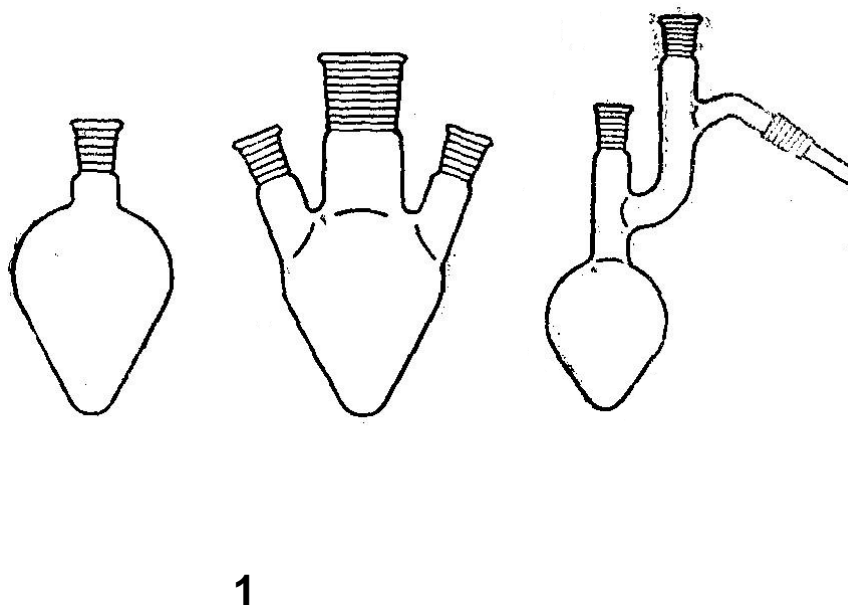


Рис. 21. Гостродонні колби: 1 – колби для перегонки; 2 – колба Кляйзена.

Існують спеціальні колби для перегонки рідин (рис. 21, 2) з різним розташуванням у них відповідної трубки: чим нижча температура кипіння рідини, тим ближче до шийки колби має бути розташована трубка.

Для приготування точних за об'ємом розчинів речовин використовують *мірні колби* різної місткості – від 25 см³ до 2 000 см³, які бувають з пришліфованим корком або без нього (рис. 22).

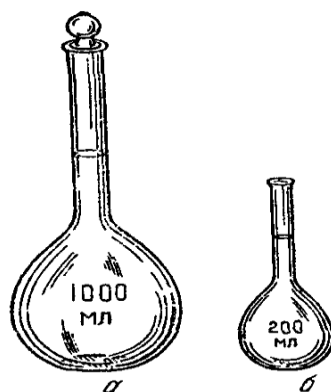


Рис. 22. Мірні колби з однією міткою: а – з пришліфованим скляним корком; б – без корка.

Склянки для промивання та просушування газів. Для цих цілей використовують склянки декількох типів з двома або трьома горловинами, які необхідні для подачі та відсмоктування газів з склянки, підключення водоструменевого насосу (див. підрозділ 4.6.2.). Вигляд склянок Вульфа наведено на рис. 23, а склянок Тищенко – на рис. 24.

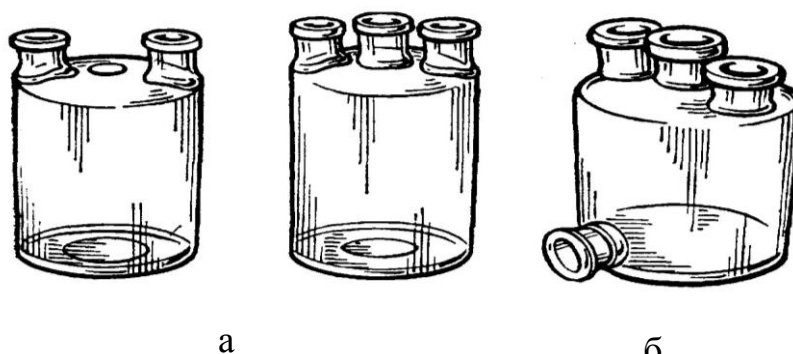


Рис. 23. Склянки Вульфа: а – для твердих поглиначів; б – для рідких поглиначів.

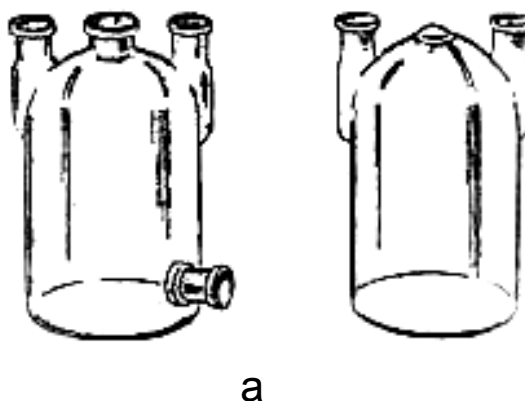


Рис. 24. Склянки Тищенко: а – для рідких поглиначів; б – для твердих поглиначів.

Циліндри, мензурки і стакани. Для роботи з різними кількостями рідини (від 5 см^3 до $2\,000 \text{ см}^3$) використовують циліндри і мензурки, а також стакани. Вони можуть бути прості (хімічні) та градуйовані. На рис. 25 наведено вигляд градуйованих скляних мензурки і циліндрів.

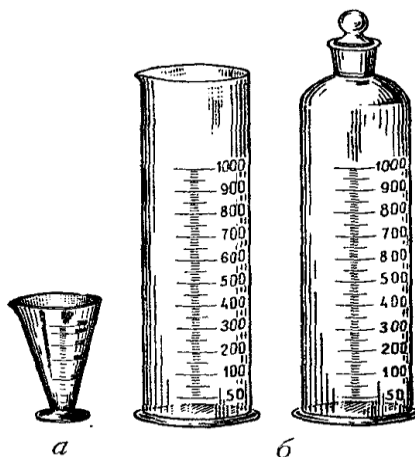


Рис. 25. Градуйовані мензурка і циліндри: а – мензурка конічна; б – циліндри без та з шліфом і з притертим корком.

Лабораторні (хімічні) стакани або прості стакани – це тонкостінні циліндри різної ємності. Вони бувають високі і невисокі, з носиком і без нього. Стакани використовуються для проведення простіших хімічних операцій і як допоміжний посуд.

Стаканчики для зважування (бюкси). Цей посуд використовується для зважування речовин в умовах захисту від зовнішнього середовища. Існують стаканчики, які закриваються пришліфованою скляним корком або зовнішньою кришкою, високі і низькі, з плечиками та без них (рис. 26).

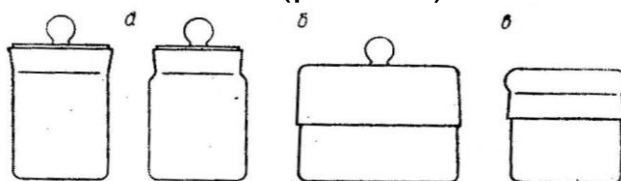


Рис. 26. Стаканчики (бюкси) для зважування: а – високі з внутрішнім пришліфованим корком; б, в – низькі зі зовнішньою пришліфованою кришкою.

Бюретки. Для точних вимірів рідин при титруванні та інших операціях використовують мірні (градуйовані) бюретки, місткістю від 10 см^3 до 100 см^3 . Нижня частина бюретки звужена. *Прямі бюретки* випускаються з кранами і без них (рис.

27). Бюретки без крану – це скляні градуйовані трубки, верхній кінець яких відкритий, а нижній закінчується оливою. На оливу надягають затвор, що складається з гумової трубки довжиною 6 – 7 см, на яку накладають затискач або в яку попередньо вставляють скляну кільку, яка закриває просвіт трубки. Замість скляної кульки можна застосувати металевий пружинний затискач (див. підрозділ 2.5). У вільний кінець гумової трубки вставляють скляну трубку довжиною 5 – 6 см з відтягнутим кінцем.

При розтисненні затискача або відтягуванні гумової трубки на скляному кульковому затискачі створюється просвіт в трубці, через який витікає рідина.

Діаметр отвору відтягнутого кінця (капіляра) повинен бути таким, щоб при відкритому затворі рідина з бюретки об'ємом 25 см³ витікала не менше, ніж за 25 – 45 с, а з бюретки об'ємом 50 см³ – за 45 – 55 с.

Однак, найбільш розповсюдженими залишаються прямі бюретки з одноходовим краном (рис. 27 а).

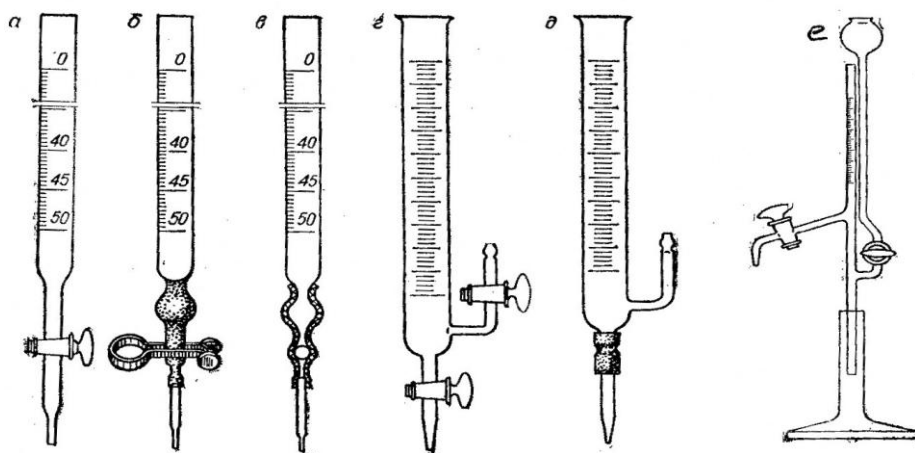


Рис. 27. Прямі та із запасним резервуаром бюретки: а – з одноходовим краном; б – з пружинним затискачем Мора; в – зі скляною кулькою; г, д – з боковим відводом; е – мікробюретка зі запасним резервуаром і підставкою (мікробюретка Банга).

Прямі бюретки з одно- і двоходовим спускними кранами випускають також з боковими відводами (рис. 27 г, д). Відвід слугує для заповнення бюретки титрованим розчином (титрантом) із запасної ємкості.

Мікробюретки зі запасним резервуаром і підставкою (рис. 27 е) використовують для виміру об'єму рідини порядку десятих і навіть сотих часток кубічного сантиметра (мілілітра).

Бюретки випускають у звичайному виконанні і з автоматичним встановленням нуля. В останньому випадку меніск (ввігнута поверхня рідини в трубці) автоматично встановлюється на нульовій відмітці. При створенні тиску повітря в склянці (рис. 28) за допомогою гумового балона «груші» рідина, яка нагнітається, піднімається зовнішньою трубкою і заповнює бюретку вище нульової відмітки. Як тільки припиниться нагнітання повітря, надлишок рідини зливається в склянку через ту ж трубку, отвір якої знаходиться на рівні нульової відмітки.

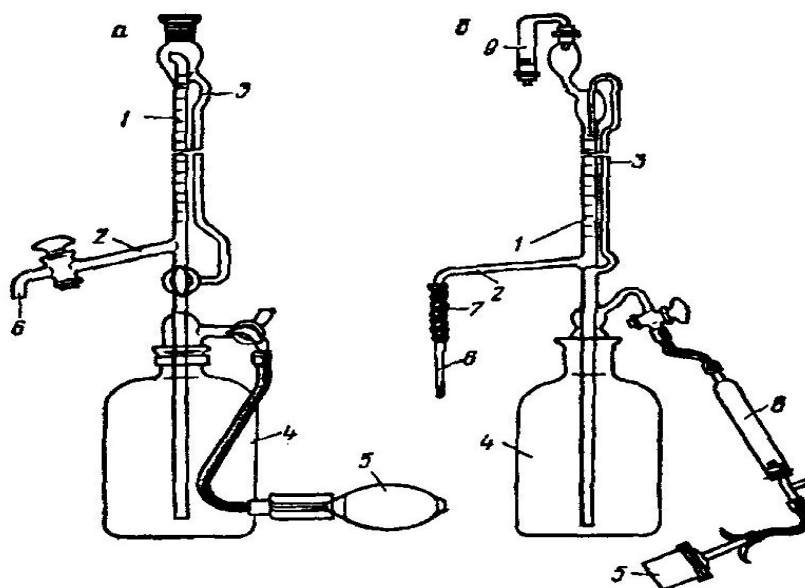


Рис. 28. Бюретки з простою склянкою (а) і автоматичним нулем і склянкою (б): а – зі спускним краном; б – без крана;

1 – вертикальна трубка; 2 – горизонтальна спускна трубка; 3 – трубка для наповнювання; 4 – склянка; 5 – баллон «груша» для нагнітання повітря; 6 – спускний кран; 7 – гумова трубка; 8, 9 – запобіжні трубки.

При роботі з бюретками необхідно дотримуватися наступних правил. Бюретки з одноходовим краном і без крана з оливкою наповнюють наступним чином: наливають рідину зверху через лійку з вузькою трубкою, щоб дати можливість повітрю вільно виходити з бюретки.

Щоб заповнити розчином скляний кран і «кінчик» (у бюреток з краном) або наконечник і гумову трубку (у бюреток зі затвором) бюретку нахилиють і швидко спускають рідину (3 – 5 см³). Якщо таким чином не вдається видалити бульбашки повітря з кінчика бюретки, то чинять наступне: 1) при відкритому

крані (затискачі) занурюють кінчик бюретки в невеликій стакан з розчином і обережно засмоктують гумовим баллоном «грушею» або шприцом в бюретку розчин, бульбашки повітря при цьому переходять у бюретку; 2) після закриття крану (затискача) бюретку зверху наповнюють приблизно на 1 см вище нульової відмітки, потім обережно спускають рідину точно до нульової відмітки.

Бюретку закріплюють строго вертикально у штативі. Кран (затискач) відкривають або закривають однією рукою, а в іншу беруть конічну колбу для перемішування розчину (титрату, див. підрозділ 4.11).

Відмірювання рідини завжди проводять від нульової відмітки. При вимірюванні об'єму розчин спускають від нульової відмітки до рівня, який знаходиться приблизно на 5 мм вище необхідної відмітки, витримують 1 хв і після прикладання кінчика бюретки до стінки посудини, спускають розчин точно до необхідної мітки.

Відрахунок проводять по нижньому краю меніска. Якщо він знаходиться між поділками бюретки, то відстань між сусідніми умовно розділяють на 3 – 5 частини і положення меніска визначають стосовно цих умовних поділок. При встановленні положення меніска око повинно знаходитися на рівні поверхні рідини в бюретці.

Для полегшення відрахунку можна скористатися спеціальним екраном з кусочка білого картону, половина якого заклеєна чорним папером. Картон тримають чорною половиною вниз позаду бюретки так, щоб межа чорного і білого полів знаходилася на 1 мм нижче рівня рідини в бюретці. Меніск тоді буде здаватися чорним і різко виділятися на білому фоні. (рис. 29 а). Ще краще користуватися бюретками, які мають на задній стороні вертикальну синю смужку на білому фоні, що полегшує відрахунок рівня меніска (рис. 29 б).

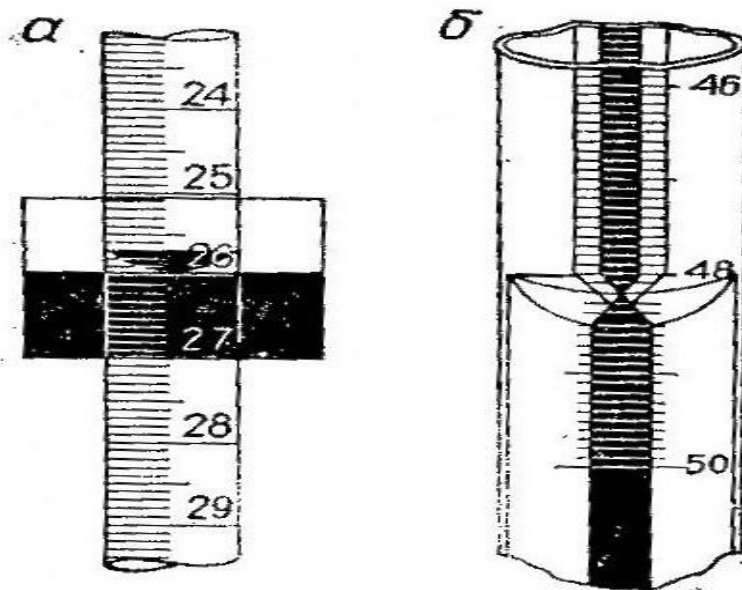


Рис. 29. Відрахунок показань звичайної бюретки за допомогою екрану (а) і кольорової смужки (б).

При роботі з розчинами їдких лугів і карбонатів лужних металів рекомендується користуватися бюретками без крану, який може «заклинити».

Для того, щоб пил не потрапляв у розчин рекомендується бюретку зверху закривати перекинутою пробіркою. Розчин бюретки можна захистити від забруднення, яке міститься в повітрі лабораторного приміщення, коли верхній кінець бюретки з'єднати зі склянкою, яка на 1/4 заповнена тим же розчином, що і бюретка.

Необхідно мати на увазі те, що бюретки калібровані по воді і ними можна користуватися для відмірювання рідин з в'язкістю, які близькі до в'язкості води.

Лійки. Для пересипання в посуд порошкоподібних речовин, переливання і фільтрування рідин використовуються *лійки* – товстостінні пристрої, внутрішня розширена верхня поверхня яких утворює кут в 60° , а нижня частина становить короткі чи довгі трубки (рис. 30). Внутрішня поверхня лійки, як правило, гладенька, але бувають лійки з ребристими стінками – для прискорення процесу переливання (фільтрування) рідини (рис. 30 в).

Для фільтрування осадів і відділення твердих речовин від рідин в гарячому і холодному стані під зменшеним тиском (вакуумом) використовують фарфорові лійки Бюхнера, в яких у місці переходу розширеної верхньої частини у вузьку трубку нижньої частини вставлена дрібнопориста фарфорова пластинка (рис.

30 г). Існують подібні лійки з дрібнопористими скляними фільтрами та ін.

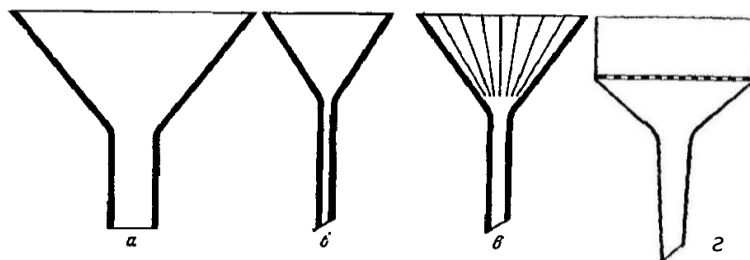


Рис. 30. Хімічні лійки: а – з короткою трубкою; б – з довгою трубкою; в – з ребристими стінками; г – лійка Бюхнера.

При переливанні рідин в колбу чи бутель лійку не треба наповнювати до країв, об'єм рідини в ній не повинен перевищувати $2/3$ її загальної місткості. Якщо лійка щільно прилягає до горловини посудини, тоді переливання утруднене. В цьому випадку рекомендується між лійкою і горловиною посудини вкласти смужку паперу.

Ділильні лійки існують різної форми: циліндричні, кулясті, конічні, грушоподібні, градуйовані і не градуйовані, з боковою трубкою для вимірювання тиску та ін. (рис. 31). Всі вони мають притерті скляні спускові крани, які рекомендується притягувати до корпусу лійки резиновим кільцем.

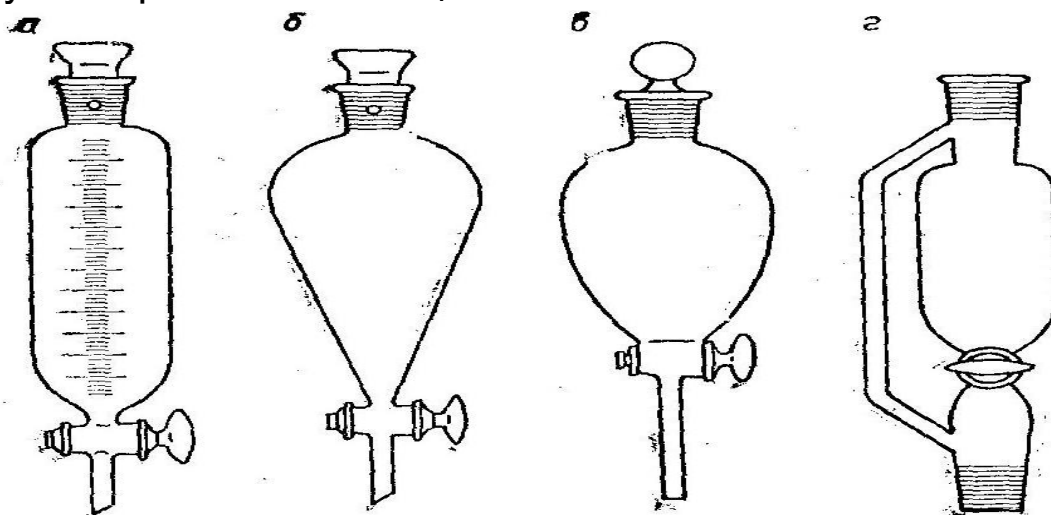


Рис. 31. Ділильні лійки: а – циліндрична; б – конічна; в – грушоподібна; г – з боковою трубкою для вимірювання тиску і шліфом.

Крапельні лійки використовують для подання невеликих об'ємів рідин в реакційне середовище. Цей тип лійок відрізняється від ділильних лійок не тільки місткістю, але і наявністю зрізаного кінчика трубки. Крім того, створені крапельні лійки, які закріплюють в горловині колби на шліфі.

Крапельниці. Для зберігання і використання реактивів, які витрачаються в малих кількостях, краплями (зокрема, індикаторів) слугують *крапельниці*. Це переважно скляні балончики кулястої форми, місткістю 25–50 см³ з невеликим звуженим відростком у верхній частині (рис. 32).

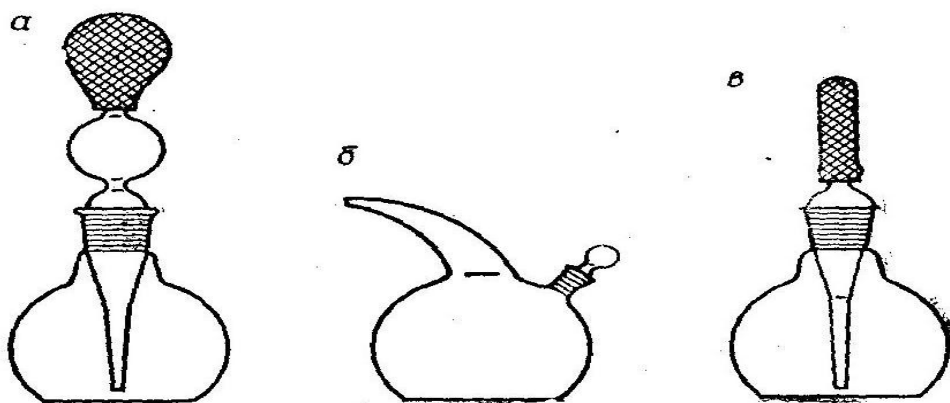


Рис. 32. Крапельниці: а – для багаторазового дозування; б – з «дзьобиком»; в – для одноразового дозування.

Краплевловлювачі. Для вловлювання краплин, які виносяться парами рідин при перегонці використовують скляні *краплевловлювачі* (рис. 33), які виготовляють з конусними шліфами та без них.

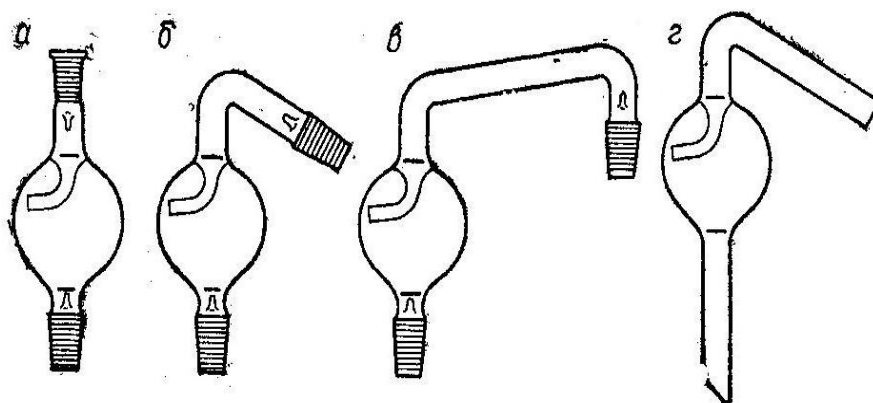


Рис. 33. Краплевловлювачі: а – з прямою трубкою; б – з відвідною трубкою під кутом 60°; в – з відвідною трубкою під кутом 100°; г – з відвідною трубкою під кутом 60°, але без шліфа.

При перегонці рідин краплевловлювачі нижнім кінцем приєднують до колби з рідиною, що кипить, а верхнім – до холодильника.

Промивалки. Посуд, який обладнаний так, що з нього можна отримати тонку цівку рідини, називається *промивалкою* (рис. 34). За її допомоги можна зливати осад на фільтр і промивати їх.

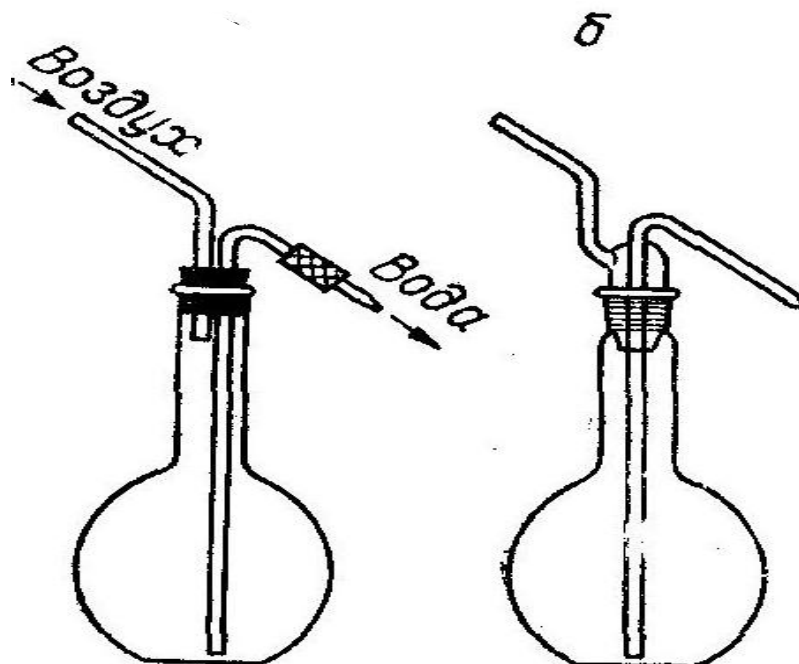


Рис. 34. Промивалки: а – з гумовим корком; б – з скляним корком.

При роботі з промивалками короткий верхній кінець скляної трубки (розміщений під кутом 60 – 70°) беруть в рот і вдувають повітря в колбу, яка попередньо заповнена водою. З іншої трубки цівка води направляєється, наприклад, на стінку лійки, щоб змити осад в нижню частину фільтру.

При роботі з леткими і токсичними речовинами, а також органічними розчинниками на нижній кінець короткої вигнутої під кутом трубки надягають *клапан Бунзена*, який перешкоджає потраплянню парів з промивалки в рот. Клапан Бунзена становить собою відрізок гумової трубки, довжиною близько 5 см, один кінець якої щільно закритий резиновим корком чи затискачем. Інший кінець надягають на коротку скляну трубку промивалки і лезом бритви роблять вздовж трубки глибокий надріз, довжиною 1,5 – 2,0 см.

Дефлегматори. Для послідовної (фракційної) перегонки суміші рідин, температура кипіння яких значно (на 40 – 50 °С) різниться між собою використовують різноманітні *дефлегматори* (лат. *de* – приставка, яка означає відділення та грецьк. *rhegma* – мокрота, волога), які в комплексі з апаратами перегонки або самостійно приймають участь в розділенні газових сумішей і парів в процесі дистиляції та ректифікації (див. нижче). Їх ще називають *насадки для дистиляції*.

Дефлегматори бувають різноманітної форми і розмірів: кулясті, «ялинкові», циліндричні та ін. (рис. 35).

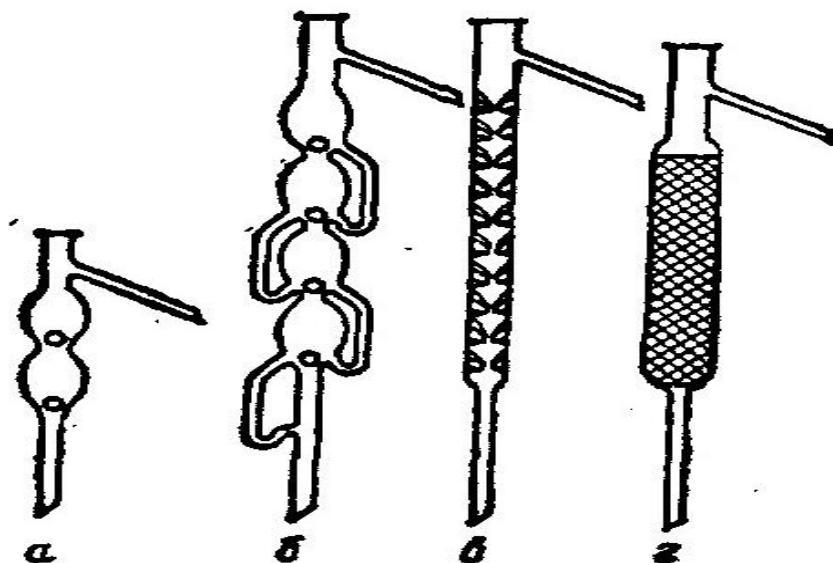


Рис. 35. Дефлегматори: а, б – кулясті; в – «ялинковий»; г – циліндричний з насадкою.

Найчастіше використовуються «ялинкові» дефлегматори, які мають за окружністю трубки «ялинку», тобто конусні ненаскрізнi нашпилювання, що чергуються в шахматному порядку в ряду і які розміщені за віссю трубки під кутом 30°. Вони можуть з'єднуватися шліфованим керном (див. підрозділ 2.3) з шліфт-муфтою перегінної колби. Муфту дефлегматора з'єднують з насадкою Вюрца, відвідну трубку якої з'єднують з холодильником (див. нижче). В муфту насадки вставляють термометр з пришліфованим керном.

Холодильники. Для конденсації і охолодження газів та парів під час нагрівання та кипіння рідини використовують *лабораторні холодильники* (рис. 36).

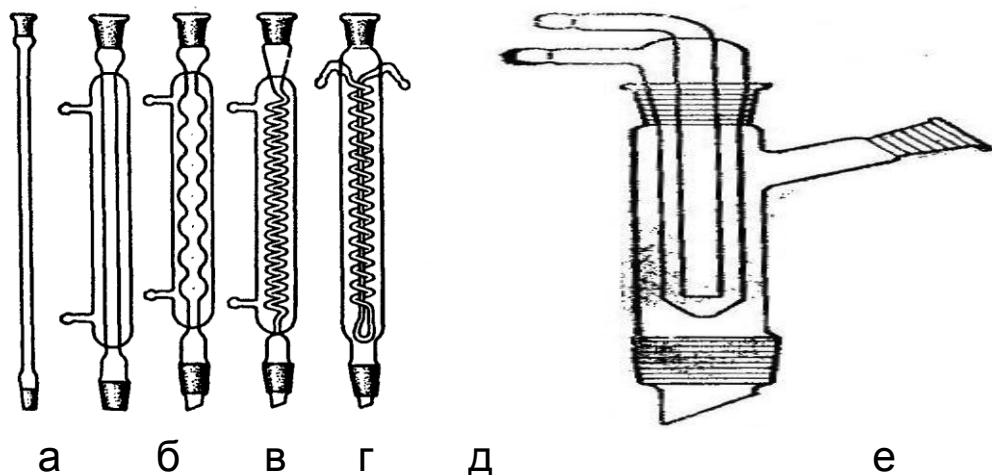


Рис. 36. Холодильники: а – повітряний; б – водяний з прямою трубкою (холодильник Лібіха); в – водяний кульковий; г – водяний спіралеподібний із зовнішнім охолодженням; д – водяний спіралеподібний із внутрішнім охолодженням; е – водяний типу «охолоджуючий палець».

При перегонці рідини з температурою кипіння більше, ніж $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ використовують, як правило, *повітряні холодильники* (рис. 36 а). Це достатньо довгі трубки з тонкостінного скла діаметром 10 – 20 мм, які мають конусний шліф-кern, за допомогою якого її вставляють у шліф-муфту, як правило, круглодонної колби. Можна трубку холодильника закріпити в горловині колби за допомогою корка з отвором (див. підрозділ 2.5).

Якщо температура кипіння речовин, що переганяються, має температуру кипіння до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, то зазвичай використовують *водяні холодильники з прямою трубкою (холодильники Лібіха)*, в яких охолоджуюча холодна вода з водопровіду потрапляє через нижній відвід холодильної «рубашки» (кожуха) і виходить через верхній відвід (рис. 36 б).

Холодильники Лібіха існують з конусами і без них, з довжиною охолоджуючої «рубашки» 100, 200, 300, 400 і 600 мм.

Кулькові холодильники зі зовнішнім водяним охолодженням (рис. 36 в) з 4, 5, 6 і 8 кульками використовують як зворотні холодильники при нагріванні та кип'ятінні рідин. Завдяки великій поверхні на внутрішній трубці такі холодильники значно коротше прямих холодильників при рівній ефективності.

Експериментально встановлено, що для конденсації парів метилового та етилового спирту, етилацетату, бензолу, хлороформу і чотирьоххлористого вуглецю при довжині муфти

холодильника 200 мм достатньо чотири шари; для конденсації диетилового етеру, ацетону і бромистого етилу – шести; для конденсації сірководню – восьми. Слід мати на увазі те, що рідини з високим тиском парів (більше, ніж у сірководню), взагалі не можуть повністю конденсуватися при температурі охолодження водопровідної води.

Спіралеподібні водяні холодильники зі зовнішнім охолодженням (рис. 36 г) використовуються, в основному, як прямі, особливо коли необхідно сконденсувати пари легколетких рідин, які потрапляють зверху вниз. В цьому випадку перегінну колбу за допомоги 75-градусних вигинів з'єднують з муфтою холодильника.

Зворотні спіралеподібні холодильники з внутрішнім охолодженням (рис. 36 д) більш ефективні, ніж із зовнішнім охолодженням і тим більше, ніж кульові.

Існують також *спіралеподібні двостінкові холодильники з внутрішнім і зовнішнім водяним охолодженням*. Вони особливо зручні при довготривалих перегонках.

Холодильники типу «охолоджуючий палець» (рис. 36 е) використовують як дефлегматор (див. вище) при фракційній перегонці і як холодильники при возгонці (сублімації) твердих речовин (див. підрозділ 5.1.4).

Ексикатори. Для висушування і зберігання речовин, які легко поглинають воду з повітря, а також як гігростати, тобто прилади, що утримують вологість речовин, використовують *ексикатори* (рис. 37).

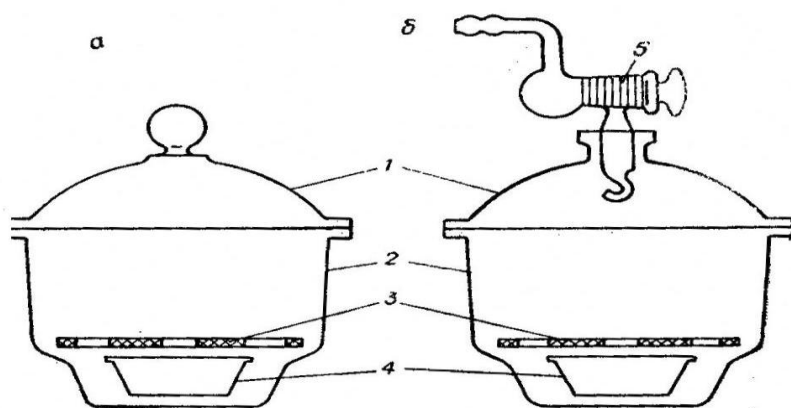


Рис. 37. Ексикатори: а – без крану; б – з краном (вакуумні);
1 – кришка; 2 – корпус; 3 – вставка; 4 – чашка; 5 – вакуумний кран.

Деякі вакуумні ексикатори мають електричний обігрів. У них можна проводити висушування під низьким тиском (під вакуумом) при підвищеній температурі.

Випускати повітря з вакуум-ексикатора, в якому створене розрідження, необхідно дуже обережно, оскільки струмінь повітря може викликати розпилення речовини, що висушувалася. Щоб відкрити ексикатор при повністю відкритому крані необхідно спочатку відсунути кришку в сторону, після чого вона легко знімається.

Трубки для видалення газів і пари. Ці скляні прилади призначені для видалення газів з газового потоку, запобігання забруднення твердих речовин і розчинів домішками, які містяться у повітрі. Вони випускаються U-подібні (рис. 38) з відводами та без них; під гумовим корком і з скляним пришліфованим корком; з прямим або вигнутим під кутом 45° шліфом. Ці трубки називають ще *кальцієвими трубками*, оскільки для зв'язування парів води вони заповнюються кальцієм хлоридом (CaCl_2).

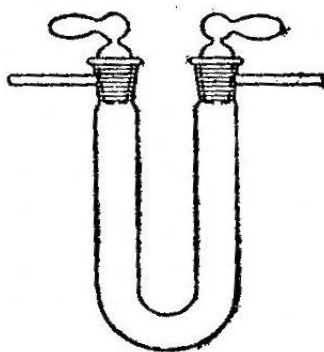


Рис. 38. U-подібна трубка для видалення газів і пари.

Трубки заповнюють селективним твердим поглиначем (для зв'язування парів води – кальцієм хлоридом, диоксиду вуглецю – гашеним вапном або аскаритом та ін.) у вигляді мілких зерен. Їх вносять в трубку на 1,0–1,5 см нижче відвідної трубки.

Вихідну газову трубку заповнюють тампоном скляної вати, щоби попередити винесення частинок поглинача потоком газу. Слід пам'ятати, що як поглинач, так і скляну вату не треба набивати туго.

Трубки для видалення газів і пари приєднують до іншого посуду за допомогою гумової трубки або з'єднувальних елементів (див. підрозділ 2.3).

Ступки, тиглі та кухлі. Для подрібнення твердих речовин застосовують ступки з товкачиком, зокрема, фарфорові (порцелянові), нейзильбертові, сталеві і агатові (рис. 39).

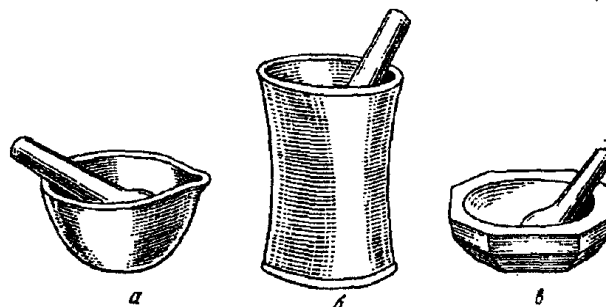


Рис. 39. Ступки: а – фарфорова; б – нейзильбертова або сталеві; в – агатова.

У фарфорових ступках можна тільки розтирати, а не товкти речовини, оскільки фарфор відносно крихка речовина (див. підрозділ 2.2). Але і для цього їх необхідно використовувати обережно, щоб не забруднити потраплянням фарфорового пилу в матеріал, що подрібнюється. Ступки і товкачки з агату майже не стираються за час подрібнення, але агатові ступки не можна нагрівати вище, ніж $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – вони можуть розтріскатися.

Саме ступки з нейзильберу, що становить сплав міді з цинком (13 – 45 %) і нікелем (5 – 35 %), а також зі загартованої сталі використовують, як правило, для грубого подрібнення речовин, зокрема, коли їх товчуть. Їх не можна використовувати у тому випадку, коли матеріал ступки може вступати в реакцію з речовиною, що подрібнюється (кислі солі органічних і неорганічних речовин та ін.).

У випадках, коли необхідно речовини нагрівати, випарити, і озолити використовують тиглі, кухлі та «човники» з матеріалів, що стійкі до високих температур.

В тиглях (рис. 40 а) та «човниках» (рис. 40 в) прокалюють та спалюють (озолюють) речовини, проводять високотемпературний неорганічний синтез тощо. У кухлях (рис. 40 б) розчини випарюють.



а



б



в

Рис. 37. Фарфорові тиглі та кухлі: а – тигелі Гуча; б – кухль; в – «ЧОВНИК».

Крім фарфорових тиглів застосовуються також нікелеві та сталеві тиглі, які використовуються для прокалювання високотермічних допоміжних матеріалів для аналітичних цілей, наприклад міді оксиду, а також великі як посудини для масляних, піщаних і металевих бань. Нікелеві тиглі також зручні для сплавлення різних речовин з NaOH , Na_2O і KOH , вони можуть витримувати велику кількість сплавлень. В той же час нікель окиснюється на повітрі при високій температурі. Тому ці тиглі не можна використовувати для прокалювання осадів, які потім необхідно зважувати.

Сталеві тиглі також можна використовувати для сплавлення з Na_2O , але вони швидше зношуються, ніж нікелеві. Крім того, при наступному розчиненні сплавів у кислотах розчин забруднюється залізом.

Скляні вироби зі струмопровідним покриттям. Вироби зі струмопровідним покриттям – це скляний посуд (колби, стакани та ін.) з термічно стійкого скла, на зовнішню поверхню якого нанесена плівка, як правило, з олова двоокису з додаванням речовин, які збільшують його електропровідність. На поверхню плівки наносять шар електроізоляційного лаку або поливи.

Зовнішню поверхню, яка електроізолювана кремнійорганічними лаками, не рекомендується мити лужними розчинами, а також розчинами сильних окиснювачів. Полива стійка до органічних розчинників.

Зі струмопровідним покриттям виготовляють стакани для нагрівання рідин та колби для перегонки.

2.5. Допоміжні пристосування в хімічній аналітичній лабораторії

У будь-якій хімічній аналітичній лабораторії серед допоміжних лабораторних пристроїв найбільш розповсюдженими є штативи, тримачі, затискачі і корки.

Штативи і тримачі. Металеві штативи для закріплення посуду і збірки лабораторних пристроїв та приладів, штативи для зберігання і підігріву пробірок, штативи для піпеток – це необхідна частина лабораторного інвентарю.

Лабораторний штатив Бунзена (рис. 41) слугує для закріплення колб, бюреток, холодильників, ділильних лійок тощо.

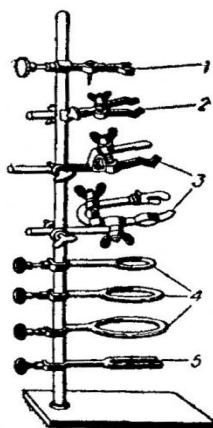


Рис. 41. Лабораторний штатив Бунзена: 1–3 – тримачі (малий, середній і великий); 4 – кільця; 5 – виделка.

На внутрішню частину тримачів зазвичай насаджують відрізки гумової трубки або вона вкрита корком, щоб не роздушити скляний посуд. При сильному нагріванні тримачів їх відрізки гумової трубки чи корок доцільно обмотати азбестовим шнурком.

Універсальний штатив, як правило, складається з двох підпор, двох повзунів, двох поперечних планок, двох штанг зі задніми кронштейнами і семи стійок (рис. 42).

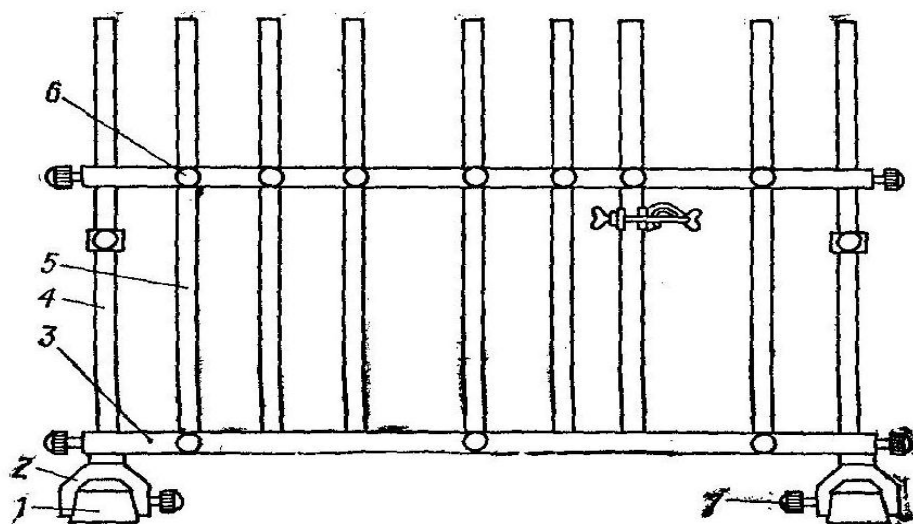


Рис. 42. Універсальний штатив: 1 – опори; 2 – повзуни; 3 – поперечні планки; 4 – штанги; 5 – стійки; 6 – упорні гвинти; 7 – гвинти-фіксатори.

Для утримування пробірок використовують, в основному, поліетиленові штативи (хоча існують ще і дерев'яні) на 10, 20 і 40 гнізд та алюмінієві на 12, 24, 48 та 60 гнізд.

Для підігрівання пробірок на водяній бані використовують металеві (в основному алюмінієві) штативи (рис. 43).

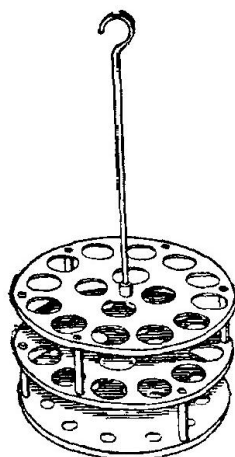


Рис. 43. Металевий штатив для підігріву пробірок на водяній бані.

Тримачі для пробірок (рис. 44) становлять собою дві металеві або дерев'яні пластини, які пружинять, що закріплені у дерев'яній ручці. Вони застосовуються для утримування пробірок при нагріванні.

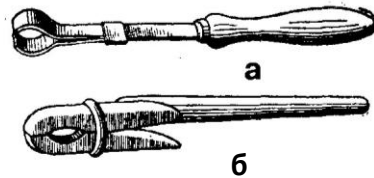


Рис. 44. Металевий (а) і дерев'яний (б) тримачі для пробірок.

Гумові та пластмасові трубки (шланги), затискачі для трубок. Для підведення води та газу, монтажу лабораторних пристроїв та приладів, в тому числі тих, які використовують при зниженому або підвищеному тиску, застосовують гумові і пластмасові трубки.

Гумові трубки бувають м'які та середньої твердості, тонко- і товстостінні, кислото- і лужностійкі, теплостійкі, морозостійкі, маслобензостійкі тощо.

Вакуумні гумові трубки мають стінки, товщина яких не менша за діаметр отвору і можуть використовуватися при розрядженні до $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па (10^{-6} мм рт. ст.) в діапазоні температур 8 – 70°C.

Відносно тонкостінні гумові трубки зазвичай використовують для підведення води та газу. Вони достатньо еластичні, їх можна надягати на скляні та металеві трубки. Перед надяганням гумову трубку доцільно змочити з середини водою чи гліцерином. Кінці скляних трубок повинні бути попередньо оплавлені, а металевих – відшліфовані.

Нові гумові трубки містять з середини тальк для запобігання злипанню, який необхідно видалити тривалою обробкою водою і розбавленим розчином лугу.

Гумові трубки, які затверділи, використовувати не можна.

Пластмасові трубки (шланги) виготовляють, переважно, з полівінілхлориду та поліетилену. Для підведення води і газу використовуються полівінілхлоридні трубки, хоча вони менш еластичні, ніж гумові. При короткочасному зануренні такої трубки у воду за температури 80 – 100 °С пластичність полівінілхлориду зростає настільки, що така трубка легко надягається, наприклад, на скляну трубку більшого діаметра, ніж діаметр полівінілхлоридної трубки.

Поліетилен має меншу еластичність, ніж полівінілхлорид. Температура його розм'якшення – 110 – 120 °С, тому за потреби

трубки з нього необхідно обережно нагрівати в полум'ї пальника, щоб не відбулася деформація трубки або її загоряння.

Для недовготривалого перекриття або зменшення потоку рідини чи газу через трубку (шланг) використовують *затискачі* – гвинтові або пружинні (рис. 45).

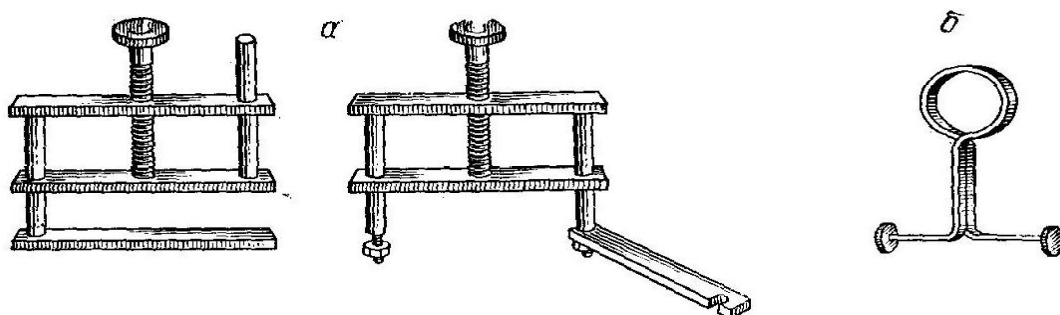


Рис. 45. Затискачі для резинових трубок: а – гвинтові; б – пружинний Мора.

У пристроях та приладах, які використовуються тривалий час, доцільно використовувати скляні з'єднувальні крани (див. підрозділ 2.4).

Корки (пробки). Для закупорювання лабораторного посуду як з'єднувальні елементи при збірці лабораторних пристроїв використовуються найрізноманітніші корки.

Скляні корки. Різні типи скляних корків з шліфами наведені на рис. 46.

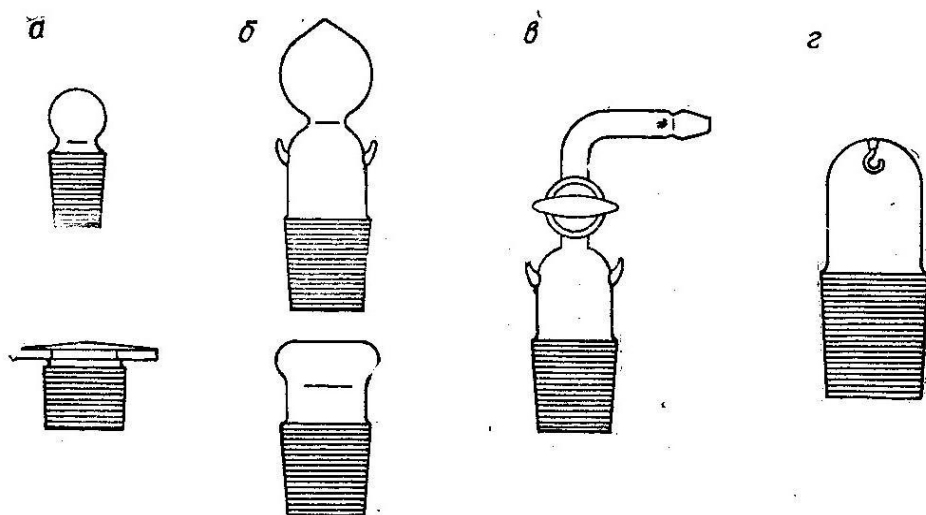


Рис. 46. Скляні корки з шліфами: а – масивні (суцільні); б – пустотілі; в – пустотілі зі з'єднувальним краном; г – пустотілі з внутрішнім гачком.

Корки з кори пробкового дуба (натуральні). Ці корки володіють хімічною і термічною стійкістю у відношенні до парів більшості органічних речовин. Але вони малостійкі до дії галогенів, сильних окиснювачів, концентрованої нітратної та сульфатної кислот, а також лугів.

В залежності від якості кори пробкового дуба розрізняють оксамитові, напівоксамитові, середні і прості натуральні корки.

Підвищити еластичність натуральних корок можна наступним чином: їх занурюють на 3 – 4 хв, у воду, що кипить, а потім у 2 %-й розчин саліцилової кислоти. Після цього корки промивають дистильованою водою і висушують на повітрі при кімнатній температурі. Потім корки обтискують корком'ялкою (рис. 47).

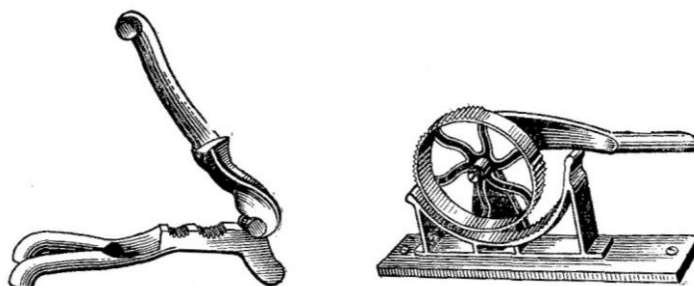


Рис. 47. Корком'ялки.

Корок майже повністю вкладають у заглиблення в корком'яльці, яке підходить по розміру, і при багаторазовому повертанні обтискують верхньою частиною. В круглих корком'ялках корок закачується між рухомим кругом і нерухомим напівкругом. Якщо необхідно обтиснути тільки частину корку, то її вставляють на необхідну глибину.

До обтискування діаметер корка повинен бути дещо більше діаметра отвору посуду. Після обтискування корок повинен входити до половини горловини або отвору пробірки чи колби. Неприпустимо всовувати корок в посуду з силою. При встановленні корка в горловину колби необхідно її зі зовні попередньо обтерти ганчіркою (рушником) і тримати протилежною рукою відносно руки, в якій знаходиться корок.

Для утворення отвору у корках їх свердлять, причому починати свердління треба з нижнього кінця.

Відтиснуті та просвердлені корки для підвищенні їх хімічної стійкості просякають колодієм, парафіном або поліетилен-парафіною масою за спеціальними методиками.

При збиранні пристрою необхідно спочатку закріпити в штативі його частини (наприклад, холодильник, термометр тощо), а вже потім вставити корок в горловину колби або у відповідний отвір. Отвір у корку необхідно змочувати водою чи гліцерином.

Гумові корки. Такі корки легко обробляються і забезпечують достатню герметичність. Але вони втрачають еластичність і руйнуються під дією хлорводневої (соляної) кислоти, сильних окиснювачів (галогенів, оксиду азоту та ін.), світла тощо. Крім того, вони набрякають під дією парів органічних розчинників, що сприяє забрудненню органічних речовин при перегонці.

Щоб гумові корки «не старіли», їх тримають у воді, гліцерині, 5 %-му розчині карбонату амонію або у 35%-му розчині фенолу.

Для підвищення стійкості гумових корок до дії агресивних середовищ їх просякають парафіном при 100 °С протягом 1 хв, після цього поміщають у сушильну шафу на 30 – 40 хв при температурі 100 – 105 °С.

Свердлять гумові корки таким же чином, як із коркового дерева, тільки свердло періодично обертають у різних напрямках і додають в отвір, що утворюється, гліцерин. Існують спеціальні преси для просікання отворів у гумових корках.

Номер гумового корку відповідає горловині посудини, яка герметизується корком. Діаметр верхньої основи на 2 – 3 мм більший за діаметр горловини, нижньої – на 2 – 3 мм менший. Випускають гумові корки наступних номерів: 5; 7,5; 10; 12,5; 14,5; 16; 19; 21,5; 24; 29; 34,5; 40; 45; 50; 60 і 85.

Поліетиленові (пластмасові) корки дуже зручні для закупорювання, але їх не можна використовувати для монтажу пристроїв і приладів.

Поліетиленові корки витримують нагрівання до 70 – 80 °С, стійкі до розчинів кислот і лугів середніх концентрацій, але руйнуються при дії концентрованих мінеральних кислот, сильних окиснювачів, H₂S, CCl₄ та ін.

Поліетиленові корки випускаються діаметром (верхній край) 11, 13, 16, 20 і 23 мм.

Пристосування для перенесення сипких реактивів. Знімати осад зі стінок або дна посуду, з фільтрів та його

переносити, а також брати тверді реактиви з банки, розрихлювати реактиви, які злежалися, необхідно *шпателем*.

Перенесення невеликої кількості твердих речовин з однієї посудини в іншу виконують *фарфоровими ложками*.

Пересипати в колбу тверді сипкі речовини необхідно за допомогою лійок (див. підрозділ 2.4).

3. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ХІМІЧНІ РЕАКТИВИ ТА ПРАВИЛА ПОВОДЖЕННЯ З НИМИ

Реактиви – це високоочищені хімічні речовини, які використовуються для проведення хімічних реакцій.

Результативність роботи з хімічними реактивами в значній мірі залежить від ступеня чистоти речовин, які використовуються. Всі хімічні речовини, в залежності від ступеня чистоти, поділяються на групи:

1. Сирі продукти – природного походження та напівфабрикати з великою кількістю домішок.

2. Технічні продукти – виготовляються хімічними підприємствами з відносно невеликою кількістю домішок.

3. Реактиви, які призначені для аналітичних, препаративних та інших робіт в лабораторіях.

4. Реактиви особливої чистоти, якість яких значно вище тих, які призначені для аналітичних і препаративних робіт.

У лабораторній практиці використовують реактиви і особливо чисті речовини, якість яких регламентується державними стандартами (ДСТУ) та технічними умовами (ТУ), а у фармацевтичній практиці – Державною службою з лікарських засобів (ДСЛЗ).

3.1. Кваліфікація реактивів за ступенем їх чистоти

В залежності від вмісту основної речовини і допустимих домішок для хімічних реактивів встановлено наступні кваліфікації (табл. 4).

Таблиця 4.–Кваліфікація хімічних реактивів

| Кваліфікація реактиву | Позначення (символ) | Вміст домішок, % |
|-----------------------|---------------------|--|
| Технічний* | т | від 0,5 |
| Чистий | ч | до 0,5 (0,01 – 0,5; залишок після прожарювання – до 0,5) |
| Чистий для аналізу | ч.д.а. | до 0,1 |
| Хімічно чистий | х.ч. | вміст окремих домішок в |

| | | |
|---------------------------------|--------|--|
| | | межах $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ і нелеткого залишку до 0,1; залишок після прожарювання – до 0,1 |
| Високочистий: | | до 0,01 |
| – особливо чистий | ос.ч. | |
| – спектрально чистий | сп. ч. | |
| – речовина еталонної чистоти | р.е.ч. | |

Примітка:* – технічні реактиви для аналітичних і препаративних досліджень не придатні; іноді використовуються для допоміжних робіт (наприклад, миття лабораторного посуду та ін.).

Вміст основної речовини та граничний вміст домішок в еталонночистих речовинах повинен відповідати марці еталону (в залежності від його призначення). Перед позначення (символом) р.е.ч. стоїть цифра, яка означає загальний відсотковий вміст лімітуючої домішки, а після позначення – дві цифри, які пишуться через тире; перша цифра означає кількість домішок, які лімітуються, інша – максимальний вміст цих домішок, що виражений як абсолютне значення показника ступеня порядкового множника (у відсотках). Наприклад, марка речовини еталонної чистоти, що містить 99,998 % основної речовини, в якій лімітується три домішки (причому їх загальний вміст не повинен перевищувати $1 \cdot 10^{-5}$ %), позначається: «002 р.е.ч. 3–5».

Вміст домішок в особливо чистих речовинах лімітується в межах 10^{-5} – 10^{-10} %. Якщо в речовині особливої чистоти лімітуються лише неорганічні домішки, то за позначкою ос.ч. наводяться дві цифри. Перша з яких вказує на кількість домішок, що лімітуються, а друга – їх сумарний вміст (у відсотках), що виражається як абсолютне значення показника ступеня порядкового множника. Наприклад, марка «кремній ос.ч. 21–5» означає, що в кремнії лімітований вміст 21 неорганічної домішки, сумарний вміст яких не перевищує $1 \cdot 10^{-5}$ %.

Якщо для особливо чистих речовин лімітуються тільки органічні домішки, то перед позначкою ос.ч. ставляться літери «оп» з цифрою, яка означає їх граничний вміст. Наприклад, марка особливо чистої речовини (ос.ч.) зі сумарним вмістом

органічних домішок 0,001 % ($1 \cdot 10^{-3}$ %) позначається «оп–3 ос.ч.».

Марка особливо чистих речовин, для яких лімітуються як неорганічні, так і органічні домішки, позначається з урахуванням вмісту цих домішок. Наприклад, марка речовини, для якої сума органічних домішок лімітується величиною $1 \cdot 10^{-4}$ %, а сума шести неорганічних домішок складає $1 \cdot 10^{-5}$ %, позначається «оп–4 ос.ч. 6–5».

Хімічні речовини кваліфікуються, крім того, що за чистотою, ще й за сферами їх переважного використання: індикатори, барвники для мікроскопії; сорбенти для хроматографії, для спектрального аналізу та ін.

В багатьох випадках після назви реактиву вказується сфера його використання, а потім ступінь чистоти. Наприклад, алюмінію оксид для хроматографії ч.д.а., судан Ж для мікроскопії ч.д.а. тощо.

Реактиви повинні бути упаковані у відповідну споживчу тару, герметично закриті і мати відповідну етикетку.

Для реактивів кожної кваліфікації етикетка на тарі повинна бути певного кольору або на етикетці повинна бути кольорова стрічка (табл. 5).

Таблиця 5.–Позначення кваліфікації за чистотою реактивів кольором етикетки чи стрічки на ній

| Кваліфікація реактиву | Колір етикетки (стрічки на ній) |
|-----------------------|---------------------------------|
| Чистий | Зелений |
| Чистий для аналізу | Синій |
| Хімічно чистий | Червоний |
| Особливо чистий | Жовтий |
| Інші | Світло-коричневий |

Кваліфікація реактиву вказується також на етикетці. На ній повинні бути такі позначення:

1. Назва речовини і її хімічна формула (якщо вона занадто складна, то замість неї вказують характер речовини, наприклад, ортомічна речовина).

2. Маса реактиву в даній упаковці.

3. Держстандарт (технічні умови).

4. Кваліфікація (за ступенем чистоти – т, ч, ч.д.а, х.ч, ос.ч, сп.ч, р.е.ч.).

5. Номер партії.

6. Дата виготовлення.

При наявності у реактивах отруйних, вогненебезпечних і вибухонебезпечних властивостей, наклеюється етикетка з написом «Отрута», «Вогненебезпечно», «Вибухонебезпечно».

3.2. Основні правила поводження з реактивами

За призначенням реактиви можна умовно розділити на загального та спеціального застосування.

Реактиви загального застосування, використання яких може бути значним (кислоти, луги, деякі солі, спирти, етери та ін.) постачаються у значних кількостях. Часто виникає необхідність відважувати і відмірювати невеликі наважки або об'єми таких реактивів. Якщо реактив розфасовується, то потрібно відсипати чи відлити частину реактиву в невеликий за місткістю посуд і зробити етикетку, на якій вказати всі наведені відомості на основній етикетці, а також додатково навести назву установи, лабораторії та відділу, де зберігається реактив, і дату розфасовки. На склі можна зробити написи восковим олівцем (склографом) або олійними фарбами.

Тверді речовини при зберіганні можуть злежуватися. Іноді достатньо потрясти банку, щоб такий реактив розсипався, а в інших випадках необхідно розрихлювати верхній шар фарфоровим чи пластмасовим (тільки не металевим) шпателем або скляною паличкою.

На склянці з реактивами паперова етикетка швидко псується. Тому бажано робити етикетки стійкими, зокрема для агресивних середовищ. З цією метою етикетку парафінують або закривають прозорою клейкою стрічкою. На склі можна робити написи восковим олівцем (склографом) або олійними фарбами.

Для набирання сипких реактивів необхідно користуватися пластмасовими або фарфоровими шпателями, ложечками, лопаточками тощо.

Відносно великі кількості реактивів необхідно зважувати в посудинах зі скляними або пластмасовими корками. Пересипати тверді реактиви з великої ємності в малу зручно за допомогою лійок для сипких речовин, при цьому велику банку

повільно обертають і злегка нахиляють, щоб речовина висипалася тонкою цівкою.

Ідкі речовини – концентровані кислоти (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), хлорангідриди кислот (PCl_3 , SOCl_2 та ін.), 25 %-й розчин аміаку та інші сильнодіючі речовини (етери, дихлоретан тощо) часто потрапляють на склад лабораторії у великих бутлях. Їх забороняється перевозити, переносити і зберігати без спеціальних корзин.

При переливанні рідких реактивів з великих бутлів доцільно користуватися металевими стояками і спеціальними пристроями, які дають можливість легко нахиляти бутлі (рис. 48 а,б). Ідкі кислоти, розчини лугів та інші рідини з великих бутлів необхідно розливати за допомогою сифонів (рис. 48 в).

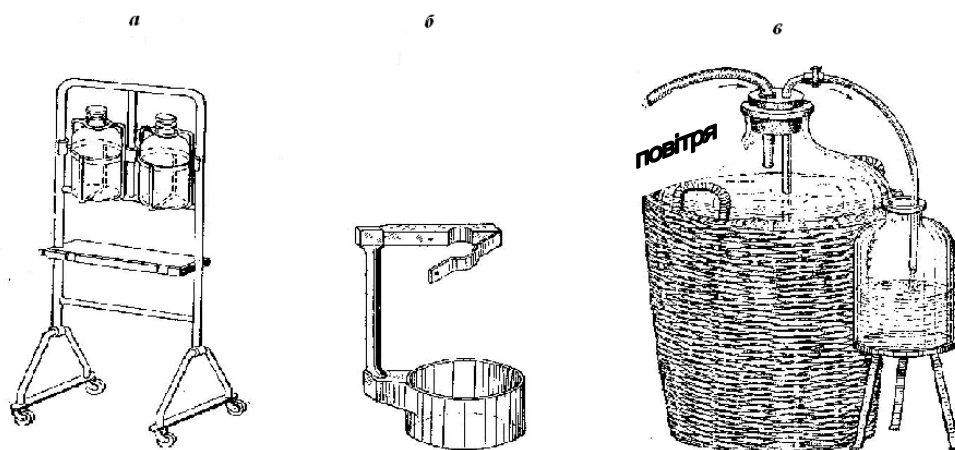


Рис. 48. Пристрої для переливання рідин: а – металевий стояк для бутлів; б – пристрої для нахилення бутлів; в – переливання рідини з великого бутля за допомогою сифону.

Якщо реактив рідкий, то необхідно відлити у посуд тільки його потрібну кількість. Невикористаний надлишок утилізують і ні в якому разі не виливають назад. Після відливання реактиву шийку скляного посуду старанно витирають фільтрувальним папером і закривають тим ж самим корком.

При розведенні кислот у воді необхідно дотримуватися безапелляційного правила: наливати кислоту тонкою цівкою при перемішуванні у воду, а не навпаки.

У випадку використання реактиву з ампули, спочатку на її вузькому кінці роблять надріз напилком, а потім обгортають руки ганчіркою (бинтом) і відламують кінець ампули.

Для реактивів, які мають особливі властивості, необхідно забезпечити спеціальні умови їх зберігання (див. розділ 1.). Так, вогнебезпечні речовини треба розміщувати подалі від відкритого вогню та електрообладнання в металевих ящиках з азбестовою прокладкою. Реактиви, які мають різкий неприємний запах, а також ті, що утворюють їдкі пари, зберігають у спеціально призначених приміщеннях з відповідними мірами безпеки у витяжних шафах.

Реактиви, які не потребують спеціальних умов зберігання, розміщують на стелажах лабораторних столів, у шухлядах, холодильниках і морозильних камерах, які спеціально пристосовані для зберігання реактивів, у спеціальних приміщеннях. Розміщувати реактиви необхідно так, щоби кислоти, розчини лугів, органічні розчинники та їдкі речовини розмішувалися окремо. Доцільно серед неорганічних речовин спочатку розмістити прості, а потім уже солі, луги, оксиди тощо. Органічні речовини розкладають, як правило, за абеткою.

Для зручності і швидкого знаходження реактивів посуд (упаковку) з ними нумерують та номери і назви реактивів вносять у картотеки.

Реактиви, які здатні поглинати вологу з повітря, гігроскопічні або легко випаровуються необхідно зберігати в запаяних ампулах. Чутливі до світла реактиви зберігають у посуді з темного скла або посуд обгортають темним папером і поміщають у світлонепроникні шафи чи ящики. Реактиви, які псуються при кімнатній температурі, необхідно зберігати в холодильниках чи морозильних камерах, які забезпечують оптимальну температуру для зберігання таких реактивів.

Необхідно попереджувати можливість створення займистих та вибухонебезпечних сумішей з реактивів. Тому забороняється зберігати в одному місці, наприклад, калію перманганат, водню пероксид, концентровану хлорводневу (соляну) кислоту та інші сильні окиснювачі разом із сіркою, фосфором, крохмалем тощо, яким притаманні відновлювальні властивості.

Видаткова кількість концентрованих їдких кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), розчинів лугів тощо, які використовуються в процесі дослідження, повинна зберігатися у товстостінному, закритому корком скляному посуді, у витяжній шафі на скляних

або фарфорових піддонах. Зберігати кислоти у нижній частині витяжної шафи можна лише тоді, коли там відсутні технічні проходи, які здатні до корозії.

Ще раз слід нагадати (див. розділ 1), що посудини з кислотами, галогенами, органічними речовинами необхідно закупорювати скляними притертими корками, оскільки гумові корки псуються під дією цих речовин.

При відливанні розчинів лугу внутрішня поверхня шийки посудини змочується ним і потім під впливом діоксиду вуглецю повітря між шийкою горловини посудини і скляним корком утворюються карбонати, які «заклинюють» корок. Тому посудини з лугами (їх розчинами) необхідно закупорювати саме гумовими корками, в які вставляється U-подібна трубка для видалення газів і пари (див. підрозділ 2.4), що містить натронне (гашене) вапно або аскаритом для поглинання двоокису вуглецю.

На робочому місці необхідно тримати тільки ті реактиви і розчини, в тих кількостях, які необхідні для виконання роботи в даний час. Всі інші реактиви повинні зберігатися, як вже неодноразово відмічалось, у відповідних місцях (див. розділ 1).

4. ОСНОВНІ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ПІДГОТОВЧИХ ЗАГАЛЬНОПРИЙНЯТИХ РОБІТ В ХІМІЧНІЙ АНАЛІТИЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Влюбій хімічній аналітичній лабораторії, незалежно від її спеціалізації, проводиться ряд підготовчих загальноприйнятих робіт.

4.1. Миття лабораторного посуду

Відразу після використання лабораторного посуду необхідно знешкодити (за потреби) та видалити з нього залишки речовин (помити). При знезараженні та митті посуду необхідно користуватися гумовими рукавицями, фартухом, за необхідності захисними окулярами.

Новий посуд перед використанням повинен бути вимитий гарячою водою. Як правило, миття лабораторного посуду здійснюється в лабораторних мийках (раковинах). Але для знешкодження токсичних речовин, посуд необхідно мити у лабораторній мийці під витяжною шафою або у спеціальній шафі для миття посуду.

Для миття великої кількості лабораторного посуду необхідно виділити ізольоване приміщення – мийну.

Для вибору способу миття в кожному окремому випадку необхідно знати властивості речовин, які забруднюють посуд, їх розчинність в холодній і гарячій воді, в розчинах кислот і лугів, або органічних розчинників здатність окиснюватися з утворенням водорозчинних сполук тощо.

Миття теплою водою за допомогою щітки або йоржика ефективно у тих випадках, коли речовини, що забруднюють посуд, розчинні у воді.

Вимитий посуд ополіскують 2 – 3 рази дистильованою водою. Скляний посуд вважається чистим тільки в тому випадку, коли вода рівномірно змочує всю поверхню посуду і не залишає крапель на внутрішніх стінках і тим більше наліту будь-яких речовин або осаду.

Для механічного очищення посуду щітками існують спеціальні пристрої та мийні машини.

Миття посуду ціркою водяної пари проводиться тоді, коли необхідний особливо чистий посуд. В цьому випадку посуд мють звичайним способом, а потім пропарюють за допомогою

спеціальних пристроїв (рис. 49). Для рівномірного і спокійного кипіння в колбу з водою, яку наливають до половини, кладуть «кип'ятилки» (скляні капіляри, шматочки фарфору, фаянса, туфа та ін).

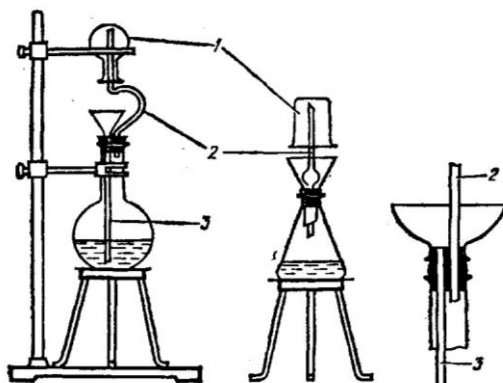


Рис. 49. Пристрої для пропарювання лабораторного посуду: 1 – посуда, яка очищується; 2 – трубка для пари; 3 – трубка для стікання сконденсованої води.

У певних випадках для видалення жирних, смолистих та інших органічних речовин, які не розчинні у воді, використовують *органічні розчинники* (етери, ізопропиловий спирт, бензин та ін.). При цьому необхідно враховувати вогненебезпеку органічних розчинників і роботу з ними проводити тільки подаль від відкритого вогню, у витяжній шафі (див. розділ 1). Посуд, який помитий органічними розчинниками, ще миють теплою водою з милом або іншими миючими засобами, а вже потім ополіскують дистильованою водою, після чого обробляють хромовою сумішшю (див. нижче) або іншими окиснювачами.

Для миття посуду використовується також *ультразвук*, який проявляє диспертуючу дію на забруднення, наслідком чого є відставання забруднюючих часток від посуду і потім їх змивають цівкою води. В присутності миючих засобів дія ультразвуку посилюється.

В якості *миючих засобів* широко застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР), які здатні адсорбуватися на поверхні і в наслідок чого знижують адгезію (прилипання) забруднюючих речовин, які не розчиняються у воді. Для миття лабораторного посуду також застосовуються засоби миття побутового призначення (розчини господарського мила, пральні порошки та пасти тощо).

Миючими властивостями володіють також солі, гідроліз яких супроводжується утворенням лужного серодовища, зокрема натрію фосфат (Na_3PO), натрію гексаметафосфат ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) та ін. Добрим миючим засобом є розчин 75 – 100 г NaCO_3 в 1 дм³ води.

Поганнорозчинні у воді забруднювачі можна перевести в розчинну форму. Так, наприклад BaSO_4 при обробці концентрованою H_2SO_4 переходить у розчинну сполуку $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$; AgCl при обробці водним розчином аміаку утворює водорозчинну сполуку $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ та ін.

Забруднення лужного характеру відмивають розбавленими кислотами, а кислотні – водними розчинами аміака, карбонатів лужних металів та ін. Для очистки посуду, який забруднений органічними речовинами, як вже відмічалось, застосовують *сильні окиснювачі*: солі хромової і марганцевої кислот, водню перексид, нітратну і сульфатну кислоту та ін.

Миття лабораторного посуду часто проводять, як вже відмічалось, *хромовою сумішшю* – розчинами солей хромової кислоти в сульфатній або нітратній кислоті. Існує багато рецептів приготування такої суміші. При цьому перевагу надають натрієвим солям хромової і двохромової кислоти, які мають більшу розчинність у воді, ніж калієві солі. Хромову суміш можна використовувати багаторазово до втрати її властивостей.

Деякі рецепти приготування хромової суміші:

1. До розчину 92 г здрібненого $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 458 см³ дистильованої води при безперервному перемішуванні поступово додають ще 800 см³ концентрованої H_2SO_4 .

2. До 100 см³ концентрованої H_2SO_4 при енергійному перемішуванні поступово додають 9,9 г подрібненого $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3. До 100 см³ концентрованої H_2SO_4 при енергійному перемішуванні поступово добавляють 10 г 50 %-го водного розчину $\text{Na}_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$.

4. Розчиняють 15 г подрібненого $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 100 см³ гарячої води. Розчин охолоджують і при безперервному перемішуванні по краплинам додають до 100 см³ концентрованої H_2SO_4 .

5. Розчиняють 200 г подрібненого $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 1 дм³ концентрованої HNO_3 . Нітратнокисла хромова суміш більш

стійка, ніж сульфатнокисла, а по миючим властивостям переважає її.

Обробку хромовою сумішшю лабораторного посуду необхідно проводити у витяжній шафі, в захисних гумових рукавицях і окулярах, поверх халата одягають гумовий фартух.

Перед використанням хромової суміші спочатку з посуду механічно видаляють грубі забруднювачі: миють щітками або йоржиками, збовтують з 2 – 5 %-м розчином NaOH. Не дуже забруднений малогабаритний лабораторний посуд добре промивають водою і після видалення води занурюють у хромову суміш. У більшості випадків достатньо посуд залишати в холодній хромовій суміші на 20 – 30 хв. Можливий також інший варіант обробки лабораторного посуду хромовою сумішшю: після очищення посуду наповнюють гарячим (до 60°C) розчином хромової суміші і при обережному обертанні змочують внутрішні стінки посудини; через 10 – 15 хв хромову суміш зливають у посуд, де вона зберігається, а лабораторний посуд ретельно промивають водопровідною водою і потім декілька разів ополоскують дистильованою водою.

При роботі з хромовою сумішшю, як і з іншими сильними окиснювачами, необхідно уникати потрапляння в неї речовин, які легко окиснюються (зокрема спиртів), оскільки це приводить до втрати окиснювальних властивостей суміші. Хромову суміш необхідно зберігати в широкому товстостінному посуді, який щільно закривається склянною кришкою, щоби уникнути виділення в атмосферу їдкого і леткого CrO₃, а також поглинання вологи з повітря. Такою посудиною є, як правило, ексикатор (див. підрозділ 2.4).

Після обробки лабораторного посуду хромовою сумішшю необхідно її відмити від сполук хрому. Ефективним засобом у цьому випадку є застосування специфічних комплексонів. Так, наприклад, посуд після промивання хромовою сумішшю і водою ще на 2 год поміщають в 1 %-й розчин Na – ЕДТО (динатрієвої солі етилендіамінтетраоцетової кислоти, трилону Б) і 2%-й NaOH. Потім посуд ополіскують водопровідною і дистильованою водою.

При *митті посуду в кислому середовищі* широко застосовують 4 %-й розчин KMnO₄ і концентровану H₂SO₄. В посудину, яка попередньо вимита гарячою водою з щіткою або

йоржиком, наливають 4%-й розчин KMnO_4 і тонкою цівкою добавляють концентровану H_2SO_4 з розрахунку 3 – 5 cm^3 на 100 cm^3 розчину KMnO_4 . При цьому відбуваються розігрівання, що сприяє швидкому окисненню. Відпрацьований розчин утилізують і другий раз не використовують. Якщо після ополіскування водою на стінках посудини виявляється бурий наліт MnO_2 , то його видаляють 5 %-й розчином щавлевої кислоти або натрію гідросульфіда.

Для миття лабораторного посуду в лужному середовищі використовують, зокрема розчин, який приготовлений зі змішаних рівних об'ємів насичених при кімнатній температурі розчинів KMnO_4 і NaOH . Посудину заливають цією сумішшю на 10 – 15 хв. Бурій наліт MnO_2 видаляють, як вказано вище, 5 %-м розчином щавлевої кислоти або натрію гідросульфіда. Після чого посуд ретельно миють водопровідною водою і ополіскують 2 – 3 рази дистильованою водою.

Миття посуду сумішшю хлор водневої (соляної) кислоти (HCl) і перекису водню (H_2O_2) є ефективним миючим засобом при незначному нагріванні (30–40°C). При цьому така суміш в рівних об'ємах бн. розчину HCl і 5 %-го розчину H_2O_2 не впливає на скло на відміну від хромової суміші та розчину KMnO_4 .

Після обробки данною сумішшю посуд ретельно миють водопровідною водою і ополіскують 2 – 3 рази дистильованою водою.

В тих випадках, коли немає хромової суміші, забруднений смолистими речовинами посуд можна мити сульфатною кислотою або розчинами лугів. Для цього використовують концентровану H_2SO_4 або концентрований луг (20 – 40%) – KOH або NaOH . Тривалість миття H_2SO_4 або KOH (NaOH) залежить від особливостей забруднюючої смолистої речовини. Після обробки посуду даними речовинами його ретельно миють ще додатково водою.

Лабораторний посуд, який забруднений нафтопродуктами (бензином, керосином та ін.) миють, як правило, 5 – 10 %-м розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (вапняним молоком), а потім гарячою водою і ополіскують 2 – 3 рази дистильованою водою.

Існують деякі специфічні випадки миття лабораторного посуду. Так, наприклад, миття лійок з скляними пористими пластинками (фільтрами) проводять наступним чином: після

використання лійки її відповідну трубку з'єднують гумовим шлангом з водопровідним краном і ретельно змивають осад. Через щільні скляні фільтри просмоктують воду при створенні зменшеного тиску. Після цього фільтри обробляють нагрітим розчином, який підбирають в залежності від властивостей осаду. Потім скляні фільтри ретельно промивають гарячою дистильованою водою. Для миття капілярного лабораторного посуду (зовнішній діаметр 4–6 мм) і піпеток слугують спеціальні апарати. Миття виконують за рахунок безперервного цикла, який повторюється.

Для миття посуду, як вже відмічалось, використовується також *ультразвук*, який проявляє диспертуючу дію на забруднення, наслідком чого є відставання забруднюючих частинок від посуду і потім їх змивають цівкою води. В присутності миючих засобів дія ультразвуку посилюється.

4.2. Висушування лабораторного посуду після миття

Вимитий лабораторний посуд повинен бути висушений. Самий розповсюджений спосіб – це сушіння при кімнатній температурі (на решітках чи кілочках, або краще на спеціальному столі). Вимитий посуд перекидають на решітку, яка встановлена над раковиною для миття, або надягають на кілочки, які закріплені на підставці над такою раковиною, і залишають до тих пір, поки посуд не висохне. В кришці спеціального сушільного столу прорізані отвори різного діаметра для встановлення посуду.

Посуд можна сушити також цівкою нагрітого повітря, яке профільтроване через шар скляної вати для позбавлення від бруду. Це можливе тільки тоді, коли в лабораторії є установка для отримання стисненого повітря та пристрій для його нагрівання.

В окремих випадках лабораторний посуд після миття сушать при його ополіскуванні етиловим спиртом або ацетоном і диетиловим етером та ін. Для цього обтирають посуд зовні ганчіркою (рушником), ополіскують спочатку етиловим спиртом або ацетоном, а потім диетиловим етером. Залишки етера видаляють продуванням чистим сухим повітрям. Все це обов'язково робиться у віддаленні від відкритого вогню.

Мілкий скляний лабораторний посуд можна висушити у вакуум-ексикаторі (див підрозділ 2.4), який заповнений

висушеним силікогелем або цеолітами, безводними CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, P_4O_{10} та ін.

Гаряча сушка проводиться у спеціальних сушильних шафах при 100 – 120 °С. Посуд поміщають у таку шафу, після того як він деякий час постояв перевернутим, щоб стікли залишки води. Щоб посуд не забруднювався, висувні полиці сушильної шафи покривають фільтрувальним папером. Після відключення сушильної шафи посуд залишають повільно охолоджуватися, невиймаючи його з шафи, щоб він не запотів.

Найшли використання для висушування лабораторного посуду також *інфрачервоні лампи*. Інфрачервоні промені з довжиною хвилі 1 – 3 мкм викликають сушіння посуду при більш низькій температурі і швидше, ніж звичайне нагрівання.

4.3. Зважування речовин

Лабораторні терези розрізняють по призначенню, конструкції, діапазону зважування та іншим характеристикам. Розрізняють два різних метода зважування: метод порівняння з мірою і метод безпосередньої оцінки ваги.

В *методі порівняння з мірою* вагу речовини, яку зважують (наважку), приймають рівною вазі гирьок (важок) або вираховують як суму значень ваги гирьок і показу вагової шкали терез.

В *методі безпосередньої оцінки ваги речовини, яку зважують*, проводять її визначення по підрахунку вагового пристрою терез без використання гирьок.

4.3.1. Класифікація та характеристика терез

Лабораторні терези характеризуються рядом параметрів, головні з яких:

1. *Гранично допустиме навантаження* – це діапазон, в якому похибка показання терез знаходиться у встановлених межах.

2. *Допустима похибка показання* – це гранична різниця між дійсною вагою речовини, що зважується, і показанням терез. Значення похибки характеризує правильність результатів зважування в стандартних умовах.

3. *Допустима варіація (непостійність) показань* – це гранично допустима різниця показань терез при

неодноразовому зважуванні однієї і тієї речовини в стандартних умовах з використанням одних і тих же гірьок. Значення варіації характеризує відтворюваність результатів зважування і, в значній мірі, точність зважування.

4. *Чутливість* – це граничне відношення прирощення відхилення вказника терез до прирощення величини, яка вимірюється. Вона визначається числом ділень шкали, на яке відхиляється стрілка терез, коли на одну з чашок терез кладуть певну вагу, наприклад 1 мг. Виражають чутливість терез в поділках їх вагової шкали, наприклад, на міліграм або зворотньою величиною.

5. *Ціна ділення* – це значення ділення пристроїв підрахунку. Вона погоджується з допустимою похибкою або варіацією показання терез.

6. *Швидкодія* – це можлива продуктивність роботи на терезах, тобто можливе число зважувань в одиницю часу.

По призначенню лабораторні терези поділяються на технічні (загально лабораторні), аналітичні і спеціальні. В табл. 6 наведені основні характеристики (гранично допустиме навантаження і ціна ділення) основних груп по призначенню терез.

Таблиця 6.– Основні характеристики різних за призначенням терез

| Терези | Гранично допустиме навантаження | Ціна ділення |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| Технічні терези | 1 – 5кг | 1–5 мг |
| Макроаналітичні терези | 100 – 200г | 0,05–0,1 мг |
| Мікроаналітичні терези | менше 20 г | 10^{-2} – 10^{-4} мг |
| Ультрамикроаналітичні терези | менше 1 г | 10^{-5} – 10^{-7} мг |

Спеціальні терези слугують для визначення величин, які залежать від маси (вагові вологометри, терези для виміру магнітної сприйнятливості та ін.).

За значенням *середньої похибки зважування* терези поділяються на 4 класи: перший клас – $1 \cdot 10^{-4}$ %, другий клас – $5 \cdot 10^{-4}$ %, третій клас – $1 \cdot 10^{-3}$ % і четвертий клас – $1 \cdot 10^{-2}$ %. Технічні терези відносяться до 3-го і 4-го класу, а аналітичні –

до 1-го і 2-го класу. Гирьки (важки) також діляться на такі ж 4 класи за значення середньої похибки, при чому теж 1-го і 2-го класу призначені для аналітичних терез, а 3-го і 4-го класу – для технічних терез.

До цих пір в лабораторіях використовуються механічні терези, основні елементи конструкції, яких наведено нижче.

По характеру переміщення рухомої системи терези розділяються на безважильні і важильні.

В *безважильних терезах* рухома система переміщується поворотно-поступово вертикально, тому гирьки для урівноваження ваги речовини, що зважується, не використовують.

У *важильних терезах* відбувається поворот рухомої системи навколо нерухомої вісі. Такі терези бувають з вбудованими гирьками і без них. Важильні терези розрізняються по типу опори важильного ричага і підвісок. Найбільш розповсюдженою опорою є «подушка», по якій гострою гранню перекочуються призми. Терези з такими опорами отримали назву *призменних*. Вони діляться на рівноплечі, двохпризменні (одночашечні) і квадрантні.

Рівноплечні терези – це такі, в яких відстані від прикладення сил до точки опори рівні. Одна з їх різновидностей – це рівноплечі коромислові терези (рис. 50).

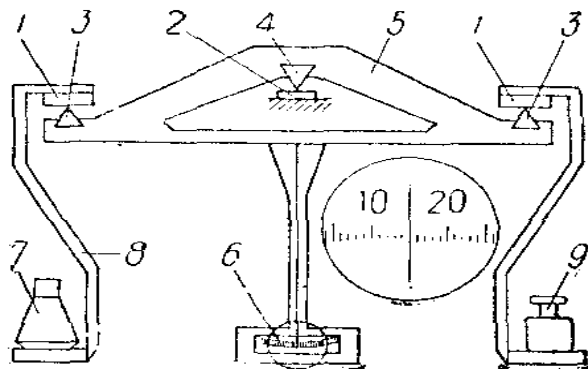


Рис. 50. Схема рівноплечих коромислових терез: 1,2 – «подушка»; 3 – наважкоприймальна призма; 4 – опорна призма; 5 – важиль; 6 – мікروشкала; 7 – наважка; 8 – підвіска; 9 – гирьки.

Загальний вигляд рівноплечних технічних коромислових терез наведений на рис. 51.

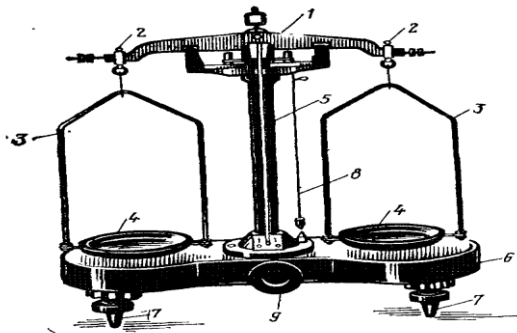


Рис.51. Рівноплечні технічні коромислові терези: 1 – коромисло; 2 – «сережки з призмами»; 3 – підвіска; 4 – чашки; 5 – стрілка; 6 – підставка; 7 – ніжки регулювання; 8 – противіс; 9 – аритир (пристрій для роз'єднування приз і переведення їх в неробочий стан).

Двохпризмені одночашечні терези. У висхідному положенні всі вбудовані гирьки навантажені на підвіску і ричаг урівноважений противагою (рис. 52). Після розміщення на грузоприйомній чашці наважки з рейки знімають таке число гирьок, щоб їх сумарна вага відповідала приблизно вазі наважки. Різниця між вагою наважки і сумою знятих гирьок визначається по показникам пристрою відрахування.

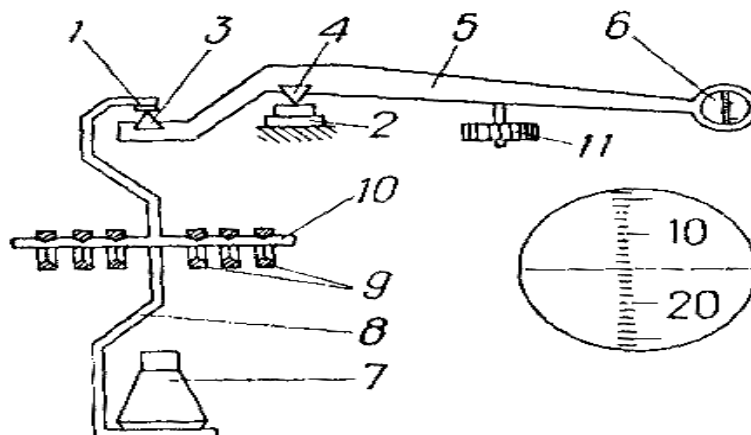


Рис. 52. Схема двопрізменних терез: 1,2 – «подушки»; 3 – наважкоприймальна призма; 4 – опора призми; 5 – важель; 6 – мікروشкала; 7 – наважка; 8 – підвіска; 9 – гирьки; 10 – рейка; 11 – противага.

Різновидність двохпризменних терез – це *квадрантні* (лат. *quadrantis* – четверта частина) *терези*, які мають верхню грузопід'ємну чашку. Їх схема наведена на рис. 53.

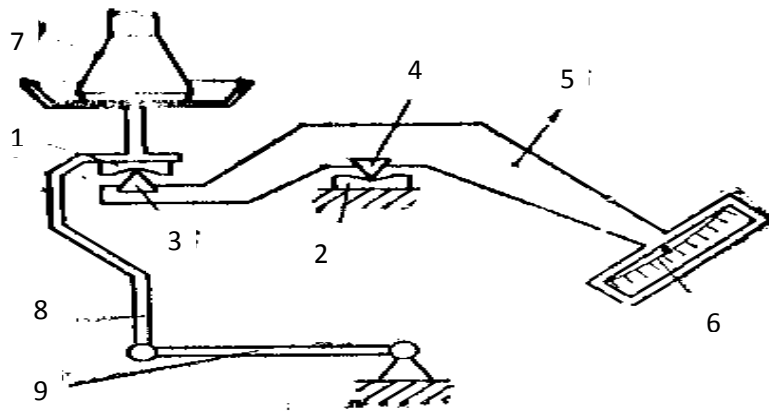


Рис 53. Схема квадрантних терез: 1,2 – «подушки», 3 – наважкоприймальна призма, 4 – опора призми; 5 – важель; 6 – мікروشкала; 7 – наважка; 8 – підвіска; 9 – «струнка».

Загальний вигляд технічних квадрантних терез наведений на рис. 54.

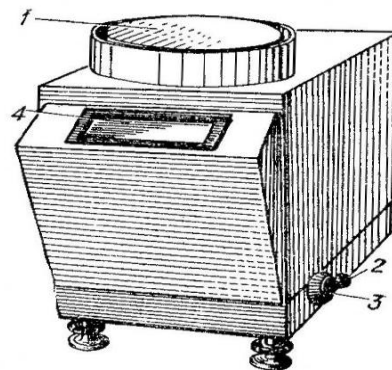


Рис. 54. Квадрантні терези: 1 – чашка; 2 – аретир (пристрій для переведення терез в неробочий стан); 3 – ручка пристрою накладання гирьок; 4 – цифровий показчик і освітлення шкали.

У сучасних призмених терезах існують заспокоювачі коливання стрілки, які мають назву *демпфери* (нім. *dämpfer* - глушник). В демпферних терезах за нульову точку і точку рівноваги приймають ділення шкали, проти якого зупиняється стрілка. У терез, які не мають демпферів, ці точки визначають при послідовних декількох качаннях стрілки по середньому значенню.

Для зважування речовин в невеликій кількості використовують *торсійні* (фр. *torsion* – скручування) *терези* (рис. 55), які відносяться до терез важильного типу з опорами на пружньо-деформуючих елементах (пружинах). Це циферблатні терези, в яких під вагою наважки деформується спіральна пружина.

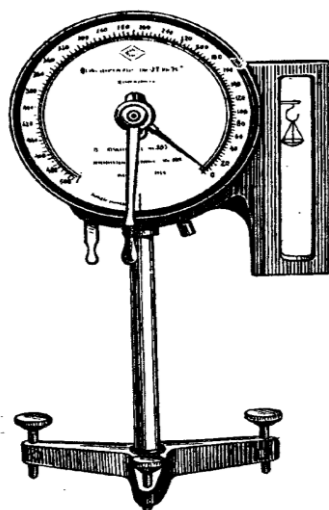


Рис. 55. Торсійні терези.

Торсійні терези випускають з різною межею зважування – від 10 мг до 500 мг. Відповідно абсолютна похибка показання – від 0,01мг до 1мг. До такого типу терез відносяться пружильні важильні *ультрамікротерези*.

Вже відмічалось, що для зважування відносно малих кількостей речовин з великою точністю використовуються *аналітичні терези*. Вони бувають різноманітних типів (періодичного коливання, рівноплечі, двохпризмені тощо). На рис. 56 наведені загальний вигляд рівноплечих і двохпризмених аналітичних терез.

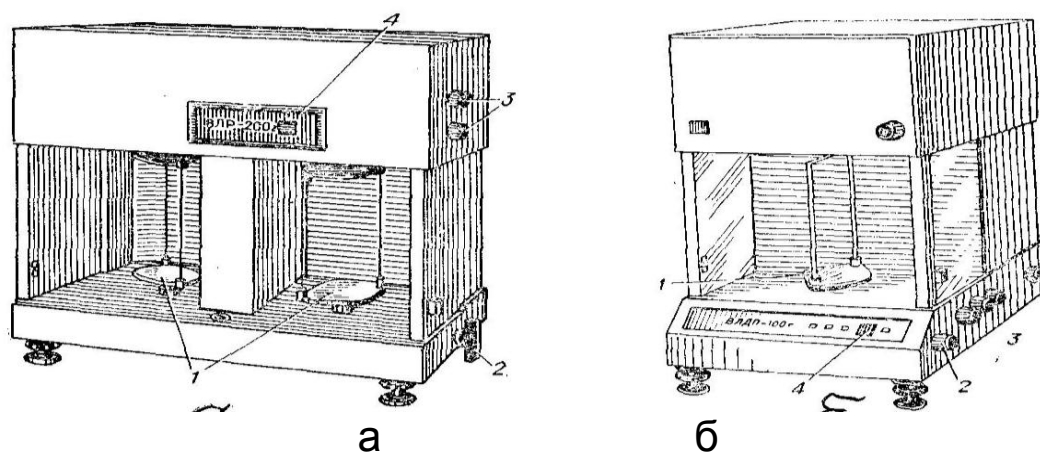


Рис.56. Лабораторні рівноплечі (а) і двохпризмені (б) аналітичні терези: – чашка, 2 – аретир у випадку (а) і ручка для встановлення нуля (б); 3 – ручки пристрою накладання гирьок; 4 – цифровий показчик і освітлення шкала.

На рис. 57 наведений загальний вигляд та деякі пристрої аналітичних терез з демпферами.

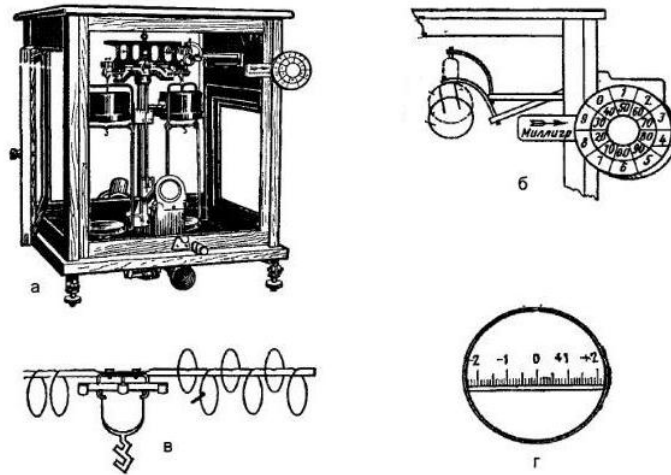


Рис. 57. Аналітичні демпферні терези: а – загальний вигляд; б – пристрій для навантаження кільцевих міліграмових гірьок; в – права «серга» з металевою планкою (рейтером); г – мікрошкала на екрані вайтографа (оптичного пристрою).

Стрілка демпферних терез зв'язана з оптичним пристроєм (вайтографом), який дозволяє проводити відрахунки по шкалі, що світиться.

Крім простих механічних аналітичних терез існують також *електронні терези*, які забезпечують широкий діапазон і високий ступінь точності зважування (рис. 58.). Вони зараз широко використовуються в хімічних аналітичних лабораторіях.



Рис. 58. Типові електронні аналітичні терези.

Поряд із наведеними вище терезами в даний час широко використовуються інші їх модифікації (рис. 59), які компактні, зручні в експлуатації, а головне – високоточні.

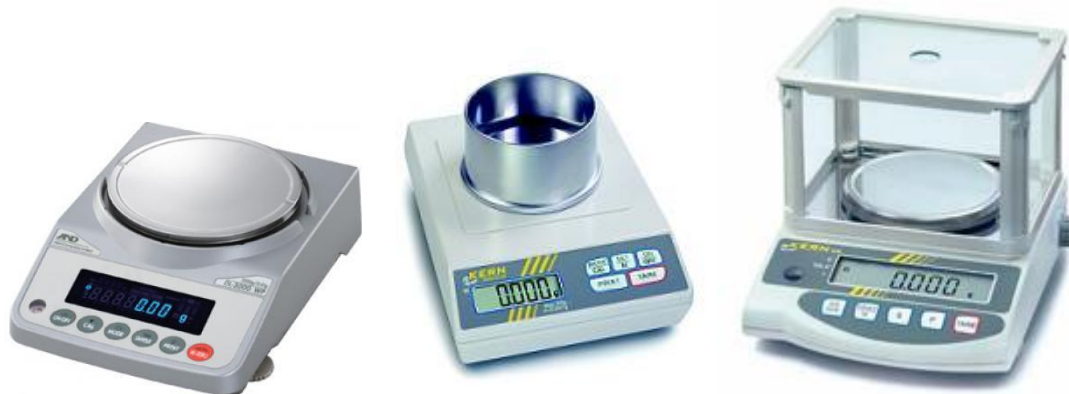


Рис. 59. Загальний вигляд деяких сучасних електронних аналітичних терез.

Незалежно від конструктивних і функціональних особливостей всі електронні терези містять обов'язково дві головні системи – мікропроцесорну і зважування. Комп'ютерне програмування електронних терез насамперед забезпечує: автоматичне внутрішнє калібрування, яке відслідковує зміну температури, можливість зважування в різних системах одиниць (мг, мкг, каратах, тощо); наявність універсального інтерфейсу, що дає можливість підключення до любого зовнішнього пристрою; можливість зчитування штрихкодів та інші.

Аналітичні терези встановлюють на спеціальних столах з масивною кришкою (див. підрозділ 2.1) для усунення можливої вібрації.

4.3.2. Загальні правила користування аналітичними терезами та можливі похибки зважування

Правила користування аналітичними терезами.

Користування аналітичними терезами підпадає під ряд загальних правил:

1. Навантаження на чашки терезів не повинно перевищувати найбільшого навантаження для даного типу терез. Наважку поміщають на середину чашки, її зважують в скляній посудині (бюксі, на склі годинника тощо). Беруть

наважку пінцетом з неметалевими наконечниками або обережно переносять подібним шпателем.

2. Наважка і гірки повинні мати ту ж температуру, що і терези. Тому перед зважуванням гірки необхідно витримати поряд з терезами 20 – 30 хв.

3. Додавляти або зменшувати кількість наважки необхідно тільки поза шкафчиком терез. Якщо речовина наважки просипана на чашку терез або дно шкафчика, то необхідно негайно її змести пензликом.

4. Гірки (важки) необхідно поміщати в центр чашки. Брати гірки необхідно пінцетом з пластмасовими (кістяними) наконечниками.

5. Коли гірки кладуть на чашку терез або знімають з неї, терези повинні бути аритировані (роз'єднані призми і терези переведені в неробочий стан).

6. Перед кожним зважуванням необхідно перевіряти, а якщо треба, то і встановлювати, нульову точку терез. Під час спостереження дверцята шкафчика терез повинні бути закритими.

7. Урівноваження наважки починають з великих гірок, а потім переходять до більш малих. Необхідно користуватися найменшим числом гірок, наприклад, брати гірку 2 г, а не дві по 1 г. Не слід класти гірку одна на одну. Великі по вазі гірки треба класти в центр чашки, щоб вона не коливалася.

Похибки зважування. Похибки при точному аналітичному зважуванні можуть відбуватися по різним причинам: від нерівноплечності терез; від зважування в повітрі, а не в пустоті (вакуумі); від зміни ваги тіл в процесі зважування внаслідок коливання температури, вологості, тиску повітря тощо; від неточних значень ваги гирьок; від інструментальних похибок та ін.

Похибки від нерівноплечності терез можна враховувати коли проводиться відносне зважування на одних і тих же терезах. Але у випадку абсолютного зважування необхідно використовувати методи зважування, які виключають таку похибку, наприклад, метод заміщення.

Метод заміщення по Барду враховування помилок зважування заключається в наступному. Наважку поміщають, наприклад, на праву чашку терез і врівноважують певною речовиною (наприклад, тарним грузом) на лівий чашці. Визначають положення рівноваги E_1 . Потім з правої чашки

знімають наважку, при цьому з лівої не знімають урівноважену тару, а на праву чашку накладають гирьки в такій кількості, щоб отримати можливість підрахунку по шкалі, і визначають положення рівноваги E_2 . Результат виміру (P) дорівнює вазі накладених гирьок і ще підрахунку по шкалі та визначається по формулі: $P=(E_1 - E_2) S$, де S —чутливість терез.

Метод заміщення по Менделєєву враховування помилок зважування заключається в тому, що на одну з чашок поміщають гирьки в кількості за вагою, яка відповідає граничному навантаженню терез, і урівноважують терези іншими гирьками. Наважку поміщають на чашку з гирьками і знімають таку їх кількість по вазі, щоб терези прийшли в положення висхідної рівноваги. Значення ваги наважки визначають як суму ваги знятих з чашки гирьок і показань по шкалі терез.

Похибки, які викликані зважуванням в повітрі, а не в пустоті (вакуумі). Відомо, що кожне тіло, яке занурене в рідину або газ, втрачає у своїй вазі стільки, скільки важить рідина або газ, які цим тілом витискується. Таким чином, всі тіла в повітрі важать менше, ніж в пустоті (вакуумі). Якщо б гирьки втрачали у своїй вазі при зважуванні у повітрі, стільки як і наважка, то отриманий результат зважування наважки був би правильним. Але гирьки виготовляють з нержавіючої сталі (густина $\rho = 8,0 \text{ г/см}^3$) або з латуні ($\rho = 8,4 \text{ г/см}^3$), а міліграмові важки – з алюмінію ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$). Якщо густина наважки меша густини гирьок, то наважка витіскує менше повітря ніж гирьки і, таким чином, у повітрі така наважка важить менше, ніж в пустоті (вакуумі). Величина такої похибки не перевищує 0,04 – 0,05 %.

Похибки, які викликані зміною ваги тіл в процесі зважування відбуваються внаслідок поглинання або втрати вологи, випаровування летких речовин, неакуратності дослідника тощо. Ці похибки можуть бути усунуті зважуванням речовин по різниці в атмосфері і в герметично закритому посуді малого об'єма.

Похибки ваги гирьок можуть бути викликані вихідною їх неправильною вагою при атестації (відбувається дуже рідко), а також корозією їх матеріала, забрудненням тощо. Ці похибки можна усунути при порівнянні ваги гирьок, що використовуються, з вагою еталонних гирьок.

4.4. Вимір і регулювання температури

Вимір температури можливий лише методом порівняння температури (нагрітості) двох тіл, причому ступінь нагрітості одного тіла передбачається відомим.

На сьогодні використовують дві температурні шкали : 1) *термодинамічну шкалу Кельвіна*, в якій початкова точка підрахунку – це точка *абсолютного нуля* (точка, яка лежить на 273,16 °С нижче точки плавлення льоду – 0 °С, де °С – градус Цельсія); основна (єдина) контрольна точка у цієї шкали – це потрійна точка води, при якій всі три фази води (тверда, рідка і газоподібна) знаходяться в рівновазі і для якої встановлене числове значення 273,16 К (0 °С); 2) *міжнародна практична температурна шкала* заснована на 11 постійних (реперних) точках температури, які слугують для калібрування різних термометрів.

Температура по термодинамічній і міжнародній практичній шкалах може бути виражена як в *кельвінах* (К) так і в *градусах Цельсія* (°С) в залежності від початку підрахунку по шкалі. По розмірності кельвін рівний градусу Цельсія. Співвідношення між абсолютною температурою T , яка виражається в кельвінах і температурою t , яка виражається в градусах Цельсія, наступне:

$$T = t + 273,16$$

Пристрої, за допомогою яких вимірюють температуру, називаються *термометрами*.

По принципу дії термометри розділяються на наступні групи:

- 1) *дилатометричні* (основані на зміні розміру тіл під дією температури);
- 2) *манометричні* (за принципом дії вимірюють тиск рідин і газів);
- 3) *електричні* (термоелектричні і термометри електричного опору);
- 4) *пірометри* (термометри випромінювання);
- 5) *термохімічні* (змінюють забарвлення при зміні температури).

По методам виміру температури термометри розділяються на *контактні і безконтактні*. По призначенню і області застосування термометри розділяються на *лабораторні і*

технічнч. Вони можуть бути як загального так і спеціального призначення.

4.4.1. Типи рідинних термометрів

Загальна характеристика дилатометричних рідинних термометрів. Дилатометричні термометри розділяються на ряд типів. Найпоширенішими є *рідинні термометри розширення*, які відносяться до *лабораторних (хімічних) термометрів*. Вони складаються зі скляної трубки з капіляром всередині і резервуара, який заповнюється різними рідинами: етиловим спиртом (вимір температури від $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$), толуолом (від $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$); пентанолом (від $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$) та ін. Найпоширенішими є ртутні термометри, якими можна вимірювати температури від $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. За допомогою ртутних термометрів з кварцового скла, які заповнені азотом під тиском 2 – 7 МПа (газонаповнені термометри), можна вимірювати температуру до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точність вимірювання при помірно низьких температурах становить $\pm 0,5 - 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. У випадку розриву стовпчика рідини, його з'єднують легкими постукуванням пальцем, а не нагріванням термометра.

Рідинні термометри по конструкції розділяються на *палочні* – з масивних скляних трубок, на зовнішній поверхні яких нанесена температурна шкала, а також *шкальні* – з шкальною пластиною з емалі чи матового скла, яка розміщується позаду капіляра.

Крім лабораторних (хімічних) термометрів, існують *газонаповнені високоградусні термометри* (для виміру температури в межах $0 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $0 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, ціна ділення шкали $2\text{ }^{\circ}\text{C}$); *термометри Аліну* ($30 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ціна ділення шкали $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$); *термометри Аншютцю* ($30 - 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, ціна ділення шкали $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), *спеціальні термометри* з великим і довгим резервуаром для ртуті ($0 - 4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $4 - 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ і так далі до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, ціна ділення шкали $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$), а також інші (зокрема, від $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, від $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ і так далі до $155\text{ }^{\circ}\text{C}$, ціна ділення шкали $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Термометр Бекмана (рис. 60) становить собою дилатометричний ртутний термометр з вкладеною в середину пластинкою з шкалою і окремою шкальною серединкою, який призначений для виміру температури з великою точністю у вузькому діапазоні температур (не більше $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в інтервалі

температур від $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Шкала конкретного термометра Бекмана розділена максимум на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ з діленням $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

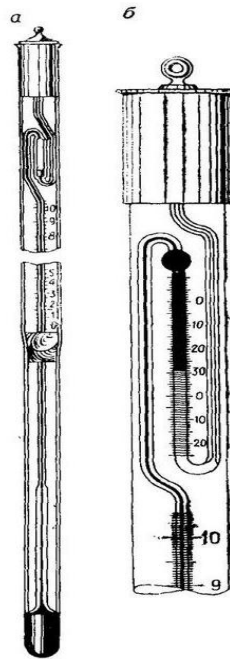


Рис. 60. Термометр Бекмана: а – загальний вигляд; б – верхній резервуар.

У верхній частині термометра Бекмана знаходиться резервуар зі запасом ртуті. В нижній частині також є резервуар для ртуті. Обидва резервуара з'єднані капіляром, що дає можливість змінювати об'єм ртуті в робочому (нижньому) резервуарі.

Технічні скляні ртутні термометри. Виготовляються технічні термометри (рис. 61) прямі та кутові, з вкладеною пластинкою з температурною шкалою.

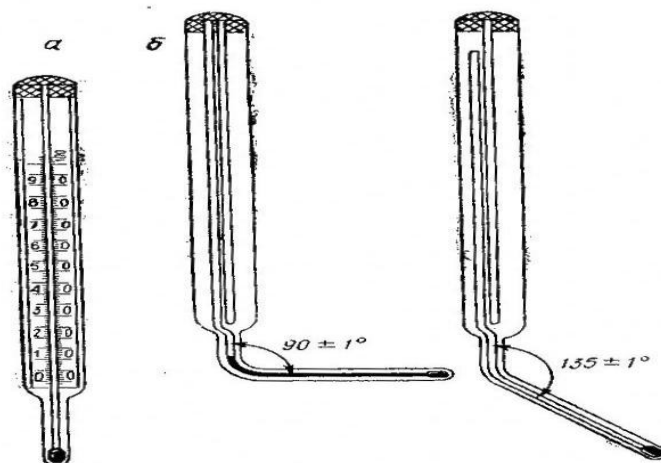


Рис.61. Технічні скляні ртутні термометри: а – прямий, б – кутові.

На відміну від лабораторних (хімічних) термометрів резервуар технічних термометрів більший і капіляр теж більшого діаметра. У них градусні ділення шкали відносно великі за значенням, а стовпчик ртуті значно помітніший.

Відрахунок показань рідинних термометрів. Правильний відрахунок показань термометра можливий лише тоді, коли в зону нагрівання речовини занурений не тільки резервуар, наприклад з ртуттю, але і весь стовпчик, зокрема ртуті, який виступає.

Скло і ртуть (або інша рідина) нагріваються не рівномірно, і тому показання термометра при зануренні тільки його нижньої частини в нагріту речовину будуть відрізнятися від істинних значень. Щоб отримати точні результати, необхідно у вимірювальну величину температури t_1 ввести коефіцієнт поправки K , який вираховується по формулі:

$$K = n\lambda (t_1 - t_2),$$

де n – число градусів у стовпчику, який виступає; λ – коефіцієнт розширення скла (для палочних термометрів $\alpha = 0,000168$, а трубчастих – $\alpha = 0,000158$); t_1 – виміряна температура; t_2 – середня температура стовпчика, що виступає.

Замість t_2 можна виміряти температуру повітря на рівні середини стовпчика, що виступає, за допомогою додаткового вкороченого термометра, який закріплений так, щоб його кінець торкався середини стовпчика, який виступає (рис. 62).

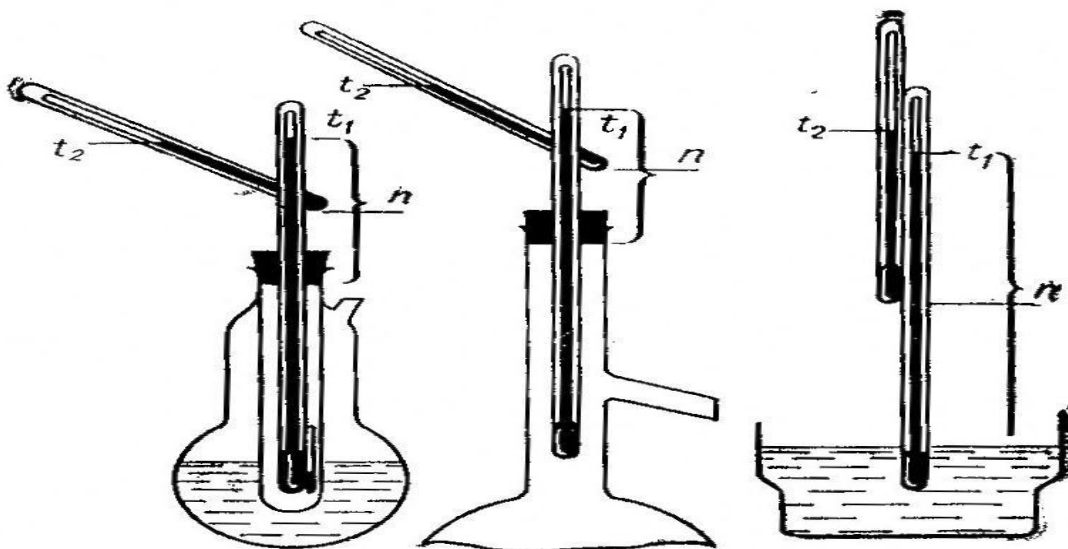


Рис. 62. Пристосування для розрахунку поправочного коефіцієнта термометра.

Поправка на стовпчик термометра, який виступає, залежить від температури (табл.7).

Таблиця 7.–Залежність поправки термометрів на стовпчик, що виступає, від температури

| Температура, що вимірюється, °С | Поправка, °С |
|---------------------------------|--------------|
| до 100 | 1 |
| до 200 | 3 – 5 |
| 250 – 350 | 6 – 10 |

При відрахуванні показань термометра по шкалі око повинно знаходитися на одній лінії з рівнем рідини.

4.4.2. Електричні термометри (термопари), пірометри, термохімічні вимірювачі температури, електронні термометри

В електричних термометрах використовується *термоелектричний ефект* – в замкнутому електричному ланцюзі з двох або більше металів чи напівпровідників виникає *термоелектрорухома сила* (ТЕРС), якщо місце з'єднання (спаю) провідників (металів) має різну температуру.

Електричний термометр (термопара) складається з двох різних металічних дротів, які спаяні одними кінцями («гарячий» спай), а другими кінцями з'єднані з гальванометром (приладом для виміру слабкого електричного струму). Місце скріплення обох дротів з провідниками ланцюга називається «холодним» спаєм. Якщо «гарячий» спай помістити в середовище з більш високою температурою, ніж «холодний», який розміщують, як правило, в посудині з постійною температурою (краще всього 0°С), то на кінцях провідників виникає різниця електричних потенціалів (рис. 63 а).

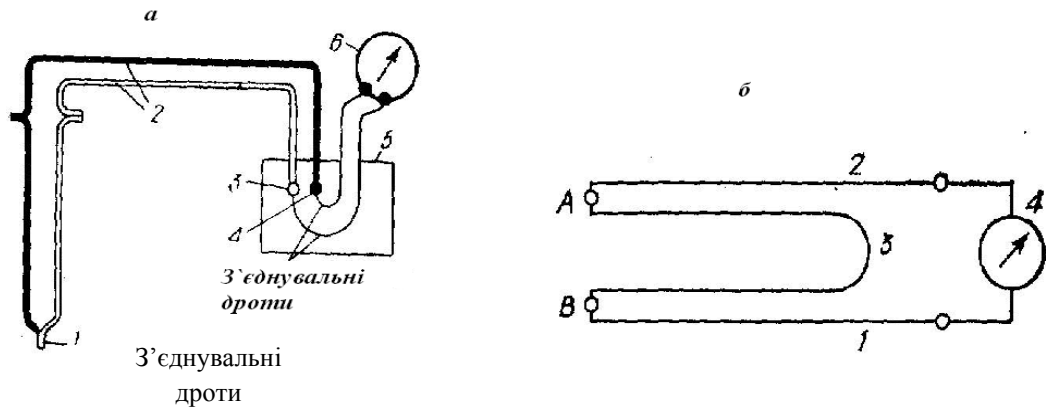


Рис. 63. Схема монтажу простої термопари (а) і диференціальної термопари (б): для простої термопари: 1 – «гарячий» спай; 2 – компенсаційний дріт; 3,4 – «холодний» спай; 5 – термостат; 6 – гальванометр; для диференціальної термопари: 1,2 – гілки термопари; 3 – проміжна гілка; 4 – гальванометр; А, В – спаї.

Диференціальна термопара (рис. 63 б) складається з двох гілок одного і того ж металу і проміжної гілки з іншого металу або сплаву. Спаї розміщують в місцях, різницю температури яких треба виміряти.

Термопари можуть бути виготовлені з різних металів, зокрема *стандартні термопари* (випускаються промисловістю) бувають платино родій-платинові (ТПП), платино родій-платинородієві (ТПР), хромель-алюмінієві (ТХА) та ін. *Нестандартні термопари* бувають мідь-константанові, залізо-константанові, мідь-копелеві, залізо-копелеві та інші.

Напівпровідникові термопари мають ТЕРС в 5 – 10 раз більшу, ніж ТЕРС термопар з металів і металевих сплавів. Матеріал таких термопар, як правило, дріт з сплавів ZnSb і CdSb. Кожну термопару з даним гальванометром необхідно калібрувати – будувати графік залежності ТЕРС від температури.

Термобатареї – це декілька послідовно з'єднаних термопар.

Термометри електричного опору. Принцип дії таких термометрів оснований на ефекті змін електричного опору металів з температурою. В провідникових термометрах електричний опір збільшується з підвищенням температури. Вони, як правило виготовляються з платини і міді та використовуються для виміру температури в межах від – 200 °С

до +500 °С. Напівпровідникові термометри (термістри) містять, як правило, міді оксид (CuO) та марганцю оксид (MnO) і використовуються для виміру температури в межах від – 200°С до +200°С. Зі збільшенням температури їх електричний опір зменшується.

У якості вимірювальних пристроїв використовують вимірювальні мости, які відградувані по температурній шкалі, та, як правило, потенциометри. Температуру визначають на основі величини змінного електричного опору, який необхідно ввести, щоб стрілка гальванометра повернулася в нульове положення.

Пірометри – це термометри випромінювання, в яких вимірюють температуру по тепловому випромінюванню тіл без посереднього контакту чутливих елементів (теплоелектродів) з середовищем, температуру якого вимірюють.

При температурі тіл до 500 °С нагріте тіло випромінює інфрачервоні промені, які не сприймаються людським оком, а при більш високій температурі зростає енергія випромінювання хвиль певної яскравості.

В *оптичних пірометрах* порівнюються яскравість нагрітого більше 600 – 800 °С тіла з яскравістю нитки накалювання (вольфрамової) електричної лампочки, інтенсивність випромінювання якої в залежності від відомої температури, оцінюють, як правило, візуально по спеціальним таблицям або за допомогою фотоприймачів – фотоелементів чи фотоелектронних помножувачів (ФЕП).

Термохімічний метод виміру температури. В цьому методі використовуються термоіндикатори – термоіндикаторні олівці, термобарви, термоіндикаторний папір тощо. Діапазон виміру температур, як правило, 60 – 600 °С, точність вимірів 5 – 10 °С. В основі термохімічного методу виміру температури лежить явище зміни фазового стану, яке викликає зміну кольору або яскравості свічення термоіндикатора.

В хімічних аналітичних лабораторіях використовуються, як правило, хімічні термометри, основні типи яких наведено вище. В той же час, тепер в деяких дослідженнях стали широко використовувати **електронні термометри** (рис. 64), які є високоточні, значення величини температури висвітлюється на дисплеї (усувається можливість похибки при зчитуванні значень

показника), а також є можливість підключення до автоматизованих систем.



Рис. 64. Загальний вигляд деяких електронних термометрів.

4.4.3. Регулювання температури

Пристрої, які дозволяють підтримування в приладах температуру, яка постійна у вузькому діапазоні, називаються *терморегуляторами*. Простіші з них – *електроконтактні ртутні термометри*. Замикання і розмикання електричного ланцюга між впаяними в капілярну трубу контактами відбувається внаслідок розширення або стиснення ртуті при нагріванні чи охолодженні нижньої частини термометра.

Замикання або розмикання електричного ланцюга між кінцем рухомого контакту, який впаяний в капіляр термометра, регулюють, як правило, за допомогою спеціального магнітного пристрою, який містить термометр.

При замиканні електричного ланцюга спрацьовує *реле* і розмикає контакти в ланцюзі електричного приладу нагрівання. Температура знижується до тих пір, поки ртутний стовпчик не опуститься і не замкне контакти термічного нагрівача, і температура підніметься до моменту наступного розмикання контактів термометра.

Існує багато конструкцій, як самих регуляторів температури, так і реле. Найчастіше використовують *електромагнітні реле*.

4.5. Нагрівання і охолодження речовини

Нагрівання і охолодження речовин є одним із найважливіших засобів регулювання швидкості та направлення протікання хімічних реакцій.

Серед приладів для нагрівання використовуються пальники з відкритим вогнем, закриті пристрої для прямого нагрівання,

нагрівальні бані, термостати, сушильні шафи та ін., а для охолодження – різноманітні холодильники та охолоджувачі.

4.5.1. Газові пальники

Для виконання різних операцій (термічна обробка, накаливання тощо) часто використовують нагрівання природним газом, головною складовою частиною якого є метан, або пропан-метановою сумішшю, температура згорання якої приблизно у 2 рази більша, ніж у природного газу. Температуру згорання можна регулювати подачею повітря (кисню).

В хімічній аналітичній лабораторії звичайно використовують газові пальники трьох типів (рис. 65). Пальники типу Бунзена і Теклю розрізняються тільки пристроєм регулювання підсмоктування повітря. Значно ефективніше, як природний газ, так і пропан-бутанова суміш згорають в пальниках типу Меккера.

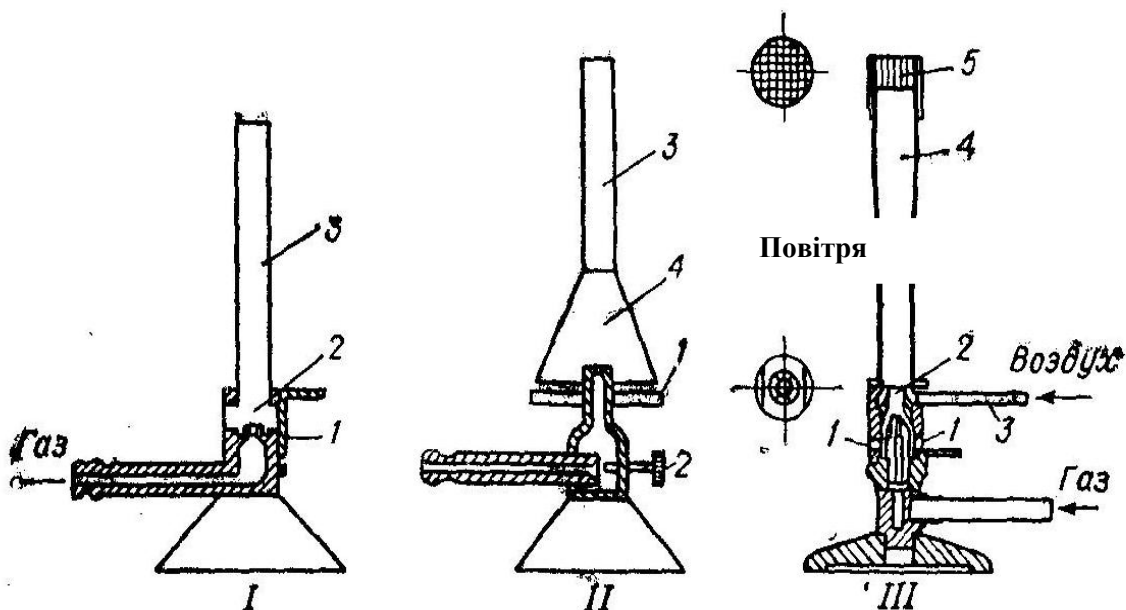


Рис. 65. Різні типи лабораторних пальників. Тип I (пальник Бунзена): 1 – циліндрична заслінка, для регулювання подання повітря; 2 – камера змішування; 3 – інжектор. Тип II (пальник Теклю): 1 – диск з гвинтом для регулювання подання повітря; 2 – гвинт для регулювання подання газу; 3 – інжектор; 4 – камера змішування.

Тип III (пальник Меккера): 1 – отвір для засмоктування повітря; 2 – камера змішування; 3 – трубка для подання повітря; 4 – інжектор; 5 – головка з сіткою для розпилювання полум'я.

Для отримання полум'я різної форми до пальників надаються спеціальні насадки. При запалюванні газового пальника спочатку, закривши потрапляння повітря, підносять запалений сірник чи включену електричну запальничку і повільно відкривають газовий кран, щоб отримати полум'я, і вже потім регулюють необхідне полум'я поданням повітря.

Безпосереднє нагрівання скляних посудин (тільки термічно стійких) відкритим полум'ям використовується рідко із-за нерівномірності нагрівання і малої термостійкості скла. При цьому із-за місцевого перегріву можливе часткове розкладання речовини, що нагрівається. Речовини в скляному посуді нагрівають полум'ям газового пальника при встановленні посудини на азбестову сітку або тонкі листки азбесту. Відкритим полум'ям звичайно користуються при прокалюванні речовин у фарфоровому, кварцовому або металевому посуді.

Для отримання не сильного полум'я використовують також *спиртові скляні пальники («лампочки»)*. Вони складаються зі сталюого або скляного корпусу і таганчика, фітіль (не зкручені бавовнопаперові нитки) закриваються скляним або пластмасовим ковпачком. Існують також спиртові скляні пальники, де використовують «сухий» спирт у вигляді пігулок.

4.5.2. Прилади для прямого нагрівання

Пряме нагрівання речовин здійснюється, як правило, за допомогою *закритих електричних нагрівачів* – електроплиток, електрокип'ятильників, що занурюються в рідину та ін.

Електричні плитки мають велику теплоємність, але передача тепла від спіралі, що нагрівається, відбувається через декілька поверхнею розділу, тому температура регулюється зі значним запізненням і періодично коливається біля заданого значення. Діапазон коливання температури складає, як правило, $\pm 2 - 5$ °C.

В хімічних аналітичних лабораторіях використовують, як правило, однокамфорочні настільні електроплитки зі закритим нагрівальним елементом. Електроплитки, як і інші настільні електронагрівальні пристрої, необхідно ставити на азбестову прокладку або на листок теплоізолюючого матеріалу.

Рідини в посуді з товстостінного скла або з матеріалу, який погано проводить тепло, нагрівають *зануреним в рідину електрокип'ятильником*.

Існують колби для нагрівання рідин з прямим електрообігрівачем, в яких нагрівальний елемент вбудований в дно колби. Для нагрівання рідин в круглodonній скляній колбі використовують *електричні колбонагрівачі*, як правило, зі закритим конусоподібним заглибленим нагрівачем. По поверхні конуса розміщена нагрівальна спіраль, яка повністю занурена в кераміку.

Пряме нагрівання рідин можна здійснювати також *тепловипро-мінювачами*. Коли необхідно не дуже інтенсивне нагрівання (наприклад, при перегонці диетилового етера), то як джерело тепловипромінювання можна використовувати електричні лампи накалювання.

В *інфрачервоних випромінювачах*, в залежності від конструкції ламп і відстані між випромінювачем і предметом, що нагрівається, можна змінювати температуру нагрівання від 40 до 200 °С.

4.5.3. Нагрівальні бані

У тих випадках, коли необхідно вести нагрівання протягом тривалого часу при певній температурі, то звичайно використовують різноманітні *нагрівальні бані*. В залежності від теплоносія розрізняються бані повітряні, рідинні, металеві, сольові, пісчані і парові.

Повітряні бані. З усіх теплоносіїв повітря має найменшу теплопровідність і перехід тепла від гарячого повітря до предмету, який нагрівається, відносно малий. Але такі бані все ж таки використовуються у випадках необхідності передати відносно невелику кількість тепла.

У лабораторіях, які мають газові пальники, використовуються у повітряних банях лійки, зокрема *лійки Бабо*: гарячі гази проходять знизу через щілини між азбестовими полочками і нагрівають колбу, яка опирається на смужки азбесту. Горизонтальна пластинка з жести захищає колбу від відкритого полум'я. Якщо помістити таку лійку у вертикальний жерстяний циліндр, то можна добитися постійної температури бані.

Рідинні бані. В рідинних банях як теплоносії використовують воду і водяні розчини солей, мінеральні масла, силіконове масло, гліцерин, дибутилфосфат, 3-о-кризилфосфат та ін. Теплоносії поміщають в спеціальні металеві (латунні) циліндричні, конічні чи прямокутні посудини, закривають зверху набором металевих кілець (канфорок). Це дає можливість підібрати необхідний діаметр отвору бані, коли треба занурити посудину, яка нагрівається, в рідкий теплоносії.

Водяні бані використовуються для нагрівання речовин майже до температури кипіння води (до 100 °С) і для перегонки речовини, які нагрівають до температури не більше 80 °С.

При розчиненні у воді солей можна підвищити температуру кипіння. Так, наприклад, заповнені бані насиченим NaCl температуру кипіння можна підвищити до 108 °С, а 50 %-м CaCl₂ – до 130 °С. Слід знати, що сольові водні розчини посилюють корозію металевих стінок бань, при охолодженні часто затвердівають і при цьому скляний посуд, що нагрівається, може бути розчавлений, якщо його не витягнули з бані до її охолодження.

Водяні бані бувають одно- і багатомісні, з електричним чи газовим нагрівом, мають пристрої для автоматичного регулювання температури і контролю постійного рівня води тощо.

Мінеральні масляні бані використовують для нагрівання предметів в інтервалі температур 100 – 240 °С, а *силіконові масляні* – до 300 °С. Нагрівання на масляних банях необхідно проводити у витяжній шафі, оскільки пари масел шкідливі і неприємного запаху.

Гліцеринові бані можна нагрівати до 200 °С, при більш високій температурі гліцерин починає розкладатися з утворенням акролеїну, який викликає кашель і сльозотечу. Кипить гліцерин при 290 °С. Гліцерин легко змивається водою.

3-о-Крезилфосфатні бані можна нагрівати до 300 °С, а кипить 3-о-крезилфосфат з розкладанням при 410 °С.

Етиленгліколь рекомендується як теплоносії для рідинних бань при нагріванні до 180 °С, а *3-етиленгліколь* – до 250 °С.

Сольові бані. Крім створення водних розчинів для бань, існують також бані, в яких теплоносієм є розплавленні розчини солей. Так, сольова баня, яка заповнюється сумішшю (за масою)

48,7% NaNO_3 і 51,3% KNO_3 рекомендується для використання в інтервалі температур від 230°C до 500°C , а баня, яка заповнена сумішшю 40 % NaNO_2 , 7 % NaNO_3 і 53 % KNO_3 – від 150°C до 500°C . Колбу і термометр з таких бань виймають ще коли розплав гарячий. Працюють з сольовими банями під витяжною шафою.

Металеві бані. В цих банях як теплоносії використовують, в основному, низько-плавкий сплав Вуда (50 % Bi , 25 % Pb і 25 % Sn) з температурою плавлення 94°C . Такі бані мають високу теплопровідність металів і сприяють швидкій передачі тепла. Основний недолік теплоносіїв – висока густина і окиснення при підвищеній температурі в присутності повітря. Оксиди, що утворюються при цьому, забруднюють поверхню нагріву і погіршують тепловіддачу.

Як і в сольових банях з розплавленими солями в металевих банях по закінченню нагріву колбу і термометр виймають ще з гарячого сплаву, поки він ще не затвердів. Робота з металевими банями проводиться тільки у витяжній шафі.

Пісчані бані. Для обережного нагрівання до високих температур часто використовують пісчані бані. В металевий посуд, дно якого вкрито шаром сухого мілкозернистого піску, поміщають колбу та термометр, і засипають піском з усіх сторін. Пісчану баню нагрівають полум'ям пальника або електричною плиткою.

Основна перевага пісчаних бань – вони значно безпечніші масляних. Але вони прогріваються не рівномірно, тому важко підтримувати постійну температуру.

Використовують також бані, в яких теплоносієм є різні *графіти*, які мають високу жаростійкість, тепло- і електропровідність.

4.5.4. Електричні печі

Для проведення різних термічних процесів і аналітичних робіт в стаціонарних умовах використовують різного типу печі.

Електричні камерні лабораторні печі призначені для нагрівання до $900 - 1\ 100^\circ\text{C}$ з точністю $\pm 10^\circ\text{C}$. Вони складаються з металевого корпусу, у верхній частині якого знаходиться робоча камера, а в нижній – пускова і контрольно-регулююча апаратура.

Робочий простір електропечі обмежений роз'ємними вогнестійкими плиточками, в пази яких вмонтовані спіральні нагрівачі, які називаються *фасонами*. Простір між фасонами і корпусом заповнений теплоізоляцією.

Сучасні камерні лабораторні електропечі відрізняються від муфельних, які використовувались раніше, більш точним автоматичним регулюванням температури.

Електричні трубчасті лабораторні печі використовуються для нагрівання до температури $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ з точністю $\pm 10\ ^\circ\text{C}$. Вони складаються з камери нагріву і пульта управління. Робочий простір утворений внутрішньою поверхнею керамічної трубки, на зовнішню поверхню якої намотаний дротяний нагрівач, який обмащений термостійкою пастою. Щоб електронагрівач не мав контакту з матеріалом теплоізоляції, керамічну трубку з нагрівачем вставляють в іншу керамічну трубку більшого діаметра.

Електричні шахтні лабораторні печі призначені для плавлення металів і термічної обробки різних матеріалів при температурі до $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ з точністю $\pm 2\ ^\circ\text{C}$.

Малогабаритні тигельні печі – це різновид електропечей шахтних лабораторних і слугують для тих же цілей.

Електричні печі для хімічного елементного мікроаналізу слугують для нагріву кварцевих трубок і спалювання органічних сполук, які знаходяться в них. Такі печі входять до складу приладів для хімічного елементного аналізу органічних сполук, а саме визначення вуглецю і водню (печі ПМВВ); вуглецю, водню і фтору (ПМВВФ); кисню і галогенів (ПМКГ); азоту по Дюма (ПМА).

Контроль температури в печах різного типу виконується, як правило, за допомогою термопар (див. підрозділ 4.4).

4.5.5. Сушильні електричні шафи

Сушильні повітряні електричні шафи використовуються для сушіння різних матеріалів, посуду, сухоповітряної стерилізації посуду та інших робіт, які потребують нагрівання до $100 - 350\ ^\circ\text{C}$ і автоматичного регулювання температури з точністю $\pm 2-3\ ^\circ\text{C}$. Вони становлять собою теплоізовані металічні камери круглої або прямокутної форми з полками для матеріалів, які просушуються.

Обігрів сушильних шаф проводиться нагрівачами, як правило, закритого типу. Тепло від нагрівача передається, в основному, конвекцією (потокми) повітря. Видалення продуктів випаровування відбувається через отвори, які мають заслонки, що регулюються.

У всіх сушильних шафах температура, яку задають, підтримується автоматично за допомогою терморегулятора.

Загальний вигляд сушильної повітряної електричної шафи наведена на рис. 66.

Робоча камера такої шафи обігривається основним нагрівачем, який намотаний на зовнішню поверхню камери на ізоляційній прокладці з листового азбесту, а додатковий нагрівач розміщений на задній стінці камери. Простір між корпусом і робочою камерою теплоізолюється, як правило, скловатою.



Рис. 66. Загальний вигляд сушильної повітряної електричної шафи.

Механічна частина терморегулюючого пристрою складається з алюмінієвого «човника» і сталюого стрижня, а також контрольної пластинки. Алюмінієвий «човник» за різної температури змінює свою довжину. Верхній кінець сталюого стрижня прикріплений до «човника», а нижній – діє на контактну пластинку, яка розмикає контакти при підвищенні температури вище зазначеної в робочій камері. Замикання контактів при

зниженні температури в робочій камері відбувається під дією пружини. Для зручності регулювання верхній кінець стрижня виведений у отвір назовні, який закривається корком.

Електрична частина терморегулюючого пристрою розміщена в підставці шафи, на передній стінці якої розміщено вмикач–вимикач, сигнальна лампочка, запобігач і ручка терморегулятора з шкалою, яка слугує для орієнтовного налаштування необхідної температури робочої камери сушильної шафи, яка контролюється зовнішнім термометром.

Шафа вакуумна сушильна електрична використовується для прискореного регульованого сушіння і нагрівання різних матеріалів за розрідження (у вакуумі) при температурі від 80 °С до 200 °С (рис. 67).



Рис. 67. Загальний вигляд вакуумної електричної сушильної шафи.

Нагрівач у цьому типі шаф намотаний на зовнішній поверхні робочої камери, яка закривається кришкою, що має ущільнення з гуми. Термометр встановлюється у вакуумний патрубок. Тиск в робочій камері вимірюють вакуумметром.

Розріджене повітря в робочій камері створюється спеціальним вакуумним насосом, який приєднаний до сушильної шафи. По закінченню роботи повітря вводиться в робочу камеру спеціальним голчатим краном, який розміщений в центрі шафи. Температура регулюється автоматично за допомогою терморегулятора.

Шафа сушильно-стерилізаційна має камеру з робочим об'ємом, як правило, 80 дм^3 , в якій встановленні полички для предметів, що нагріваються (рис. 69).



Рис. 69. Загальний вигляд сушильно-стерилізаційної шафи.

Двері шафи, які споряджені теплоізоляцією і ущільнювачем, закривають робочу камеру. У верхній частині корпуса знаходиться втулка для встановлення електроконтактного термометра (див. підрозділ 4.4.3). У втулці є отвір для виходу парів в процесі сушіння.

В пульті управління вмонтовані електронний терморегулятор і схема комутації нагрівачів. На місцевій панелі знаходиться кнопка включення і виключення шафи, кнопка прискореного розігріву і сигнальні лампи.

4.5.6. Термостати

Термостати – це електронагрівальні прилади для підтримування постійної температури в обмеженому об'ємі. В залежності від середовища, яке заповнює термостат, вони поділяються на повітряні та рідинні.

Повітряні термостати призначені для проведення різних термічних процесів в інтервалі температур $20 - 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Робочий простір становить собою прямокутну камеру, яка часто має водяну «рубашку». Температура в середині термостата регулюється нагріванням цієї водяної «рубашки», в якій розміщені водонепроникні нагрівачі. Задана температура з точністю $\pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ підтримується терморегулятором.

Рідинний термостат – це бачок, який заповнений рідиною (вода, мінеральне масло та ін.). Теплота підводиться нагрівачем,

а відводиться холодильником, який розміщений в рідині, що нагрівається. Постійна температура рідини в робочому об'ємі забезпечується перемішуванням рідини спеціальною (пропелерною) мішалкою, яка проводиться в рух електродвигуном, і підтримується автоматично за допомогою терморегулятора. Посудини, в яких необхідно підтримувати постійну температуру, занурюються в робочу рідину, або цю рідину подають по трубкам з термостата в інші прилади, пристрої та посудини для підтримання в них постійної температури (наприклад, в кюветне відділення спектрофотометра).

Загальний вигляд одного з рідинних термостатів (ультратермостата) наведений на рис. 70.



Рис. 70. Загальний вигляд ультратермостата.

Об'єм робочої камери рідинного ультратермостата не менше 15 дм³, діапазон робочих температур 0 – 150 °С, точність $\pm 0,5$ °С.

Існують багаточисельні різновиди ультратермостатів за конструкцією і зовнішнім виглядом, але принцип їх дії однаковий.

Для роботи при температурах, які нижче температури проточної водопровідної води, використовують спеціальний пристрій – охолоджувач. В ньому як холодоносії використовують лід або твердий (заморожений) диоксид вуглецю («сухий лід»). Робоча рідина охолоджується за рахунок перекачування її через змієвик, який розміщений в камері з холодоносієм.

Склад робочої рідини для ультратермостатів залежить від заданої температури термостатування (табл. 8).

Таблиця 8.– Склад робочої рідини для ультратермостатів в залежності від заданої температури

| Інтервал температури | заданої | Склад робочої рідини |
|----------------------------|---------|--------------------------------|
| від 0 до 5 – 8 °С | | 30 %-й розчин гліцерина у воді |
| від 5 – 8 °С до 75 – 80 °С | | дистильована вода |
| від 75 – 80 °С до 150 °С | | 80 %-й розчин гліцерина у воді |

Існує ще цілий ряд відмінних за конструкцією термостатів, зокрема мікротермостати (об'єм робочої рідини 300 – 500 см³, температура 37 ± 0,5 °С; 56 ± 0,6 °С і 85 ± 1,5 °С); пристрої, які занурюються у рідину і містять блок нагрівання і переміщення тощо. Більшість високоточних вимірювальних приладів (спектрофотометрів, хроматографів та ін.) містять особисті як вбудовані так і окремо розміщені термостати.

4.5.7. Засоби та прилади для охолодження

При перегонці, екстракції та ряді інших процесів пари охолоджують за допомогою різних холодильників (див. підрозділ 2.4).

Для охолодження поверхні колб проточною водопровідною водою використовують *свинцеві кільцеві трубки* (рис. 71).

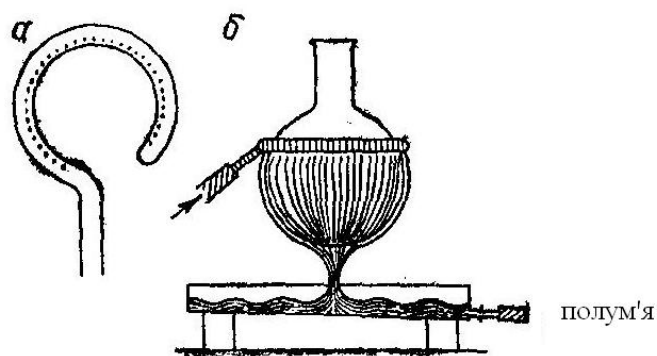


Рис. 71. Свинцева кільцева трубка для охолодження колб: а – загальний вигляд свинцевої кільцевої трубки з отворами; б – охолодження колби проточною водопровідною водою.

Якщо пару необхідно охолодити до температури нижче температури проточної водопровідної води, то воду замінюють іншим охолоджуючим агентом. Так, до – 20 °С можна використати

звичайні водяні холодильники (див. підрозділ 2.4), через які пропускають концентрований розчин NaCl, етиловий спирт або іншу рідину, яку попередньо охолоджують, пропускаючи її через спіральну трубку, що занурена в охолоджуючу баню.

Низьку температуру охолоджуючої суміші можна отримати за допо-могою твердого (замороженого) диоксиду вуглецю (твердого CO₂, «сухого льоду», до – 80 °С) або рідкого азоту (до – 195,8 °С). Рідким повітрям, а особливо киснем, як правило, не користуються в хімічних аналітичних лабораторіях, оскільки вони утворюють з горючими речовинами вибухонебезпечні суміші.

При використанні льоду його розбивають дерев'яним молотком в полотняному мішечку до зерен величиною з горошину і додають невелику кількість води, щоби отримати кашкоподібну масу. Це дозволяє отримати тісний контакт льоду з поверхнею, яка охолоджується, що сприяє доброму охолодженню.

Охолоджуючу суміш можна приготувати з солей, які мають високу теплоту розчинення у воді. Так, наприклад, 42,9 %-й (за масою) розчин NaNO₃ знижує температуру до – 5,3 °С; 60 %-й розчин KSCN – до – 23,7 °С; 37,5 %-й розчин NH₄NO₃ – до – 13,6 °С. При вмісті 39 %-ї солі Na₂SO₄·10H₂O в концентрований HCl температура знижується до – 8,1 °С, 50,22 %-ї цієї солі – до – 12,2 °С, 63 %-ї цієї солі – до – 15,3 °С. При розчиненні 5 масових частин Na₂SO₄·10H₂O в 4-х масових частинах 66 %-го розчину H₂SO₄ досягається температура – 17 °С. В табл. 9 наведені деякі охолоджуючі суміші з льодом (снігом).

Таблиця 9.– Склад охолоджуючих сумішей з льодом (снігом)

| Речовина | Масова частка | | Гранична низька температура, °С |
|---------------------------------------|---------------|----------|---------------------------------|
| | льоду | речовини | |
| NaCl | 100 | 33 | –21,3 |
| CaCl ₂ · 6H ₂ O | 100 | 81 | –21,5 |
| | 100 | 123 | –40,3 |
| KCl | 100 | 30 | –10,9 |
| NH ₄ Cl | 100 | 25 | –15,4 |
| KNO ₃ + NH ₄ Cl | 100 | 13,5+26 | –17,8 |

| Продовження таблиці 9 | | | |
|--|------|-----------|-------|
| $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ | 100 | 55+25 | -25,8 |
| $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ | 100 | 40+20 | -30,0 |
| $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN}$ | 100 | 2+112 | -31,1 |
| $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ | 100 | 41,5+41,6 | -40,0 |
| 66 %-а H_2SO_4 | 90,1 | 9,9 | -19,0 |
| | 81,1 | 18,8 | -25,0 |
| | 69,0 | 31 | -31,0 |
| | 52,2 | 47,8 | -37,0 |

Набули широкого розповсюдження низькотемпературні бані на основі рідкого азоту (температура – $195,8^\circ\text{C}$), який змішують у певній кількостях з органічними речовинами. Так, наприклад, при його змішуванні з бромбензолом можна досягнути температури – 30°C , хлорбензолом – 4°C , м-ксилолом – 50°C , нітроетаном – 90°C , метаном – 131°C , а ізопентаном – 160°C .

Рідкий азот (а також можна інші скраплені гази – кисень, аргон, тощо) зберігають в *посудинах Дьюара*. В них же скраплені гази транспортують, зберігають речовини при низьких температурах. Посудини Дьюара становлять собою, як правило, металеві двохстінні посудини циліндричної або шароподібної форми, в яких в просторі між стінками відкачене повітря (створюється вакуум). Теплообмін у посудинах Дьюара знижений за рахунок високовакуумної ізоляції і використання вузького горла (хоча існують посудини Дьюара і відносно широкогорлі), а також зменшення теплового випромінювання внаслідок покриття внутрішньої стінки мідною плівкою або посріблення.

Якщо необхідно перелити рідкий азот в теплу посудину Дьюара, то її необхідно попередньо охолодити цівкою холодного газоподібного азоту, а потім невеликою кількістю рідкого. Необхідно також уникати переливання рідкого азоту через край посудини Дьюара, оскільки це може привести до розтріскування спая на горлі посудини Дьюара, що може привести навіть до його вибуху. По цій же причині переливати рідкий азот з посудини Дьюара в посудину меншого об'єму (попередньо охолоджену) рекомендується шляхом, який показаний на рис. 72.

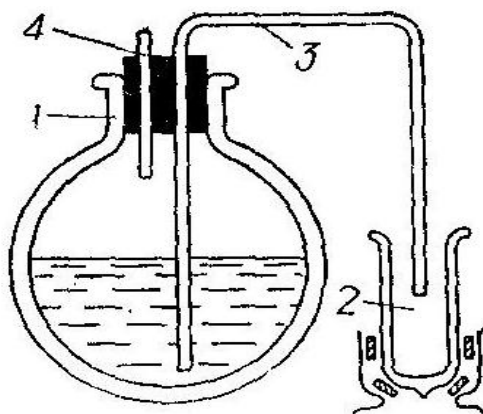


Рис. 72. Пристрій для переливання рідкого азоту з посудини Дьюара: 1,2 – посудини; 3,4 – трубки.

Скrapлений газ при потраплянні на тіло викликає обмороження. При роботі з таким газом необхідно користуватися прогумовими або шкіряними рукавичками.

Слід відмітити, що в деяких хімічних аналітичних лабораторіях, де необхідно проводити великі об'єми досліджень за низьких температур, існують так звані «холодні кімнати», де підтримується температура повітря, як правило, 4 – 6 °С.

4.6. Створення розрідженого стану повітря (вакууму) в герметизованих приладах

Стан розрідженого газу (пари) при тисках нижче атмосферного прийняти називати «вакуум». В лабораторіях як цей термін застосовується тільки для газу (пари), який заключений в об'єм, що обмежений стінками посудини. В принципі термін «вакуум» в перекладі з латини (*vacuum*) означає «пустота».

Весь діапазон тиску газів (пари) від атмосферного до найменшого, який можна досягнути, штучно розділяється на діапазони вакууму: 1) низького – до 665 Па (5 мм рт. ст.); 2) середнього – до 0,133 Па (10^{-3} мм рт. ст.); 3) високого – до $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па (10^{-7} мм рт. ст.); 4) надвисокого – до $1,33 \cdot 10^{-10}$ Па (10^{-12} мм рт. ст.). Надвисокий вакуум, як правило, у практичній роботі в хімічній аналітичній лабораторії не використовується, він застосовується для виконання спеціальних робіт.

Знижений тиск (вакуум) створюється за допомогою різних типів *насосів*, для яких характерними параметрами є: 1) граничний (мінімальний) тиск, який створюється насосом; 2)

продуктивність насосу – кількість газу (пари), який виводиться в одиницю часу; 3) швидкість відкачки – відношення продуктивності до тиску, який вимірюється у випускному перерізі насосу. По випускному тиску вакуумні насоси діляться на групи: 1) ті що викидають газ (пару), яка відкачується в атмосферу; 2) потребують попереднього відкачування; 3) ті, в яких газ (пара), що відкачується, не виводиться на зовні, а зв'язується в середині самого насосу. Якщо насос потребує попереднього розрідження, то послідовно з ним (перед ним) встановлюється так званий *форвакуумний насос*.

Механічні і водоструменеві насоси, які слугують для створення низького і середнього розрідження можна, використовувати при атмосферному тиску, тоді як *дифузійні (пароструменеві) насоси* можна застосовувати тільки для відкачки газів (пари) з простору, в якому вже попередньо було створено їх розрідження.

Роботи при розрідженні повинні виконуватись тільки у витяжній шафі на підкладених металевих листах, а місце робіт необхідно огороджувати прозорими запобіжними екранами. Працюючи з вакуумними насосами повинні бути захищені прогумовими рукавицями і окулярами (захисними засобами).

Скляний і кварцовий посуд, який передбачений для роботи при зниженому тиску під вакуумом, повинні бути попередньо випробуваний при максимальному розрідженні, яке може бути застосоване. При цьому на посуді, якій випробовується, повинна бути металева сітка, або його обертають ганчіркою (рушником).

Забороняється: 1) створювати розрідження в перегінній колбі, яка наповнена гарячою рідиною; після закінчення перегонки при розрідженні перегону колбу необхідно охолодити, а потім, наприклад, наповнити повітрям (за необхідності інертним газом) при атмосферному тиску; 2) працювати з механічним вакуумним насосом без заземлення електродвигуна і відгороджування пасів; 3) усувати дефекти і чистити зовнішні поверхні під час роботи з вакуумного насосу.

Існують також інші обмеження при роботі з вакуумними насосами, які визначаються відповідними інструкціями.

4.6.1. Механічні та дифузійні вакуумні насоси

Механічні вакуумні насоси з масляним ущільненням працюють за рахунок періодичної зміни об'єму в робочій камері, куди потрапляють гази (пара), які викачуються, стискаються в ній і викидаються в атмосферу. Всі механічні вакуумні насоси побудовані за одним принципом, але розрізняються конструктивно.

Ущільнювачі (робоча рідина) у таких насосів: 1) природні масла, які отримують, як правило, при перегонці нафтопродуктів; 2) кремнійорганічні рідини – речовини, які складаються з атомів кремнію і кисню, що чергується з приєднаними вуглеводневими радикалами по вільним хімічним зв'язкам кремнію; 3) висококип'ячі етери. Всі зазори механічних насосів знаходяться в робочій рідині, яка перешкоджає зворотньому притоку газів (пари).

Механічні вакуумні насоси можуть бути поршневими або обертальними. *Поршневі вакуумні насоси* в хімічних аналітичних лабораторіях із-за малої продуктивності, як правило, не використовуються. *Обертальні вакуумні насоси* використовуються для створення розрідження 133–1,33 Па у вакуумних перегонках, ексикаторах та при інших роботах в області середнього вакууму.

У хімічній аналітичній лабораторії використовують два основних типи масляних обертальних насосів: пластинчатороторні і пластинчато–стартові.

Пластинчато-роторні вакуумні насоси з масляним ущільненням використовується для відкачування повітря, пари, хімічно неактивних газів і парогазових сумішей, які не впливають на матеріали, конструкцію і робочу рідину насосів.

Робота пластинчато-роторного насосу відбувається наступним чином (рис. 73). При обертанні ротора лопатки ковзають по внутрішній поверхні циліндра. Запона, яка утворена циліндром, ротором і кришками ділиться лопатками на запону всмоктування і запону викиду (вихлопу). При обертанні ротора об'єм заповни всмоктування періодично збільшується, завдяки чому в неї потрапляє газ (пара) з системи відкачки. Об'єм заповни викиду періодично зменшується, і в ній відбувається стиснення газу (пари), який викидується через спеціальний клапан.

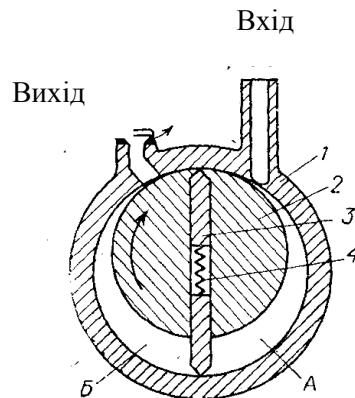


Рис. 73. Схема пластинчато-роторного насоса: 1 – циліндр; 2 – ротор; 3 – лопатки; 4 – пружини; а – запона всмоктування; б – запона викиду.

Пластинчато-статерні вакуумні насоси створюють, як правило, граничний (мінімальний) залишковий тиск 0,665 Па і слугують для відкачки сухих і хімічно нейтральних газів, а також для створення попереднього розрідження (формвакуума) при роботі з високовакуумними дифузійними насосами (див. нижче).

Для попередження потрапляння в робочу рідину масляного вакуумного насоса небажаних речовин між приладами, в яких створюються вакуум, і вакуумним насосом розміщуються поглинаючі колонки або вимороджуючі вловлювачі. *Поглинаючі колонки* наповнюють великозернистим активированим вугіллям, силікагелем або плавленим лугом (KOH або NaOH). Такі колонки з наповнювачем погіршують граничний (мінімальний) вакуум в приладах, де він створюється. Цей недолік усувається у *виморожуючих вловлювачах*. Їх занурюють, як правило, у посудину Дьюара (див. підрозділ 4.5.7), яку заповнюють сумішшю «сухого льоду» (твердий CO₂) і ацетону.

Дифузійні вакуумні насоси використовуються для отримання високого вакууму – нижче 0,133 Па; граничний (мінімальний) тиск складає біля $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па.

У цих насосах для створення вакууму використовують, як правило, висококип'ячі вуглеводороди, інші органічні речовини з високою температурою кипіння.

В дифузійних вакуумних насосах пара рідини, що кипить, доходить до сопла, де вона захоплює молекули газу (пари), які потрапляють з відкачуємої ємкості. Такі насоси працюють по багатоступінчастій схемі – пара робочої кип'ячої рідини з верхнього сопла передає молекули газу (пари) в наступне сопло і т. д. На виході з насосу газу (пара) відкачуються

масляним форвакуумним насосом в атмосферу. Пара робочої рідини при цьому конденсується на стінках дифузійного насосу, охолоджується і повертається зворотно в збірник такої рідини.

4.6.2. Водоструменеві вакуумні насоси

Водоструменеві насоси створюють менше розрідження, ніж масляні, але їх можна використовувати для відгонки летких речовин, на відмінну від масляних насосів. За їх допомогою можна отримати, як правило, розрідження 665 – 1 330 Па (5 – 10 мм рт. ст.). Звичайно використовуються водоструменеві насоси, які діють по принципу *інжектора* – стиснення газів (пари), а також нагнітання газів і рідин в різні прилади.

Основний елемент конструкції водоструменевого насосу – сопло, з якого з великою швидкістю витікає цівка водопровідної води, до мережі якої підключається такий насос. В просторі, який оточує сопло, створюється розрідження, і оточуюче повітря захоплюється в направленні течії водяної цівки.

Для використання водоструменевих насосів тиск води у водопровідній мережі повинний бути більше 196,2 кПа. При цьому граничний (мінімальний) вакуум, який створюється насосом, залежить як від конструкції насосу, так і температури води. Граничний вакуум не може перевищувати тиск парів води за даної температури (табл. 10).

Таблиця 10.–Залежність граничного (мінімального) вакууму від тиску пари води за різних температур

| Показник | Значення показника | | | | | | | |
|-----------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Температура, °С | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| Тиск пари води: | | | | | | | | |
| в кПа | 0,81 | 0,93 | 1,06 | 1,00 | 1,40 | 1,58 | 1,81 | 2,05 |
| в мм рт. ст. | 6,1 | 7,0 | 8,0 | 9,2 | 10,5 | 11,9 | 13,6 | 15,4 |

Водоструменеві насоси бувають скляними, пластмасовими і металевими.

Скляні водоструменеві насоси різноманітні по конструкції. Простіший за конструкцією водоструменевий насос (рис. 74 а) при тиску води не менше 196,2 кПа і температурі 8 ± 1 °С створює залишковий тиск 1,33 кПа (10 мм рт. ст.) і час його створення в об'ємі 1дм³ не більше 6 хв.

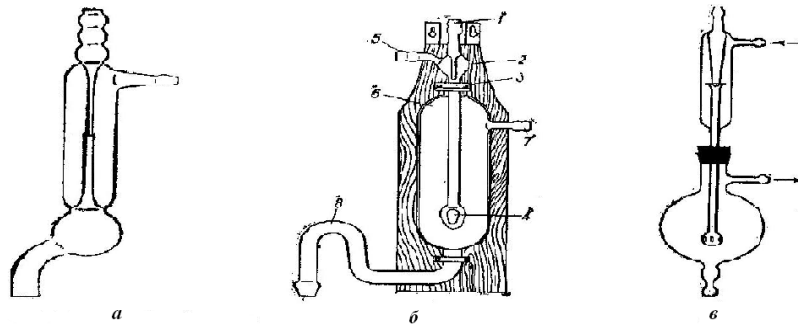


Рис. 74. Простіший водоструменевий насос (а), насос Ветцеля (б), а також пристрій водоструменевого насосу для нагнітання повітря (в): 1,3 – трубки; 2,4 – грушоподібний розширювач; 5,7 – тубуси; 6 – кожух; 8 – сифоноподна трубка.

Водоструменеві насоси можуть слугувати не тільки для створення вакууму, як вже відмічалось, але і для нагнітання газів та рідин. Подібний насос Ветцеля для нагнітання газів наведений на рис. 74 б. Такий насос, який встановлюється у водопровідній мережі з тиском води не менше 196,2 кПа, створює у посудині, звідки відкачується газ, граничне (мінімальне) розрідження біля 2 660 Па і тиск повітря, яке нагнітається, не менше 392,4 Па при температурі води не більше +16 °С. Час створення залишкового тиску 266 Па в об'ємі 1 дм³ не більше 10 хв. Звичайний водоструменевий насос може бути також пристосований для нагнітання повітря (рис. 74 в).

Існують також *пластмасові водоструменеві насоси*, які дозволяють отримати граничне (мінімальне) розрідження 1 995 – 3 325 Па при тиску води у водопровідній мережі 196,2 – 245,3 кПа. Час створення залишкового тиску в об'ємі 1 дм³ не більше 7 – 8 хв. Такі насоси дуже зручні в роботі, практично непсуваються.

Металеві водоструменеві вакуумні насоси в роботі значно зручніші, ніж скляні, вони більш безпечні та дозволяють створювати нижчий тиск газів (пари) при відповідному тиску водопровідної води.

Слід відмітити, що для роботи водоструменевих насосів важливо, щоби напір (тиск) водопровідної води був постійним. Витрати води звичайно складають 180 – 200 дм³ /год.

Водоструменеві насоси прикріплюють до крану водопровідної мережі через розбірний *ніпель* (пристрій, який може

пропускати воду тільки в необхідному напрямку) або до крану зі з'ємним ніпелем за допомогою короткої гумової трубки.

На боковий відросток водоструменевого насосу надягають вакуумну гумову трубку, за допомогою якої приєднують запобіжний пристрій для попередження всмоктування води у прилад, в якому створюють розрідження, внаслідок, наприклад, раптового припинення течії води, або звуження діаметру сопла при його забрудненні.

При роботі з водоструменевим насосом розрідження регулюють за рахунок впускання повітря через запобіжний пристрій. По закінченню роботи спочатку необхідно повільно впустити повітря в систему і тільки потім перекрити водопровідну воду.

4.7. Перегонка (дистиляція) рідин

Процес розділення рідких суміші на різні по складу фракції, який базується на різниці в температурі кипіння компонент суміші, називається *перегонкою* або *дистиляцією* (лат. *distilatio* – стікання краплями). Суть перегонки полягає в переведенні рідини шляхом нагрівання в пароподібний стан з наступною *конденсацією* (лат. *condensatum* – згущення).

Рідина закипає, коли тиск її насиченої пари стає рівним зовнішньому тиску. При перегонці чистої індивідуальної речовини температура кипіння при певному зовнішньому тиску постійна, оскільки склад рідини і пари, яка утворюється, постійний. Якщо переганяється суміш рідин, які змішуються між собою, то склад пари і рідини весь час змінюється внаслідок збагачення пари більш леткими сполуками.

Пара, яка збагачена більш леткими сполуками, починає конденсуватися, наслідком чого є отримання рідини (дистилляту) з тим же складом, що і пари. При перегонці вже дистиллята спочатку отримується пара, яка ще більше збагачена легкокипячими компонентами.

4.7.1. Проста перегонка рідин

При *простій перегонці* (при звичайному тиску) відбувається часткове випарювання кип'ячої рідкої суміші, відводу і конденсації утвореної при цьому пари. Ця перегонка, звичайно, використовується коли рідина має не дуже високу температуру

кипіння і нерозкладається при нагріванні; для розділення речовин, з великою різницею в температурі кипіння, для концентрації розчинів; для відділення рідин від розчинних в них нелетких сполук тощо.

Найпростіший прилад для перегонки при атмосферному тиску складається з колби Вюрца (або іншої перегінної колби), до горловини якої приєднана трубка для відводу пари кип'ячої рідини в холодильник, де відбувається конденсація пари. Проста перегонка (рис. 75) споряджена також термометром, приймачем сконденсованої рідини, який з'єднаний алонжем з холодильником (див. підрозділ 2.4).

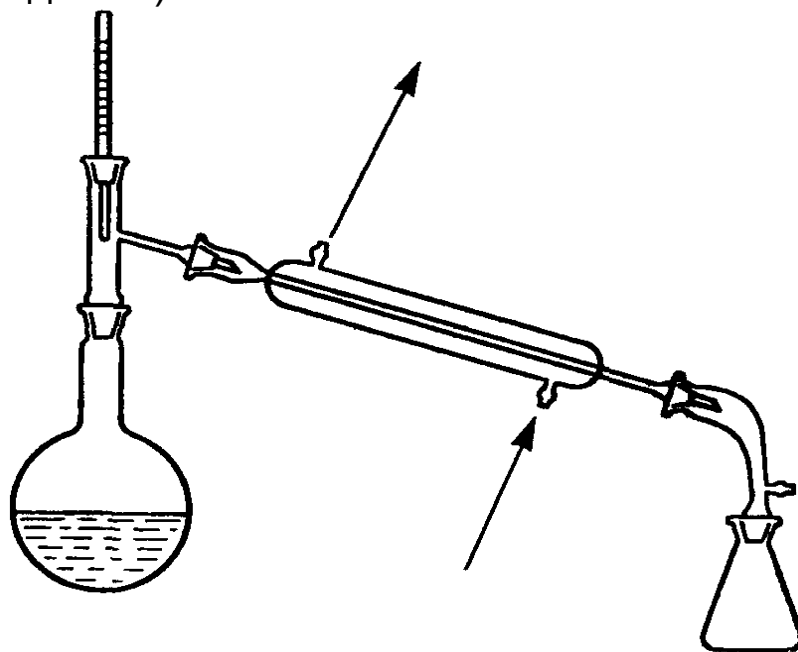


Рис. 75. Прилад для простої перегонки (дистиляції) рідин (теплонегрівачий елемент не наведено).

Колбу Вюрца круглодонну або іншу перегонну колбу вибирають такої місткості, щоби рідина, яка переганяється, займала не більше $2/3$ об'єма. Для перегонки висококип'ячої рідини необхідно користуватися короткогорловими колбами. Найбільш придатними по формі є грушоподібні перегонні колби, які забезпечують майже постійну поверхню випарювання при зменшенні вмісту колби. В той же час при невеликих об'ємах рідини краще використовувати гостродонці колби, які забезпечують перегонку до мінімального залишка (див. підрозділ 2.4).

Пара речовини, що конденсується в трубці холодильника, і вода охолодження в «рубашці» холодильника повинні рухатися в протилежних напрямках.

При перегонці рідин, які кип'ятять при температурі 150 – 200 °С, використовують повітряні холодильники, а тих, які кип'ятять при температурі 200 – 300 °С холодильники взагалі не використовують, їх функцію може виконувати відвідна трубка насадки перегонної колби.

При перегонці низькокиплячої рідини прийомну колбу поміщають в охолоджувану баню. Перегонку речовин, які шкідливі для здоров'я, необхідно проводити тільки у витяжній шафі.

При перегонці рідина повина кипіти рівномірно і не вирувати. Для попередження небажаного інтенсивного кипіння рідини в перегонній колбі і запобігання при цьому надходження рідини в холодильник і потім у приймач, в колбу вміщують, як правило, тонкі скляні капіляри, що запаяні з одного кінця (центри кипіння), які поміщають в колбу запаяним кінцем вгору. Вони забезпечують рівномірне кипіння.

Перша невелика порція перегнаної рідини – це та частина дистилляту, яка містить леткі домішки. Коли показник термометра буде відповідати температурі кипіння речовини, яка переганяється, то підставляють інший приймач кондексату, куди і збирають дану речовину. Перегонку необхідно закінчити тоді, коли в колбі, яка містить рідину, що переганяється, залишається ще невелика кількість рідини. Переганяти рідину до повної її перетворення у пару не дозволяється, оскільки може тріснути перегонка колба.

Термометр вставити в горловину перегонної колби необхідно так, щоби ртутний шарик знаходився не менше ніж на 5 мм нижче краю отвору відвідної трубки в шийці горла перегонної колби. В цьому випадку термометр добре омивається паром рідини, яка кипить, що забезпечує правильний вимір температури. На кінці шарика термометра повинна утримуватися краплина конденсату. Її відсутність вказує на перегріту пару і реєструєма температура не буде відповідати реальній температурі кипіння.

Як приймач конденсату, в основному, використовують конічні або круглодонні колби. Приймач, як вже відмічалось, приєднують до холодильника за допомогою алонжа з відвідною трубкою (див.

підрозділ 2.4), яка слугує для відвода несконденсованих шкідливих речовин в газоподібному стані в безпечне місце або в промивну посудину з відповідним поглиначем.

Перегонну колбу нагрівають за допомогою колбонагрівача на водяній, масляній, повітряній чи металевій бані; на закритій електричній плитці або навіть газовим пальником через азбестову сітку. Найкраще – на бані, що забезпечує рівномірність нагріву, попереджує перепади перегріву і зв'язані з ним порушення процесу кипіння. Температура бані не повинна перевищувати температуру кипіння рідини, що переганяється, на 20 – 30 °С.

Нагрівання проводять так, щоб перегонка не відбувалася дуже швидко, щоб не відбувався перегрів пари. Швидкість перегонки вважається оптимальною, якщо з холодильника стікає 30 – 35 крапель конденсанта за хвилину.

Для збільшення ефективності розділення суміші рідин користуються *перегоною колбою з дефлегматором* (див. підрозділ 2.4). В ньому за рахунок охолодження повітрям атмосфери частина пари суміші рідин, що переганяються, конденсується, причому конденсат містить переважно менш леткі компоненти, ніж пара.

Для розділення суміші рідини, які мають відносно близькі температури кипіння, використовують спеціальні, а не прості, дефлегматори, зокрема «ялинкові» і кулькові (див. підрозділ 2.4), або спеціальні колби, які спаяні з дефлегматором. Так, зокрема, *колба Арбузова* – це перегонна колба, яка спаяна з кульковим дефлегматором, в якому на дно кожної кульки поміщають маленькі скляні кульки для підвищення роздільної здатності дефлегматора.

4.7.2. Дробова (фракційна) перегонка рідин

При простій перегонці неможливо добитись повного розділення суміші рідин, а можна отримати окремо фракції, з яких перша буде збагачена більш леткими сполуками, а остання – менш леткими. Середня (проміжна) фракція буде містити суміш низько- і висококип'ячих компонентів. При *дробовій (фракційній) перегонці* суміш рідких речовин переганяють на декілька фракцій у визначеному попередньо інтервалі температур кипіння суміші рідин. Потім першу

фракцію піддають знову перегонці на окремі фракції, при цьому перегонку ведуть до тієї межі температури, яка була при первісній перегонці цієї першої фракції. До залишку додають другу фракцію і перегонку продовжують. Подібне повторюється декілька разів при поступовому звуженні інтервалу температур.

Розділення суміші рідин, що переганяються дробовою (фракційною) перегонкою тим легше, чим більша різниця між складом рідини і пари. Але цим методом неможливо розділити *азеотропні*, тобто нероздільнокип'ячі суміші.

Дробову (фракційну) перегонку доцільно вести при зменшеному тиску (вакуумі), особливо в тих випадках, коли компоненти суміші рідин, що переганяються, мають близькі температури кипіння і відносяться до різних класів сполук. Справа в тому, що різниця температур кипіння таких речовин при зниженому тиску вакуума може бути значно більшою, ніж при атмосферному тиску.

4.7.3. Перегонка рідин при зниженому тиску (у вакуумі)

Деякі речовини не можливо переганяти при атмосферному тиску внаслідок часткового або повного розкладання їх при температурі кипіння за атмосферного тиску. Такі речовини можна перегнати при умові, якщо тиск в перегонній колбі буде знижено настільки, що температура кипіння цих речовин буде меншою, ніж температура їх розкладання. Крім того, при вакуумній перегонці речовини в меншій ступені підлягають дії кисню атмосфери, а значить окисненню. Як вже відмічалось, вакуумна перегонка сприяє розділенню компонента суміші речовин, які при атмосферному тиску нероздільні (азеотропні).

Прилад для перегонки при зниженому тиску складається з тих же пристрої, що і для звичайної перегонки (рис.76), а саме з перегонної колби (круглодонної або гостродонної, Кляйзена та ін., див. підрозділ 2.4), пристрою для її нагрівання, термометра, холодильника чи дефлегматора, а також додатково вакуумного насоса, який приєднаний через спеціальну насадку до колби-приймача конденсата, та пристрою для вимірювання і регулювання тиску.

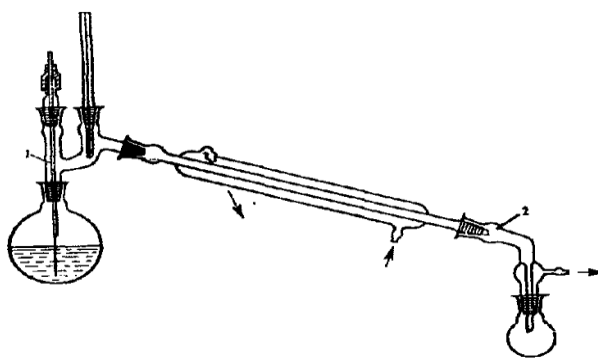


Рис.76. Прилад для перегонки рідин при зниженому тиску (теплонагріваючий елемент не наведено): 1 – насадка Клайзена; 2 – алонж.

Форма і місткість перегінної колби визначається об'ємом і температурним інтервалом кипіння. Об'єм рідини в цій колбі не повинний перевищувати $1/2$ об'єма колби. Рідини з високою температурою кипіння необхідно переганяти з колб, які мають низько припаяну і широку бокову відвідну трубку. В центрі горла колби або насадки для попередження «вибухового» вскипіння вставляють скляний капіляр запаяним кінцем вверху, який доходить майже до дна. Бульбашки повітря, які знаходяться у цьому капілярі, забезпечують рівномірне кипіння.

В бокову горловину перегонної колби або насадки вставляють термометр. Перегонну колбу при перегонці за зниженого тиску звичайно нагрівають на силіконовій бані (при перегонці рідин, що кип'яють нижче $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) або металевій бані (для висококиплячих рідин).

Для збору декількох фракцій конденсат окремо, без відключення вакуумного насосу, користуються різними пристроями. До найбільш простих відноситься алонж «павук» (див. підрозділ 2.4).

Як приймачі конденсат використовують плоскодонні, круглodonні або гостродонні колби. При використанні масляного насосу для створення вакууму між перегонним приладом і насосом повинен бути розміщений поглинач пари масла. Можливе використання для створення зниженого тиску водоструменевого насосу. У цьому випадку необхідно запобігати потраплянню води у перегонну колбу і приймач, для чого між насосом і приладом для перегонки вміщують запобіжну посудину.

Певні труднощі виникають при перегонці рідин, які піняться. Піноутворення викликається, в основному, домішками, які містяться в рідині, що переганяється. При повторній перегонці піна, як правило, не утворюється. Щоб запобігти перекиду рідини, що переганяється, рекомендується заповнювати бокову горловину колби або насадки скляною ватою. Рідину, яка піниться, переганяють при незначному заповненні перегонної колби.

Необхідно чітко уявляти, що **перегонка при зниженому тиску вибухонебезпечна**. Тому треба передбачити і усунути всі можливості вибуху. При роботі з вакуумними перегонками необхідно надягати захисні окуляри або користуватися захисною маскою. Перед початком такої перегонки необхідно перевірити герметичність приладу при мінімальному тиску без нагріву. Забороняється створювати знижений тиск в перегрітій колбі, яка наповнена гарячою рідиною. Слід відмітити, що деякі високомолекулярні речовини розкладаються при температурі кипіння за зниженого тиску. Щоб цього уникнути, застосовують так звану *молекулярну перегонку*, яка базується на тому, що створюються такі умови, при яких молекули речовини, що переганяється, обов'язково досягають холодильника або дефлегматора і при цьому не взаємодіють з іншими молекулами. Це відбувається тоді, коли відстань між поверхнями випаровування і конденсації менша від середньої довжини пробігу молекул, яка обернено пропорційна тиску і зменшується зі збільшенням молекулярної маси речовини, що переганяється.

4.7.4. Перегонка рідини з водяною парою

Для розділення рідких речовин, які малорозчинні у воді і мають тиск пари при кипінні нижчий, ніж пара води, використовують *перегонку з водяною парою*. Якщо речовини не розчинні, або малорозчинні у воді, то тиск пари суміші таких речовин з водою дорівнює сумі тисків пари кожного з компонентів. Внаслідок цього температура кипіння таких речовин при перегонці з водою завжди нижче температури кипіння води при даному тиску. Тому перегонка з водяною парою дозволяє розділити рідкі речовини, які при звичайній перегонці здатні розкладатися. Слід мати на увазі ще те, що

коли речовини розчинні у воді, то тиск їх пари у присутності води знижується.

Перегонку з водяною парою можна проводити як при атмосферному, так і при зниженому тиску. Водяна пара повинна бути насичена або перегріта. Для перегрівання водяної пари користується пароперегрівачем, який звичайно становить собою скляну спіраль, що нагріта у водяній бані, і у якій насичена водяна пара перетворюється у перегріту.

Прилад для перегонки з водяною парою наведений на рис. 77.

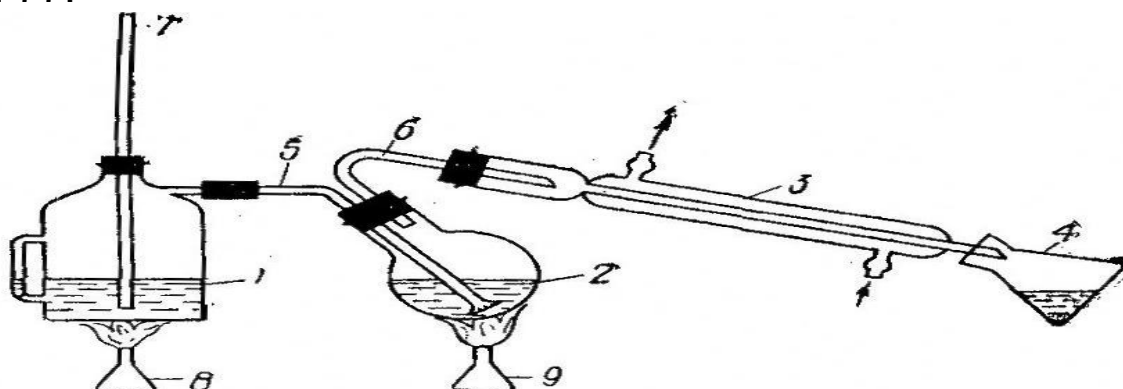


Рис.77. Прилад для перегонки з водяною парою: 1 – паровик; 2 – перегонна колба; 3 – холодильник; 4 – приймач конденсату; 5 – трубка для водяної пари; 6 – з'єднувальна трубка; 7 – запобіжна трубка; 8 – 9 – нагрівачі.

Прилади для перегонки з водяною парою можуть бути зібрані з використанням герметичних гумових корків, як показують на рис. 77, або шліфів.

Колбу-приймач конденсату розміщують, як правило, так щоб бризки, які летять у верх, не потрапляли у трубку, що відводить пару. Для перегонки з водяною парою при зниженому тиску пароутворювач становить собою перегонну колбу, яка приєднана до вакуумного насоса .

При перегонці з водяною парою, особливо при наявності значної кількості смолистих речовин, можуть утворюватися стійкі емульсії, тобто рідини, які знаходяться в завислій формі у вигляді крапельок в іншій рідині. В цьому випадку речовина, яка переганяється, може бути виділена, наприклад, екстракцією органічним розчином (див. підрозділ 4.9).

4.7.5. Ректифікація в колонках.

Ректифікація (лат. *ractificatio* – виправлення, випрямлення) – це спосіб розділення компонентів рідинної суміші, який базується на багаторазовому випаровуванні рідини і роздільній конденсації пари її компонентів в специфічних перегонних приладах – *ректифікаційних колонках*. В цих колонках при протитечії пари і рідини з частковим поверненням проміжного конденсату (*флегми*) при сталих масо- і теплообміні в умовах відомого температурного перепаду по всій довжині колонки створюється послідовний ряд фазових рівноваг між конденсатом, що стікає знову у перегонну колбу і паром, яка піднімається вгору. При цьому висококиплячий компонент частково конденсується з парової фази, а низькокиплячий – випаровується з флегми. Наслідком цього є те що флегма, яка повертається у перегонну колбу, збагачується менш леткими компонентами, а газова фаза (пара), що потрапляє вгору – більш леткими. Для збільшення поверхні зіткнення пари і флегми використовують так звані *насадкові колонки*, які становлять собою скляні або кварцеві трубки, що мають поодинокі витки. Один з варіантів такої ректифікаційної колонки наведений на рис. 78.

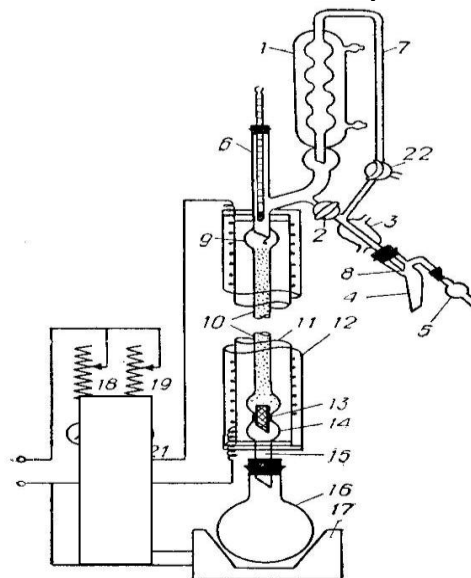


Рис.78. Схема ректифікаційної колонки: 1 – конденсор (дефлегматор); 2 – кран для відбору конденсату; 3 – холодильник; 4 – вигнутий перехід; 5 – хлоркальцієва трубка; 6 – трубка з термометром; 7 – з'єднувальна трубка; 8 – відводна трубка; 9 – лічильник крапель (орошення); 10 – центральна трубка з насадкою; 11 – трубка «рубашки», яка обігривається; 12 – ізолююча трубка «рубашки»; 13 – розширення центральної трубки з сітчастим

ковпачком; 14 – нижній крапельник; 15 – хвостовик; 16 – перегонна колба (куб); 17 – колбонагрівач; 18– 19 – автотрансформатори; 20 – 21 – амперметри; 22 – трьохходовий кран.

Швидкість встановлення рівноваги фаз в ректифікаційній колонці залежить від її конструкції. За встановленим цієї рівноваги звичайно слідкують по показанням термометра. У момент заповнення колонки парю встановлюється деяка температура, яка з часом знижується до певного рівня. Саме досягнення цього рівня свідчить про встановлення рівноваги фаз, тобто пара максимально збагатилася найбільш леткими компонентами.

Важливим фактором фракціонування на ректифікаційній колонці є зниження *флегмового числа*, тобто частки конденсата, що повертається в колонку (того конденсата, який стікає з головки колонки в трубку, що приймає участь в ректифікації).

Величину флегмового числа звичайно регулюють за допомогою вихідного крана по числу крапель рідини флегми і по числу крапель конденсата, який відбирається так, щоби його кількість в одиницю часу була постійною.

Конденсація пари, розділення конденсата на флегмову рідину, яка стікає з колонки в перегонну колбу, і на ту, яку відбирають (очищену), відбувається в *головці колонки*. В головках ректифікації колонки *часткової конденсації* затримується тільки частина пари, конденсат якої іде на зрошення колонки, а інша частина – конденсується в холодильнику і відбирається у виді фракції. У головках *повної конденсації* конденсується вся пара і спеціальним пристроєм конденсат розділяється на флегмону рідину і ту, яка відбирається.

Кожна колонка має певну оптимальну швидкість перегонки, при якій вона працює найбільш ефективно. При виборі ректифікаційної колонки потрібно враховувати те, що частина конденсата використовується на зрошення внутрішнього простору колонки. Ця невикористана частина конденсата не відбирається. Кількість рідини, що переганяється повинна бути у крайній мірі у 20 разів більша кількості конденсата, який іде на зрошення колонки.

Ректифікаційну колонку можна розглядати як набір *теоретичних тарілок*, кожна з яких є поодиноким центром

відбування процесу конденсації. *Порівняльну роздільну ефективність* ректифікаційних колонок оцінюють *числом теоретичних тарілок* (ЧТТ), а також *висотою, що еквівалентна одній теоретичній тарілці* (ВЕТТ), яку отримують при діленні висоти колонки на число теоретичних тарілок.

Відбір конденсата можна проводити неперервно і періодично. При *неперервному відборі конденсата* трохи відкривається кран для відбору конденсата з головки повної конденсації так, щоби встановити попередньо задане флегмове число (1:10, 1:20 або 1:30). Якщо у приймачі конденсата збирається індивідуальна рідка речовина, ознакою чого слугує постійність температури пари в головці протягом певного часу, величину флегмованого числа можна зменшувати за рахунок збільшення швидкості відбору конденсата. При переході до іншої фракції флегмове число знову збільшується за рахунок зменшення швидкості відбору конденсата. Ця процедура називається «*віджиманням*» фракції.

При *періодичному відборі конденсата* на 1 – 5 с повністю відкривається кран для відбору конденсату, випускають його невелику кількість і закривають кран. Коли кран знову закритий, то в колонці поступово встановлюється стан рівноваги, який був порушений при випусканні конденсата. Коли температура стає постійною, знову відбирають пробу конденсата.

4.7.6. Очищення води

Для створення реакційних середовищ, розчину реактивів, ополіскування помитого лабораторного посуду тощо, необхідна високоочищена вода.

Метод демінералізації води перегонкою (дистиляцією) базується на різниці тиску пари води і розчинених в ній солей. При відносно невеликій температурі (100 °С), а саме температурі кипіння води при нормальному тиску (1 013 гПа), можна вважати, що солі мають дуже малу леткість, і демінералізована вода може бути отримана випаровуванням води і наступною конденсацією пари. Такий конденсат прийнято вважати *дистильованою водою*.

При дистиляції води необхідно враховувати, що температура її кипіння залежить від атмосферного тиску (табл.11).

Таблиця 11.– Залежність температури кипіння води ($t_{\text{кип. H}_2\text{O}}$) від атмосферного тиску

| Показник | Значення показника | | | | | | |
|--|--------------------|-------|---------|---------|---------|--------|---------|
| Тиск (P), гПа | 984,2 | 990,9 | 1 004,2 | 1 010,8 | 1 017,5 | 1 024 | 1 030,8 |
| Температура кипіння води ($t_{\text{кип. H}_2\text{O}}$), °C | 99,25 | 99,44 | 99,63 | 99,81 | 1 000 | 100,18 | 100,55 |

В очищеній воді для оцінки ступеню її чистоти визначають вміст неорганічних, органічних і летких речовин хімічними аналітичними методами. Універсальним показником оцінки чистоти води є її *питома електрична провідність*, яка для ідеально чистої води при 18 °C становить $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

При невеликій потребі дистильованої води перегонку води можна здійснити при атмосферному тиску у звичайних скляних приладах (див. підрозділ 4.7.1, рис.75). Разово перегнана водопровідна вода при атмосферному тиску у типових скляних приладах (звичайно забруднена CO_2 , NH_3 і органічними речовинами).

Більшу частину CO_2 та органічних речовин можна вилучити, якщо до 1 дм^3 води, що переганяється, додати прямо в перегонну колбу 3 г NaOH і 0,5 г KMnO_4 . При перегонці води необхідно відкинути приблизно перших $150 - 200 \text{ см}^3$ дистилата, а також залишити в перегонній колбі так званий «кубовий» залишок, який повинний складати не менше 10 – 15 % об'єму води, що переганяється. Якщо отриманий дистилат (середню фракцію) піддати вторинній перегонці з додаванням 3 г KHSO_4 , 5 см^3 20 %-ї H_3PO_4 і 0,2 г KMnO_4 на 1 дм^3 , то це приведе до повного вилучення NH_3 і залишку в первинному дистилаті органічних домішок.

Довготривале зберігання дистильованої води в скляному посуді приводить до її забруднення продуктами вилужування скла. Тому дистильовану воду довго зберігати у скляному посуді не можна, а недовготривало тільки у посуді зі спеціального скла, зокрема, «пірекс».

Металеві дистилатори з електронагрівом. Для отримання демінералізованої води у відносно великій кількості

використовують металеві дистилятори з електронагрівом. Загальна схема одного з таких дистиляторів наведена на рис. 79.

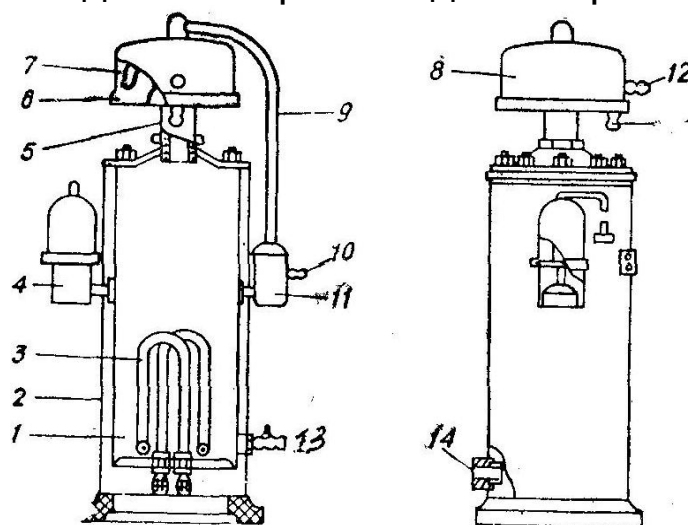


Рис.79. Схема металевого дистилятора (наведені загальні пристрої): 1 – камера випаровування; 2 – кожух; 3 – електронагрівач; 4 – датчик рівня води; 5 – патрубок; 6 – зовнішня водяна пара; 7 – конденсорна камера; 8 – конденсор; 9 – трубка зливу; 10 – 13 – ніпель води, яка витікає; 11 – урівнювач; 12 – ніпель води яка потрапляє в дистилятор; 14 – болт підключення заземлення.

У камері випаровування вода нагрівається електронагрівачем до кипіння, утворена пара через патрубок потрапляє в конденсаційну камеру, яка вмонтована в камеру, через яку неперервно протікає водопровідна вода. З конденсаційної камери пара потрапляє в конденсор, а з нього виливається в колбу-приймач.

Прилад наділений датчиком рівня води, який запобігає перегоранню електронагрівача у випадку зниження рівня води нижче допустимого. Електронагрівачі зібрані в окремі групи. Їх треба періодично очищувати від накипу.

Надлишок пари з камери випаровування виходить через трубку, яка вмонтована в стінку конденсатора .

Колба-приймач для того, щоб в дистилят не потрапляв CO_2 , повинна бути з'єднана з атмосферою через U-подібну трубку для видалення газів (пари) (див. підрозділ 2.4), наповнену аскаритом або натронним (гашеним) вапном (суміш CaOH_2 і NaOH). Разово перегнана вода в металевих дистиляторах завжди містить невелику кількість домішок. Для

особливо точних досліджень використовують вдруге перегнану воду – так званий *бідистилят*. Його отримують у приладах, які називаються *бідистиляторами*.

На даний час випускається велика кількість різноманітних металевих дистиляторів і бідистиляторів. В залежності від потреби якості перегнаної води можна підібрати для практичної роботи один з них.

Деіонізація води в іонообмінних колонках. При *деіонізації* води послідовно здійснюють процеси H^+ -катіонування і OH^- -аніонування, тобто заміщення у воді катіонів на H^+ , а аніонів на OH^- . При взаємодії один з одним H^+ і OH^- утворюють воду (H_2O).

Метод деіонізації води з використанням іонітів дозволяє отримати воду з більш низьким вмістом солей, ніж звичайна дистиляція. *Іоніти* – це тверді, практично нерозчинні у воді і органічних розчинниках речовини мінерального або органічного походження (природні або синтетичні). Особливо широко для деіонізації води використовуються синтетичні іоніти – *іонообмінні смоли*, які мають високу поглинну здатність, механічну міцність і хімічну стійкість. Деіонізацію води, можна здійснити послідовним пропусканням водопровідної води через колонку, яка заповнена катіонітом в H^+ -формі, а потім через колонку з аніонітом в OH^- -формі. На рис. 80 наведена схема іонообмінної установки для очищення води.

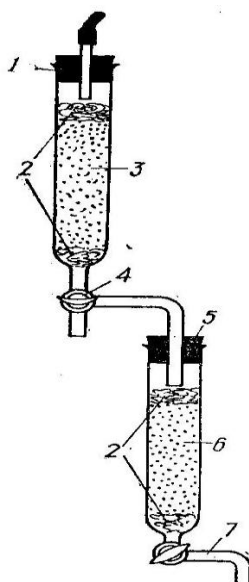


Рис. 80. Схема іонообмінної установки для деіонізації води: 1 – корок; 2 – скляна вата; 3 – катіоніт; 4 – трьохходовий кран; 5 – корок; 6 – аніоніт; 7 – трубка зливу з двохходовим краном.

Оскільки іоніти поступово насичуються речовинами, які вони вилучають з води, то треба постійно їх контролювати і за необхідності регенерувати за спеціальними методиками. За неможливості регенерувати іоніти замінюють в колонках на нові.

На даний час випускаються різноманітні іоніти (іонообмінні смоли) для очищення води як в побутових цілях, так і для роботи в хімічній аналітичній лабораторії для вилучання з води великої кількості іонів (їх солей), які забруднюють воду.

Сучасні деіонізатори оснащені системою автоматичного відключення подавання водопровідної води при зниженні електропровідності деіонізуємої води нижче допустимого рівня.

4.8. Фільтрування і центрифугування речовин, концентрування макромолекул в розчинах

У ході досліджень, які проводяться в хімічній аналітичній лабораторії, часто виникає потреба відділити зважені (завислі, суспендовані) тверді частинки від рідини, розділити неоднорідні системи, а також сконцентрувати розведені речовини. Це робиться, відповідно, методами фільтрування, центрифугування і концентрації.

4.8.1. Фільтрування речовин

Процес відділення зважених твердих частинок в рідинах або газах називається *фільтруванням* (фр. *filtre* – повсть). Це процес проціджування рідин або газів крізь пористий матеріал (фільтр) з метою очищення. У випадку рідин – це відділення нерозчинних речовин від рідини, в якій вони знаходяться. Рідина, яка відокремлюється при фільтруванні, називається *фільтратом*.

Розміри *пор* (найдрібніших отворів в матеріалі фільтра) визначають здатність фільтра затримувати тверді частинки різних геометричних розмірів, а також його продуктивність, тобто кількість рідини, яка може бути відділена в одиницю часу. На процес фільтрування також впливає в'язкість рідини і різниця тиску по обидві сторони фільтра. Чим вище в'язкість рідини, тим важче її фільтрувати. Оскільки з підвищенням температури в'язкість рідин знижується, то нагріті гарячі рідини фільтрувати

легше, ніж холодні. Фільтрування в'язких рідин можна полегшити також при розбавленні їх розчинниками, які після закінчення фільтрування можна відігнати. Впливає на ефективність фільтрування також площа фільтрувальної поверхні.

У випадку, коли геометричні розміри твердих частинок менші розміру пор фільтра, то відфільтрувати таку систему не вдається. Так наприклад, паперові фільтри не затримують мілкодисперсні частинки багатьох колоїдних розчинів, тобто дисперсних систем, які займають проміжне місце між істинними розчинами і грубодисперсними системами (суспензіями і емульсіями). В таких випадках перед фільтруванням колоїдний розчин нагрівають або до нього додають розчинні речовини, що викликають коагуляцію (укрупнення колоїдних частинок) і їх випадання в осад. Якщо ціль фільтрування – отримання чистого фільтрата, а не осаду, то для полегшення відділення мілкодисперсних частинок від рідини до неї додають невеликі кількості речовин, які зав'язують такі частинки, наприклад, активованого вугілля, ретельно збовтують, а потім вже фільтрують.

У випадку, якщо тверді частинки легко осаджуються, то значну їх частину можна відділити перед самим фільтруванням *декантацією* (фр. *decanter* – зціжувати, зливання) – зливанням рідини над осадом, який осів на дно посудини і відстоявся.

Коли відфільтровані тверді частинки не потрібні (наприклад, відділення механічних забруднювачів від розчина) або коли відфільтрована рідина може бути повністю вилучена після багаторазової обробки осада відповідним розчинником, звичайно використовують *метод фільтрування під дією особистої ваги рідини*.

Як фільтруючий матеріал використовують, найчастіше, різні типи фільтрувального паперу, вже готові обезжирені і обеззолені паперові фільтри. В залежності від розміру пор паперові фільтри нумеруються (табл.12).

Крім нумерації фільтрів за розмірами пор, використовують також класифікацію фільтрів кольорованими стрічками за щільністю паперу, від чого залежить швидкість фільтрування. Так, фільтри з червоною і чорною стрічкою виготовляють з паперу найменшої щільності, з білою – середньої щільності, з синьою – з великою щільністю.

Таблиця 12.–Нумерація паперових фільтрів в залежності від діаметра пор

| Номер фільтра | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|-----------|---------|---------|--------|
| Середній діаметр пор, мкм | 120 – 100 | 50 – 40 | 30 – 20 | 10 – 5 |

З фільтрувального паперу виготовляються прості та збористі (складчасті) фільтри. *Прості фільтри* використовуються у тих випадках, коли осад, який відокремлюється, необхідний для подальшої роботи. Осад має займати приблизно 1/3 площі фільтра.

Простий паперовий фільтр виготовляють наступним чином (рис. 81):

1. Фільтрувальний папір складають у четверо і округлюють ножницями по краям (рис. 81 а–в).

2. Фільтр розгинають так, щоби він був кладений тільки у двічі та знову перегинають у центрі таким чином, щоби дві половини лінії попереднього згину не цілком співпадали одна з одною (рис. 81 г).

3. Після такого складання фільтра відгинають від нього зовнішній кут для того, щоби у вологому стані фільтр можна було щільно притиснути до внутрішньої поверхні лійки.

4. Потім відгинають від фільтра приблизно 1/4 частину і вставляють у лійку.

5. Між стінками лійки і краями фільтра не повинно бути пухирців повітря.

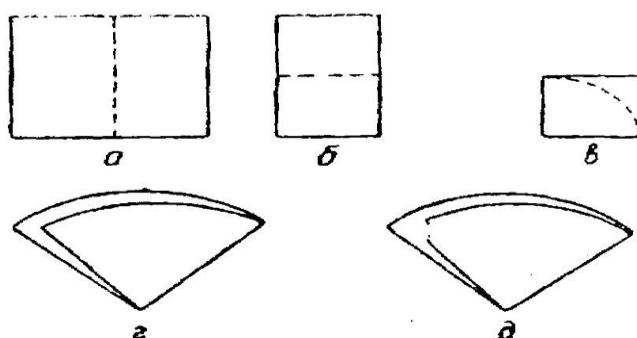


Рис. 81. Виготовлення простого паперового фільтра (пояснення див. текст).

Збористий фільтр виготовляють спочатку як простий, округлюють краї (рис. 82 а), а потім згинають навпіл і складають

гармошкою так, щоби кожна частка дорівнювала приблизно 1/2 або 1/3 чверті фільтра (рис. 82 б,в)



Рис. 82. Виготовлення збористого паперового фільтра (пояснення див. текст).

Широко застосовуються також різноманітні поліетиленові, нітроцелюлозні, з синтетичного волокна, скляні, фарфорові та інші фільтри. Вибір марки фільтра у кожному конкретному випадку залежність від властивостей твердих частинок в рідині, які відділяються. Так, наприклад, для фільтрування сильноокислих розчинів використовується скляна тканина, а газів – скляна вата. Зручними є лійки з пористою скляною пластиною, яка має пори певного розміру, що позначається відповідним номером фільтра.

Фільтрування при нагріванні проводять у випадках, коли необхідно очистити нагріті (гарячі) розчини від домішок; розчини, які містять легкокристалізуючі речовини, також, як вже відзначалося, в'язкі розчини. Перед тим, як почати фільтрувати нагрітий розчин, лійку з вкладеним фільтром підігрівають пропусканням через фільтр деякої кількості нагрітого чистого розчинника або його пари при нагріванні розчинника на бані. Лійку з фільтром можна обігріти також металеву лійкою, яку нагрівають, або лійкою, між подвійними стінками якою пропускають гарячу воду чи гаряче повітря.

Використовують також для фільтрування в нагрітому стані лійки з електронагрівачом, термостатизування яких забезпечується проточним теплоносієм.

Фільтрування при зниженому тиску дозволяє не тільки прискорити швидкість фільтрування, але і досягти найбільш повного відділення твердих частинок від рідин або газу.

При такому фільтруванні найчастіше використовують лійки Бюхнера, які вставлені в конічні колби-приймачі для фільтрування при зниженому тиску з тубусом, що приєднані, як правило, до водоструменевого насосу через запобіжний пристрій (рис. 83).



Рис. 83. Пристрій для фільтрування розчинів при зниженому тиску.

Для фільтрування речовин з низькою температурою плавлення застосовують *метод фільтрування при зниженому тиску в умовах охолодження*. У цьому випадку лійку і розчин попередньо охолоджують в холодильній шафі. Можна також лійку Бюхнера вставити в склянку, яка заповнена льодом або охолоджуючою сумішшю.

4.8.2. Центрифугування речовин

Один з методів розділення неоднорідних систем (рідких або рідких з твердими частинками) – це використання процесу *седиментації* (лат. *sedimentum* – осідання), тобто осадження під дією центробіжної сили. Якщо седиментацію проводять в спеціальних апаратах, які називаються *центрифугами* (лат. *centrum* – центр та *fuga* – втеча), то такий процес називають *центрифугуванням*.

Основна частина центрифуг – це *ротор*, який обертається з великою швидкістю. Їх виготовляють з титанових або алюмінієвих сплавів. Вони у вигляді насадки закріплюються на валі, який зав'язаний з електродвигуном. Ротори бувають кутові та горизонтальні з підвісними стаканами. *Кутові ротори* (рис. 84) виготовляються у вигляді суцільних конусів з комірками для центрифужних пробірок (див. підрозділ 2.4), які розтошовані в роторі під кутом 20 – 30° до вісі обертання. В них речовини швидко проходять коротку відстань від стінки центрифужної пробірки, сповзають вниз і утворюють на дні пробірки осад.

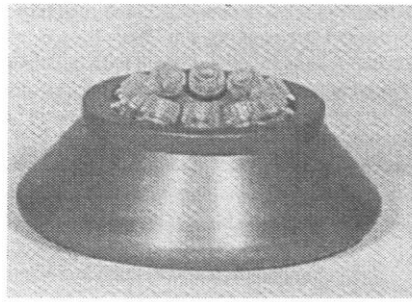


Рис.84. Кутовий ротор.

У роторах з вільно підвищеними стаканами (рис. 85), які становлять металеві гільзи, пробірки встановлюються вертикально, а при обертанні ротора вони переходять у горизонтальне положення, в якому кут нахилу до вісі обертання становить 90° . Такі ротори називаються ще *бакет-роторами*.

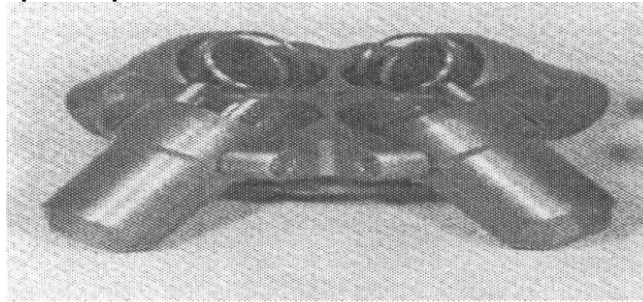


Рис. 85. Ротор з вільно підвищеними стаканами (бакет-ротор).

Для формування градієнта густини в середовищі, що центрифугується, використовують також *ротори з вертикально стоячими пробірками*. Розділення речовин за допомогою центрифугування оснований на різниці в швидкості седиментації цих речовин у відцентрованому полі, яка обумовлена різною густиною, формою або розмірами макромолекулярних часток речовини.

Швидкість седиментації залежить від *центробіжного прискорення* G , яке прямопропорційне квадрату кутової швидкості ротора (w , рад./с) і відстані макромолекул речовини від вісі обертання (R , см):

$$G = w^2 R.$$

Оскільки один оберт ротора складає 2π радіан, кутову швидкість ротора в хвилину (w об./хв) можна визначити за формулою:

$$w = \frac{2\pi n}{60}.$$

де π – іраціональне число ($\pi = 3,14\dots$); n – число обертів ротора за секунду; 60 – число секунд в 1 хвилині.
Тоді, центробіжне прискорення буде дорівнювати :

$$G = \frac{4\pi^2 n^2 R}{3600}$$

Відношення величини центробіжного прискорення (G) до прискорення сили тяжіння ($g = 980$ см/с) називається *відносним центробіжним прискоренням* (ВЦП) і визначається наступним чином:

$$\text{ВЦП} = \frac{w^2 R}{g} = \frac{4\pi^2 n^2 R}{3600 \cdot g} = \frac{4\pi^2 n^2 R}{3600 \cdot 980}$$

Величина G в залежності від розмірів ротора і швидкості його обертання на практиці визначається за спеціальними номограмами (рис.81) шляхом сполучення прямою лінією значення радіуса та швидкості обертання ротора (крайні шкали). Точка перетину цієї прямої з середньою шкалою дає величину G .

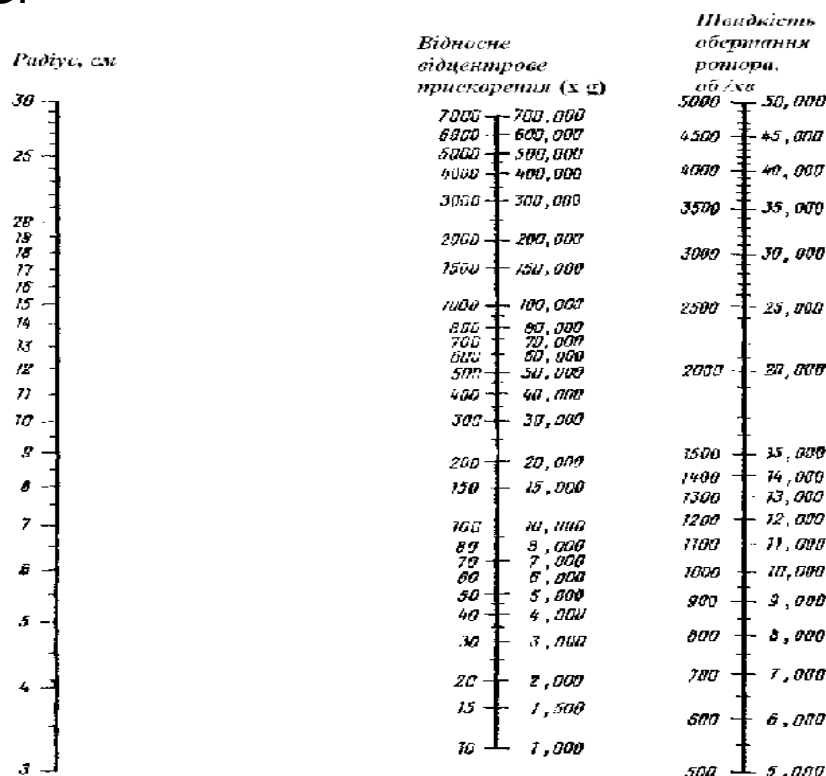


Рис.86. Номограма для розрахунку центробіжного прискорення .

Для визначення форми, розмірів та ступеню гідратації макромолекул використовується *коефіцієнт седиментації* (S), який визначають як відношення величини швидкості обертання ротора (V) до центробіжного прискорення (w^2R):

$$S = \frac{V}{w^2 R}$$

Коефіцієнт седиментації залежить від концентрації речовин, швидкості центрифугування та іонної сили розчинника, які пов'язані з наявністю у молекулах електричних зарядів, залежністю форми молекул від складу розчинника та її зміни під час руху тощо.

Для кількісного визначення макромолекул речовини за розмірами та густиною методом центрифугування користуються *константою седиментації*. Вона визначається за коефіцієнтом седиментації при центрифугуванні в стандартному середовищі, яким може бути дистильована вода при 20 °С, в'язкість і густина якої є сталі і відомі. Стандартним середовищем можуть бути інші рідини, для яких відомі їх в'язкість і густина та визначений коефіцієнт седиментації.

Константу седиментації макромолекул знаходять шляхом визначення швидкості осадження їх в момент, коли вони перебувають на зазначеній відстані від вісі ротора, який обертається з певною кутовою швидкістю. При цьому необхідно попередньо визначити густину речовини, щільність і в'язкість середовища саме в тому місці, де розташовані макромолекули речовини.

Одиницею виміру константи седиментації є Сверберг (S):

$$1S = 10^{-13}c.$$

Типи центрифуг різноманітні як за будовою, так і наявністю певних пристроїв, зокрема системи охолодження, створення розрідження (для попередження нагріву ротора при обертанні), системи електронного управління (швидкості та часу центрифугування, підтримки певної температури в робочій камері, пуску і зупинки центрифуги) тощо.

За однією з класифікацій розрізняють центрифуги *загального призначення* (центробіжне прискорення до 6 000 g, дозволяють центрифугувати відносно великі об'єми), *швидкісні центрифуги* (центробіжне прискорення до 89 000 g), *препаративні центрифуги* (центробіжне прискорення до 500 000 g), і *аналітичні центрифуги* (центробіжне прискорення від 500 000 g і більше). Але основна їх відмінність – це величина *фактора розділення* (F_r), який дорівнює відношенню прискорення центробіжного поля, яке розвивається в центрифугі, до прискорення сили тяжіння

(гравітаційної сталої g), тобто чисельно це величина ВЦП (див. вище). Фактор розділення свідчить, у скільки разів центробіжне прискорення, яке розвивається в конкретній центрифугі, більше, прискорення сили тяжіння. Він пропорційний числу обертів ротора центрифуги в квадраті (n^2) і найбільшому внутрішньому радіусу ротора (R). Розділяюча здатність центрифуги зростає пропорційно фактору розділення.

Фактор розділення типових центрифуг для хімічних аналітичних досліджень варіює, як правило, в межах від 1 600 до 30 000, а частота обертання ротора – від 1 000 до 350 000 об./хв.

Для порівняння центрифуг за розділяючою здатністю інколи використовують здобуток фактора розділення (F_r) на площу робочої поверхні ротора (S_p), який називається *індексом продуктивності центрифуги (ІПЦ)*:

$$ІПЦ = F_r \cdot S_p.$$

По величині фактора розділення центрифуги розділяються на звичайні (з фактором розділення менше 3 500), супер- і ультрацентрифуги (з фактором розділення більше 3 500). *Звичайні центрифуги* використовуються, як правило, для розділення низькодисперсних (відносно великі розміри частинок – діаметр більше 10 – 50 мкм) суспензій різної концентрації. Загальний вигляд настільної звичайної центрофуги наведений на рис. 87 а.



Рис. 87. Загальний вигляд настільної звичайної центрофуги (а) і ультрацентрифуги (б).

Суперцентрифуги використовуються в основному для розділення емульсій і високодисперсних суспензій (величина частинок менше 10 мкм). Для розділення високодисперсних систем і високомолекулярних сполук використовуються

ультрацентрифуги з фактором розділення більше 100 000. Загальний вигляд ультрацентрифуги наведений на рис. 87 б.

Припаративні ультрацентрифуги використовуються для виділення речовин з розчинів, які в звичайних умовах знаходяться в колоїдному стані або у вигляді нерозділених суспензій (білки, полісахариди, нуклеїнові кислоти та ін.).

Основні види **препаративного ультрацентрифугування**: диференціальне, зонально-швидкісне і рівноважне.

В основі *диференціального (роздільного) центрифугування* лежить почергове, роздільне осадження частинок макромолекул. Воно базується на різниці швидкості седиментації частинок в суміші, які відрізняються одна від одної розмірами та щільністю. Це досягається шляхом ступінчатого збільшення центробіжного прискорення. В результаті первісного центрифугування отримують фракцію (осад) важких частинок, яку суспендують в розчині та знову центрифугують при більшому, ніж попередньому, центробіжному прискоренні. Цю процедуру повторюють декілька разів до отримання в осаді необхідних частинок (макромолекул). В свою чергу, центрифугування надосадкової рідини при більших швидкостях або протягом тривалого часу приводить до осадження частинок (макромолекул), які мали середні або малі розміри і не випадали в осад при первинному (або наступному за ним) центрифугуванні (рис. 88).

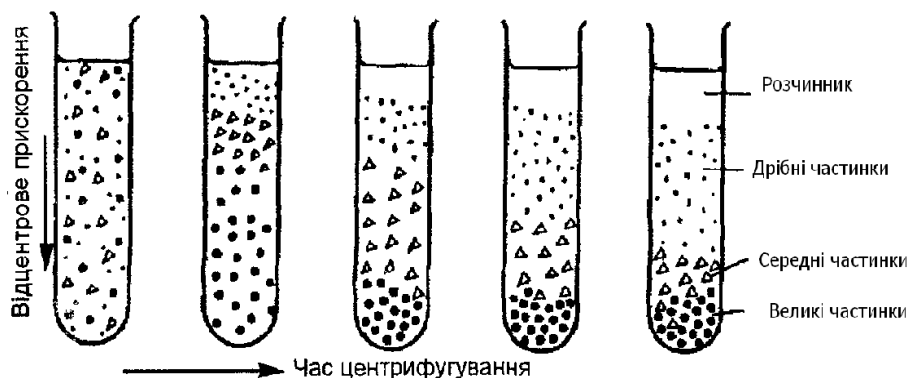


Рис. 88. Послідовність операцій при диференційному (роздільному) центрифугуванні.

Загально-швидкісне центрифугування полягає в тому, що частинки (макромолекули), щільність яких значно більша за густину середовища, розділяються за швидкістю седиментації. При цьому осад не утворюється, а частинки (макромолекули)

різних розмірів зосереджуються в дискретних шарах (смугах) – відбувається зональне розмежування. Для того, щоби шари смуги під час центрифугування не змішувалися і були вузькими, створюють градієнт густини середовища вздовж радіуса обертання в напрямку від центра до периферії.

Вибір того чи іншого градієнта визначається конкретними задачами центрифугування. Для його створення використовують розчини різної концентрації (густини) сахарози, гліцерину, метризаміду, фіколу та ін. Найчастіше використовується сахароза з фіксованим рН, оскільки вона не взаємодіє з більшістю хімічних речовин і дає можливість застосовувати спектроскопічні методи аналізу. Залежність густини і в'язкості сахарози від її концентрації наведена в табл.13.

Таблиця 13.– Властивості розчинів сахарози

| Концентрація | | Густина, г/см ³ | | В'язкість, 10 ⁻² П | |
|--------------|---------|----------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| вагова | об'ємна | 0 °С | 20 °С | 0 °С | 20 °С |
| 2,49 | 2,5 | 1,010 | 1,008 | 1,90 | 1,06 |
| 4,92 | 5,0 | 1,020 | 1,017 | 2,04 | 1,13 |
| 12,01 | 12,6 | 1,050 | 1,047 | 2,644,45 | 1,43 |
| 23,15 | 25,4 | 1,100 | 1,095 | 19,8 | 2,45 |
| 43,11 | 51,5 | 1,200 | 1,193 | 19,8 | 7,95 |

Гліцерин посилює стабільність білків, в тому числі ферментів; метризалін (похідне трийодбензонної кислоти) не впливає на ступінь гідратації біополімерів, тобто забезпечує їх стійкість; розчини фіколу мають значну, порівняно з сахарозою, в'язкість.

Профіль градієнта густини розчину створюють як правило, ступінчато і лінійно. При створенні ступінчастого градієнта декілька розчинів з послідовною зменшуваною концентрацією (густиною) вносять в центрифужну пробірку за допомогою піпетки. Створення лінійного градієнта проводять плавним чином за допомогою спеціальних пристроїв.

Після закінчення центрифугування зони (смуги) в пробірці фракціонують, як правило, шляхом відсмоктування (починаючи з дна пробірки) шприцом з опущеною в шар (смугу) голкою або спеціальним пристроєм. Отримані окремі фракції аналізують

необхідними методами, які використовуються в аналітичному аналізі, зокрема спектрометричними.

Рівноважне (ізопікнічне) центрифугування базується на створенні такого градієнта, щоби густина розчину на дні пробірки була більшою, ніж у найщільніших його місцях, а в меніску (зверху пробірки) – найменша ніж самих малих частинок (макромолекул) суміші, яка розділяється. В цих умовах частинки (макромолекул) мігрують вздовж градієнта рідини доти, поки не досягнуть положення, в якому густина середовища зрівнюється з їхньою щільністю. Таким чином, частинки (макромолекули) з різною щільністю будуть розташовані в різних ділянках градієнта у вигляді окремих шарів (смуг).

Для створення градієнта густини в рівноважному (ізопікнічному) методі центрифугування використовують, як правило, солі важких металів (зокрема, CsCl або Cs₂SO₄), трихлорацетат (CCl₃COOH), калію або натрію хлориди (KCl або NaCl), метризамід тощо. Вибір солі визначається, в першу чергу, співвідношенням густини (концентрації) розчинів та щільності в них досліджуваної речовини.

Аналітичне центрифугування використовується для розділення емульсій та тонкодисперсних суспензій, вивчення седиментаційних властивостей речовин, визначення молекулярної маси речовин тощо.

Аналітичні центрифуги, як вже відмічалось, можуть розвивати швидкість до 70 000 об./хв, при цьому створювати центробіжне прискорення до 500 000g. Ротор в них, як правило, має еліпсоподібну форму і насаджується на вал електродвигуна за допомогою спеціальної струни, що дозволяє змінювати швидкість його обертання.

Визначення молекулярних мас макромолекул проводять, як правило, трьома методами аналітичного ультрацентрифугування:

1. *Визначення молекулярної маси по швидкості седиментації.* В основі цього методу лежить переміщення макромолекул, які були спочатку рівномірно розподілені по всьому об'єму, по радіусу від центра обертання. Між областю розчинника, яка звільняється від макромолекул, а також тією його частинкою, що їх містить, утворюється чітка межа розподілу. Ця

межа при центрифугуванні переміщується, що дає можливість визначити швидкість седиментації макромолекул, за якою визначається за рівняння Сведберга молекулярна маса (M) макромолекул :

$$M = \frac{STR}{P(1 - V_c)}$$

де S – коефіцієнт седиментації макромолекули; R – газова стала; T – абсолютна температура; P – коефіцієнт дифузії макромолекули; V – парціальний питомий об'єм (об'єм, який займає 1г розчинених макромолекул); ρ – густина розчинника .

2. *Метод седиментаційної рівноваги* базується на тому, що при відносно невеликих швидкостях центрифугування (7 000 – 8 000 об./хв.) можна досягнути такого стану, що макромолекули не осаджуються, а під дією центробіжних сил з одного боку і дифузних з іншого боку досягається рівноваги, тобто макромолекули перестають переміщуватися. Молекулярну масу макромолекул розраховують по утвореному градієнту концентрації наступним чином:

$$M = \frac{2RT \ln(C_2 - C_1)}{w^2(1 - V_c) \cdot (R_2^2 - R_1^2)}$$

де R – газова стала; T – абсолютна температура; V – парціальний питомий об'єм; ρ – густина розчинника; C₁ і C₂ – концентрація макромолекул на відстані R₁ і R₂ від вісі обертання ротора; ω – кутова швидкість.

3. *Метод наближення до седиментаційної рівноваги* базується на тому, що молекулярна маса макромолекул визначається в стані наближеної рівноваги. Спочатку при ультрацентрифугуванні макромолекули розподіляють по всьому об'єму пробірки рівномірно, а потім по мірі центрифугування макромолекули осідають і густина розчинна зверху пробірки (меніска) поступово зменшується. Зміну густини реєструють, і з її урахування визначають молекулярну масу макромолекул наступним чином:

$$M_M = \frac{RT}{(1 - V_c)} \cdot \frac{(dc/dr)_M}{w^2 C_M R_M}; \quad M_D = \frac{RT}{(1 - V_c)} \cdot \frac{(dc/dr)_D}{w^2 C_D R_D}$$

де M_M і M_D – величина молекулярної маси, яка визначена за розділенням концентрації макромолекул в меніску та дні пробірки, відповідно: R – газова стала; T – абсолютна температура; V – парціальний питомий об'єм; ρ – густина

розчинника; dc/dr – градієнт концентрації макромолекул; R_m і R_D – відстань до меніска і дна пробірки, відповідно; C_m і C_D – концентрація макромолекул в меніску і на дні пробірки, відповідно.

Визначення молекулярної маси макромолекул може бути застосовано для оцінки чистоти цих макромолекул.

4.8.3. Концентрування речовин в розчинниках

Концентрування речовин в розчинниках може відбуватися шляхом випаровування у відкритий і закритий посудині, випаровування в роторному випарнику (вакуумне випарювання), ліофілізація, діаліз, висолювання, використання мембран з порожнистих волоконцець.

Випарювання у відкритому та закритому посуді.

Випарювання і перегонка базується на одному і тому ж принципі розділення речовин в наслідок їх різної леткості. Але ці процеси розрізняють по техніці проведення. Основна ціль перегонки (див. підрозділ 4.7) – отримання дистилляту, а випарювання – виділення нелеткого залишку або підвищення концентрації розчину.

Швидкість випарювання рідини залежить не тільки від температури і тиску, але і від площини поверхні випарювання, інтенсивності перемішування і швидкості газу, який омиває поверхню рідини, яка випарюється.

Випарювання у відкритому посуді – це найбільш спрощений тип випарювання, який проводиться у відкритій посудині. Цей спосіб звичайно використовують при роботі з водними розчинами неорганічних речовин.

Як посудини для відкритого випарювання використовують плоскі скляні, кварцеві, фарфорові або платинові кухлі (див. підрозділ 2.4), місткість яких залежить від кількості розчину, який випаровується. Рідше використовуються скляні, фарфорові або кварцеві стакани. Для випаровування малих за об'ємом розчинів можна використовувати фарфорові або платинові тиглі. Як правило, джерелом підвищеної температури є водяні бані.

Випарювання в закритій посудині використовуються в тих випадках, коли нагрівання до температури кипіння небажане із-за можливого розкладання речовини, що розчинена. Використовують у цьому випадку, як правило, випарювання при зменшеному тиску

(у вакуумі). Воно протікає при відносно меншій температурі, швидкість випарювання вища.

Випарювання в роторному випарнику. В цьому методі розчин, який концентрується, вміщують в колбу, яка швидко обертається (20 – 140 об./хв.) і в якій, як правило, водоструменевим насосом створюється вакуум (рис. 89).

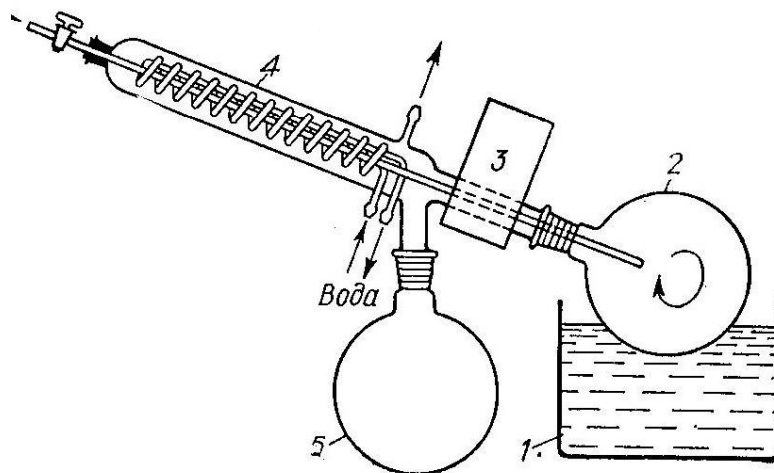


Рис. 89. Будова роторного випарника : 1 – нагрівач (водяна баня); 2 – колба для випарювання, яка обертається; 3 – двигун і ущільнювач; 4 – холодильник; 5 – приймач дистилята.

Сучасні роторні випарники дозволяють вилучити необхідну кількість розчинника і при цьому не піддавати деструкції (порушенню структури) розчинені макромолекули за дії температур, які здатні викликати розкладання цих молекул.

Для швидкого випарювання відносно великих об'ємів розчинника використовують *циркуляційний вакуумний випарювач* продуктивністю 5, 10 або 20 дм³/год.

Ліофілізація (грецьк. *lyo* – розчиняю та *phoileo* – люблю) – спосіб висушування вологовмісних речовин і біологічних об'єктів за низької температури у вакуумі. Він базується на властивості льоду сублимуватися, тобто переходити при нагріванні з твердого стану в газоподібний, при цьому без переходу у рідкий стан, а також навпаки – при охолодженні переходити у твердий стан. В цьому випадку розчин, що досліджується, в колбі, де відкачане повітря, заморожується. В цих умовах водяна фракція сублимується у вигляді льоду і, таким чином розчин, концентрується.

Діаліз (грецьк. *dialysis* – відділення) – це вивільнення (відділення) розчинів високомолекулярних речовин і колоїдних розчинів від розчинених в них солей та інших низькомолекулярних речовин за допомоги напівпроникливої мембрани. Швидкість проходження малих молекул і розчинника крізь напівпроникливу мембрану зростає зі збільшення тиску, який задається. Макромoleкули за даних умов не проходять крізь таку мембрану, а отже концентруються (рис. 90).

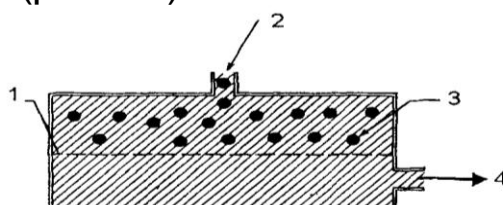


Рис. 90. Концентрування макромoleкул методом діалізу :
1 – мембрана; 2 – розчин; 3 – макромoleкули; 4 – розчинник.

При використуванні так званих *діалізних мішечків* з напівпроникливою мембраною діаліз продовжується до встановлення концентраційної рівноваги в середині та зовні діалізного мішечка (рис. 90).

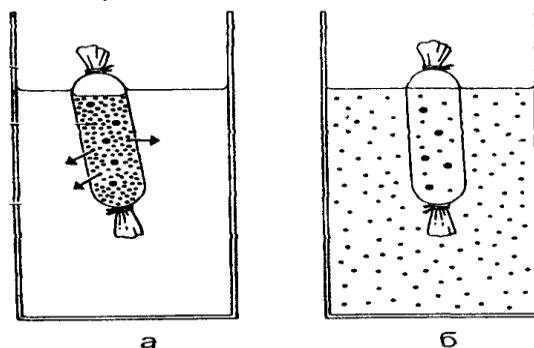


Рис.91. Діаліз з використанням діалізного мішечка : а – початок діалізу; б – рівноважний стан .

Проводити діаліз можна і таким чином, що діалізний мішечок залишається при кімнатній температурі у повітрі, а розчинник, який проходить через напівпроникливу мембрану, випаровується. Для прискорення процесу випарювання діалізний мішечок обкладають речовинами, які прискорюють вилучення розчинника з розчину (наприклад, поліетиленгліколем).

Висолювання – це процес, коли за дії певних солей розчинені речовини випадають в осад. Так, наприклад, для

білків існує певна гранична концентрація амонія сульфату, вище якої білок випадає в осад. Для кожного з білків гранична концентрація амонію сульфату різна, що дозволяє розділити суміш білків у розчині. Різні білки після осадження одержують центрифугуванням.

Мембрани з порожнистих волоконець використовуються для концентрування макромолекул внаслідок того, що розчинник проходить через такі мембрани, а макромолекули концентруються.

Існує ще цілий ряд методів для концентрування макромолекул в розчинах, зокрема використання спеціальних адсорбентів.

4.9. Екстракція речовин

Екстракція (лат. *extrahere* – вилучувати) – це вилучення (видобування) певних речовин з суміші твердих речовин за допомогою вибіркового розчинників, які називаються *екстрагенами*. Речовина, яка екстрагується, переходить в фазу рідкого екстрагена за її взаємодії з цим екстрагеном.

Для екстракції розчиненої речовини з води до водного розчину додають певну кількість екстрагену (наприклад, органічного розчинника), який практично не змішується з водою. Після цього суміш збовтують для прискорення розподілення розчинених речовин між двома рідинами. При встановленні міжфазної рівноваги, звичайно через 3 – 5 хв після збовтування, рідинні фази знову розшаровуються.

Розподілення розчинної речовини між двома рідкими фазами, які не змішуються (водою і органічною), характеризується концентраційним коефіцієнтом розподілення (K_p):

$$K_p = \frac{[A]_{\text{орг.}}}{[A]_{\text{вод.}}},$$

де $[A]_{\text{орг.}}$ і $[A]_{\text{вод.}}$ – концентрація речовини А в органічній і водній фазі, відповідно.

Якщо значення K_p достатньо велике, то речовину А можна розділити разовою екстракцією, а якщо мале – то використовують багаторазову просту або дробну екстракцію.

Ефективність екстракції визначається, насамперед, розчинністю і швидкістю переходу речовини між фазами. При цьому екстракцію можна проводити при відносно невеликій

температурі і даже при охолодженні, що особливо зручно при роботі з термічно нестійкими речовинами.

4.9.1. Екстракція твердих речовин

Розчинність твердої речовини, яка екстрагується, можна регулювати підбором такого розчинника, щоби у розчин переходила переважно речовина, що очищується, а забруднення залишилися у твердій фазі. Швидкість переходу речовини з твердої фази у розчинах визначається, в основному, швидкостями проникнення екстрагента у тверду фазу, дифузії речовини, що екстрагується, в рідину і видалення речовини з поверхні тверда речовина-рідина, яка залежить, насамперед від швидкості перемішування і температури.

Виділення твердої речовини може здійснюватися разовою або багаторазовою екстракцією.

При разовій екстракції ретельно подрібнену тверду речовину (див. підрозділ 5.9.1) при перемішуванні нагрівають з розчинником (екстрагентом) в колбі зі зворотним холодильником, після чого екстракт відфільтровують, випарюють розчинник і речовину, яка виділяється, очищують, як правило, перекристалізацією (див. підрозділ 5.1).

При багаторазовій екстракції тверду подрібнену речовину поміщають в посудину (насадку), яка має проміжне дно з пористого скла або у спеціальний патрон з фільтрувального паперу. Пара розчинника (екстрагента) з перегонної колби потрапляє у холодильник і сконцентрований розчинник вже потрапляє до твердої речовини, яка містить ту сполуку, що екстрагується і знаходиться на скляному пористому фільтрі або у паперовому фільтрувальному патроні. Коли екстракційний посуд (колба) наповнюється до зливної трубки, екстракт скидується у перегонну колбу і процес екстракції повторюється. Екстракт на поверхні твердої речовини, що містить екстрагуєму речовину, весь час оновлюється.

Для екстракції твердих речовин, живиці масел тощо часто використовують *апарат Сокслета* (рис. 92.).

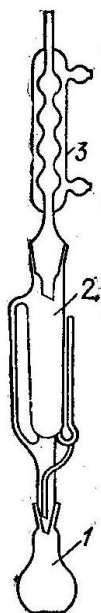


Рис. 92. Апарат Сокслета: 1 – колба; 2 – насадка для екстракції; 3 – холодильник.

В апараті Сокслета використовують різні насадки в залежності від необхідної ефективності екстракції – з конусними шліфами, з впаяним скляним фільтром, з вставним скляним вкладишем.

Екстракцію твердих речовин водою або водними розчинами називають *вилугуванням*. Водяну екстракцію проводять, звичайно, у скляному або фарфоровому стакані при енергичному перемішуванні (збовтуванні). Потім дають рідині відстоятися, зливають рідину на, як правило, паперовий фільтр, а до нерозчиненої частини знову добавляють розчинник (воду чи водяний розчин) і повторюють це до повного вилучення у водний розчин необхідної речовини. Закінчення екстракції визначають по специфічній реакції речовини, що вилучається.

4.9.2. Екстракція речовин з розчинів

Простіший вид екстракції речовин з розчинів – це збовтування розчину речовини в певному розчиннику з розчинником-екстрагентом, який не змішується з першим. Екстрагент повинний розчинювати речовину, що екстрагується, а не розчинник, з якого ця речовина вилучається.

Для екстракції органічних речовин з водяних розчинників використовують, як правило, ділільну лійку (див. підрозділ 2.4), в якій змішують водяний розчин (біля 1/3 об'єма лійки) з

екстрагеном ($1/3 - 1/5$ об'єма лійки). Лійку закривають корком і ретельно збовтують протягом десятків секунд або хвилини, при цьому корок підтримують однією рукою, а кран на трубці спуску лійки – іншою. Потім лійку перевертають краном вверх і обережно відкривають кран щоби випустити утворені газу. Після цього кран закривають, повертають лійку у висхідний стан і дають рідинам повністю відстоятися з утворенням двох шарів. Потім відкривають кран і спускають водяний шар (якщо густина екстрагена менше густини води) в приймальну посудину. Шар органічної рідини через верхній отвір ділильної лійки виливають в перегонну колбу. Водяний розчин знову переносять в ділильну лійку, додають нову порцію екстрагена і повторюють процес декілька раз. Отримані витяжки збирають в одну перегонну колбу, фільтрують, а потім вилучають розчинник перегонкою, а залишок очищують шляхом сублімації або кристалізації чи іншим чином.

При екстракції водяних лужних розчинів часто утворюються *емульсії*, які дуже важко розділяються на два шари. В такому випадку розділення шарів може бути досягнуто одним з наступних прийомів:

1. Через рідину в ділильну лійку продувають потік сухого повітря.

2. Водяний шар насичують NaCl .

3. Додають декілька крапель поверхнево-активної речовини (ПАР), яка знижує поверхневий натяг (наприклад, етилового спирту).

Якщо речовина, яка екстрагується, краще розчиняється у воді, ніж в органічному розчиннику, то екстракція шляхом збовтування в ділильній лійці не ефективна. В цьому випадку використовують, як правило, *неперервну екстракцію*. За допомогою такої екстракції в приладах, які називаються *перколяторами*, можна вилучати речовину з розчину невеликою кількістю розчинника-екстрактора. Розчин при цьому випаровується в перегінній колбі, а пара його конденсується в холодильнику. Конденсат у вигляді мілких крапель при проходженні через розчин, поступово збагачується речовиною, яка екстрагується, і стікає через трубку перелива знову в колбу.

Перколятори, в залежності від того, легше або важче розчинник-екстрактор, різняться конструктивно. На рис. 93

наведені простіші такі прилади, які використовуються для екстракції рідин з «легким» (рис. 93 а) і «важким» (рис. 93 б) розчинником. Відповідно існують для цих цілей специфічні насадки.

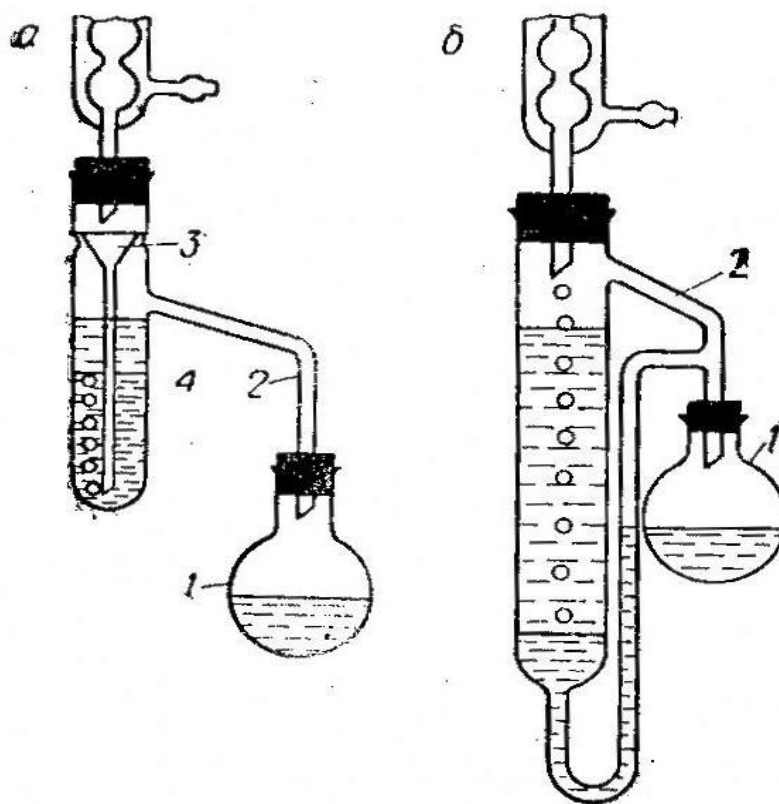


Рис. 93. Прилад для екстракції речовин з розчинників «легким» (а) і «важким» (б) розчинником-екстрактером: 1 – перегонна колба; 2 – паровідвідна трубка; 3 – лійка; 4 – посудина (пробірка) з боковим відводом.

Крім наведених вище прийомів екстракції речовин, які базуються на відмінності розчинності речовин в різних розчинника-екстракторах, існують також інші способи екстракції, зокрема *хімічне розділення*, в якому використовують різні хімічні властивості речовини, що екстрагується. Так, наприклад, при збовтуванні розчину речовини, що екстрагується, в ділильній воронці з водяним розчином аміно кислоти, аміноспиртів тощо можна вилучити речовини, які мають лужні властивості. Якщо необхідно вилучити речовини, які мають кислотні властивості, то їх подібним способом вилучають водяним розчином, наприклад, Na_2CO_3 або NaHCO_3 . Ці операції виконують таким же чином, як і звичайну екстракцію речовин, яка базується на відмінності розчинності речовин в різних розчинниках.

4.10. Перемішування речовин

Для покращення контакту між фазами системи застосовуються *перемі-шування*. Воно полегшує взаємне проникнення фаз системи, інтенсифікує процес масо- і теплообміну і тим самим підвищує швидкість реакцій, а іноді і обумовлює можливість їх протікання .

Перемішування проводять вручну і механічно (за допомогою пристроїв, які розміщуються всередині нерухомої реакційної посудини), або періодичним збовтуванням всієї посудини. Перемішування збовтуванням використовується в тому випадку коли в ході процес не потрібно прибавляти в реакційну суміш речовини, а також коли утруднено використовувати мішалки.

Вибір методу перемішування і пристроїв для його здійснення обумовлю-ється, в першу чергу, станом речовин , які перемішуються.

4.10.1. Основні підходи для перемішування і збовтування речовин

Для проведення процесів перемішування при нормальній температурі та атмосферному тиску, протіканню яких не мішає повітря або його волога, можуть бути використані відкриті посудини (стакани, широкогорлі колби тощо), в які можна вставити мішалку, а також, за необхідності, термометр, лійку та ін.

У випадку перемішування при нагріванні, а також необхідності уникнути контакту з повітрям, треба використовувати колби з шліфами і насадками, через які вставляється мішалка. Для збовтування можна, використовувати звичайний лабораторний посуд (колби, стакани та ін.), які закривають щоби рідина не випліскувалася.

Невеликі об'єми рідин або твердих речовин з рідинами в стакані можна перемішувати скляною паличкою. При перемішуванні її обертають. В закритій посудині проводять збовтування. Перемішувати і збовтувати вручну можна тільки малов'язкі рідини.

Найбільш поширене перемішування механічним способом – це за рахунок мішалок, які обертаються в рідині за допомогою

електроприводу, а також магнітних і вібраційних мішалок. Мішалки виготовляють, як правило, зі скла, поліетилену і фторопласту. Звичайну мішалку монтують наступним чином: стрижень мішалки вміщують в скляну трубку, яку вставляють в корок, що затиснений в тримач штативу. Верхній кінець мішалки з'єднують з валом електродвигуна.

Якщо необхідно, щоби посудина, в якій відбувається перемішування, не сполучалася з повітрям атмосфери, то використовують *мішалки зі затвором* (ущільненням вакуумною гумовою трубкою, так званим сальником: коркові або з шліфами затвори, гліцеринові або з вазеліновим маслом затвори тощо.)

Для перемішування при зниженому тиску використовують наприклад, мішалку, вісь якої на відстані 3 – 5 см пришліфована до скляної трубки, яка є направляюча. Її діаметр повинний бути трохи більшим, ніж стрижня мішалки. Стрижень мішалки повинний бути абсолютно прямим; з шліфом електроприладу він з'єднується за допомогою відрізка вакуумної гумової трубки.

Механічне збовтування речовин проводять з використанням приладів, які називаються *шутелями*. Вони бувають різноманітної конструкції – з гумовим верхнім покриттям, яке містить чарунки для жорсткого встановлення пробірок, або колб, що закриваються, а також з натягнутою сіткою, в чарунки якої вставляється відповідний закритий посуд. Переміщення верхньої рухомої частинки шутелів відбувається в горизонтальній площині в певних межах рухами «вперед–назад,» з швидкістю (кількістю рухів), яка регулюється.

4.10.2. Типи мішалок

Ефективність перемішування в значній мірі залежить від конструкції мішалок. Широко застосовуються скляні мішалки, яким при виготовленні можна придати любую форму в залежності від форми і вмістності посуду, в якому відбувається перемішування. Розрізняють наступні типи лабораторних мішалок:

1. *Лопатні мішалки* – це мішалки, які звичайно мають дві або чотири лопатки, що припаєні до стрижня під певним кутом у вертикальній площині в один або декілька рядів. Такі мішалки звичайно використовують для перемішування малов'язких рідин та тих, що легко змішуються, а також для змішування порошкоподібних сипучих матеріалів з рідинами.

2. *Якорні мішалки* – це мішалки, в яких їх лопатки повторюють контури дна стінок посудини, де відбувається перемішування. Між мішалкою і ними залишається незначний зазор. Якорні мішалки використовують для перемішування в'язких речовин, а також у випадках, коли необхідно попередити утворення осадів і накипів на дні та стінках посуду, в якому відбувається перемішування.

3. *Пропелерні мішалки* становлять собою гребний гвинт з лопатками. При обертанні гвинта відбувається інтенсивна циркуляція рідини з сильним вихрястоутворенням, що забезпечує енергійне перемішування. Такі мішалки використовуються, в основному, для перемішування в'язких речовин, отримання суспензії і емульсій, підтримування твердих частинок у звішеному стані.

4. *Центробіжні мішалки* діють по принципу всмоктування і викиду рідини. Рідина, яка знаходиться в зоні мішалки, викидується в боки під дією центробіжної сили через бокові отвори і всмоктується зворотньо через верхні або нижні отвори.

5. *Лопатні і пропелерні мішалки з лопатями, які відкидаються* використовуються для перемішування у вузькогорлих посудинах. У спокійному стані лопаті розмішуються відвісно, а при обертанні за рахунок центробіжної сили встановлюються горизонтально.

6. *Мішалки з приводом і електродвигуном* використовуються для інтенсивного перемішування. Привід з одного боку з'єднаний з пропелерною мішалкою, а з іншого з гнучким або жорстким валом електродвигуна. Електродвигун забезпечує плавну регулювання швидкості обертання мішалки (до 4 000 об.хв).

7. *Магнітні мішалки* використовують для перемішування і підігріву відносно невеликих об'ємів рідини. Звичайно використовують різні за розміром металеві стрижні, що запаяні в полістерол, фторопласт або скло і які обертаються за допомогою магнітного поля ротора. Воно створюється при обертанні ротора електродвигуном, який забезпечує плавну регулювання частоти обертання магнітного поля, а отже і обертання мішалки.

Рідини можна перемішувати також при пропусканні через них під невеликим тиском течії сухого чистого повітря або азота. При такому перемішуванні, яке називається *барботуванням*, необхідно регулювати швидкість

потрапляння повітря або азоту для попередження розбризкування рідини, що перемішується.

4.11. Титрування розчинів

Титрування (фр. *titre* – кількість речовин, яка необхідна для завершення реакції в розчині; число грамів речовини в 1 см³ розчину) – це метод об'ємного хімічного аналізу, в основі якого покладене поступове додавання розчину речовини точно відомої кількості або концентрації (титранта) до розчину другої речовини, кількість (концентрацію), якого необхідно встановити. Таким чином, один розчин з відомим *титром*, тобто відомою кількістю (концентрацією) при титруванні використовується для встановлення титру іншого розчину.

При титруванні є два розчини:

- 1) *робочий розчин* – це той розчин, яким проводять титрування;
- 2) *розчин, що титрується* (аналізується).

Титр розчину визначають, як правило, двома способами:

1. *Титр за робочою речовиною* – це кількість грамів робочої речовини, яка міститься в 1 см³ його розчину; добуток значення титру за робочою речовиною на його об'єм, який витрачений на титрування, вказує на те, скільки грамів робочої речовини вступає в реакцію з речовиною, що аналізується;

2. *Титр за речовиною, що визначається* – це маса речовини, що аналізується, яка еквівалентна масі робочої речовини в 1 см³ робочого розчину, або кількості речовини, що визначається і міститься в 1 см³ робочого розчину.

Для одержання титрованих розчинів використовуються речовини, які повинні: 1) не містити домішок – бути хімічно або особливо чисті (див. підрозділ 3.1); 2) не бути гігроскопічними, за наявності кристалізованої води не втрачати її на повітрі; 3) бути стійкими при зберіганні; 4) реагувати у певних стехіометричних співвідношеннях і відносно швидко.

Встановлення титру робочого розчину проводять, як правило, двома способами:

1. *За наважками речовини* – на аналітичних терезах (див. підрозділ 4.3.1) зважують наважку речовини (приблизно 100 мг) і її розчиняють у воді (15 – 20 см³).

2. *За точним розчином* – встановлюють титр одного розчину за відміреним об'ємом вихідного розчину, приготовленого за точно взятою наважкою або з фіксаналу (стандарт-титру), що становить собою точно відважену кількість реактива або його розчину, яка запаяна в скляну ампулу.

Для титрування використовують бюретки, в тому числі для мікроаналізів – мікробюретки (див. підрозділ 2.4), в які наливають робочий розчин і доводять рівень рідини в бюретці до нульової поділки. Бюретку встановлюють в строго вертикальному положенні (рис. 94).

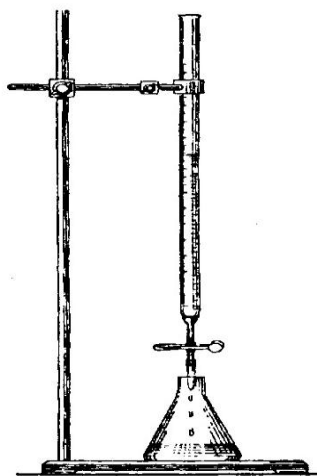


Рис. 94. Положення бюретки з робочим розчином та конічної колби з розчином, що аналізується.

Розчин, що аналізується, наливають у підставлений під бюретку посуд, як правило, конічну колбу, а при мікроаналізах – конічні або звичайні стаканчики, або даже пробірки, які поміщать в штатив для них.

Робочий розчин добавляють в аналізуючий розчин спочатку, як правило, по порціями ($0,5 - 1 \text{ см}^3$), а потім по 1 – 3 краплі, при цьому рідину ретельно перемішують скляними лопатками або паличками, широко використовуються магнітні мішалки (див. підрозділ 4.10.2).

Для чисельних потокових досліджень використовують спеціальні титрувальні столи з декількома бюретками і горизонтально розміщеними люмінесцентними лампами з матовим склом, що забезпечує рівномірне освітлення, добре просвічування посудин для титрування, підрахунок рівня рідини по шкалі бюретки (див. підрозділ 2.4).

За способом проведення титрування розрізняють такі методи:

1. *Метод прямого титрування* – до розчину, що аналізується, безпосередньо додається робочий розчин.

2. *Метод зворотнього титрування* – розчин, що аналізується, спочатку взаємодіє з реагентом, кількість (концентрація) якого точно відома і взята з надлишком і саме цей надлишок титрується робочим розчином.

3. *Метод заміщення* – використовується у випадках, коли необхідно визначити титр нестійких речовин; при цьому проводиться заміщення речовини в розчині, що аналізується, на іншу стійку речовину в однаковій кількості, яку потім визначають титруванням.

Титрування проводять доти, поки речовини робочого розчину і того, що аналізується, не будуть знаходитися в *еквівалентних* (лат. *aequus* – рівний та *valentis* – той, що має значення, ціну) кількостях. Настає так звана *точка еквівалентності*, коли кількість реагуючих речовин в суміші стає еквівалентною.

Якщо концентрацію титрованих розчинів виражають через нормальність (див. підрозділ 6.2), то використовують *коефіцієнт нормальності* (K), який називають ще *поправочним коефіцієнтом*. Він дозволяє визначити наскільки нормальність певного розчину відрізняється за його теоретичну нормальність. Величину K визначають, як правило: 1) діленням визначеної титрометрично нормальності розчину на точно задану нормальність; 2) діленням титру данного розчину на титр точно заданої нормальності цього розчину; 3) діленням об'єму розчину точної нормальності на об'єм, який витрачений на титрування розчину зі заданою нормальністю.

Щоби одержати точну нормальну концентрацію розчину, що аналізується, необхідно приблизну величину нормальності розчину помножити на значення коефіцієнта нормальності (поправочного коефіцієнта). Так, наприклад коли, є приблизно 0,05 н. розчин для якого $K = 0,952$, то точна нормальна концентрація розчину буде дорівнювати $0,05 \text{ н.} \cdot 0,952 = 0,0476 \text{ н.}$

Для титрування необхідний чітко визначений спосіб фіксування точки еквівалентності. Це можуть бути методи нейтралізації (використовуються реакції нейтралізації),

оксидиметрії (ґрунтуються на окисно-відновних реакціях), осадження (базується на кількісному осадженні речовин), комплексометрії (ґрунтується на реакціях утворення розчинених комплексних сполук, зокрема, іонів металів з органічними речовинами) та ін.

Найпоширенішим є метод фіксування точки еквівалентності при титруванні за зміною забарвлення речовин, які беруть участь в реакції взаємодії робочого і аналізуючого розчинів, так званних *індикаторів* (лат. *indicator* – показчик), які попередньо вносяться до розчину, що аналізується. Зміни забарвлення фіксують візуально або, що більш точно, спектрофотометрично (вимірюють оптичну густину (екстинкцію) розчину спеціальними приладами – спектрофотометрами).

Індикатори готують у вигляді водних, спиртових або водно-спиртових розчинів. Як правило, зміна забарвлення індикатора залежить від зміни рН (від'ємного десяткового логарифму концентрації іонів водню) в певному інтервалі. Характеристика деяких поширених індикаторів наведена в табл. 14.

Таблиця 14.–Поширені рН-індекатори та їх характеристика

| Назва рН-індикаторів | Область рН | Забарвлення | |
|-------------------------|------------|----------------|-------------|
| | | кислотна форма | лужна форма |
| Метилловий оранжевий | 3,1 – 4,1 | червона | жовта |
| Метилловий червоний | 4,3 – 6,3 | червона | жовта |
| Бромтиоловий синій | 6,0 – 7,6 | жовта | синя |
| Фіолетовий червоний | 6,8 – 8,4 | жовта | червона |
| Фенолфталеїн | 8,2 – 10,0 | безбарвна | червона |

Існує цілий ряд основних правил титрування:

1. Взаємодія речовин робочого розчину і того, що титрується, повинна відбуватися в певних, стехіометричних співвідношеннях.

2. Має бути надійний спосіб фіксування точки еквівалентності.

3. Реакція взаємодії між робочим розчином і тим, що аналізується повинна проходити практично до кінця (повно) і незворотно.

4. Така взаємодія повинна проходити достатньо швидко (практично миттєво), щоби можна було чітко визначити точку еквівалентності.

5. Хімічна реакція між робочим і аналізованим розчинами не повинна супроводжуватися другорядними іншими реакціями.

6. Зміна зовнішніх умов не повинна впливати на хід реакції взаємодії і на властивості продуктів цієї реакції.

5. ДОДАТКОВІ ДО ЗАГАЛЬНОПРИЙНЯТИХ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ПІДГОТОВЧИХ РОБІТ В ХІМІЧНІЙ АНАЛІТИЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

В хімічних аналітичних лабораторіях крім загальноприйнятих підготовчих робіт, проводяться також такі, що в деякій мірі є додатковими і їх проводять тільки при певних дослідженнях.

5.1 Кристалізація речовин

Кристалізація – це процес утворення і росту кристалів речовини з газової фази, розчину, з розплаву тощо. В свою чергу *кристали* – це тіла, частинки яких (атоми або молекули) розміщені в певному порядку, який періодично повторюється, що приводить до утворення просторової *кристалічної ґратки*.

Очистка твердих речовин кристалізацією оснований на різній розчинності досліджуваної речовини і домішок, які її забруднюють, у відповідному розчиннику або суміші розчинників. Для кристалізації необхідно створити умови, при яких з перенасиченого розчину могли б випадати (утворюватися) кристали очищеної речовини.

Кристалізація складається з декількох стадій: приготування розчину, фільтрації гарячого розчину, охолодження розчину, безпосередньо процесу кристалізації, відділення кристалів від розчину, вилучення слідів розчинника. В ряді випадків необхідний ступінь очистки досягається лише в результаті *багаторазової кристалізації (перекристалізації)*.

5.1.1. Вибір розчинника для кристалізації

При виборі розчинника для кристалізації необхідно, щоб виконувалися наступні правила:

1. Речовина, яка очищується кристалізацією, повинна добре розчинятися у вибраному гарячому розчиннику і погано в охолодженому.

2. Речовини добре розчиняються у розчинниках, які мають хімічну будову, що подібна до будови таких речовин.

3. Розчинник не повинний хімічно взаємодіяти з речовиною, яка розчиняється.

Практично оцінку розчинника проводять наступним чином. В хімічні пробірки поміщають наважку (наприклад, 0,1г) здрібненої речовини, що підлягає кристалізації, і в кожному з них

додають розчинники (по 1 см³) (дистильовану воду, етиловий або метиловий спирт, оцтову кислоту, ацетон, бензол, хлороформ та ін.) і пробірки енергійно збовтують. Розчинник вважається непридатним для кристалізації, якщо наважна не розчиняється, даже при кип'ятінні (0,1 г речовини в 3 см³ розчинника).

Нагрівання сприяє розчиненню. При повному розчиненню речовини гарячий розчин фільтрують і охолоджують (холодною водою, сумішю лід-сіль та ін.). Утворення кристалів речовини, що досліджується, свідчить про правильний вибір розчинника.

5.1.2. Приготування розчину для кристалізації

Приготування розчину для кристалізації проводять наступним чином. Наважку здрібненої твердої речовини поміщають в колбу зі зворотним холодильником. В колбу вливають певну кількість розчинника, кип'ячий розчин повинний бути прозорим. Якщо речовина повністю не розчиняється, то нагрівання припиняють і додають додаткову порцію розчинника. Якщо і після цього кількість нерозчинної речовини не зменшується, то розчинення при нагріванні припиняють і в подальшому працюють з тією кількістю речовини, яка розчинилася.

У випадку, коли неочищений продукт містить колоїдно-дисперсні забарвлювачі, то до розчину додають 1 – 2 % активного освітлюючого вугілля і розчин кип'ятять 10 – 15 хв.

Адсорбційна здатність активного вугілля зменшується в ряду розчинників: вода > етиловий спирт > метиловий спирт > оцтова кислота > ацетон > хлороформ.

Гарячий розчин фільтрують через лійку для гарячого фільтрування, причому цей процес необхідно проводити як можливо швидше, щоби речовина не кристалізувалася на фільтрі.

5.1.3. Протікання процесу кристалізації та відділення кристалів

Для отримання очищених кристалів необхідно дати нагрітому розчину охолонути поступово. Якщо компоненти розчину чутливі до вологи або CO₂, то колбу закривають U-подібною трубкою для видалення пари і газів з кальцієм хлоридом і натронним (гашеним) вапном (див. підрозділ 2.4), відповідно.

Різде зниження температури розчину викликає його перенасичення, що веде до утворення мілкокристалічного, а іноді навіть аморфного (не кристалічного) стану.

Мілкокристалічні речовини, мають більшу поверхню, ніж крупнокристалічні, що може привести до більшої адсорбції забруднювачів.

У деяких речовин (зокрема, органічних) існує велика схильність до утворення перенасичених розчинів. При додатковому внесенні тієї ж речовини або ізоморфних (речовин, які здатні заміщати досліджувану речовину в кристалічній ґрадці) сполук (так званних *запалів*), перенасичення розчинів ліквідується. Наслідком внесення таких запалів є створення *центрів (ядер) кристалізації* певної (необхідної) речовини. Якщо в розчин, який перенасичений відносно декількох речовин, внести як запали кристали однієї речовини (або аморфну сполуку), то буде відбуватися кристалізація з розчину саме цієї речовини, а інші за цих умов залишаться у розчині.

Початок кристалізації можна прискорити царапанням стінок посудини, де відбувається кристалізація, скляною паличкою, це робить поверхню стінок посудини у певній мірі шершавою, що сприяє утворенню центрів кристалізації.

Речовину, яка викристалізувалася, відділяють від розчину, як правило, фільтруванням під зменшеним тиском (вакуумом), яке проводять декілька разів після чергового змиття кристалів холодним розчином.

Отримані кристали висушують, в залежності від їх властивостей, на повітрі при кімнатній температурі між листками фільтрувального паперу, у вакуум-ексикаторі з поглиначем вологи або піддають термічній обробці. Ті речовини, які стійкі до підвищеної температури, можна сушити в сушильній шафі при температурі, яка приблизно на 50 °С нижче температури плавлення твердої речовини.

Дві або більше речовин розділяють, як правило, *дробовою кристалізацією*, яка оснований на різній розчинності цих речовин. Для такої кристалізації використовують ряд методів, найпоширенішими з яких є:

1. *Повільне випарювання розчинника*, при якому по мірі виділення однорідних кристалів розчин переносять в іншу посудину і продовжують дробову кристалізацію.

2. *Поступове добавлення розчинника* – після виділення кожної порції кристалів з розчину вилучують нову порцію кристалів іншої речовини. Ця процедура повторюється до тих пір, поки тверда речовина не буде виділена у вигляді декількох порцій кристалів.

3. *Східчасте охолодження* проводять розчинниками з низькою (до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурою замерзання (етиловим і метиловим спиртами, ацетоном, диетиловим етером та ін.). Охолодженням, наприклад, до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ виділяють першу порцію кристалів, після чого розчин охолоджують до більш низьких температур ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і остаточно – до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кожну порцію кристалів перекристалізують з відповідного розчинника до тих пір, поки не отримають речовини з постійною температурою плавлення.

5.1.4. Перекристалізація речовин сублімацією (возгонкою)

Сублімація (лат. *sublimare* – підносити) – це процес преходу речовин при нагріванні з твердого стану в газоподібний при мінанні рідкого стану. Таким чином, речовина випарюється, а потім конденсується з утворенням кристалів при охолодженні. Вона використовується, в основному, для очистки твердих органічних речовин від смолистих домішок, відділити які шляхом звичайної кристалізації важко, а використати перегонку неможливо, оскільки речовина руйнується при температурі кипіння або плавлення.

Перевага очистки речовин сублімацією перед звичайною кристалізацією – це більший вихід чистої речовини, а також більша ступень очищення речовин.

Сублімація використовується також для очистки твердих неорганічних речовин, які мають значний тиск парів (As_2O_3 , NH_4Cl , I_2 та ін.).

Характер утвореного сублімату (перекристалізованої речовини) залежить від ряду чинників, основним з яких є температура конденсації пари речовини, що очищається: чим нижча температура охолоджуючого пристрою (холодильника), тим міцніші та дрібніші утворюються кристали. Найкраща форма кристалів сублімата досягається в умовах, коли температура поверхні, на якій відбувається кристалізація, ненабагато нижча температури плавлення речовини.

Процес сублімації можна проводити при атмосферному або пониженому тиску, а також в потоці інертного газу.

Для очищення речовин сублімацією при атмосферному тиску використовують різноманітні прилади (рис. 95).

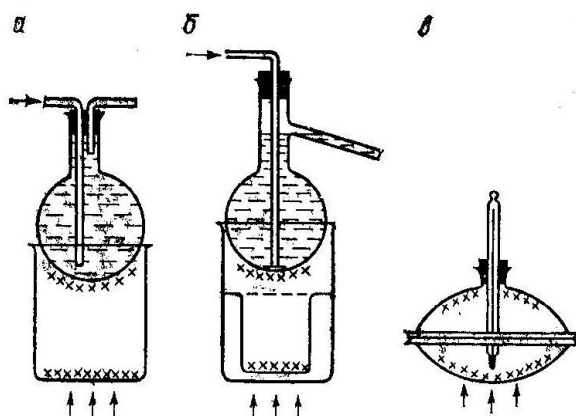


Рис. 95. Прилади для сублімації при атмосферному тиску: а, б – охолодження проточною водою; в – повітряне охолодження.

При відносно високих температурах сублімації використовують водяне охолодження, а при невисоких – звичайно достатньо повітряного.

Сублімацію при зниженому тиску використовують тоді, коли речовина, що возгоняється, малолетка.

Прилади для сублімації речовин при зниженому тиску нескладні. Один з простіших наведений на рис. 96.

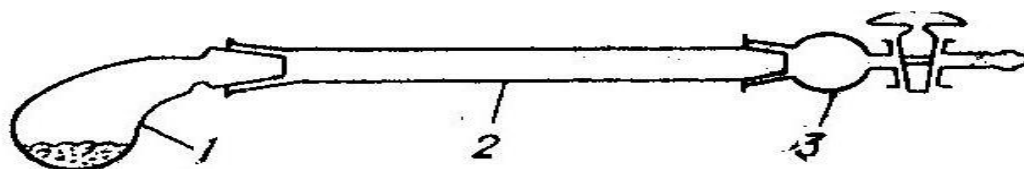


Рис. 96. Прилад для сублімації речовин при зниженому тиску з горизонтальною трубкою: 1 – колба з речовиною; 2 – конденсаційна трубка; 3 – головка з краном, яка приєднана до насосу, що створює знижений тиск.

Якщо сублімація при атмосферному тиску протікає поволі, що викликано повільним відведенням пари, яка утворюється, в частину приладу, що охолоджується (холодильник), то процес доцільно проводити в потоці інертного газу (N_2 , CO_2 та ін.) Цей газ виносить пару речовини з нагрітого простору. Одночасно створюється захисна від повітря атмосфера за рахунок інертного газу, який рекомендується підігрівати до температури, що трохи перевищує температуру сублімації, щоб конденсація

пари не почалася раніше, ніж вона досягне поверхні охолодження. Недоліком такого типу возгонки є отримання пухкої перекристалізованої речовини.

5.2. Визначення густини речовин

Для дослідження властивостей речовин, ідентифікації і визначення ступені їх чистоти, визначення концентрації двохкомпонентних розчинів тощо визначають *густину речовин*. Густина однорідної речовини (ρ) визначається по формулі:

$$\rho = m/V,$$

де m – маса речовини; V – об'єм речовини.

Одиниця виміру густини в Міжнародній системі одиниць (СІ) – кілограм на кубічний метр ($\text{кг}/\text{м}^3$). Використовують також одиницю $\text{г}/\text{см}^3$.

Відносна густина речовини (d) – величина, яка дорівнює відношенню її густини до густини деякої іншої речовини-стандарту при певних фізичних умовах. Такою стандартною речовиною слугує, як правило, вода при температурі $3,98\text{ }^\circ\text{C}$ ($4\text{ }^\circ\text{C}$) і нормальному атмосферному тиску ($1\ 013\text{ гПа}$ або 760 мм рт.ст), або сухе повітря при $20\text{ }^\circ\text{C}$ і нормальному тиску.

$$d = \rho/\rho_0,$$

де ρ – густина даної речовини; ρ_0 – густина стандартної речовини.

Якщо відносну густину рідини визначають при температурі $20\text{ }^\circ\text{C}$ і густині води при $3,98\text{ }^\circ\text{C}$ ($4\text{ }^\circ\text{C}$), то у цьому випадку відносну густину позначають d_4^{20} .

У тих випадках, коли густина рідини в умовах досліджу визначається не при $20\text{ }^\circ\text{C}$, а іншій вищій температурі (t), її значення при $20\text{ }^\circ\text{C}$ може бути прераховане на нормальне значення по формулі:

$$d_4^{20} = d_4^t + \lambda(t - 20),$$

де, d_4^t – відносна густина рідини, що досліджується, при температурі $t\text{ }^\circ\text{C}$; λ – середня температурна поправка на $1\text{ }^\circ\text{C}$, яка визначається за спеціальними таблицями.

Густину речовин визначають за допомогою спеціальних приладів: піктометрів, аерометрів і гідростатичних терез.

5.2.1. Визначення густини речовин піктометрами

Піктометри – це скляні тонкостінні посудини з міткою на горловині або з капілярними отворами в корку, який закриває горловину піктометра. Піктометри для визначення густини газів мають дещо іншу форму (рис. 97). Піктометрами можна визначати густину газів, рідин і твердих тіл.

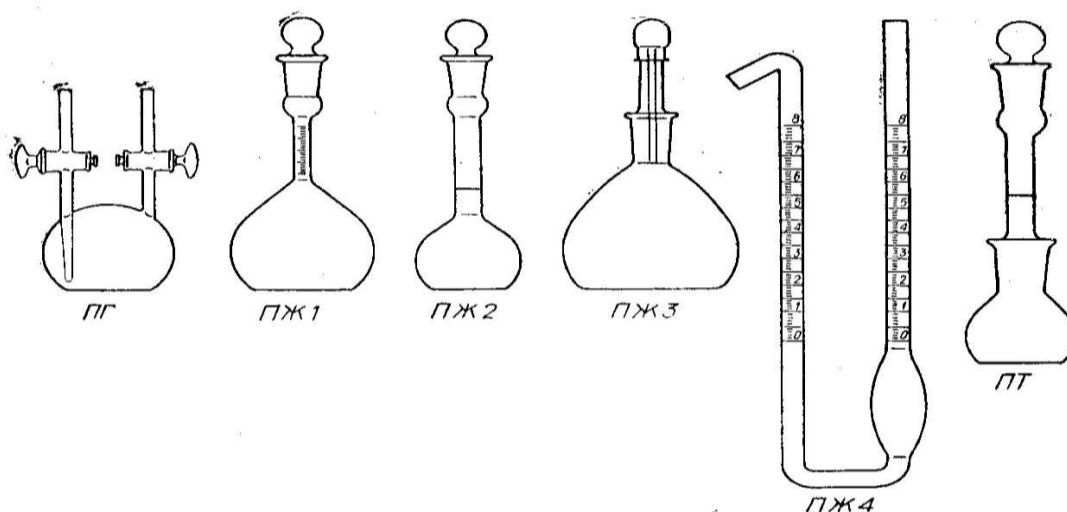


Рис. 97. Різні типи піктометрів: ПГ – для визначення густини газів; ПЖ1 – для рідин, піктометр з вузьким горлом; ПЖ2 – піктометр з міткою для рідин; ПЖ3 – піктометр з капіляром для рідин; ПЖ4 – піктометр для макровизначень густини рідин; ПТ – піктометр для твердих тіл.

При визначенні *густини рідин*, які мають постійну масу і охолоджені до кімнатної температури, пікнометр зважують з точністю до 0,0002 г і заповнюють за допомоги лійки дистильованою водою трохи вище мітки (пікнометри типа ПЖ1, ПЖ2 і ПЖ4) або до верху (піктометр типу ПЖ3). В піктометрі ПЖ3 вода може виступати з капіляру, її надлишок обережно видаляють фільтрувальним папером. Піктометр закривають корком і витримують 20 хв у водяному термостаті при постійній температурі води 20 °С з точністю $\pm 0,1$ °С. При цій температурі рівень води в піктометрі типа ПЖ1, ПЖ2 і ПЖ4 доводять до мітки за допомогою капілярної трубки. Піктометр знову закривають корком і витримують в термостаті ще 10 хв. Потім піктометр виймають з термостата, ретельно витирають зовні та зважують з точністю до 0,0002 г. В подальшому з нього виливають воду, висушують, опоскують послідовно етиловим спиртом і диетиловим етером, видаляють залишки етера чистим сухим

повітрям і заповнюють рідиною, що досліджується. В подальшому проводять ті ж операції, що і з дистильованою водою

Густину рідини, що досліджується (ρ_{20} , г/см³) вираховують по формулі:

$$c_{20} = \frac{(m_2 - m_1)0,99823}{m_1 - m},$$

де m – маса пустого піктометра, г; m_1 – маса піктометра з дистильованою водою, г; m_2 – маса піктометра з рідиною, що досліджується, г; 0,99823 – значення густини води при 20 °С, г/см³.

При визначенні *густини твердих речовин* спочатку зважують цю речовину і піктометр з допоміжною рідиною, яка налита в нього до потрібного рівня при певній температурі. Потім занурюють речовину в піктометр з рідиною, встановлюють рівень рідини на первопочатковому рівні при тій же температурі і зважують піктометр з речовиною і рідиною.

Як допоміжну рідину використовують, як правило, дистильовану воду. У випадку, коли речовина, що досліджується, розчинна у воді або взаємодіє з нею, то використовують іншу рідину (спирт, толуол та ін.), причому попередньо її густину визначають описаним вище способом.

Тверду речовину, що досліджується, вносять в піктометр у вигляді порошку або великих кристалів. Для покращення проникливості допоміжної речовини в капілярні порожечки твердої речовини доцільно піктометр з даною речовиною і допоміжною рідиною приєднати до вакуумного пристрою і витримати при зниженому тиску 30 – 40 хв.

Густину твердої речовини (ρ , г/см³) вираховують по формулі:

$$c = \frac{m \cdot c_p}{m - (m_1 - m_2)},$$

де m – маса речовини, що досліджується, г; m_1 – маса піктометра з речовиною і допоміжною рідиною, г; m_2 – маса піктометра з допоміжною речовиною, г; ρ_p – густина допоміжної рідини за визначеної температури, г/см³ (наприклад, для води при 20 °С $\rho_p = 0,99823$).

5.2.2. Визначення густини речовин аерометрами (денсиметрами)

Аерометр (денсиметр) – це скляна трубка, яка має в нижній частині розширення, що заповнене баластом (чистим і сухим металевим шротом, який залитий шаром смоли з температурою плавлення не менше 80 °С).

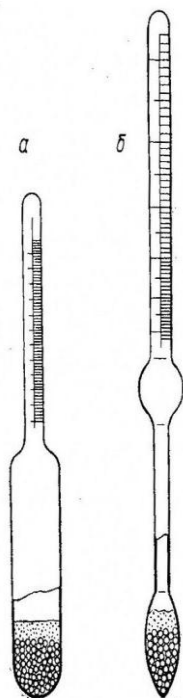


Рис. 98. Аерометри загального призначення: а – без кульки; б – з кулькою.

Завдяки баласту під час виміру густини аерометр знаходиться у вертикальному положенні. На верхній частині аерометра нанесена шкала. Чим менша густина рідини, тим глибше занурюється в неї аерометр, тому верхні ділення шкали відповідають найменшому, а нижні – найбільшому значенню густини. Підрахунок треба проводити по нижньому меніску.

В скляних аерометрах загального призначення для виміру густини рідин, шкала градуірована в одиницях густини, аерометрах для виміру вмісту речовин в двохкомпонентних розчинах – у відсотках розчиненої речовини (по об'єму або масі).

Існують також спеціальні аерометри: для нафти, морської води, молока, цукорвмістних речовин, етилового спирту, водно-спитрових розчинів тощо. На шкалах спеціальних аерометрів

нанесені ділення, які показують концентрацію розчину у відсотках (по об'єму або масі).

Для виміру густини електроліту в акумуляторах можна використати сифонні аерометри, які складаються з скляної посудини циліндричної або грушкоподібної форми. На верхню частину цієї посудини насаджується гумова куля, а на нижню – гумова трубка. В середину скляної посудини поміщають аерометр. При попередньому стисненні гумової кулі трубку спускають в акумулятор. При розтискуванні гумової кулі в скляну посудину всмоктується електроліт в кількості, яка достатня щоби аерометр міг вільно плавати.

5.2.3. Визначення густини речовин гідростатичним зважуванням

При зануренні тіла в різні рідини воно витискує рівні по об'єму, але різні по масі кількості цих рідин. Маса таких об'ємів прямопропорційні густині рідин.

Якщо тіло масою m у воді буде мати уявну масу m_1 , то різниця $m - m_1$ буде рівна масі води, яка витісняється цим тілом. В іншій рідині тіло буде мати уявну масу m_2 , а різниця $m - m_2$ буде рівна масі рідини, яка витісняється тілом.

При визначенні густини використовують так зване стандартне тіло, наприклад, скляний поплавець певної маси і об'єма, а як рідини – дистильовану воду та ту рідину, яку досліджують. Відносну густину останньої (ρ) вираховують по формулі:

$$\rho = \frac{m - m_2}{m - m_1}.$$

Для визначення густини гідростатичним методом використовують спеціальні терези, зокрема Мора–Вестфалія, які прокалібровані з урахуванням стандартного тіла (скляного поплавця). В цьому випадку результат визначення густини не потрібно вираховувати по формулі, оскільки його відраховують по взятій гирьці для досягнення рівноваги терез (рис. 99).

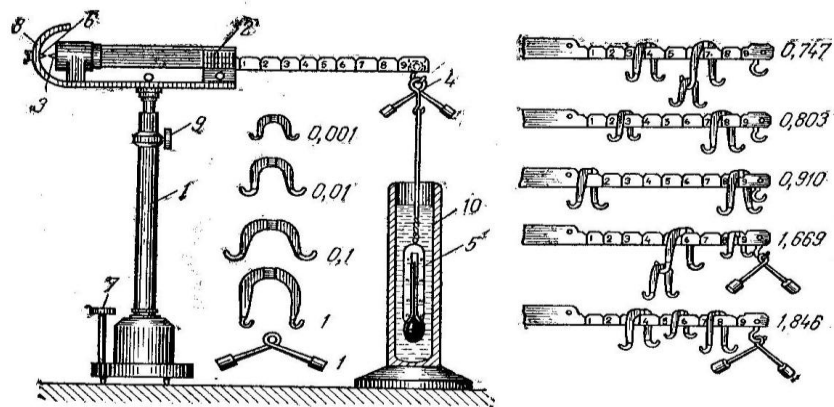


Рис. 99. Гідростатичні терези і гирьки-рейтери: 1 – стійка; 2 – коромисло; 3 – стрілка; 4 – «сережки»; 5 – поплавець; 6 – вказувач; 7 – гвинт встановлення; 8 – шкала; 9 – прижимний гвинт; 10 – циліндр.

Отриману «уявну» густину (ρ) перераховують в дійсну густину (ρ_{20}^t) по формулі:

$$c_{20}^t = (0,99823 - 0,0012)c' + 0,0012 ,$$

де 0,99823 – значення густини води при 20 °С; 0,0012 – значення густини повітря при 20 °С і нормальному тиску 1013 гПа.

5.3. Визначення в'язкості речовин (віскозиметрія)

В'язкість (внутрішнє тертя) – це властивість рідин і газів проявляти опір переміщення одного шару відносно іншого. Кількісно в'язкість характеризується величиною, яка називається *динамічною в'язкістю* (η). Одиницею виміру динамічної в'язкості в Міжнародній системі одиниць (СІ) є *паскаль – секунда* (Па·с), Паскаль (Па) – одиниця тиску в СІ: 1Па = 1 Н/м² (див. підрозділ 5.8). Один паскаль – секунда – це така динамічна в'язкість середовища, дотична напруга в якому при ламінарному преміщені шарів цього середовища (не змішуються) і при різниці швидкостей шарів, які знаходяться на відстані по 1м нормалі до направлення швидкості, рівній 1м/с, дорівнює 1Па. Позасистемною одиницею динамічної в'язкості є *пуазон* (П): 1П = 0,1Па·с.

Кінематична в'язкість (ν) дорівнює відношенню динамічної в'язкості середовища (η) до її густини (ρ) при тій же температурі:

$$\nu = \eta / \rho$$

Одиницею виміру кінетичної в'язкості в Сі є квадратний метр в секунду ($\text{м}^2/\text{с}$). При кінематичній вязкості $1\text{м}^2/\text{с}$ динамічна в'язкість середовища густиною $1\text{ кг}/\text{м}^3$ дорівнює $1\text{Па}\cdot\text{с}$. Позасистемною одиницею виміру кінематичної вязкості є стокс (Ст): $1\text{Ст}=10^{-4}\text{м}^2/\text{с}$.

Користуються також показником, який називається *відносною (умовною) в'язкістю* $\eta_{\text{від.}}$ – відношенням динамічної в'язкості середовища, зокрема, рідини (η) до в'язкості води ($\eta_{\text{в.}}$) при тій же температурі.

$$\eta_{\text{від.}} = \eta / \eta_{\text{в.}}$$

Питома вязкість ($\eta_{\text{пит.}}$) – це частка зміни динамічної вязкості розчину (η), яка спричинена тільки додаванням розчиненої речовини:

$$\eta_{\text{пит.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

де η_0 – в'язкість чистого розчинника.

Приведена в'язкість ($\eta_{\text{прив.}}$) – це показник, який характеризує динамічну в'язкість розчину (η), яка віднесена до одиниці концентрації розчиненої речовини:

$$\eta_{\text{прив.}} = \eta_{\text{пит.}} / c,$$

де c – концентрація розчиненої речовини.

5.3.1. Основні типи віскозиметрів

Прилади, якими користуються для визначення в'язкості речовин, називаються *віскозиметрами*. В залежності від способу вимірювання віскозиметри підрозділяються на капілярні (віскозиметри витікання), ротаційні, кульові, вібраційні та ультразвукові.

В *капілярних віскозиметрах* вимірюється час витікання відомої кількості (об'єма) рідини крізь капілярні трубки певного діаметра. Простіший з них – віскозиметр Освальда (рис. 100).

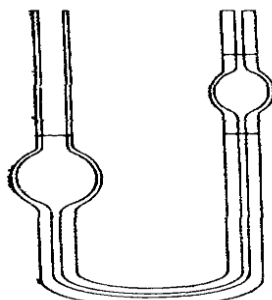


Рис. 100. Капілярний віскозиметр Освальда.

Віскозиметр Освальда – це U-подібна трубка з двома розширеннями, що з'єднані капіляром, через який витікає певний об'єм рідини з розширення одного коліна в розташоване нижче розширення іншого коліна. Різниця тиску визначається різницею рівнів рідини і залежить як від густини рідини, так і від різниці рівнів, яка визначається за нанесеними на скляну трубку мітками.

Час витікання рідини ($t_{\text{вит.}}$) з капіляра пропорційній в'язкості (η) і обернено пропорційна густині (ρ):

$$t_{\text{вит.}} = K (\eta/\rho),$$

де K – постійна приладу, яка визначається в дослідженнях з рідиною, для якої відомі в'язкість і густина.

На практиці в'язкість рідини, що досліджується (зразок, $\eta_{\text{зразок}}$) визначають по співстановленню з рідиною, для якої відомі як час витікання, густина і в'язкість (стандартна рідина, у більшості – дистильована вода):

$$\zeta_{\text{зразок}} = \zeta_{\text{стандарт}} \frac{c_{\text{зразок}} \cdot t_{\text{вит.зразка}}}{c_{\text{стандарт}} \cdot t_{\text{вит.стандарт}}}.$$

Капілярний віскозиметр Уббелоде (рис. 96) має ряд переваг перед віскозиметром Освальда, основною з яких є те, що розведення досліджуваного розчину певним об'ємом розчинника можна здійснювати безпосередньо у віскозиметрі, що значно спрощує визначення концентраційної залежності речовини, що досліджується, від в'язкості.

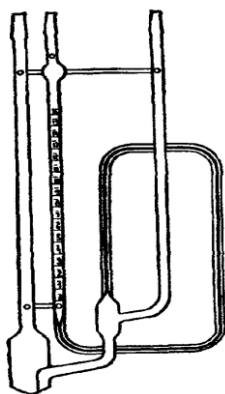


Рис. 101. Капілярний віскозиметр Уббелоде.

Існує ще цілий ряд модифікацій капілярних віскозиметрів. В *ротаційних віскозиметрах* змінюється градієнт швидкості течії рідини за рахунок зміни кутової швидкості обертання

ротора. Як правило, у віскозиметрах такого типу рідина, що досліджується, вміщується в зазор між двома співвмісними циліндрами. Один з циліндрів (ротор) обертається, а інший – нерухомий. В'язкість вимірюється за кутовою швидкістю ротора, який створює певний момент сили на нерухомому циліндрі. Область вимірювання в'язкості в ротаційних віскозиметрах – $0,5 - 1 \cdot 10^{-6}$ Па·с. Вони широко використовуються для визначення в'язкості рідин, які містять високомолекулярні сполуки.

В кульових віскозиметрах визначається швидкість падіння кульки (як правило, скляної) в рідині, що досліджується. Ця швидкість тим менша, чим більша в'язкість рідини.

У вібраційних віскозиметрах використовується для виміру в'язкості її залежить від амплітуди коливання тіла в рідині, що досліджується.

Вимірювання в'язкості ультразвуковими віскозиметрами базується на явищі затухання коливань магнітострикційного матеріала, який поміщений в рідину, що досліджується. В таких віскозиметрах визначається залежність швидкості затухання ультразвукових коливань від в'язкості речовин.

5.3.2. Визначення динамічної, кінематичної і відносної в'язкості розчинів

Для визначення динамічної в'язкості вибирають концентрацію розчину речовини так, щоби відношення часу витікання розчину речовини до часу витікання розчинника складало 1,2 – 1,6.

У віскозиметр наливають певний об'єм розчину речовини, що досліджується, і вимірюють час витікання. Після цього послідовно добавляють відомий вимірний об'єм розчинника і перед кожним наступним виміром часу витікання розчину речовини його ретельно перемішують. Концентрацію розбавленого розчину (A_1) вираховують по формулі:

$$A_1 = \frac{AV}{V + V_1},$$

де A – вихідна концентрація розчину речовини, г/см³; V – об'єм розчину в віскозиметрі, см³; V_1 – об'єм доданого розчинника, см³.

Динамічну в'язкість (в одиницях 10^{-2} пуазона, сантитуазона) розбавлених розчинів (η) або розчину розчинника (η_0) вираховують по формулах:

$$\eta = Cc\phi ; \quad \eta_0 = Cc_0\phi_0,$$

де C – постійна віскозиметра; t і t_0 – час витікання розчину речовини і розчинника, відповідно, с; ρ і ρ_0 – густина розчину речовини і розчинника при температурі дослідження, відповідно, г/см³.

При визначенні *кінематичної в'язкості* (ν) розчинів спочатку вимірюють час витікання рідини і тоді вже вираховують чисельне значення (в одиницях 10^{-2} стокса, сантистокса) цієї в'язкості по формулі:

$$\nu = C\phi \frac{g}{980} K,$$

де C – постійна віскозиметра; t – час витікання рідини, с; g – прискорення сили тяжіння у місці виміру в'язкості; 980 – значення гравітаційної сталої (g), яке дорівнює 980 см/с; K – коефіцієнт, який враховує зміну гідростатичного напору рідини внаслідок її нагрівання (визначається для кожного типу віскозиметрів, дорівнює приблизно 1); відношення $g/980 = 1$, якщо додаткова погрішність 0,02% не має значення.

Визначення *відносної в'язкості* проводиться, в основному, для рідин, в'язкість яких неможливо визначити за допомогою скляних капілярних віскозиметрів (наприклад, для нафтопродуктів).

Відносну в'язкість на практиці визначають як відношення часу витікання з віскозиметра певного об'єма рідини, що досліджується (як правило, 200 см³) до часу витікання того ж об'єма дистилірованої води при температурі 20 °С, що є постійною величиною приладу. Ця величина називається *водним числом приладу* (τ_{H_2O}). Величина цього відношення виражається як *число умовних градусів в'язкості*.

Відносну в'язкість (ВВ) при температурі t (ВВ t) в умовних градусах в'язкості вираховують по формулі:

$$ВВt = \frac{\phi_t}{\phi_{H_2O}},$$

де t_t – час витікання з віскозиметра певного об'єму (200 см^3) рідини, що досліджується, при температурі t , $^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ – водне число віскозиметра, c .

5.4. Визначення температури плавлення речовин

Температура плавлення речовин – це температура рівноваги фаз тверда речовина – рідина під час процесу плавлення. Визначити цю температуру можна як в процесі плавлення, так і застигання. Температура застигання буде співпадати з температурою плавлення у випадку, коли не відбувалося переохолодження. Таким чином, при нагріванні визначають температуру плавлення, а при охолодженні – температуру застигання і вони можуть співпадати.

В основному точку температури плавлення визначають при роботі з органічними речовинами, але можна і з неорганічним. В зв'язку з високими температурами плавлення неорганічних речовин визначення цих температур плавлення звичайним методом з капілярами (див. нижче) не можливе. Тому для неорганічних речовин використовують так званий *тигельний метод*, в якому спостерігають швидкість охолодження розплаву за допомоги зануреної в нього термопари (див. підрозділ 4.4.2).

Чіткого визначення умов настання точки плавлення не існує. За одними твердженнями – температурі плавлення відповідає момент появи рідкої фази, за іншими – момент повного зникнення твердої фази. Часто під температурою плавлення розуміють інтервал температур між появою перших крапель рідини і повним переходом твердої речовини в рідкий стан. Для чистих речовин – це частки температурного градуса.

За наявності домішок точка плавлення речовин знижується, тобто суміші речовин повинні плавитися при більш нижчій температурі, ніж індивідуальні речовини, які їх складають. Це може бути використано для ідентифікації речовин. Для цього змішують речовину, що досліджується, з хімічно чистою стандартною речовиною (речовиною порівняння) і визначають температуру плавлення створеної суміші. Якщо така змішана проба плавиться при тій же температурі, що і окремий стандартний компонент суміші, то це свідчить про те, що в суміші досліджувана і стандартна речовини ідентичні. У

випадку, коли створена суміш плавиться при більш низькій температурі, ніж кожний компонент окремо, то це значить, що речовина, яка досліджується, не ідентична стандартній.

Визначення температури плавлення капілярним методом. З усіх методів визначення температури плавлення органічних речовин цей метод найбільш розповсюджений. В цьому методі відносно невелику кількість добре здрібненої і висушеної речовини поміщають в запаяний з одного боку тонкостінний скляний капіляр довжиною 45 – 50 мм і діаметром 1,0 – 1,2 мм для безбарвних і 0,8 – 1,0 мм для забарвлених речовин; для віскоподібних і волокнистих речовин використовують капіляри дещо більшого діаметра. Для ущільнення речовини в капілярі його обережно кидають 10 – 15 раз в скляну трубку (висотою приблизно 800 мм і діаметром 15 – 20 мм), яка поставлена на скляну підставку (як правило, скло для годинника) до ущільнення речовини біля 2 мм висотою в капілярі. Якщо речовина погано ущільнюється в капілярі, то це можна зробити іншим капіляром меншого діаметра.

Температуру плавлення гігроскопічних речовин і тих, які можуть возгонятися, визначають в капілярах які запаюють з двох кінців. В цьому випадку заповнена речовиною частина капіляра повинна бути повністю занурена в блок нагрівання (нагрівальну баню).

Капіляр закріплюють гумовим кільцем, мідним дротом або приклеюють верхній кінець краплиною сульфатної кислоти на термометрі, при цьому проба речовини повинна бути на рівні кульки термометра.

Температуру плавлення, як правило, визначають за показниками термометра, коли речовина повністю розплавляється і утворюється прозорий розплав.

Рідиною, яка використовується для обігріву (теплоносієм) може бути силіконове або парафінове масло, а також сульфатна кислота (H_2SO_4). Останню можна використовувати (за умов виконання всіх вимог щодо роботи з нею) при визначенні температури плавлення до $250\text{ }^{\circ}C$, суміш концентрованої H_2SO_4 (7 масових часток) з K_2SO_4 (3 масові частки) можна використовувати як теплоносій до температури $320\text{ }^{\circ}C$.

Існує багато конструкцій приладів для визначення температури плавлення капілярним методом. Один з таких приладів наведений на рис. 102.

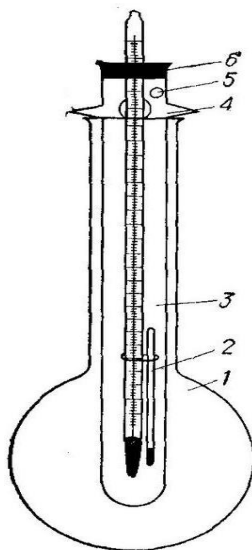


Рис. 102. Прилад для визначення температури плавлення капілярним методом: 1 – колба; 2 – капіляр з речовиною, що досліджується; 3 – пробірка; 4 – відростки для утримання пробірки; 5 – отвір для випуску летких речовин; 6 – корок з вставленим термометром.

Визначення температури плавлення на поверхні, яка нагрівається. При визначенні температури плавлення речовин, які розкладаються при нагріванні, необхідно скорочувати час від моменту початку нагрівання до його плавлення. Це досягається використанням різного типу нагрівачів (блоків нагрівання) для плавлення на відкритій поверхні. Один з таких пристроїв є *нагрівач Кофлера*. Він становить собою металевий брусок довжиною біля 370 мм і шириною 40 мм, в якому електронагрівом створюється перепад температур. Речовина, яка досліджується, безпосередньо насипається на хромову поверхню нагрівача. При нагріванні речовини відносно швидко спостерігається чітка межа рідкої та твердої фаз. Межа точності визначення температури плавлення 1 – 2 °С.

Завдяки конструктивним особливостям і використанню двох металів з різною теплопровідністю температурний градієнт такого нагрівача наближується до лінійного. За допомогою нагрівача Кофлера можна визначати температуру плавлення в інтервалі 50 – 250 °С.

Криоскопічний метод визначення температури плавлення по кривим охолодження. Цей метод дозволяє встановити не тільки температуру плавлення, але і відсотковий вміст домішок. При кристалізації розплавленої речовини за відсутності переохолодження температура залишається практично постійною, що обумовлюється виділенням теплоти кристалізації. Недолік цього методу – потреба в значно більшій кількості речовини, що досліджується, ніж для капілярного методу.

В основу цього методу покладено визначення температури кристалізації по кривій охолодження. Поширеним є прилад *Баумана–Фрома* (рис. 103).

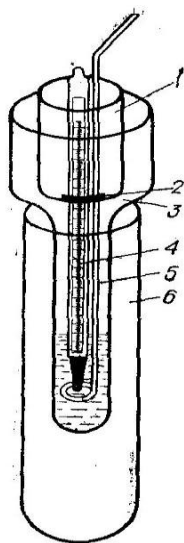


Рис. 103. Прилад Баумана – Фрома для визначення температури кристалізації: 1 – насадка; 2 – коркова пластинка; 3 – посудина для насадки; 4 – термометр; 5 – мішалка; 6 – циліндр або пробірка.

Прилад Баумана–Фрома складається з товстостінної циліндричної посудини, нижня частина якої має діаметр 20 мм, а верхня – 50 мм, в якій знаходиться речовина, що досліджується. У верхню частину цієї посудини поміщають насадку (у вигляді стаканчика), на дні якої є два отвори – для термометра і мішалки. Посудину з насадкою поміщають в широкий циліндр або пробірку діаметром 40 – 45 мм. Весь прилад розміщують в стакані місткістю 500 см³, в якому знаходиться нагріта вода до температури на 15 – 20 °С вище можливої температури кристалізації. Шар розплавленої речовини повинен бути висотою 25 – 30 мм.

Посудину з розплавленою речовиною виймають з нагрітої води і витирають. Потім закріплюють пробірку або циліндр в штативі. В розплавлений розчин вставляють термометр і мішалку так, щоби вони не торкалися дна і стінок циліндра або пробірки і були занурені в розплавлену речовину.

В момент кристалізації речовини температура підвищується (в цей момент перемішування припиняється) і досягає певного максимуму, на рівні якого залишається певний час. Вищу точку цієї температури і приймають за *температуру кристалізації*. Після досягнення цієї температури через певний час температура кристалізованої речовини починається знижуватися.

Кріоскопічним методом визначають температуру плавлення за настанням стану кристалізації речовин в межах 20 – 100 °С.

5.5. Визначення температури кипіння рідин

Температура кипіння – це температура рідини, при якій тиск її насиченої пари над плоскою поверхнею розділу фаз рівний зовнішньому тиску.

У більшості випадків температуру кипіння визначають за допомогою термометра, який занурений у фазу пари. Але така температура завжди нижче істинної, оскільки пара дещо переохолоджується і потребує часу для досягнення і встановлення температурної рівноваги фаз рідина–пара. Тому при перегонці (див. підрозділ 4.7) будь-якої рідини перші краплини дистиллята відганяють при більш низькій температурі, ніж в кінці перегонки, коли відбувається зменшення вмісту в рідині легколетких домішок, а також перегрів дистиллята. Це стало основою того, що температуру кипіння визначають як інтервал між початковою і кінцевою температурами кипіння за нормального тиску (1 013 гПа). При цьому початковою температурою кипіння вважають температуру, при якій в приймач дистиллята потрапляють перші 5 крапель рідини, а кінцевою – температуру, при якій в приймач переходить 95 % рідини.

Визначення температури кипіння стандартним методом. Існує декілька методів визначення температури кипіння рідин.

Найбільше використовується так званий *стандартний метод*, прилад для якого наведений на рис. 104.

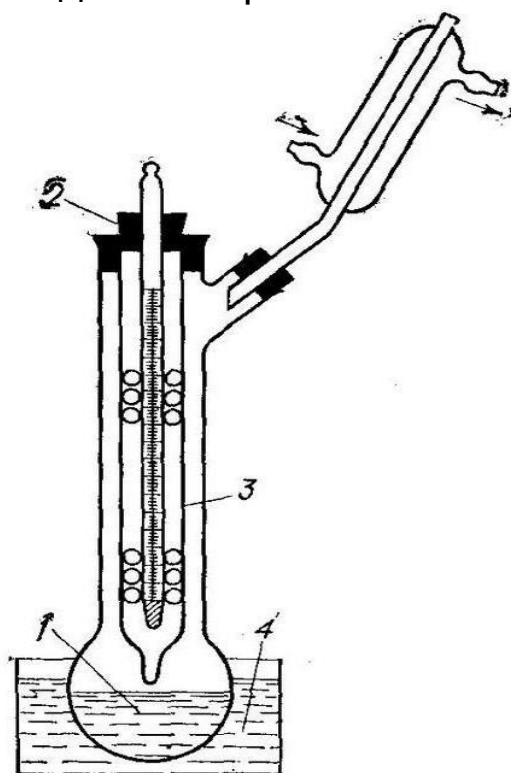


Рис. 104. Прилад для визначення температури кипятіння стандартним методом: 1 – колба з відростком; 2 – термометр; 3 – насадка; 4 – нагрівальна баня.

Прилад для визначення температури кипіння стандартним методом складається з круглодонної колби з відростком, до якого приєднують холодильник. В колбу вставляють насадку, в яку встановлений термометр. Прилад поміщають в нагрівальну баню з рідким термоносієм або обігривають теплоносій електричною плиткою.

Рідину, яка досліджується, шаром 10–15 см наливають у колбу, на дно якої ставлять декілька капілярів запаяним кінцем вгору («кипятилки»). Потім вставляють насадку так, щоби відстань від рівня рідини до отвору, куди вставляють насадку, була приблизно 25 мм. Всередину насадки поміщають термометр, який повністю повинен знаходитися в парі рідини, що досліджується. Прилад з'єднують з холодильником.

При визначенні температури кипятіння нижче 170 °С охолодження в холодильнику проводять водопровідною водою, а для більш висококип'ячих рідин використовують повітряноохолоджуючий холодильник.

Інтенсивність нагрівання регулюють так, щоби конденсувалося 20 – 30 крапель рідини в хвилину.

За температуру кипіння приймають приведене до нормального тиску значення температури, яка залишається постійною протягом 5 – 8 хв.

Визначення температури кипіння ебумометром. Найбільш точним методом визначення температури кипіння індивідуальних речовин нижче 200 °С вважається метод в якому використовують *ебумометри*.

Типовий ебумометр (рис. 105 а) складається з резервуара, в який через отвір наливають рідину, яка досліджується. Нагрівання резервуара проводять за допомогою ніхромової дротяної спіралі, яка підключена до регульованого джерела електрики, або за допомогою скляного (з термостійкого скла) кільцевого пальника, який охоплює нижню частину резервуару (рис. 105 б).

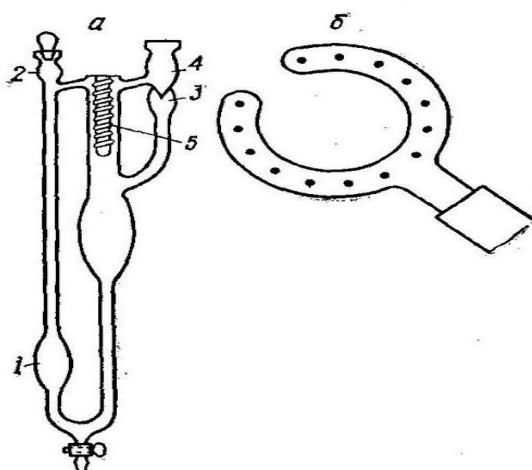


Рис. 105. Ебумометр (а) і кільцевий скляний пальник (б): 1 – резервуар; 2 – отвір для наливання рідини, що досліджується; 3 – лічильник крапель; 4 – отвір для приєднання холодильника; 5 – пробірка, обвита скляною спіраллю.

Інтенсивність нагрівання контролюють по кількості крапель рідини, які подають в хвилину з лічильника крапель. Над цим лічильником знаходиться отвір, в який вставляють зворотній холодильник. У верхній частині приладу знаходиться комірка, яка становить собою впаяну в прилад пробірку, що обвита скляною спіраллю. Цю комірку заповнюють ртутью і вставляють в неї через корок ртутний термометр таким чином, щоби ртутний резервуар був повністю занурений у ртуть. Поверхню

ртуті покривають шаром, як правило, вазелінового масла (ртуть повинна знаходитися під шаром масла). Всі сполучення частин приладу повинні бути пришліфовані.

Прилад розміщують в кожухі з жерсті чи алюмінію, в якому є застіклене віконце. Працюють з приладом у витяжній шафі.

Визначення температури кипіння проводять наступним чином. В прилад наливають 50 см³ рідини, яка досліджується, закривають притертим скляним корком, підводять воду до холодильника і починають нагрівати резервуар. Кипяча рідина та її пара омивають комірку з пробіркою та термометром. Законденсована рідина потрапляє на лічильник крапель. Нагрівання регулюють так, щоби в хвилину падало 60 – 80 крапель. Через приблизно 10 хв після початку кипіння температуру вимірюють не рідше, ніж через кожні 2 хв. Спостереження припиняють, коли результати останніх 5 вимірів співпадають в межах $\pm 0,1^\circ$.

5.6. Висушування (осушування) речовин

Висушування (осушення) речовин – це видалення води або залишків розчинника з твердої, рідкої або газоподібної речовини. Його можна проводити за допомогою осушуючих речовин (реагентів) або за допомогою фізичних методів, які звичайно використовуються для розділення та очистки речовин (випарювання, виморожування, екстракції, перегонки, сублімації та ін.).

5.6.1. Осушуючі речовини (реагенти)

Речовини, які сприяють осушуванню речовин, розділяють на три групи:

1. Речовини, які утворюють з водою гідрати. Це, наприклад, безводні солі (CaCl_2 , K_2CO_3 та ін.) або нижчі гідрати, які при контакті з водою переходять в стійкі вищі гідрати, наприклад, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Речовини, які поглинають воду внаслідок хімічної реакції, наприклад, деякі метали (Na, Ca) та оксиди (CaO , P_4O_{10} та ін.).

3. Речовини, які поглинають воду за рахунок адсорбції (наприклад, силікогель, цеоліти, алюмінію оксид та ін.).

Речовини, які утворюють з водою гідрати. До таких речовин відносять цілий ряд хімічних сполук. Так, наприклад *кальцію хлорид* (CaCl_2) – це осушувач середньої ефективності, який використовують як наповнювач осушуючих трубок і колонок при сушці газів, як поглинаюча воду речовина в ексикаторах, при осушуванні ряду органічних сполук.

Концентрована сульфатна кислота (H_2SO_4) – ефективний осушувач для газів, з якими вона не взаємодіє (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , CH_4 , CO , C_2H_6 , N_2O та ін.)

Концентрована H_2SO_4 іноді містить SO_2 . Тому перед осушенням газів треба нагріти цю кислоту до появи «димув», при цьому SO_2 повністю видаляється.

Натрію і калію гідроксиди (NaOH і KOH) використовуються для наповнення поглинаючих вологу трубок і колонок (при осушуванні газів), ексикаторів, а також для осушування деяких органічних рідин. Ці речовини часто використовують для одночасного поглинання H_2O і CO_2 .

Магнію перхлорат [$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$] – високоефективна осушуюча речовина, яка слугує для осушування більшості газів, пари води. При його використанні треба мати на увазі те, що мінеральні кислоти і кислі оксиди розкладають його з виділенням HCl , яка може утворювати вибухову суміш при взаємодії з газом, який осушується.

Калію карбонат (K_2CO_3) використовується для осушування рідин і розчинів в органічних розчинниках за відсутності лужних реактивів.

Натрію сульфат безводний (Na_2SO_4) – відносно малоефективний осушувач, його використовують, в основному для осушення розчинів органічних речовин в неполярних розчинниках (бензолі, диетиловому етері та ін).

Магнію сульфат безводний (MgSO_4) – більш ефективний осушувач, ніж Na_2SO_4 при осушенні газів і рідин.

Кальцію сульфат безводний (CaSO_4) – ефективний осушувач, по цій характеристиці він подібний концентрованій H_2SO_4 . Використовується для осушення рідин і газів.

Існує ще цілий ряд інших речовин, що утворюють гідрати.

Речовини, що зв'язують воду внаслідок хімічної реакції. До таких речовин відноситься ряд хімічних сполук, зокрема, *фосфора оксид* (P_4O_{10}) – високоефективна осушуюча

речовина, але під дією пари води порошок P_4O_{10} перетворюється в клейку масу, яка покрита непроникливою полівкою, що затруднює течію газів. Тому P_4O_{10} звичайно наносять на скляну або асбестову вату, скляні кульки або шматочки пемзи.

Кальцію і барію оксиди (CaO і BaO) використовують для осушування спиртів, в яких гідроксиди кальцію і барію нерозчинні.

Кальцію гідроксид (CaH_2) – ефективна осушуюча речовина. Реакція CaH_2 з водою відбувається в широкому інтервалі температур.

Літія-алюмінія гідрид ($LiAlH_4$) – ефективна осушуюча речовина. Використовують для повного видалення слідів вологи в органічних рідинах.

Металевий натрій (Na) – ефективна речовина для осушування вуглеводів, простих етерів та ін. Металевий натрій використовують, в основному, для осушування рідин, які містять незначну кількість води, оскільки поверхня металу швидко користується шаром гідроксида, і в подальшому осушення сповільнюється.

Існують також інші хімічні сполуки, які здатні зв'язувати воду.

Речовини, які зв'язують воду в результаті адсорбції. Такі речовини, які є *адсорбентами*, у своїй більшості хімічно інертні по відношенню до газу, який осушується, не створюють значного опору течії газу та відносно легко регенеруються нагріванням в потоці сухого повітря. До адсорбентів, які зв'язують воду, насамперед належить *силікогель*, але більшою осушуючою здатністю, ніж силікогель володіє *алюмінію оксид* (Al_2O_3 , *алюмогель*).

По осушуючій активності, яка набагато перевищує таку алюмінію оксиду, а тим паче силікогелю, найбільш ефективні *цеоліти* (*група мінералів*). Ці речовини здатні інтенсивно поглинати пару води даже при $100\text{ }^{\circ}C$.

5.6.2. Висушування (осушування) твердих речовин, рідин і розчинів, газів

Висушування твердих речовин, рідин і розчинів, а також газів має свою специфіку.

Висушування твердих речовин. Процес висушування твердих речовин, у більшості випадків, базується на випарюванні вологи, яка відбувається коли тиск пари води над поверхнею твердого тіла перевищує тиск пари води в середовищі, що оточує тверде тіло. Тиск пари води в твердій речовині різко зростає з підвищенням температури, тому висушування стараються проводити при підвищеній температурі. Понизити тиск пари води в середовищі оточення можна при застосуванні зниженого тиску або при використанні поглиначів вологи з газової фази.

Можна тверді речовини висушувати і на *відкритому повітрі при звичайній температурі*. Волога з поверхні речовини буде випарюватися до тих пір, поки не відбудеться рівновага між тиском водяної пари в твердій речовині і в повітрі. Для прискорення процесу висушування його можна проводити при русі повітря або при переміщуванні твердої речовини. Товщина шару матеріала, який висушується, не повинна перевищувати 1 – 2 см. Але все ж таки при висушуванні на повітрі сухий продукт може містити нерівномірне залишкове зволоження.

Висушування твердих речовин на повітрі краще проводити на фільтрокерамічних пластинках, при висушуванні на фільтрувальному папері речовина може бути забруднена його волокнами. Але речовину, яка висушувалася на повітрі, доцільно прикрити фільтрувальним папером, щоби захистити її від пилу. Крім того, необхідно враховувати, що деякі речовини чутливі до світла (наприклад, броміди), тому їх необхідно від нього захистити, зокрема, тим же фільтрувальним папером.

Тверді речовини, які термічно стійкі, доцільно висушувати в *сушильних шафах* (див. підрозділ 4.5.5). Ті з речовин, що легко розкладаються при нагріванні, краще висушувати у *вакуум-сушильних шафах* при менших температурах, ніж в звичайних сушильних шафах.

Широко для висушування речовин, як і лабораторного посуду, використовуються інфрачервоні лампи (див. підрозділ 4.2).

Висушування твердих речовин повітрям, які осушуються хімічними речовинами (див. вище) здійснюється, як правило, в *ексикаторах*, а для прискорення цього процесу в *вакуум-*

ексикаторах (див. підрозділ 2.4). Найчастіше на дно ексикатора кладуть безводний CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, P_4O_{10} , плавлений КОН або NaOH, силікогель і цеоліти.

Тверду речовину (осад) можна також обезводити *екстракцією* (див. підрозділ 4.9).

Осушування рідин і розчинів. Рідини, які містять відносно велику кількість води, осушують, як правило, у два етапи: спочатку фізичними методами, а потім досушують за допомогою хімічних осушуючих речовин.

Деякі органічні рідини, які містять воду, можна попередньо осушувати *висалюванням* – добавленням до них солі, яка не розчиняється в органічному розчиннику, але розчиняється у воді. Водяний шар може бути відділений, а органічний – доосушений і очищений дистиляцією. Так, наприклад, за допомоги NaCl можна видалити більшу частину з водного розчину метилетилкетона.

Рідини, які не утворюють з водою окремо кип'ячі (азеотропні) суміші, часто можна осушити *фракційною перегонкою на колонці, ліофільною сушкою* та ін. Можна використовувати адсорбенти – алюмогель і ціоліти (див. вище).

Осушування газів. Гази осушують, в основному, хімічними речовинами і виморожуванням.

Осушування газів хімічними твердими речовинами (реагентами) проводять, звичайно, в пристроях-поглиначах (горизонтальні та U-подібні трубки, колонки та ін.), які називаються *абсорбери*, а також в посудинах для твердих промивачів (склянки Тищенко (див. рис. 24 та ін.)

Для осушування газів (пари) використовують ряд абсорбентів, зокрема алюмінію оксид, силікогель, ціоліти (див. вище).

Виморожування, тобто охолодження до низької температури – вискоєфективний метод висушування газів. В цьому методі газ пропускають через трубку, яка занурена майже до кінця посудини, що знаходиться в охолоджуючій бані (див. підрозділ 4.5.7).

5.7. Визначення вологості речовин

Вологість речовин визначається вмістом у них води. Існують прямі і опосередковані методи визначення вологості речовин.

5.7.1. Прямі методи визначення вологості речовин

До основних прямих методів визначення вологості речовин відносяться гравиметричний, дистиляційно-азеотропний, екстракційний і хімічний.

Гравиметричний метод визначення вологості речовин.

Існують два основних гравиметричних варіанти визначення вологості твердих речовин: термічна сушка і поглинання вологи осушувачами. В першому варіанті вміст вологи в твердій речовині оцінюють по зменшенні маси речовини після довготривалої сушки, як правило, при *повітряно-тепловій сушці в сушильній шафі до постійної маси* як при звичайному атмосферному тиску, так і при зниженому тиску. Цей метод використовують для визначення вологості термостійких речовин, оскільки при нормальному тиску температура в сушильній шафі 105 – 115 °С (при висушуванні за зниженого тиску дещо менша – 70 – 80 °С).

Ефективність висушування твердих речовин нагріванням залежить від стану, в якому вода знаходиться в речовині. Так, деякі речовини адсорбують на поверхні вологу – це так звана *гідроскопічна волога*. Інші речовини в середині своїх пор містять *сорбовану вологу*. Разом гідроскопічна і сорбована вологи об'єднуються під загальною назвою *нестехіометрична волога*, яку при 100 – 130 °С і атмосферному тиску повністю видалити не вдається. Потрібні більш високі температури і вакуум-сушка.

Стехіометрична волога (кристалізаційна волога) обумовлена існуванням вологи, яка приймає участь в утворенні даного кристалогідрата. Кількість кристалізаційної вологи строго певна, наприклад, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Деякі тверді речовини сушать прискореним методом, їх нагрівають при високій температурі. Для ще більшого прискорення висушування твердих речовин використовують інфрачервоне випромінювання (див. підрозділ 4.2).

Визначення вологості твердих речовин при атмосферному тиску проводять наступним чином. Наважку здрібненої речовини

вносять у попередньо зважений бюкс (див. підрозділ 2.4). Висота шару речовини, що досліджується, повинна бути не більше 5 – 10 мм. Бюкс з наважкою зважують (як і пустий) на аналітичних терезах (див. підрозділ 4.3). Бюкс з наважкою з відкритою кришкою розміщують на поличку попередньо нагрітої до 105 °С сушильної шафи і шафу закривають. Періодично слідкують за температурою висушування по термометру, який вставлений у отвір шафи зверху. Бажано, щоби кулька термометра була на одному рівні з бюксом. Коли намічений час висушування закінчиться (2 – 4 год), бюкс закривають кришкою і поміщають в ексикатор з поглиначем вологи, наприклад CaCl_2 . Через 20 – 30 хв бюкс виймають з ексикатора і зважують. Потім його знову розміщують в сушильній шафі з відкритою кришкою на 30 – 40 хв, охолоджують і зважують. Коли маса бюкса з наважкою стає постійною, визначення закінчується і вираховують (у відсотках) вміст вологи (масову частку води) в речовині, яка досліджується.

При висушуванні у сушильних вакуум-шафах і вакуум-ексикаторах виконуються додатково певні правила, які зв'язані з розгерметизацією цих вакуум-пристроїв.

При визначенні вологості газів гравіметричним методом газ, що аналізується, пропускають через посудину з твердим поглиначем вологи. Цю посудину з поглиначем зважують до і після пропускання через неї певного об'єму газу. По різниці мас знаходять вміст вологи в об'ємі газу, яких досліджувався.

Дистиляційно-азеотропний метод визначення вологості речовин. В методі азеотропного вилучення відгонкою води з органічним розчинником (бензолом, толуолом, чотирьоххлористим вуглецем, тетрахлоретаном та ін.) речовину, яка досліджується, кип'ятять з надлишком розчинника, який не змішується з водою, але утворює в ній азеотропну (нероздільнокип'ячу) суміш. Суміш пари води і розчинника конденсують за допомогою холодильника, а конденсат збирають в приймач-пастку, де конденсат розділяють на два шари – воду і органічний розчинник. Дистиляцію продовжують до вилучення останніх слідів води, про що дізнаються по прозорості дистилята, яка настає, і припиненню потраплення води в приймач-пастку. Після виміру об'єму води, яка відігнана з відомої маси речовини, що осушується, можна визначити вміст вологи в речовині.

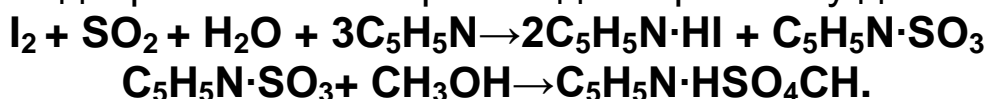
Екстракційний метод визначення вологості речовин.

Цей метод оснований на визначенні густини рідкого екстракта, який отриманий при визначенні вологості зі зразка, який досліджується, водопоглинаючою рідиною (етилловим спиртом, диоксаном та ін.). Екстраген не повинен вступати в взаємодію з компонентами речовини, що досліджується. Цей метод використовують для визначення вологості речовин, які містять не більше 1 % води.

Хімічний метод визначення вологості речовин. Для визначення вологості твердих і газоподібних речовин існує ряд хімічних речовин, якими титрують розчин, що містить розчинник, в який перейшла вода з твердої речовини або газу.

Розповсюдженим хімічним титрантом на воду є так званий *реактив Фішера*, який становить собою безводний розчин йоду, пиридина і сірки диоксиду в абсолютному метиловому спирті. Цей реактив використовується для визначення вологості твердих, рідких і газоподібних речовин.

Взаємодія реактива Фішера з водою протікає у дві стадії:



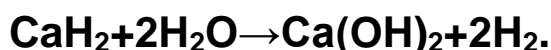
Метиловий спирт слугує не тільки розчинником, але і компонентом, який взаємодіє з сульфотриоксидом піридина з утворенням піридинової солі метилсульфатної кислоти.

Метод, який оснований на титрометричному аналізі реактивом Фішера є універсальним, він відрізняється високою чутливістю і точністю, використовується для аналізу в широкому діапазоні визначенні вологості.

Проби титрують реактивом Фішера (його модифікаціями) до переходу жовтого забарвлення в червоно-коричневе. Кінець титрування визначають візуально або спектрофотометрично.

На рис. 106 наведений прилад для візуального титрування рідини реактивом Фішера.

Один з методів хімічного визначення вологості рідин, які не реагують з лужноземельними металами та їх гідроксидами, оснований на взаємодії кальцію гідрида (CaH_2) з водою, яка міститься в рідині, що аналізується, з наступним виміром об'єму водню, який виділяється:



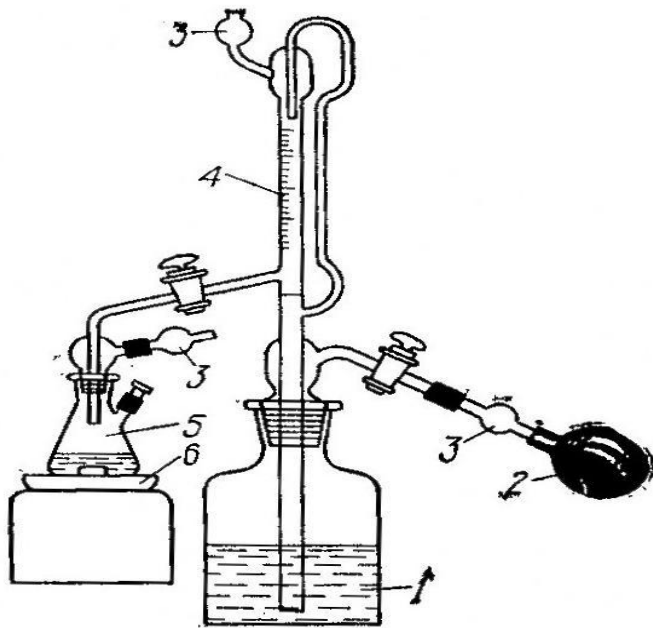


Рис. 106. Прилад для візуального титрування рідин реактивом Фішера: 1 – резервуар (бутиль) з реактивом Фішера; 2 – «груша»; 3 – хлоркальцієві трубки; 4 – бюретка; 5 – титрувальна колба; 6 – магнітна мішалка.

5.7.2. Опосередковані методи визначення вологості речовин

Всі опосередковані методи визначення вологості речовин, основними з яких є психрометричний, визначення точки роси, гідрометричний і диелькометричний, основані на впливі вологи на ту чи іншу фізико-хімічну величину, яка зручна для виміру і перетворень.

Психрометричний метод визначення вологості використовують для визначення відносної вологості повітря. *Відносна вологість повітря* – це відношення тиску водяної пари, яка міститься в повітрі, до максимального тиску пари при даній температурі (у %). Відносну вологість повітря визначають, звичайно, за допомогою *аспіраційних* (лат. *aspiratio* – дуновіння, дихання) психрометрів Августа і Ассмана.

Аспіраційний психрометр Августа складається з двох однакових ртутних термометрів (з ціною ділення до 0,2 °С), які закріплені поряд на особливому штативі. Резервуар одного з термометрів обернутий марлею або батистом, який занурений в стаканчик з водою. З поверхні змоченого («вологого») термометра вода випаровується тим сильніше, чим більш сухе повітря. «Вологий» термометр показує більш низьку температуру, ніж

«сухий». По різниці показання «сухого» і «вологого» термометрів за даними спеціальних психрометричних таблиць, які додаються до приладу, знаходять відносну вологість повітря.

В аспіраційному психрометрі Ассмана (рис. 107) при обертанні вентилятора в прилад всмоктується повітря, яке обтікає резервуари термометрів. «Сухий» термометр показує температуру потоку повітря, а показання «вологого» термометра будуть менші, оскільки він охолоджується внаслідок випаровування води з поверхні марлі або батисту. Вологість повітря визначається по різниці показників «сухого» і «вологого» термометрів за допомогою спеціальних психрометричних таблиць, які додаються до приладу.

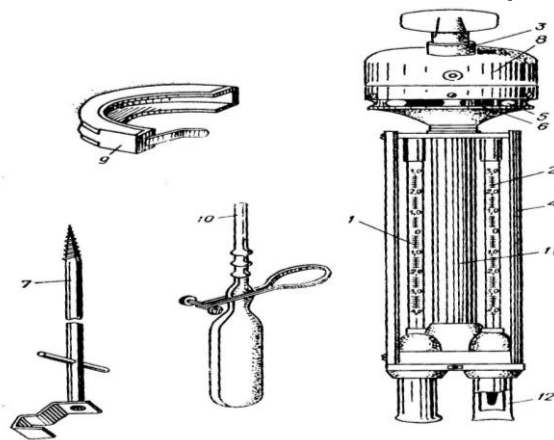


Рис.107. Аспіраційний психрометр Ассмана: 1,2 – термометри; 3 – пружина заводного механізму; 4 – захисні планки; 5 – прорізи; 6 – аспіраторна головка; 7 – стрижень для підвішування приладу; 8 – вентилятор; 9 – щитик для захисту вентилятора; 10 – піпетка для води; 11 – повітрянопровідна трубка; 12 – захисна трубка.

Більш досконалу конструкцію має аспіраційний психрометр з електродвигуном, який встановлений в аспіраційній головці.

Метод визначення вологості повітря (газів) по точці роси. Точка роси – це температура, при якій починається конденсація пари води з повітря. Залежність вологості повітря від точки роси наведена в табл. 15.

Таблиця 15.–Залежність вологості повітря від точки роси

| Точка роси, °С | Вологість, % | Точка роси, °С | Вологість, % |
|----------------|--------------|----------------|--------------|
| 0 | 0,602 | -40 | 0,0127 |
| -10 | 0,256 | -50 | 0,00388 |
| -20 | 0,102 | -60 | 0,00106 |
| -30 | 0,0371 | -70 | 0,00046 |

Існують різні прилади для визначення вологості повітря по точці роси. Один з них – *конденсаційний вологомір*. В ньому повітря (газ) пропускають через скляну камеру і слідкують за появою конденсата (роси) на полірованій поверхні дзеркальця. Температуру дзеркальця поступово знижують зануренням металевого стрижня, який зв'язаний з дзеркальцем, в посудину Дьюара з «сухим льдом» твердим СО₂, і етиловим спиртом. В момент помутніння поверхні дзеркальця визначають температуру термометром або термопарою (див. підрозділ 4.4). Після цього підвищують температуру дзеркальця при повільному зменшенні глибини занурювання стрижня в охолоджуючу суміш, і фіксують зчезнення конденсата (помутніння дзеркальця). Середнє значення температури, при якій відбувається помутніння дзеркальця і при якій воно счезає, і вважається точкою роси.

Гідрометричний метод визначення вологості повітря (газів). Деякі природні та синтетичні матеріали (волосини, целофанові плівки та ін.) змінюють свої властивості, зокрема, довжину в залежності від вологості оточуючого середовища. Створені спеціальні прилади, які називаються *гідрометрами*, де це явище реалізується. Зміну довжини матеріала гідрометрів від вологості реєструють приладом, в якому стрілка переміщується вздовж шкали. Точність відрахунку складає, як правило, $\pm 1\%$, тривалість спостереження – 20 – 30хв.

Диелектрометричний метод визначення вологості. В основі цього методу лежить той факт, що диелектрична провідність (зворотня електропровідності) більшості речовин набагато менша, ніж води. Аналіз проводиться з використанням приладів для виміру диелектричної провідності в комірках, параметри яких визначаються по еталонним рідинам з відомою величиною диелектричної провідності.

В даний час існує цілий ряд вологомерів нового покоління, в яких застосовують нові технології, зокрема електронні пристрої. Визначення вологості матеріалів, що досліджуються (повітря, зерна, муки та ін.) проводиться автоматично. Такі прилади можуть бути з'єднані з комп'ютером.

5.8. Визначення тиску та об'єму газів

Тиск – це фізична величина, яка дорівнює відношенню сили, що діє на елемент поверхні, до площі поверхні цього елемента.

Розрізняють декілька типів тиску. Так, *абсолютний* тиск – це тиск, який відраховується від абсолютного нуля, тобто це істиний (повний) тиск. Якщо абсолютний тиск нижче атмосферного, його називають *залишковим*. Різниця між атмосферним і залишковим тиском називається *розрідженням* або *вакуумом*. *Надлишковий тиск* – це різниця між абсолютним тиском і тиском атмосферного повітря.

Основна одиниця виміру тиску в Міжнародній системі одиниць (СІ) – *паскаль* (Па). Один паскаль – це тиск, який викликається силою (вимірюється в ньютонах, Н), що рівномірно розподілена по нормалі до поверхні площиною 1 м^2 , тобто $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$.

Співвідношення між паскалем та деякими позасистемними одиницями наведено в таб. 16.

Таблиця 16.–Співвідношення між одиницею тиску паскалем та деякими позасистемними одиницями.

| Позасистемна одиниця | Значення в паскалях |
|----------------------|---------------------|
| 1 атм | 101 325 Па |
| 1 мм рт.ст. | 133,322 Па |
| 1 мм вод. ст. | 9,807 Па |
| 1 бар | 10^5 Па |

Прилади для виміру тиску, за однією з класифікацій, розрізняються по типу величини, що вимірюються (таб. 17).

Таблиця 17.–Класифікація приладів виміру тиску по принципу дії.

| Назва приладу | Величина, що вимірюється |
|----------------|-----------------------------|
| Манометр | Абсолютний надлишковий тиск |
| Вакуумметр | Розрідження (вакуум) |
| Мановакуумметр | Надлишковий тиск і вакуумом |
| Барометр | Тиск атмосферного повітря |

По принципу дії такі прилади розрізняються на рідинні, деформаційні та електричні.

5.8.1. Ртутні манометри

Серед рідинних манометрів найрозповсюдженим є ртутні манометри, які широко використовуються для виміру в лабораторіях тиску атмосферного повітря (барометричного),

розрідженого (вакуумного) тиску, різниці тисків, для градування і перевірки приладів в інших системах тощо.

Для виміру атмосферного або близького до нього тиску у відкритому просторі поширені *ртутні барометри*. Найпростіший з них – це вертикальна скляна трубка, яка наповнена ртуттю. Верхній кінець трубки, у якому утворюється розрідження, запаяний, а нижній закручений у закриту чашку з ртуттю. При збільшенні тиску повітря тисне на поверхню ртуті в чашці і частина ртуті входить в трубку, а при пониженні тиску виходить назад. Трубку вміщують в оправу, у верхній частині якої знаходиться вертикальний проріз, який дозволяє бачити меніск ртуті. В межах цього прорізу на оправі нанесена шкала в міліметрах ртутного стовпа (мм рт. ст.), яка дозволяє визначити тиск з точністю до десятих часток цього міліметра. Шкала може бути нанесена і в паскалях (Па). При вимірі тиску барометром необхідно ввести поправки на інструментальну похибку, температуру і силу ваги, які наведені в спеціальних таблицях.

Для виміру тиску, який більше атмосферного, використовують як правило, *U-подібні скляні ртутні манометри*, або заповнені іншою рідиною (водою, етиловим спиртом, етилфталатом, силіконовим маслом та ін.) з межами виміру від 100 до 1 000 мм ртутного стовпа.

Для виміру низького тиску широко використовують також *U-подібні скляні ртутні вакуумметри*. В U-подібній манометричній трубці знаходяться ртуть, яка повністю заповнює одне з колін. Коли в системі виникає розрідження, ртуть в цьому коліні почне спускатися і знизиться до рівня, коли різниця рівнів в обох колінах буде відповідати тиску в системі.

Для виміру тиску в діапазоні 1 330 – 0,0133 Па ($10 - 10^{-4}$ мм рт.ст.) часто використовують *ртутний манометр Мак – Леода*, принцип дії якого базується на закономірному зменшенні відомого об'єму при стисненні за дії ртуті.

5.8.2. Деформаційні (показуючі) манометри

Нижня межа у всіх *деформаційних манометрів* дорівнює нулю, а верхня – до 160 МПа.

Для виміру надлишкового тиску використовують манометри з одно- і багатовитковими трубчастими пружинами. Одновиткова трубчаста пружина – це порожниста пружиниста трубка овального

перерізу, яка зігнута по дузі та закрита з одного кінця. Другий кінець такої трубки впаяний в штуцер (короткий відрізок трубки з різьбою, який використовується для з'єднання труб між собою та для приєднання до резервуарів, апаратів тощо.), що з'єднує манометричну трубку з приладом, в якому вимірюється тиск. При зміні тиску трубчаста пружина міняє форму свого перерізу, в результаті чого її запаяний кінець переміщується пропорційно тиску, який вимірюється.

Для виміру тиску до 5 МПа трубки виготовляються з бронзи або латуні, а для більш високих тисків – з сталі.

Деформаційні (показуючі) манометри випускаються, як правило, в круглому корпусі діаметром від 40 мм до 250мм.

5.8.3. Вакуумметри

Вакуумметри мають різноманітну конструкцію і вимірюють тиск в діапазоні $1 \cdot 10^{13}$ – $1,33 \cdot 10^{-12}$ Па.

Термопарні вакуумметри вимірюють, в основному, тиск в діапазоні 665–66,5 Па. Такі прилади складаються з вимірювального пристрою і термопарного манометричного перетворювача (спеціальної «лампи»)

Принцип дії термопарного манометричного перетворювача тиску базується на залежності теплопровідності газу від тиску. Температура нагрівача визначає електрорушійну силу (ЕРС) термопарного перетворювача. Якщо в перетворювачі, який вакуумно з'єднаний з досліджуваним об'єктом, електричний струм нагрівача підтримується постійним, то ЕРС термопарного перетворювача буде визначатися тиском газу, який обтікає нагрівач, його теплопровідністю. При зниженні тиску теплопровідність газу зменшується і зростає ЕРС термопар.

Іонізаційні термопарні вакуумметри мають як правило, діапазони виміру 26,6 – 0,133 Па і 0,133 – $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па.

Прилад складається із датчика (детектора), який з'єднаний з вакуумною системою, а також окремого блока вимірювання та електроживлення.

Принцип дії іонізаційних термопарних вакуумметрів базується на тому, що при створенні потоку електронів в розрідженому газі відбувається його іонізація і між внесеними електродами, до яких підведена електрична напруга, виникає струм іонізації, сила якого при інших рівних умовах буде

пропорційна густині газу, а отже, при певній температурі, пропорційна його тиску.

Вакуумметр радіоізотопний призначений для виміру тиску газів у діапазоні $1 \cdot 10^{-3} - 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па.

Прилад складається з вимірювального пристрою і радіоізотопного перетворювача. Принцип дії такого перетворювача базується на властивості альфа-частинок плутонію (^{238}Pu) іонізувати газ, наслідком чого є утворення іонозаційного струму між двома електродами, до яких прикладена електрична напруга. Сила такого струму пропорційна тиску газу.

Регулювання тиску у вакуумвимірювальній системі.

Пристрої, за допомогою яких можна регулювати тиск у системі при зниженому тиску (вакуумвимірювальні) по характеру дії можна розділити на дві групи:

1. Регулювання тиску в системі, де виникло надлишкове розрідження, можна провести шляхом періодичного випускання повітря.

2. Регулювання тиску в системі шляхом періодичного включення і виключення вакуум-насоса.

Для регулювання вакуума в системах найчастіше використовуються *маностати*, в основі дії яких лежить гідростатичний принцип – в систему при зменшенні в ній тиску через шар рідини (силіконове масло, масло для вакуум-насосів) автоматично потрапляє така кількість газу, щоби тиск у системі був постійним.

В ртутних моностатах контактної дії за допомогою реле замикається, або розмикається електричний ланцюг, що супроводжується включенням або виключенням електродвигуна вакуум-насоса.

5.8.4. Визначення об'єму газів

В ході багатьох процесів відбувається обмін газів, наприклад, в біологічних системах обмін кисню (O_2) з двоокисом вуглецю (CO_2) в процесі дихання. Одиницею виміру об'єму газу в Міжнародній системі одиниць (СІ) є кубічний метр (м^3), тобто 10^9 мм^3 . Існує три основних типи методів виміру об'єму газів, які мають назву *манометричних методів виміру об'ємів газів*:

1. *Манометрія при постійному об'ємі*, коли об'єм газу у вимірювальній посудині та температура підтримується

постійними, а зміни кількості газу визначаються по зміні тиску (манометр Варбурга).

2. *Манометрія при постійному тиску*, коли постійним підтримують тиск і температуру, а зміну кількості газу визначають по зміні об'єму (манометр Джилсона).

3. *Диференціальна манометрія*, в якій постійна температура (манометр Баркрофта).

Манометри Варбурга, які найпоширеніші, мають нарізноманітнішу конструкцію, деякі їх конструкції дозволяють працювати одночасно з 18 манометрами. Простіший з них наведений на рис. 108.

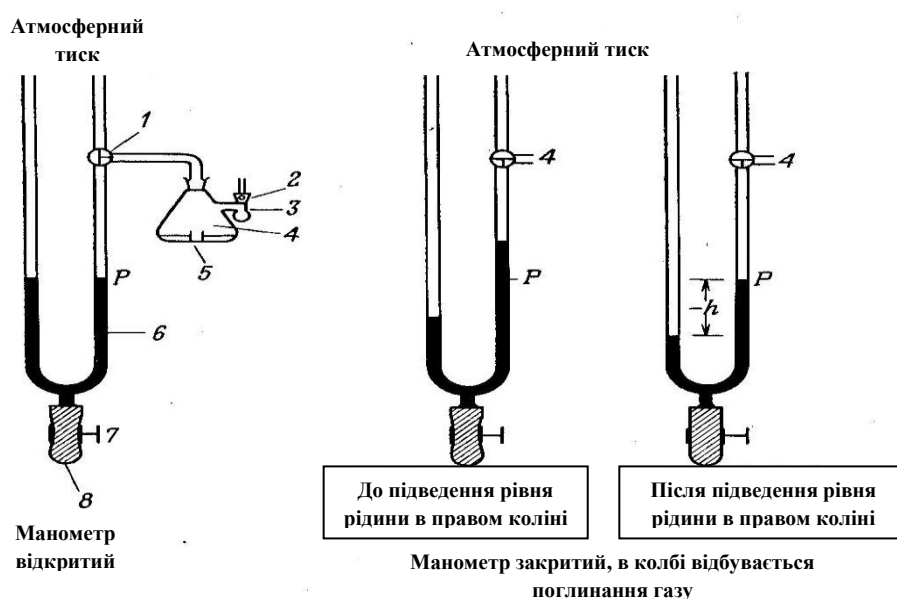


Рис. 108. Манометр Варбурга (пояснення див. текст): 1 – трьохходовий кран; 2 – корок бокової судини з газовим краном; 3 – бокова посудина; 4 – колба; 5 – центральний циліндрок; 6 – манометрична рідина з відомою густини; 7 – регулюючий гвинт; 8 – резервуар з манометричною рідиною.

Цей манометр складається з U-подібної капілярної трубки, яка з'єднана біля основи з посудиною, що містить манометричну рідину з відомою густиною. Праве коліно цієї U-подібної трубки з'єднана з посудиною, а ліве вільно сполучається з повітрям. За цією капілярною трубкою розміщена міліметрова шкала, по якій можна реєструвати зміну рівня рідини у відкритому коліні U-подібної капілярної трубки. На правому коліні у місці, яке відповідає приблизно половині шкали, нанесена риска порівняння, до якої підводять за

допомогою регулюючого гвинта рівень рідини в правому коліні перед тим, як знімати показання. Це гарантує проведення всіх вимірів при постійному об'ємі.

Кількість газу, яка виділяється або поглинається (X) за постійності умов вимірювання визначається за формулою:

$$X = hk,$$

де h – рівень манометричної рідини (див. рис. 108) в лівому коліні манометра (U-подібної капілярної трубки), k – постійна манометра, яка визначається в калібрувальних вимірах.

В *дериферинційному манометрі Джилсона* міститься до 14 реакційних посудинок, які подібні тим, що використовуються в апараті Варбурга, а також з'єднані з однією і тієюж колбою невеликими U-подібними капілярної трубки. Вимір об'єму газу в реакційній посудині визначають безпосередньо, без попередньої калібровки посудини і U-подібної капілярної трубки.

Манометр Баркрофта складається з колби, в якій відбувається процес, та колби (компенсуючої), з'єднаних між собою U-подібною капілярною трубкою. Саме завдяки цієї другої колби компенсується зміни температури та тиску і таким чином безпосередньо визначається зміну кількості газу в першій колбі по зміні висоти стовпчика рідини в манометрі.

5.9. Здрібнення речовин

Здрібнення – це механічне зруйнування твердих тіл з утворенням частинок. За розмірами частинок, які утворюються, існує *грубе* (розмір частинок 0,1 – 1 мм), *середнє* – (0,01 – 0,1мм) і *тонке* (0,001 – 0,01мм) *здрібнення*. Основна характеристика процесу здрібнення – це *ступінь здрібнення*, що вираховується як відношення середнього розміра зерен вихідного матеріалу до середнього розміра частинок матеріалу, який здрібнений.

5.9.1. Основні прийоми здрібнення речовин

Тверді речовини здрібнюються вручну або механічно. Вибір способу і засобів для здрібнення визначаються механічними і хімічними властивостями твердої речовини, а також необхідним ступенем здрібнення.

Здрібнення вручну. Для здрібнення невеликих за об'ємом проб використовують фарфорові (парцелянові), агатові або металеві ступки і відповідні товчачики (див. підрозділ 2.4). Застосовують також стандартні розтирачи, які споряджені ступками і товчачками з холцедону, агату або яшми. При роботі з ступками їх прикривають, як правило, ковпаком з органічного скла, що попереджує розпилення матеріалу, який розтирається.

Механічне здрібнення. Для механічного здрібнення твердих речовин використовуються різні типи лабораторних *дробилок і млинів*.

Для дроблення великих шматків твердих матеріалів, зокрема руди, використовують лабораторні *щоківі дробилки, вугільно-молоткові*, а для мілкового здрібнення – *валкові*.

Грибоподібні дробилки використовують для мілкового дроблення твердих матеріалів малої міцності.

Бісерні млини призначені для тонкого здрібнення речовин (розміри частинок до 0,01 мм).

Для механічного дроблення невеликих (до 50 г) наважок твердих речовин з розмірами до 3 мм використовують *вібраційні здрібнювачі*, які дозволяють отримати здрібнення до розміру частинок 0,01 мм.

Перетворення в порошок грудоздрібнених речовин відбувається в *кульових млинах*, які діють по принципу удару кульок, що вільно рухаються при обертанні барабана. Розмір частинок речовини, що здрібнюється – 0,01 – 0,02 мм.

Для здрібнення твердих речовин до частинок розміром 10^{-3} – 10^{-4} мм застосовуються *колоїдні млини*, в яких використовують попередньо здрібнений матеріал до частинок розміром 0,02 мм. Здрібнення в колоїдному млину проводять в рідкому середовищі – воді для гідрофільних сполук і органічних речовинах для гідрофобних. Для попередження коагуляції колоїдних частинок і полегшення дроблення додають поверхнево-активні речовини (ПАР).

5.9.2. Ситовий аналіз ступеня здрібнення речовин

Ступінь здрібнення порошкоподібних і сипких речовин визначають *гранулометричним (дисперсійним) методом*, одним з варіантів якого є *ситовий аналіз*. Цей метод базується на механічному розділенні частинок речовини. В ньому

використовують стандартні сита з квадратними отворами. Ситовий аналіз використовується для розділення частинок з розмірами 10 – 0,04 мм.

Розділення більш великих частинок проводять на ситах з великими отворами, так званих *грохотах*.

В ситовому аналізі здрібнений матеріал в сухому вигляді або у вигляді суспензії у відповідній рідині завантажується на сито з отворами відомого розміру і при струшуванні, вібрації або іншими способами, розділяють на дві частини: залишок і прохід. *Залишок* (З) – це частка матеріалу, яка залишається на ситі зі заданими розмірами отворів, а *прохід* (П) – це частка матеріалу, яка пройшла через дане сито, що виражаються у відсотках від загальної маси посіяного матеріалу. Залишок позначається знаком «+», а прохід (П) – знаком «-».

При просіюванні матеріалу через набір нормованих сит, які розрізаються по величині отворів, можна розділити матеріал проби на декілька фракцій. Металеві пробивні сита з круглими отворами використовують для просіву крупнозмільчених речовин – діаметр отворів відповідає міліметрам. Нижня границя розмірів дротяних тканинних сит, які виготовляються з квадратними отворами, знаходиться біля 0,04 мм. Дуже тонкі сита можуть використовуватися тільки для аналізу порошків, які добре просіюються. Номер сита визначається розміром отворів. В табл. 18 наведені данні про деякі ситові шкали дротяних тканинних сит з квадратними отворами.

Таблиця 18.–Деякі ситові шкали дротяних тканинних сит з квадратними отворами

| Номер сита | Розмір отворів, мм | Число отворів на 1 см ² | Число «меш»* |
|------------|--------------------|------------------------------------|--------------|
| 004 | 0,04 | 20 420 | 400 |
| 005 | 0,05 | 13 526 | 270 |
| 0071 | 0,071 | 5 823 | 200 |
| 01 | 0,1 | 3 906 | 150 |
| 015 | 0,15 | 1 600 | 100 |
| 020 | 0,20 | 918 | 65 |
| 04 | 0,40 | 331 | 35 |
| 05 | 0,50 | 193 | 32 |

| Продовження таблиці 18 | | | |
|------------------------|------|----|----|
| 08 | 0,80 | 82 | 20 |
| 1,0 | 1,0 | 55 | 16 |
| 2,0 | 2,0 | 16 | 9 |
| 2,5 | 2,5 | 11 | 7 |

Примітка: * – «меш» – одиниця щільності переплетених сит, яка позначає число отворів сита, які приходяться на погонний відрізок в один дюйм (2,54 см).

Зверху сито щільно закривається кришкою, за виключенням випадків, коли просіювання проводиться за допомогою щітки або мокрим способом.

При *ручному просіюванні сухого порошку* кругле сито з піддоном і кришкою беруть однією рукою, нахиляють полотно на $10 - 20^{\circ}$ до горизонтальної площини, і вдаряють другою рукою приблизно 100 – 120 раз в хвилину.

Квадратне сито беруть в обидві руки, при цьому великим пальцем держать зверху, і при нахилу приблизно 20° рухають вперед і назад, час від часу вдаряють сито по долоні правої та лівої руки.

Тривалість ручного сухого просіву залежить від щільності, розмірів і форми частинок, від об'єму просіяного матеріалу, інтенсивність просіву, розмірів отворів сита, площі закупорених отворів сита і вологості повітря. У випадку використання сит номера (0,2 – 0,4) час просіювання досягає 60 – 120 хв.

Значно менше часу та зусиль потребує *механічне просівання* за допомогою пристроїв, які створюють обертальні та коливальні рухи сита в горизонтальній площині, гойдання площин сита, вібрація та постукування сита. Набув широкого розповсюдження також метод *пневматичного просіювання*.

Однією з важливих характеристик сит є *ефективний розмір зерна* – це розмір отвору сита, який затримує 90 % речовини (позначається $d_{90\text{еф}}$). Відношення розміру отвору сита, який затримує 40 % речовини (d_{40}) до ефективного розміру називається *коефіцієнтом однорідності (K)*:

$$K = \frac{d_{40}}{d_{90\text{еф}}}.$$

6. ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ

В залежності від агрегатного стану речовини, яка знаходиться в певному середовищі, існує *газоподібний, рідинний і твердий стан речовини*.

В хімічній аналітичній лабораторії найбільше значення мають рідинні системи та їх властивості, насамперед стійкість, що залежить від розмірів частинок розподіленої в розчині речовини (розчиненої речовини). Якщо частинки розчиненої речовини по геометричним розмірам співставимі з розмірами молекул розчинника, то такий розчин (дисперсна система) називається *молекулярним (істинним) розчином*. В такому розчині, який є гомогенним, частинки розчиненої речовини не розділяються під дією сили тяжіння.

В *колоїдних розчинах* частинки розчиненої речовини більші (розміри 1,0–150 нм) за молекули розчинника. Така система гетерогена, але частинки розчиненої речовини не розділяються під силою тяжіння. Розрізняють два типа колоїдних розчинів – золі та гелі. *Золь* – це рідкий колоїдний розчин: гідрофільний (крохмальний, желатинний, агаровий та ін.) або гідрофобний (розчин білків, глини у воді та ін.). *Гелі* – це колоїдні розчини, які втратили свою текучість. Їх іноді називають ще *згущені золі*. Типовий приклад – перехід білка фібриногена в стан геля при зсіданні крові.

У випадку коли частинки речовини великі порівняно з молекулами розчинника, то система буде нестійка, речовина буде повільно осаджуватися під дією сили тяжіння (або підніматися вгору, якщо густина речовини менша, ніж розчинника). Такі системи називаються *зависами*. Системи, в яких знаходяться частинки речовини в твердому стані називаються *суспензіями*, а якщо у вигляді крапельок – *емульсіями*.

6.1. Розчинність речовини

Розчинність – це величина, яка характеризує здатність речовини утворювати з даним розчинником однорідну систему.

Розчинником вважається той компонент системи, який у чистому вигляді має такий же агрегатний стан рідини, що й утворений розчин. Якщо обидва компоненти до розчинення перебували в одному агрегатному стані (наприклад, вода і

спирт), то розчином вважається той компонент, вміст якого в даному розчині більший.

Кількісно розчинність газів, рідин, твердих речовин в рідкому розчиннику вимірюється *концентрацією насиченого розчина* при даній температурі.

Розчинність твердих і рідких речовин в рідкому розчиннику, як правило, виражається *коефіцієнтом розчинності* – масою речовини, яка розчиняється при даних умовах в 100 одиницях маси розчинника з утворенням насиченого розчина. *Насиченим* називається розчин, який знаходиться у рівновазі з надлишком речовини, що розчиняється.

Кожній температурі і атмосферному тиску відповідає певна розчинність конкретної речовини в даному розчиннику. Відомості про розчинність конкретних речовин наводяться у відповідних таблицях. Для порівняння розчинності різних речовин коефіцієнт розчинності визначають при нормальних умовах – температура 25 °С і атмосферний тиск 1 013 гПа.

Розчинність речовин насамперед залежить від їх хімічної природи, а також розчинника. З підвищенням температури розчинність багатьох речовин, як правило, збільшується. Це відбувається у тих випадках, коли розчинення супроводжується поглинанням тепла. В протилежному випадку, коли під час розчинення тепло виділяється, то додаткове нагрівання веде до зменшення величини розчинності.

Розчинність газів в рідинах підвищується зі збільшенням тиску і у більшості випадків, зі зменшенням температури.

Розчинність рідких речовин може бути необмеженою, коли рідкі компоненти системи змішуються один з одним в любых співвідношеннях (наприклад етиловий спирт з водою) і обмеженою у випадку рідин, які частково змішуються між собою або зовсім не змішуються. Розслоювання (незмішування) рідких компонентів залежить від температури і звичайно воно зменшується з підвищенням температури. Вище так званої *критичної точки розчинності*, взаємна розчинність компонентів системи стає необмеженою (розслоювання відсутнє).

Розчинність твердих речовин в рідинах звичайно зростає з підвищенням температури, але для деяких з них (див. вище) знижується з підвищенням температури (при виділенні

тепла в процесі розчинення) або зростає тільки до певної межі, вище якої розчинність зменшується.

Для багатьох твердих речовин можливе утворення *перенасичених розчинів*, тобто таких, у яких вміст розчиненої речовини більший, ніж це можливо за розчинності при нормальних умовах: 25 °С, тиск 1 013 гПа. Це явище можливе тоді, коли обережно охолоджувати розчин, який був насичений при вищій температурі, або внести до розчину ще декілька кристалів речовини, що розчиняється. Перенасичені розчини, на відміну від насичених, – це нестійкі системи.

Для розчинення речовини до них додають певну необхідну кількість розчинника. Енергійним перемішуванням або збовтуванням досягається повне розчинення, після чого додають певну решту розчинника і теж ретельно перемішують. Прискорити розчинення можна у випадку, коли при розчиненні речовини поглинається тепло, при нагріванні з перемішуванням. Для кращого розчинення твердої речовини її необхідно здрібнити (див. підрозділ 5.9).

При розчиненні речовини з лужними властивостями її поміщають у посудину і заливають невеликою кількістю води (розчинника). Треба враховувати те, що при розчиненні лугів розчин нагрівається. Після розчинення лугу розчин охолоджують і відстоюють до прозорості. Приготований розчин лугу переливають у мірний посуд і доводять об'єм до потрібного.

У випадку приготування розчинів кислот розраховану кількість кислоти відмірюють мірним посудом (циліндром) і тонкою цівкою, при постійному перемішуванні виливають у воду, а не навпаки. При цьому розчин нагрівається. Вода легша за кислоту, і коли її додають до кислоти, що категорично заборонено, то вона при нагріванні може розбризкуватися і спричинити ураження відкритих частин тіла та очей.

При розчинні лугів і кислот необхідно користуватися гумовими рукавичками, окулярами та фартухом.

6.2. Способи вираження концентрації розчинів

Кількісний вміст компонента розчину, який віднесений до певної маси чи об'єму розчину (або розчинника) називається *концентрацією* цього компонента. Найчастіше концентрацію

речовини виражають у відсотках (вагових, об'ємний, об'ємно-вагових), грам-молях, грам-еквівалентах та титром.

Відсоткова концентрація – це число одиниць речовини, яка розчинена, що міститься в 100 одиницях маси розчинника (позначається, як правило, C%). Якщо маса речовини, яка розчинена, позначається m_b , а маса розчинника m_a , то *масова відсоткова концентрація* (C%_{мас.}) обчислюється за формулою:

$$C\%_{\text{мас.}} = \frac{m_b}{m_a} \cdot 100\%.$$

У деяких випадках, на що окремо наголошують, вагову відсоткову концентрацію визначають як:

$$C\%_{\text{мас.}} = \frac{m_b}{m_a + m_b} \cdot 100\%.$$

Об'ємна відсоткова концентрація (C%_{об.}) обчислюється за формулою:

$$C\%_{\text{об.}} = \frac{V_b}{V_a},$$

де V_b і V_a – об'єм речовини, яка розчиняється, і об'єм розчинника, відповідно.

Цю ж концентрацію у деяких випадках обчислюється як:

$$C\%_{\text{об.}} = \frac{V_1}{V_a + V_b}.$$

Об'ємно-масова концентрація (C%_{об.-мас.}) обчислюється за формулою:

$$C\%_{\text{об.-мас.}} = \frac{m_b}{V_a},$$

або у деяких випадках:

$$C\%_{\text{об.-мас.}} = \frac{m_b}{V_a + V_b},$$

Молярна концентрація (молярність) – це число молей речовини, яка розчиняється в 1 дм³ розчинника (позначається См або М).

Моль – це кількість речовини системи, яка містить стільки молекул, іонів, атомів та інших структурних одиниць, скільки міститься атомів в 0,012 кг ізотопу вуглецю ¹²C (6,02·10²³). Маса речовини, яка міститься в 1 молі речовини називається *молярною масою* (M_в, г/моль). Якщо її виражати в грамах на

моль, то вона має тіж чисельні значення, що і *відносна молекулярна маса*, яка в свою чергу дорівнює відношенню маси молекули до 1/2 маси ізотону ^{12}C , тобто до однієї атомної одиниці маси (а.о.м.), а саме $1,6724 \cdot 10^{-24}$ г. Множення значення відносної молекулярної маси на 1,6724 дає масу молекули в грамах.

Величина молярної концентрації (C_M) визначається за формулою:

$$C_M = \frac{C}{M_B},$$

де C – кількість грамів речовини, яка розчиняється в 1дм^3 розчинника; M_B – молярна маса речовини (г/моль).

Число молей (n) речовин знаходять як відношення маси (m) цієї речовини в розчині до молярної маси (M_B):

$$n = \frac{m}{M_B}.$$

Грам-молярна концентрація – це кількість речовини в грамах, яка чисельно дорівнює її молекулярній масі, тобто це маса 1 моля речовини. Відповідне значення має *маса грам-молекулярна* – маса речовини в грамах, яка чисельно рівна її молекулярній масі, тобто тій же масі 1 моля речовини.

Грам-еквівалент (г.-екв.) – це кількість грамів речовини, яка еквівалентна (хімічно рівноцінна в реакціях) грам-атому хімічного елемента, еквівалент якого відомий; таким хімічним елементом може бути водень, грам-еквівалент якого дорівнює 1,0079 г.

Еквівалент речовини (E) – така кількість речовини, яка в даній реакції рівноцінна (еквівалентна) 1 молю атомів водню (1,0079 г). Маса одного еквівалента називається *еквівалентною масою*.

Нормальність (еквівалента концентрація) – це число грам-еквівалентів речовини, які розчинені в 1дм^3 розчину (позначається C_n , N або просто n).

Представлення концентрації розчинів в одиницях нормальності значно спрощує вирахування об'ємів розчинів, які кількісно реагують один з одним. Ці об'єми зворотно пропорційно їх нормальності:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{або} \quad V_1 N_1 = V_2 N_2$$

де V_1 і V_2 – об'єм реагуючих речовин, N_1 і N_2 , – їх нормальність.

Здобуток об'єма розчину, який виражається в см^3 що (тотожньо мл) на його нормальність дорівнює числу міліеквівалентів розчиненої речовини.

Концентрацію розчиненої речовини виражають також через їх *титр*, тобто масою (в грамах, або міліграмах) речовини, яка міститься в 1 см^3 розчину (позначається T). Його розраховують шляхом поділу маси речовини на об'єм розчину ($\text{г}/\text{см}^3$ або $\text{мг}/\text{см}^3$):

$$T = \frac{m}{V},$$

де m – маса речовини; V – об'єм розчину.

Титр розчину за його нормальністю визначають за формулою:

$$T = \frac{N \cdot E}{1000},$$

де N – нормальність розчину; E – еквівалент речовини, яка розчиняється.

6.3. Формули для переходу від одних виразів концентрації речовини до інших

Введемо наступні умовні позначення:

$C\%_{\text{мас.}}$ – відсоткова концентрація по масі;

A – число одиниць маси речовини, яка розчиняється, на 100 одиниць маси розчинника;

B – маса речовини, яка розчиняється, в 1 дм^3 розчину.

$C_{\text{н.}}$ – нормальність (число еквівалентів речовини, яка розчиняється, в 1 дм^3 розчину);

$C_{\text{М}}$ – молярність (число молей речовини, яка розчиняється, в 1 дм^3 розчину);

m – молярність (число молей речовини, яка розчиняється в 1 000 г (1 кг) розчинника);

E – еквівалентна маса речовини, яка розчиняється ($\text{г}/\text{моль}$);

$M_{\text{В}}$ – молярна маса речовини, яка розчиняється ($\text{г}/\text{моль}$);

ρ – відносна густина.

За таких позначень:

$$C\%_{\text{мас.}} = \frac{1000A}{100 + A} = \frac{C_{\text{н.}} E}{10c} = \frac{C_{\text{М}} M_{\text{В}}}{10c};$$

$$A = \frac{100C\%_{\text{мас.}}}{100 - C\%_{\text{мас.}}} = \frac{100B}{(1000c) - B} = \frac{mM_B}{10};$$

$$C_H = \frac{B}{E} = \frac{C\%_{\text{мас.}} \cdot 10c}{M_B} = \frac{C_H \cdot E}{M_B};$$

$$C_M = \frac{B}{M_B} = \frac{C\%_{\text{мас.}} \cdot 10c}{M_B} = \frac{C_H \cdot E}{M_B};$$

$$m = \frac{10A}{M_B} = \frac{1000C_M}{1000c - B}.$$

6.4. Правила приготування розчинів

Розчини, як правило, готують з розрахованих кількостей окремих компонентів. При цьому тверді речовини беруться за масою, а рідкі – за об'ємом. Для розчинення наважки використовують, в основному, мірні колби, в які спочатку наливають невелику кількість розчинника, а вже після розчинення речовини додають, необхідну кількість (об'єм) розчинника.

При користуванні кінцевими склянками піпетками слід враховувати те, що та кількість рідини, яка залишилася у відтянотому кінчику піпетки після виливання, звичайно врахована в її об'ємі.

Поточності вираження концентрації розчини розділяють на приблизні та точні.

Розчини *приблизної концентрації* слугують як допоміжні реагенти при виконанні аналітичних та препаративних робіт. Концентрацію таких розчинів розраховують по ступеню розбавлення розчинів або по масі речовини (наважку зважують, як правило, на аналітичних терезах з точністю до другого десяткового знаку і розчиняють у потрібному об'ємі розчинника). Часто приблизну концентрацію розчиненої речовини визначають по величині густини розчину.

Цей спосіб приготування розчинів використовується для більшості кислот, лугів і солей, які при контакті з повітрям здатні змінювати свій склад і концентрацію. Точну концентрації такого розчину визначають титруванням (об'ємним шляхом).

Приготування *розчинів за точно взятою наважкою* проводиться, в основному, для солей, які не гігроскопічні або не втрачають при взаємодії з атмосферним повітрям кристалічну воду, а також для деяких кислот (наприклад, борної, щавлевої).

Наважку речовини, яку необхідно розчинити, вміщують в бюкс (див. підрозділ 2.4), або поміщають на годинникове скло, які попередньо були зважені на аналітичних терезах з точністю до четвертого десяткового знаку і розчиняють у потрібному об'ємі розчинника.

В лабораторних умовах для приготування розчину точної концентрації з наважки речовини роблять наступне. Беруть з точністю до 0,0002 г наважку висушеної речовини, яка приблизно відповідає розрахованій для певного об'єму розчину заданої концентрації, акуратно переносять в мірну колбу і розчиняють в невеликому об'ємі розчинника (наприклад, дистильованої води, яка не містить CO₂). Отриманий розчин при періодичному збовтуванні розводять розчинником, при цьому додають об'єм розчинника в мірну колбу дещо нижче відмітки. Потім колбу з розчином витримують 15 – 20 хв при 20 °С і обережно добавляють розчинник до мітки. Колбу закривають корком і вміст колби збовтують протягом 15 – 30 хв. За відомою масою наважки і об'ємом розчинника розраховують точну концентрацію речовини, яка розчинена.

Для спрощення розрахунків зручно користуватися *коефіцієнтом нормальності* (К). Він становить собою відношення нормальності приготованого розчину (див. вище) до заданої нормальності розчину. Наприклад, нормальність приготованого розчину виявилася рівною 0,1021 н., а задана 0,1 н. В цьому випадку:

$$K = \frac{0,1021}{0,1000} = 1,021.$$

При множенні об'єму розчинника, який витратився при титруванні, на коефіцієнт нормальності К, отримують еквівалентний об'єм заданої концентрації (в даному випадку 0,1н.).

В табл. 19 наведені деякі стандартні речовини, за допомогою яких точно встановлюється концентрація робочих розчинів, що часто використовуються.

У випадку коли необхідно приготувати точний стандартний (робочий, титрований) розчин і при цьому не зважувати речовину, використовують *фіксанали*, які називаються ще *стандарт-титри*.

Таблиця 19.– Деякі стандартні речовини і робочі (еталонні) розчини

| Робочий розчин | Стандартна речовина | Методика визначення |
|---|--|---|
| HCl, H ₂ SO ₄ | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, еквівалент 190,70. | Наважку 0,4 розчиняють при нагріванні в 25 см ³ дистильованої води, охолоджують і титрують з метиловим оранжевим до появи оранжевого кольору |
| NaOH, KOH | Na ₂ CO ₃ , еквівалент 53,00, висушування при 130 °С; (CH ₂ COOH) ₂ –C(OH)–COOH – бурштинова кислота, еквівалент 59,04; висушування при 100 °С; H ₂ NSO ₃ H – сульфамінова кислота, еквівалент 97,10; висушування при 120 °С. | Наважку 0,12 г розчиняють в 30 см ³ дистильованої води і титрують фенол фталейном до появи червоного кольору. |
| AgNO ₃ | NCl, еквівалент 58,44; висушування при 120 °С. | Наважку 0,1г розчиняють в 20 см ³ дистильованої води і додають 10 см ³ HNO ₃ і титрують краплями 1 %-го спиртового розчину дифенілкарбозона до появи темно-блакитного кольору |
| KMnO ₄ | Na ₂ C ₂ O ₄ , еквівалент 67,00; висушування при 120 °С. | Наважку 0,13г розчиняють в 50 см ³ дистильованої води (H ₂ O), додають 10 см ³ H ₂ SO ₄ , нагрівають до 80 °С і титрують до появи червоного кольору. |
| HClO ₄ | C ₈ H ₅ O ₄ K – калію гідрофталат, еквівалент 201,23; висушування при 110 – 116 °С. | Наважку 0,5г розчиняють при нагріванні в 50 см ³ безводної CH ₃ COOH; додають дві краплини кристалічного фіолетового і титрують 0,1н. HClO ₄ до переходу кольору з синього в зеленний. |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | I ₂ (ваговий), еквівалент 126,9; KIO ₃ , еквівалент 35,67. | Наважку 0,07г розчиняють в 25 см ³ дистильованої води, додають 2 г KI, 10 см ³ 1 н. HCl і титрують з 1 %-м розчином крохмалю до знебарвлення. |

Це точно відважена кількість реактива або його розчина, що запаяна в склянку ампулу. При кількісному перенесенні вмісту подібної ампули в 1 дм³ води (у мірній колбі) при температурі 20 °С отримують точно 0,1 н. розчин.

На рис. 109 наведено прилад для приготування розчинів з фіксаналів, які становлять собою рідини.

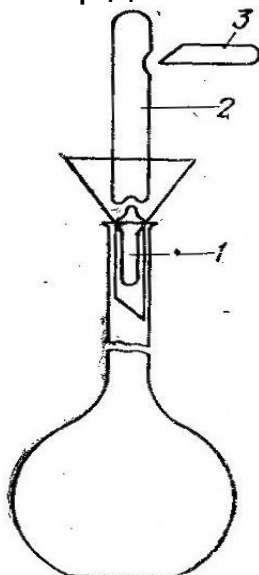


Рис. 109. Прилад для приготування розчинів з фіксаналів: 1 – бойок; 2 – ампула з фіксанолом; 3 – паличка для пробивання ампули.

При приготуванні розчинів з використанням фіксаналів спочатку теплою водою змивають напис на ампулі, яку потім ретельно обтирають чистим рушником (марлею). В мірну колбу ємкістю 1 дм³ вставляють лійку з вкладеним в нею скляним бойком (додається до упаковки фіксаналів), гострий кінець якого обернений верх. Ампула з фіксаналом вільно впадає у лійку так, щоби дно ампули, розбилося при вдаренні у гострий кінець бойка. При цьому гострий кінець палички для пробивання ампули (другим бойком) пробивають бокове поглиблення ампули і дають вмісту ампули повністю вилітати, якщо фіксанал рідина. У верхній отвір ампули, якій утворився, вставляють відтягнутий в капіляр вигнутий вверх кінець трубки промивалки і сильною цівкою промивають ампулу з середини. Після видалення ампули з лійки доводять рівень рідини в колбі до мітки. Колбу закривають корком і ретельно збовтують розчин.

Ампули з фіксаналами твердих речовин (KMnO_4 та ін.) розкривають так, як описано вище, але коли ампула розбита, вміст її обережним струшуванням висипають через суху лійку в колбу, ампулу і лійку ретельно промивають розчинником.

Фіксанал AgNO_3 необхідно зберігати в темній посудині, в крайньому випадку посудину обгорнути темним папером.

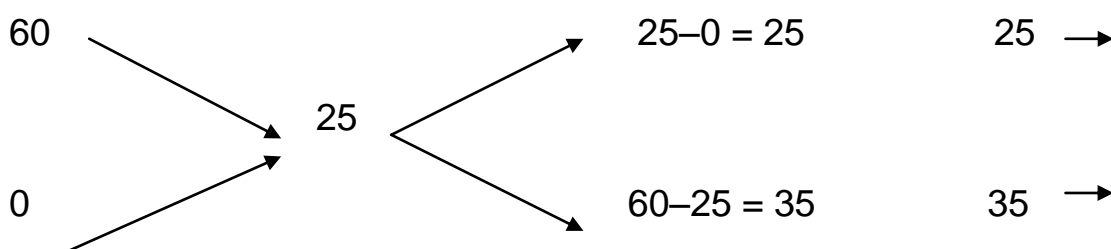
Фіксанали NaOH і KOH придатні не більше 6 місяців після їх випуску. Помутніння лужних розчинів свідчить про їх псування.

При зберіганні робочих (еталонних) розчинів необхідно періодично перевіряти їх концентрацію. Робочі розчини лугів і натрію тиосульфата необхідно захищати від дії CO_2 (використовувати U-подібну трубку для видалення газів і пари з гашеним вапном або аскаритом).

При проготуванні розбавлених розчинів з більш концентрованих або при змішуванні розчинів різної концентрації для розрахунку об'ємів зручно користуватися так званним *правилом діагональної схеми (хреста)* або інша назва – *змішування*. Необхідну концентрацію розчину записують у місці перетину двох ліній, ліворуч знизу – нуль, зліва вверху – вихідну концентрацію. Для кожної лінії віднімають число, яке стоїть на ній, від іншого (необхідної концентрації) і різницю записують біля вільного кінця тієї ж лінії праворуч. Отримані числа показують, скільки масових частин розчину і розчинника слід взяти.

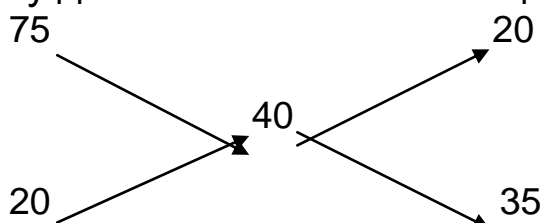
Наприклад, необхідно розбавити 60 %-й водний розчин NaCl до 25 %-го.

| Концентрація одного з компонентів, % | | Різниця | Необхідно змішати масових (об'ємних) частин |
|--------------------------------------|-----------|---------|---|
| Та, що мається | Необхідна | | |



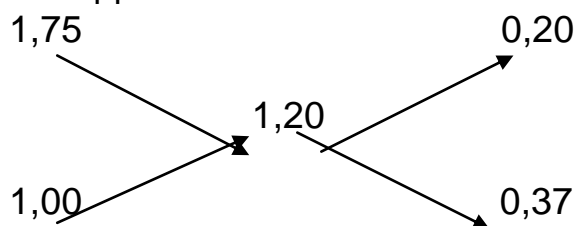
Отже, для розбавлення 60%-го водного розчину NaCl до 25% необхідно взяти 35 г (см³) води і 25 г (см³) 60%-го водного розчину NaCl.

Для отримання розчину необхідної концентрації змішуванням двох розчинів відомої концентрації створюють також діагональну схему, тільки концентрації розчинів вказують біля кінців обох ліній ліворуч. Отримані числа праворуч свідчать, скільки масових об'ємних частин кожного розчину слід взяти, щоби отримати розчин необхідної концентрації. Нехай, наприклад, необхідно отримати 40 %-й розчин з 75 %-го та 20 %-го. По правилу діагональної схеми складаємо наступну схему:



Таким чином, щоби отримати 40 %-й розчин з 75 %-го та 20 %-го розчинів необхідно взяти 20 масових (об'ємних) частин 75 %-го і 35 масових (об'ємних) частин 20 %-го розчинів.

Правило діагональної схеми розповсюджується і на інші випадки. Так, наприклад, є водний розчин з питомою густиною 1,57 г/см³. З нього необхідно приготувати розчин з питомою густиною 1,20 г/см³. Питома густина води – 1,0 г/см³. За правилом діагональної схеми складаємо наступну схему:



Отже, щоби отримати розчин з питомою густиною 1,20 г/см³ з розчину, питома густина якого 1,57 г/см³, необхідно змішати 20 см³ розчину з питомою густиною 1,57 г/см³ з 37 см³ води.

Застосувати правило діагональної схеми (хреста) можна, в принципі, для любых випадків розбавлення і змішування речовин, підвищення концентрації розчинів при додаванні чистих твердих речовин, які входять до цих розчинів та ін.

7. ОСНОВНІ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ, ВИПРОБОВУВАНЬ І КАЛІБРУВАНЬ

Хімічні аналітичні лабораторії як окремі, так і в складі наукових та навчально-наукових установ акредитуються відповідними національними або міжнародними, на те уповноваженими, органами.

Поряд з рядом напрямків акредитації, які безпосередньо стосуються проведення *наукових досліджень, випробовувань і калібрувань* встановлюються певні умови щодо необхідних правил оформлення результатів. Вони мають деякі відмінності в залежності від напрямку роботи, яка проводиться в лабораторії. Так, лабораторія може бути акредитована тільки на один вид роботи, наприклад, науково–дослідницьку, але може також додатково акредитована на випробовування і калібрування. В кожному конкретному випадку керуються вимогами щодо оформлення документації відповідних Державних стандартів України (ДСТУ), Міжнародних організацій (зокрема, Міжнародної організації зі стандартів, ISO та Міжнародної електротехнічної комісії, IEC), інструкцій, методичних вказівок, тощо.

Всі результати досліджень (наукових, випробувань і калібрувань) повинні бути занесені у спеціально оформлений журнал первинних даних, де можуть наводитися також окремо результати статичної обробки, первинного аналізу. Результати кожного наукового дослідження (випробовування, калібрування), або їх серії повинні бути підписані з наведенням дати безпосереднім виконавцем (або виконавцями роботи) та засвідчені підписом керівника робіт.

В лабораторії повинні бути встановлені і підтримуватися процедури ідентифікації, збирання, індексування, доступу, систематизування, зберігання, виведення та вилучення зареєстрованих даних. Вони повинні бути розбірливі і не перебувати під загрозою бути зіпсованими або загубленими, їх необхідно зберігати в умовах безпеки та конфіденційності.

Повинні зберігатися протягом установленого часу зареєстровані дані первинних спостережень, вторинні проаналізовані дані та достатній обсяг інформації для того,

щоби була можливість повторного аналізу кожного протоколу тощо.

Результати кожного наукового дослідження (випробовування і калібрування) повинні бути наведені точно, чітко, об'єктивно і недвозначно згідно з усіма спеціальними інструкціями проведення робіт. Вони повинні містити необхідну для аналізу всю інформацію.

Формат оформлення протоколів науково-дослідних робіт (випробовування, калібрування) повинен бути заданий так, щоби відповідати кожному виду виконаних досліджень та мінімалізувати можливість їх неправильного тлумачення або використання.

Результати наукових досліджень (випробувань, калібрувань) та їх статична обробка вноситься в таблиці або ілюстрації (графіки, діаграми, схеми, фотознімки тощо).

Правила зведення результатів наукових досліджень в таблиці. Переваги таблиць перед іншими видами наведених результатів – компактність при великому обсязі цифрового матеріалу. Приклад побудови таблиць, зокрема, таблиці функцій (див. нижче) наведені на рис. 110.

Таблиця номер.– (Тематичний заголовок, назва таблиці)

The diagram shows a table with 4 columns and 4 rows. The first row is divided into two parts: a single cell on the left and a three-cell section on the right. The second row is a single four-cell row. The third and fourth rows are also single four-cell rows. Brackets on the left side of the table are labeled 'Головка' (Header), encompassing the first two rows. Brackets on the right side are labeled 'Заголовок граф' (Graph title) for the top-right cell, 'Підзаголовок граф' (Sub-graph title) for the three cells below it, and 'Рядки' (Rows) for the bottom three rows.

| | | | | |
|---------|--|-------------------|--|--|
| Головка | | Заголовок граф | | |
| | | Підзаголовок граф | | |
| | | | | |
| | | | | |

Рис. 110. Приклад побудови таблиці.

Цифрова інформація, яка наводиться в таблиці, повинна бути компактною і заноситься з однаковим ступенем точності. При цьому числа, які мають більшу точність округлюють до розряду чисел з найменшою точністю. Кількість цифрових знаків в таблиці у всіх рядках повинна бути однаковою. Якщо в будь-якому рядку цифри не наводяться то на їх місці ставиться прочерк, або робиться запис, наприклад, «слідова кількість» («сліди»), «не визначено» та ін.

Елементи статичної обробки (наприклад, $M \pm m$, значення середньоарифметичної величини (M) і похибки середньоквадратичного відхилення (m), або P – оцінку вірогідності за t - критерієм Сьюдена) включають в таблицю або проставляють під нею. В разі необхідності приміток вміщують в таблиці позначки (наприклад, *) і проводять їх розшифрування безпосередньо під таблицею.

Розрізняють наступні види таблиць: таблиці функцій, статистичні та якісних ознак таблиці.

Таблиці функцій використовують для порівняння процесів, які зображуються у вигляді незалежних перемінних (аргументів) і залежних функцій.

Статистичні таблиці наводяться у тому випадку, коли необхідно використовувати різноманітний багаточисельний цифровий матеріал і коли немає потреби зосереджувати увагу на функціональній залежності змінних величин.

Таблиці якісних ознак використовуються для висвітлення зв'язку явищ і процесів, які не мають чітких цифрових характеристик (наприклад, вказується, що речовина становить собою емульсію або гель).

Правила зведення результатів наукових досліджень в ілюстрації. *Ілюстрація* – це наочне графічне зображення, яке демонструє доповнення чи пояснення положень, які наведені в тексті. Найпоширеніші ілюстрації – це графіки, діаграми, схеми та фотографії.

Всі ілюстрації позначаються як рисунки (Рис.), які нумеруються. Після номера наводиться тематичний заголовок (підрисунковий текст), а при необхідності пояснення або вказівки.

В кожному конкретному випадку вибирають найхарактернішу для представлення результатів наукових досліджень (випробовування, калібрування) ілюстрації, при чому вони можуть бути різними навіть для одного типу результатів. Наведемо загальні правила побудови ілюстрації.

Графік – це наочне зображення (наведення) функціональної залежності за допомогою ліній на площині.

Графіки виконуються в системі координат: на вісі ординат (вертикальна вісь), як правило, відкладають величину залежної змінної (функції), а на вісі абсцис (горизонтальна вісь) –

величина незалежної змінної («відомої кількості»). Значення величин на вісях координатах відкладають у вигляді шкал в лінійному або логарифматичному масштабах за межами безпосереднього графіка.

На рис. 111 наведений приклад однолінійного графіка.

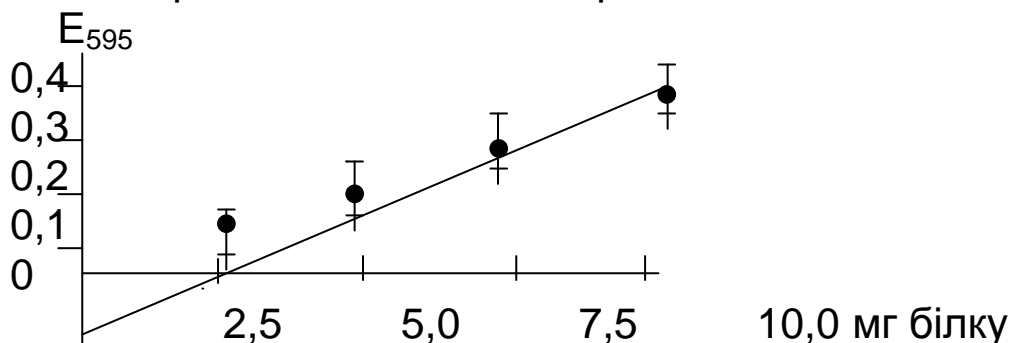


Рис. 111. Калібрувальний графік для визначення концентрації білка: E_{595} – екстинція (оптична густина) розчина білка при довжині хвилі 595 нм; вертикальні лінії з обмеженнями – межа зміни $\pm m$ (середньоквадратичної похибки середньоарифметичної величини).

За необхідності на вісях координат робиться розрив, якщо числові значення великі, а тенденція зміни параметра є відомою і незмінюється у інтервалі, де наведено розрив. На вісі, наприклад, ординат розрив позначається наступним чином: \approx . Наведення фактичних результатів на графіку проводять кружком, хрестиком, трикутником, квадратом тощо.

При побудові графіка з відносно невеликою кількістю цифрових даних і якщо експериментальні точки віддалені одна від іншої, то їх на графіку сполучають ламаною лінією. У випадку, коли експериментальних точок багато і вони розміщені близько одна від одної, то їх сполучають суцільною плавною лінією. Якщо спостерігається значний розкид експериментальних точок, то лінію проводять за прийнятими у цьому випадку результатами математичної обробки даних (наприклад, методом середніх квадратів та ін.).

При наведені на графіку невеликої кількості ліній, вони зображуються, як правило, суцільною, штриховою лінією тощо, а коли на графіку багато ліній, то вони нумеруються.

З побудованого на основі фактичних даних графіка можна знайти проміжні значення – провести *інтерполяцію*. Подібним

чином можна проводити лінію поза крайні точки – провести *екстрополяцію*.

В разі необхідності на графіках зображують результати статичної обробки. Вірогідність одержаних результатів наводять у вигляді вертикальних ліній з обмеженнями, довжина яких розрахована за законами варіаційної статистики меж їхніх максимально можливих змін. В підпису до графіка вказується яка величина наводиться як вірогідна межа змін даних: $\pm m$ – середньоквадратична похибка середньоарифметичної величини, або $\pm 2\sigma$ – подвоєння значення середньоквадратичного відхилення.

При оцінці вірогідності, наприклад, за *t*- критерієм Ст'юдента у випадку вірогідних відхилень від порівняльної величини (зокрема, контрольних значень або між собою експериментальних цифрових даних), коли вірогідність помилкових прогнозів $P \leq 0,05$ або навіть $P \leq 0,01$ чи $P \leq 0,001$, то над експериментальною точкою ставиться позначка (наприклад, *). В підпису до графіка вказується яке саме значення має вірогідність помилкових прогнозів, зокрема: * – $P \leq 0,05$ щодо контролю.

У випадку багатофакторних досліджень з метою збільшення інформативності будуються графіки з декількома вісями ординат. При введенні додаткової (третьої) вісі за використанням персональних комп'ютерів будуються об'ємні (трьохмірні) графіки. Така побудова застосовується і для інших ілюстрацій (діаграм, схем).

Різновидом координатних ілюстрацій є *діаграми*. Їх особливістю є висока наочність та інформативність, завдяки чому їх можна зрозуміти даже без звертання до тексту.

За характером представлення цифрових даних діаграми поділяються на лінійні, шпальтові (стовпчики), секторні та ін.

Лінійні діаграми (рис. 112) будуються в системі координат, де на вісі абсцис відкладають час або інші факторальні ознаки (наприклад, номер фракції при хроматографічних дослідженнях), а на вісі ординат – значення досліджуваного показника на даний момент (за данної факторальної ознаки).

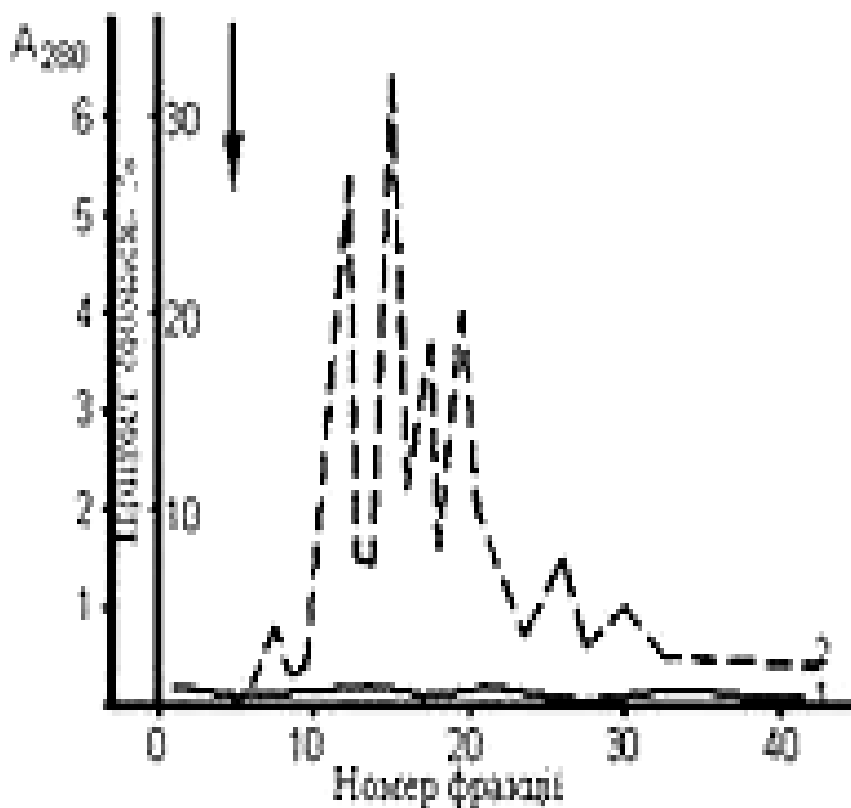
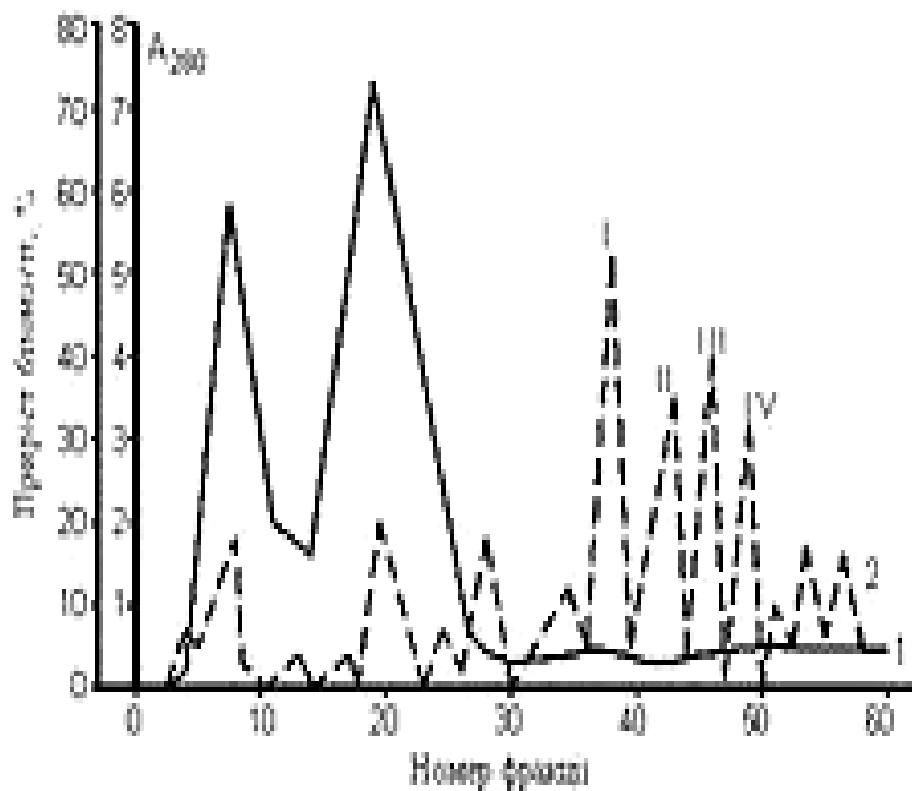


Рис. 112. Профіль елюції білків крові.

Шпальтові (стовпчикові) діаграми будуються у вигляді прямокутників (вертикальних шпальт) однакової ширини, а їх

висота відповідає чисельним значенням показника, що досліджується (рис. 113).

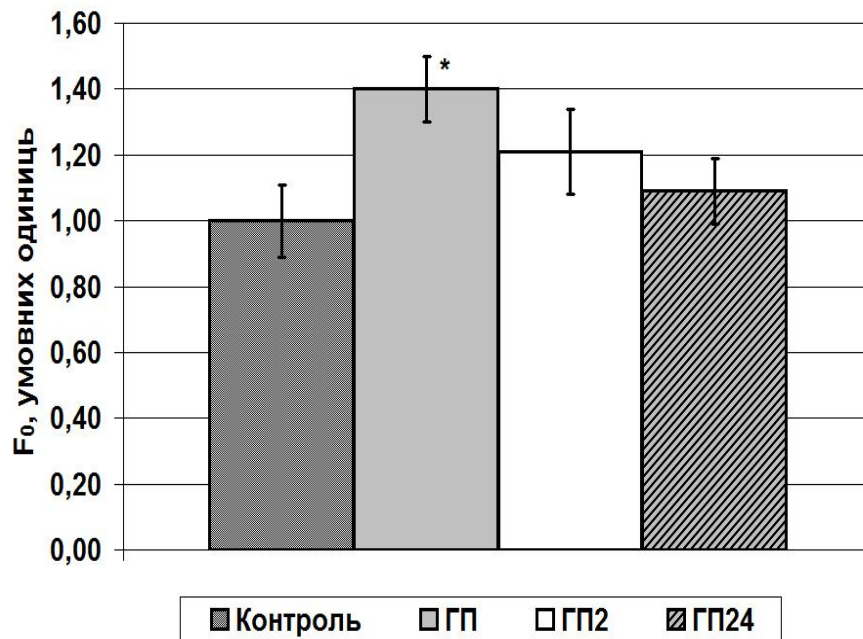


Рис. 113. Триптофанова флуоресценція внутрішньої мембрани мітохондрій кардіоміоцитів за штучного гіпобіозу (ГП), через 2 год (ГП2) та 24 год (ГП24) після припинення дії чинників гіпобіозу: * – $P \leq 0,05$ щодо контролю.

У випадку, коли виникає потреба показати співвідношення між безперервно залежною змінною, діаграми будують у вигляді *горизонтальних шпальт* (рис. 114).

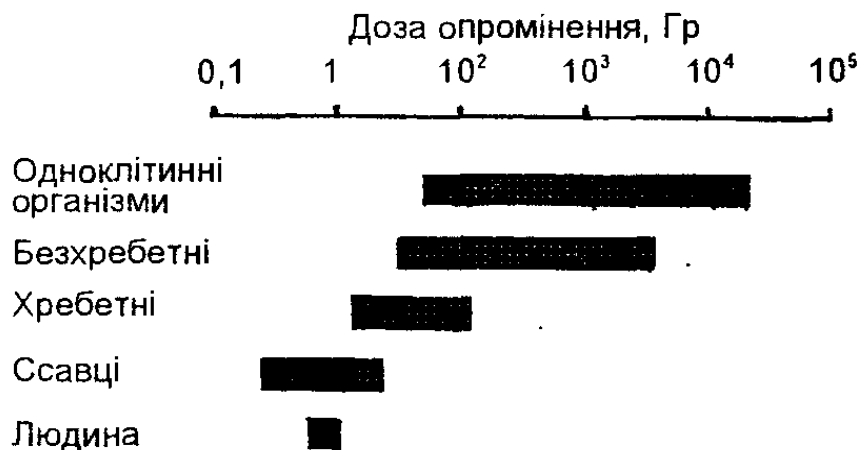


Рис. 114. Радіочутливість (LD₁₀₀) різних організмів.

Різновидом горизонтальних одноплощинних діаграм є *кайт-діаграми*, які наочно зображують зміни частоти показників, які безперервно розподілені в межах певної площини. Такі

діаграми будують шляхом нанесення частот кожної змінної у вигляді вертикальних відрізків які перпендикулярні вісі абсцис. Сусідні кінці таких відрізків можуть бути сполучені прямими лініями (рис. 115).

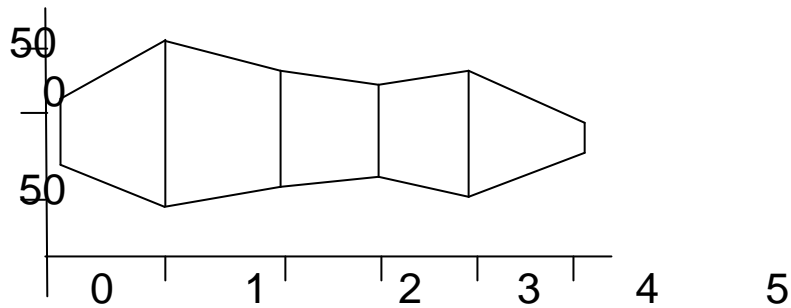


Рис. 115. Спосіб побудови кайт-діаграми

Для зображення результатів багатофакторних досліджень часто використовують, як вже відмічалось, *об'ємні координатні діаграми* (рис. 116).

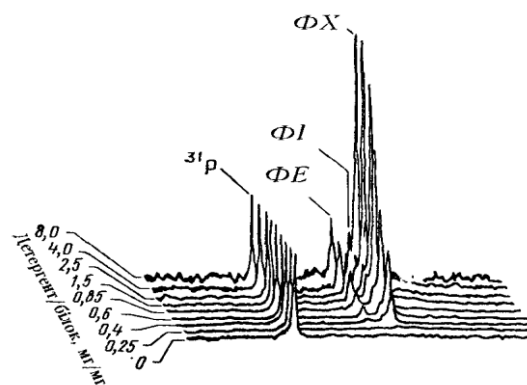


Рис. 116. ^{31}P -ЯРМ спектри ліпідів мембрани саркоплазматичного ретикулуму в присутності детергенту (ДДС – Na): ФЕ – фосфатидилетаноламін; ФІ – фосфатидилінозит; ФХ – фосфатидилхолін; ^{31}P – пік, який відповідає радіоізоотопу ^{31}P (вміщений для порівняння окремих препаратів мембран).

Схема – це умовне безмасштабне зображення, яке передає основну ідею твердження, процесу, пристрою тощо і взаєзв'язок їхніх головних елементів. Вона складається з окремих елементів системи з позначенням зв'язків між ними (рис. 117). Аббревіатури скорочень, цифри тощо вміщуються в елементах схеми, а їх розшифрування виводяться в підпис до ілюстрації або наводиться в тексті.



Рис. 117. Схема будови дихального ланцюга мітохондрій.

В залежності від призначення схеми бувають структурні, функціональні, принципіві, блок-схеми приладів та ін.

Документально ілюстративний матеріал представляється, як правило, *фотографіями* (діапозитивами, негативами та ін.). В основному фотографії та інші подібні ілюстрації використовуються для демонстрації результатів мікроскопічних, електрофоретичних, імунологічних, радіоавтографічних тощо досліджень (рис. 118).

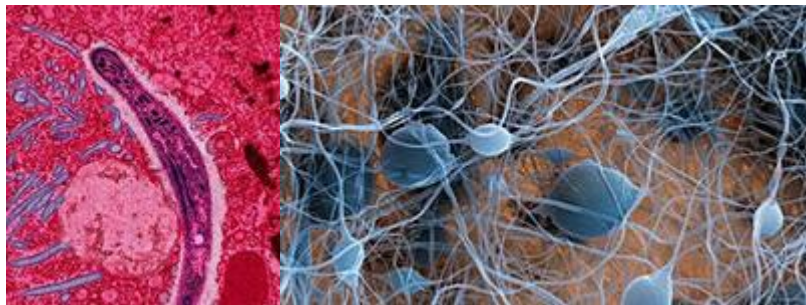


Рис. 118. Електронна мікрофотографія везикульованих препаратів апікальної мембрани ентероцитів тонкої кишки (збільшення в 3 300 раз).

Основні вимоги до складання протоколів випробування і свідoctв калібрування в плані представлення результатів. Існує цілий ряд вимог щодо представлення результатів випробувань і калібрувань для хімічної аналітичної лабораторії, яка акредитована на виконання цих робіт. Ці вимоги регламентується національним Державними стандартами України (ДСТУ), відповідними документами міжнародних організацій, інструкціями компетентних в цьому відповідних органів, методичними вказівками тощо.

В Україні чинним є ДСТУ ISO/IEC 1725: 2006 «Загальні вимоги до компетентності випробовувальних та калібрувальних лабораторій», який тотожний ISO/IEC 1725:2005 «General requirements for the competenceo testing and calibration laboratories».

Протоколи випробування (калібрування) повинні містити, принаймні таку інформацію стосовно проведених досліджень:

1. Назву документу («Протокол випробувань» або «Свідоцтво про калібрування»).

2. Опис, стан та ідентифікацію виробів (проб), для яких проводилося випробування (калібрування).

3. Результати випробування (калібрування) зі значенням (за необхідності) одиниць вимірювання.

4. Інформацію (за необхідності) про спеціальні умови випробування (калібрування), зокрема умови довкілля.

5. Відхилення, винятки або доповнення, які відносяться до методу випробування (калібровки).

Існує ще цілий ряд вимог, згідно ДСТУ ISO/IEC 1725: 2006 до складання «Протоколу випробувань» або «Свідоцтва про калібрування», які стосуються відомостей про лабораторію та замовника, відбору проб для досліджень, ідентифікації особин, що відповідальні за проведення випробування (калібрування) та ін.

8. ОСНОВНІ ПОКАЗНИКИ КОНТРОЛЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Здійснення контролю якості отриманих результатів в лабораторії дозволяє попередити і усунути помилки, їх причини, підвищити точність і діагностичну надійність.

8.1. Збіжність, відтвореність, зміщення, прецизійність, прийняте еталонне значення, правильність і точність результатів дослідження

Основні показники якості контролю результатів – визначення їх збіжності, відтворюваності, зміщення, правильності, прецизійності, прийняте еталонне значення, точності результатів дослідження.

Збіжність результатів – це близькість результатів індивідуальних визначень, коли процедура аналізу повторюється багаторазово з однаковими пробами в нормальних умовах проведення аналізу. Критерієм є стандартне відхилення паралельних визначень (розсіяння результатів, їх розбіжність):

$$S_x = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - M)^2}{(n-1)} \right]^{1/2},$$

де S_x – стандартне відхилення паралельних визначень; x_i – значення конкретних величин, що вимірюються; M – значення середньоарифметичної величини; n – число вимірів.

Відтвореність результатів – це ступінь збіжності результатів, які отримані аналізом одних і тих же зразків за різних умов тестування (різні лабораторії, партії реактивів, прилади, температура довкілля, час проведення аналізів тощо), що також оцінюється по стандартному відхиленню паралельних визначень.

Зміщення результатів – це різниця між математичним очікуванням результатів і прийнятим еталонним значенням.

Правильність вимірів – це ступінь близькості середнього значення, яке отримано на основі великої серії результатів вимірів, до прийнятого опорного значення. Вона характеризує відповідність результатів аналізу і дійсного (істинного) значення показника, що вимірюється. Це звичайно значення

систематичної похибки. Правильність вимірів відображає близькість до нуля систематичної похибки.

Прецизійність – це близькість між незалежними результатами, які отримані при певних прийнятих умовах. Вона залежить тільки від розподілення випадкових похибок і незв'язана як з істинним значенням, так і зі заданим значенням. Звичайно показник прецизійності вираховують як стандартне відхилення результатів вимірювань.

Прийняте еталонне значення – це значення показника, що вимірюється, яке є узгодженим зі значенням при вимірюванні з еталоном для порівняння.

Точність аналізу, як правило, визначається величиною відносної помилки, тобто відношенням абсолютної похибки до дійсного результату (надається, як правило у відсотках). Абсолютна похибка, розмірність якої визначається відповідає розмірності величини, що визначається (г, см³, % тощо), є різниця між істиною величиною і середньоарифметичною величиною виміру. Вона може мати позитивний і негативний знак.

8.2. Можливі похибки при дослідженнях

Складовою частиною кожної науково-дослідної, випробувальної і калібрувальної роботи повинен бути розрахунок можливих похибок. За природою виникнення похибки поділяють на системні і випадкові. До них відносяться похибки вимірювання.

Похибка вимірювання – це різниця між результатом вимірювання та дійсним значенням показника, який вимірюється. Похибка вимірювання свідчить про його точність. *Абсолютна похибка вимірювання* дорівнює різниці значенню вимірювання в абсолютних одиницях та дійсного значення вимірювального показника в цих же одиницях. В той же час *дійсне значення* показника, що вимірюється, дорівнює різниці між визначеним значенням цього показника та можливою похибкою вимірювання.

Для більшості досліджень необхідно знати похибку вимірювання у відносних, а не в абсолютних одиницях. *Відносна похибка вимірювання* – це відношення абсолютної похибки до дійсного значення вимірювального досліджуваного показника.

Для одержання відносної похибки у відсотках (%) отримане значення помножується на 100. Саме відносна похибка вказує на точність методу.

Власні чисельні значення величин, які вимірюються, містять відомості про точність вимірів. Їх визначають таким чином, щоби передостання цифра в записі була абсолютно надійна, а остання – може бути неточною. Наприклад, якщо одержаний результат має значення 1,2364 г, то це означає, що абсолютна похибка становить менше 0,0005 г, а відносна – 0,04%.

Вимірювання результатів дослідження не зводиться до одного вимірювання, оскільки похибка окремого вимірювання немає самостійного значення. Необхідно передбачати проведення ряду вимірювань, кожне з яких буде мати свою похибку. Важливим є те, що відносна похибка остаточного результату не може бути меншою відносної похибки найменш точного виміру. Результат обчислення повинен містити не більше значущих величин, ніж їх містилося в найменш точно визначеній вихідній величині. Під поняттям «значущі величини» мають на увазі всі цифри, відмінні від нуля, який не стоїть між значущих цифр або після них. Наприклад, у величині 0,0201, перші два нулі не значущі, а інший – значущий.

Систематичні (постійні) похибки виникають під впливом будь яких постійних причин, які пов'язані з методами вимірювання. В фізико-хімічних аналітичних дослідженнях причинами систематичних похибок можуть бути насамперед: вимірювальні прилади, якими користуються; домішки, що їх містять реактиви; метод, який використовують для дослідження, його точність та чутливість; неминучі втрати та забруднення, тощо. До систематичних похибок відносяться також *суб'єктивні похибки*. Слід також уникати так званих *похибок попередності*, коли дослідник знає результати попередніх визначень і намагається одержати дані, які близькі до них.

Систематичні похибки можна звести до мінімуму, шляхом удосконалення методу вимірювання, старанного налагодження приладів, а також завдяки майстерності дослідника.

Випадкові похибки обумовлені причинами, які можуть змінюватися по величині та напрямку. Їх причинами, зокрема, можуть бути: випадкові похибки приладів під час вимірювання,

випадкові втрати та забруднювання, зміна умов довкілля (температури, вологості та ін.) під час вимірювання тощо.

З метою зменшення випадкових похибок, дослідження повторюють кілька разів і беруть середньоарифметичне значення від окремих результатів. Ця величина є найкращим наближенням до істинного значення величини, що вимірюється. Результати, які різко відрізняються від результатів серії, треба не враховувати.

Оцінку випадкових похибок проводять на підставі величини розбіжності між окремими визначеннями. Звичайно здійснюють декілька вимірювань, які мають свої похибки. У багатьох випадках похибки окремих вимірювань частково або даже повністю компенсуються одне одним, і остаточні результати можуть бути точнішими, ніж точність окремих вимірювань.

Точність вимірів, як вже визначалося, залежить від застосованого методу досліджень. Для визначення точності методу та виключення можливих похибок при використанні конкретного методу користуються різними підходами.

Так, наприклад, для визначення похибок, які можуть бути викликані внесенням реактивів, проводять так звану «сліпу» пробу. Вона полягає в тому, що паралельно з аналізом зразка проводять всі операції з реактивами, які використовуються при дослідженні, але без зразка. Треба мати на увазі те, що не всі дослідження потребують «сліпої» проби, а тільки ті, де виникають сумніви щодо точності аналізу.

Основний прийом перевірки точності одержаних результатів – це проведення кількох паралельних визначень, причому їх результати повинні мати добру збіжність (див. вище). Якщо паралельні результати не збігаються, то це свідчить про суттєві похибки дослідження.

Характерні похибки досліджень можливі на кожному їх етапі (рис. 114). На *етапі планування експериментальних досліджень* виникнення похибок пов'язане, в основному, з недостатньо повним опануванням умов досліджень, неадекватним вибором методів. При виборі методу дослідження один з критеріїв повинен бути діапазон змін величини, яка досліджується, і точність виміру.

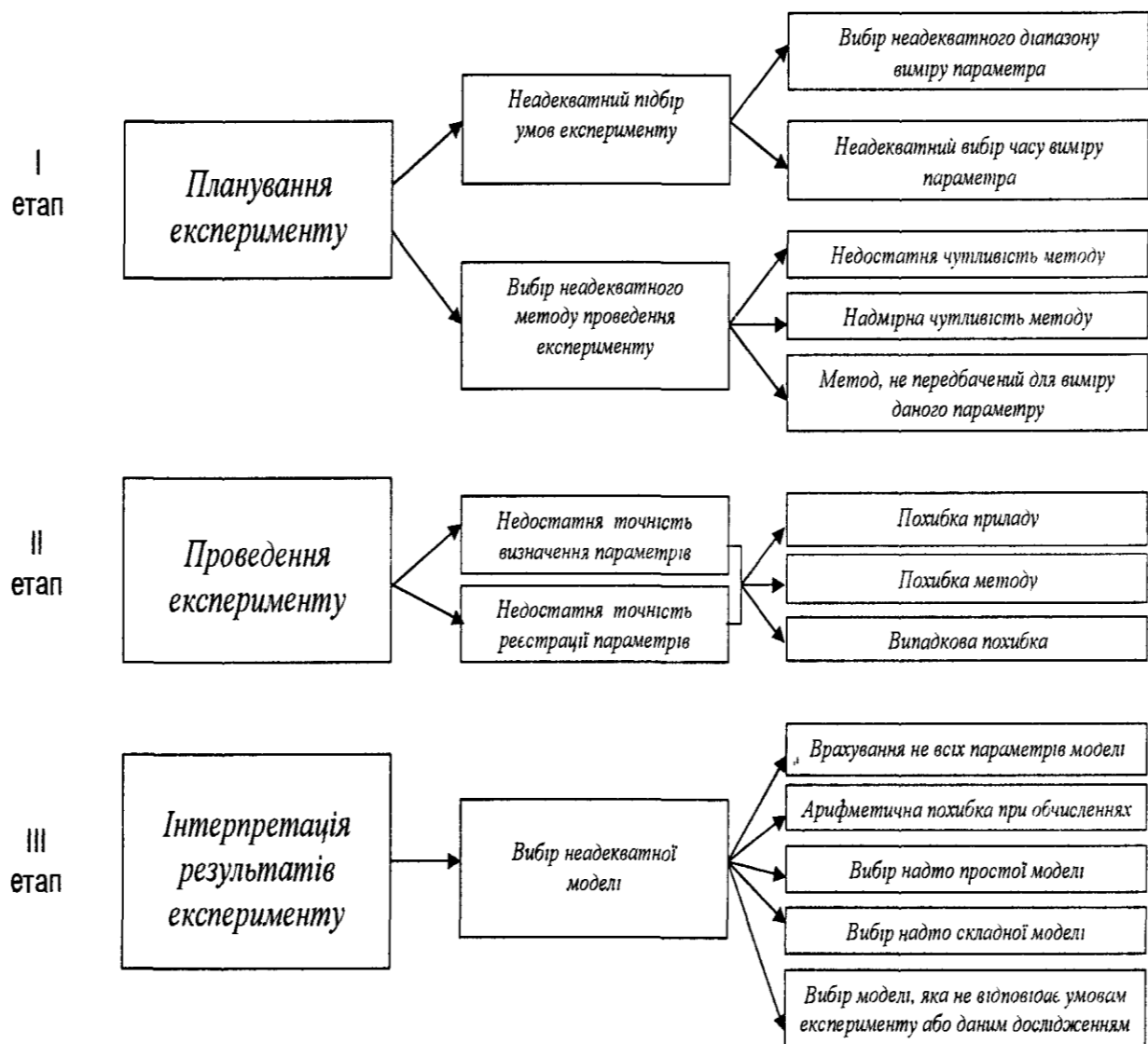


Рис. 114. Основні похибки при проведенні аналітичних досліджень.

Похибки на етапі проведення експериментальних досліджень обумовлені, в першу чергу, недостатньою точністю визначення величин досліджуваних параметрів, а також їх реєстрації. Похибки, які пов'язані з вимірами, можуть бути спричинені вимірювальними приладами, похибками методу, а також бути випадковими. Поява похибок вимірювальних приладів може бути обумовлена недостатньою точністю вимірів, які проводяться за допомогою цих приладів, а також їх несправністю. Крім того, необхідно мати на увазі те, що більшість приладів у певних діапазонах вимірів має нелінійну залежність між величиною сигналу, який потрапляє на прилад, і показниками його реєструючого пристрою. Тому необхідно

переконатися в тому, що дослідження проводяться на лінійній ділянці визначення вимірювальним приладом показника, який ним визначається.

Треба також пам'ятати, що любий прилад має інерційність, тобто для того, щоби відбувся акт тієї чи іншої реєстрації, необхідний певний час. Може статися так, що цей час більш тривалий, ніж час відбуття суттєвих змін в системі дослідження.

Похибка методу залежить, насамперед, від похибок вимірювальних приладів, діапазону вимірювального параметра, що досліджується, самого об'єкту дослідження тощо. Так, наприклад, точність зважування на аналітичних терезах для речовин масою більше 0,01 г становить 0,1 – 0,3 %, речовин масою 0,001 г – приблизно 1 %, а меншою масою ніж 0,001 г – більше 1 %.

Похибки на *етапі інтерпретації результатів* можуть появитися внаслідок вибору неадекватної моделі обробки результатів досліджень. Це пов'язане, насамперед, зі залученням не всієї інформації, а також похибок при обчисленнях.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Основні санітарні вимоги до хімічних аналітичних лабораторій.
2. Вимоги щодо проходження інструктажу з безпеки праці і протипожежних заходів.
3. Особливості праці з:
 - а) кислотами, лугами і токсичними речовинами;
 - б) легкозаймистими речовинами;
 - в) з скляним посудом;
 - г) з балонами, які містять стиснутий і скраплений газ.
4. Основні правила надання долікарської допомоги.
5. Основні вимоги до приміщень хімічної аналітичної лабораторії.
6. Основні вимоги до водопостачання та каналізації в хімічній аналітичній лабораторії.
7. Газопостачання та вимоги до нього в хімічній аналітичній лабораторії.
8. Електричне обладнання в хімічній аналітичній лабораторії, правила роботи з ним. Захисні контури заземлення.
9. Основні вимоги до вентиляції в хімічній аналітичній лабораторії. Кратність обміну повітря.
10. Лабораторні меблі:
 - а) столи;
 - б) шухляди;
 - в) раковини для миття посуду;
 - г) витяжні шафи.
11. Загальна характеристика матеріалів для виготовлення лабораторного посуду і пристроїв. Хімічно- і термостійкі матеріали:
 - а) просте і кварцове скло;
 - б) фарфор;
 - в) метали;
 - г) пластик.
12. Елементи скляних з'єднань:
 - а) шліфи;
 - б) переходи;
 - в) вигини;
 - г) алонжи;

д) насадки.

13. Загальна характеристика основного лабораторного посуду:

- а) піпетки;
- б) дозатори;
- в) пробірки;
- г) колби;
- д) циліндри;
- е) мензурки, стакани і бюкси;
- є) бюретки;
- ж) лійки;
- з) крапельниці;
- и) краплєвловлювачі;
- і) промивалки;
- ї) холодильники і дефлегматори;
- й) ексикатори;
- к) ступки, тиглі та кухлі.

14. Загальна характеристика допоміжних пристосувань в хімічній аналітичній лабораторії:

- а) штативи і тримачі;
- б) гумові та пластмасові трубки (шланги), затискачі для трубок;
- в) корки.

15. Загальна характеристика реактивів:

- а) класифікація реактивів за ступенем чистоти;
- б) основні правила поводження з реактивами.

16. Основні методи миття посуду.

17. Особливості миття посуду хромовими сумішами.

18. Основні вимоги і правила сушіння лабораторного посуду.

19. Загальна характеристика технічних та аналітичних терез.

20. Основні типи терез:

- а) безважельні та важельні терези;
- б) двохпризменні терези;
- в) квадрантні терези;
- г) торсійні терези.
- д) електронні терези.

21. Основна характеристика терез:

- а) гранично допустиме навантаження;
- б) допустима похибка показань;

- в) допустима варіація показань;
 - г) чутливість;
 - д) ціна ділення;
 - е) швидкодія.
22. Похибки при вимірюванні ваги терезами та методи їх врахування.
23. Загальна характеристика методів вимірювання температури.
24. Типи рідинних термометрів.
25. Загальна характеристика термометрів, пірометрів, термохімічних та електронних вимірювачів температури.
26. Основні методичні підходи регулювання температури.
27. Основні прилади для нагрівання речовин:
- а) газові пальники;
 - б) електричні плитки і кип'ятильники;
 - в) нагрівальні бані;
 - г) електричні печі;
 - д) сушильні шафи;
 - е) термостати.
28. Загальна характеристика приладів для охолодження:
- а) кільцеві трубки;
 - б) охолоджуючі суміші;
 - в) посудини Д'юара.
29. Основні методи створення розрідження (вакууму) в герметизованих приладах:
- а) вакуумні та форвакуумні насоси;
 - б) водоструменеві насоси.
30. Основні методи прегонки (дистиляції) рідин:
- а) проста перегонка рідин;
 - б) дробова (фракційна) прегонка рідин;
 - в) особливості прегонки рідин при зниженому тиску;
 - г) особливості прегонки рідин під водяною парою;
 - д) особливості розділення рідин ректифікацією.
31. Основні методи очищення води:
- а) демінералізація води перегонкою, будова і принцип дії дистиляторів;
 - б) іонообмінна очистка води.
32. Основні принципи і пристрої для фільтрування розчинів.

33. Основні пристрої і апаратура для центрифугування речовини:
- а) типи центрифуг та роторів;
 - б) класифікація центрифуг за фактором розділення;
 - в) коефіцієнт і константа седиментації, фактор розділення – їх значення для визначення ефективності центрифугування.
34. Основні методи концентрування макромолекул у розчинах:
- а) випаровування;
 - б) висолювання;
 - в) діаліз;
 - г) ліофілізація.
35. Основні підходи для премішування і збовтування речовин.
36. Титрування розчинів:
- а) дайте визначення понять «титр, титрування»;
 - б) основні способи визначення титру речовин;
 - в) основні способи проведення титрування розчинів;
 - г) методи фіксування точки еквівалентності при титруванні розчинів.
37. Основні методи екстракції речовин:
- а) екстракція твердих речовин;
 - б) екстракція речовин з розчинів.
38. Основні принципи кристалізації речовин:
- а) особливості вибору розчинника для кристалізації речовин;
 - б) приготування розчинів для кристалізації;
 - в) особливості протікання процесу кристалізації та виділення кристалів;
 - г) кристалізація речовин сублімацією (возгонкою).
39. Основні методи визначення густини речовин:
- а) визначення відносної густини речовин;
 - б) визначення густини речовин за допомогою піктометрів;
 - в) визначення густини речовин аерометрами;
 - г) визначення густини речовин гідростатичним зважуванням.
40. В'язкість речовин та основні її характеристики (динамічна, кінематична і відносна в'язкість).
41. Основні типи віскозиметрів.

42. Основні методи визначення температури плавлення речовин.
43. Основні методи визначення температури кипіння речовин.
44. Основні методи висушування (осушування) речовин:
 - а) осушуючі реагенти;
 - б) особливості висушування (осушування) твердих речовин, рідин і розчинів, газів.
45. Вологість речовин і основні методи її визначення:
 - а) гідроскопічна, сорбована і стехіометрична волога;
 - б) дистиляційно-азеотропний метод визначення вологості речовин;
 - в) екстракційний метод визначення вологості речовин;
 - г) хімічний метод визначення вологості речовин;
 - д) психрометричний метод визначення вологості речовин;
 - е) гідрометричний метод визначення вологості речовин.
46. Основні методи визначення тиску речовин:
 - а) ртутні манометри;
 - б) деформаційні манометри;
 - в) вакуумметри.
47. Регулювання тиску у вакуумованій системі.
48. Основні методи здрібнення речовин.
49. Ситовий аналіз і його застосування для визначення ступеню подрібнення речовин.
50. Розчини та основні методи їх приготування.
51. Способи вираження концентрації речовин (масова і об'ємна відсоткова, молярна, нормальна, грам-молярна, грам-еквівалентна).
52. Основні прийоми приготування приблизної та точної концентрації речовин.
53. Основні правила зведення результатів досліджень в таблиці, їх типи.
54. Основні правила зведення результатів досліджень в ілюстрації (рисунки), їх типи.
55. Основні показники контролю результатів досліджень:
 - а) збіжність результатів;
 - б) відтворюваність результатів;
 - в) зміщення результатів;
 - г) правильність вимірів;

- д) прицезійність результатів;
- е) приняте еталонне значення результатів;
- є) точність результатів.

56. Можливості похибки при дослідженнях:

- а) похибки вимірювання;
- б) абсолютні похибки;
- в) відносні похибки;
- г) систематичні (постійні) похибки;
- д) випадкові похибки;

е) обумовленність можливості похибок на етапі планування, проведення досліджень, а також інтерпритації результатів.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Аксельрод Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование .– М.: Химия, 1974.

Войналович О.В. Довідкові матеріали з охорони праці (у схемах, таблицях і графіках). – К.: ВЦ НУБіП України, 2012.

Войцицький В.М., Бабенюк Ю.Д., Рудич В.В., Марченко Ф.С. Общие принципы организации биохимических исследований.– К.: УМК ВО, 1989.

Гарбарец Б.А. Биохимическая лабораторная техника.–К.: Зров'я, 1983.

ДСТУ ГОСТ ISO 5725–2:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основний метод визначення повторюваності та відтворюваності стандартного методу вимірювань. – К.: Держспоживстандарт України, 2006.

ДСТУ ГОСТ ISO 5725:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 3. Проміжні показники прецизійності стандартного методу вимірювання. – К.: Держстандарт України, 2006.

ДСТУ ГОСТ ISO 5725:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 4. Основні методи визначення правильності стандартного методу вимірювань. – К.: Держспоживстандарт України, 2006.

ДСТУ ГОСТ ISO/IEC 17025:2006. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій. – К.: Держспоживстандарт України, 2007.

Захаров Л.Н. Начала техники лабораторных работ. – Л.: Химия, 1981

Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. – Л.: Химия, 1985.

Коростелев П.П. Лабораторная техника химического анализа. – М.: Химия, 1981.

Крищенко В.П. Техніка лабораторних робіт. – К.: Урожай, 1990.

Кучеренко М.Є., Бабенюк Ю.Д., Войцицький В.М. Сучасні методи біохімічних досліджень. – К.: Фітосоціоцентр, 2001.

Любина А.Я., Неменова Ю.М., Помес М Э., Чернобельская Г.М. Руководство к практическим занятиям по технике лабораторных работ. – М.: Медицина, 1988.

Мельничук С.Д., Мельничук Д.О., Мельникова Н.М., Вовкотруб М.П. Основні методи та прилади лабораторних досліджень. – К.: ВЦ НАУ, 2004.

Мельничук С.Д., Хижняк С.В., Цвіліховський В.І. Методичні вказівки до занять з дисципліни «Сучасні методи та прилади біохімічних досліджень» для підготовки експертів-аналітиків за спеціальністю «Лабораторна справа» освітньо-кваліфікаційного рівня – «Магістр». – К.: ВЦ НУБіП України, 2012.

Методы практической биохимии // Под ред. *Б. Уильямса, К. Уилсона.* – М.: Мир, 1978.

Новіков В.М., Никитюк О.А. Розробка систем якості в лабораторіях та аналіз вимог ДСТУ ГОСТ ISO/IES 17025. – Київ.: Вид – во Нора – Прінт, 2001.

Новіков В.М., Никитюк О.А. Основи аудиту в лабораторіях. – Київ.: Вид – во Нора – Прінт, 2004.

Рачинський Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. – Л.: Химия, 1982.

Руководство к лабораторным занятиям по биорганической химии // Под ред. *М.А. Тюкавкиной.* – М: Медицина, 1985.

ISO/IES 17025:2005. «General requirements for the competence of testing and calibration laboratories».

ISO/IES Guide 99 – 12:2007. «International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms».