# ЛЕКЦИЯ 10. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗОВ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ И АНАЛИЗОВ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ПРОДУКТОВ (7 РАЗРЯД)

## Очистка веществ

**Методы очистки веществ**

Некоторые химические реактивы для выполнения аналитических работ приходится в лаборатории подвергать очистке. Очистка производится фильтрованием, перегонкой, перекристаллизацией, экстракцией, методами хроматографии и ионофореза.

**Фильтрование**

Фильтрование проводят для отделения твердых частиц от жидкости, например нерастворимых примесей от раствора реактива. Фильтрование основано на пропускании смеси жидкости с твердой фазой через пористый фильтр, например через фильтровальную бумагу. Поры (отверстия) в бумаге настолько малы, что через них проходит только жидкость, а все твердые частицы остаются на фильтре. Как скорость фильтрования, так и степень очистки зависят от размеров пор фильтра. На скорость фильтрования оказывает большое влияние вязкость жидкости и ее температура. Горячие жидкости всегда фильтруются быстрее, чем холодные.

Для фильтрования применяют стеклянную воронку, которую укрепляют в кольце штатива или в специальной дощечке с отверстием для фильтрования. Иногда для небольших воронок делают специальный стеклянный крючок, с помощью которого можно прикрепить воронку непосредственно к стакану.

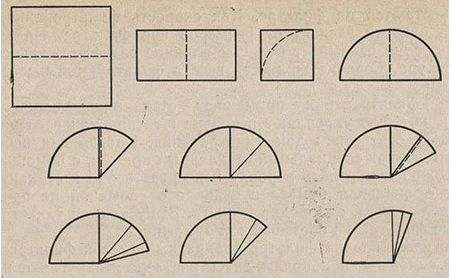
Фильтровальная бумага в отличие от обычной не проклеена, более волокниста, однородна и чиста. Выпускаются также готовые круглые фильтры из обеззоленной бумаги.

Для изготовления фильтра квадратный листок фильтровальной бумаги складывают пополам, затем вчетверо и округляют внешние края ножницами. Отделяют один слой бумаги, образуя угол, и подгоняют фильтр к воронке. Края фильтра должны быть на 3-5 мм ниже края воронки. Пространственный угол воронки должен быть равен 60°, но иногда раструб воронки несколько отклоняется от 60° в большую или меньшую сторону, и тогда фильтр не прилегает плотно к стенкам воронки. В этом случае, несколько меняя угол перегиба фильтра в ту или другую сторону, плотно подгоняют фильтр к стенкам воронки. После подгонки фильтра к воронке его смачивают чистым растворителем, для водных растворов - водой и, поглаживая чистым пальцем, прижимают фильтр к стенкам воронки так, чтобы под ним не было пузырьков воздуха.

Фильтрование проходит довольно быстро, когда в трубке воронки образуется столбик жидкости. Если столбик жидкости в трубке не образовался, тогда в воронку наливают воду выше краев фильтра, затем пальцем немного приподнимают фильтр и опускают его, стекающая жидкость почти всегда образует столбик в трубке воронки. Для этой же цели иногда удлиняют стеклянную трубку воронки резиновой трубкой.

Жидкость для фильтрования сливают в воронку по стеклянной палочке, прислонив к ней носик стакана. Палочку держат над фильтром вертикально, не прислоняя к фильтру. Если в растворе имеется осадок, то нужно дать ему отстояться, профильтровать осторожно большую часть жидкости и только под конец вылить раствор вместе с осадком. Это делается для того, чтобы осадок не забивал пор фильтра в начале фильтрования, и чтобы оно не длилось слишком долго.

Для очистки растворов реактивов часто применяют плоеные (складчатые) фильтры, фильтрование через которые происходит гораздо быстрее. Плоеный фильтр делается также из квадратного листа фильтровальной бумаги. Сначала его складывают и обрезают как обычный фильтр (рис. 10.1). Затем отвертывают половину и правую четвертушку сгибают пополам внутрь, отгибают верхнюю восьмушку и складывают ее пополам, полученную шестнадцатую долю снова складывают пополам. По этой дольке (1/32 фильтра) складывают гармошкой весь фильтр. Готовый фильтр развертывают и вкладывают в воронку. Если фильтр большого размера, то он может прорваться во время фильтрования, для предотвращения этого в воронку вкладывают сначала небольшой обычный фильтр и плотно подгоняют к воронке. Необходимо также при складывании фильтра стремиться к тому, чтобы складки не подходили вплотную к центру фильтра.

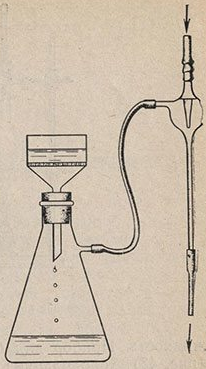


*Рисунок 10.1.Порядок складывания фильтра*

Никогда не следует наливать жидкость до самого края фильтра. Конец трубки воронки нужно прислонить к стенке стакана для того, чтобы не было разбрызгивания фильтрата. Если фильтрат получился мутным, его фильтруют еще раз через тот же фильтр.

Концентрированные растворы кислот и щелочей, а также растворы перманганата фильтровать через бумагу нельзя, так как эти вещества разрушают ее. Их фильтруют обычно через стеклянную вату. Для этого вату обрабатывают сначала нагреванием с соляной кислотой, а затем хорошо промывают водой. Такую вату хранят в стакане с дистиллированной водой, а для фильтрования ее вкладывают в угол воронки. После конца фильтрования ее промывают водой и кладут в тот же стакан для хранения. Концентрированные растворы можно также фильтровать через стеклянные фильтрующие воронки с пористой пластинкой, применяя отсасывание.

Для отфильтровывания большой массы твердого вещества от жидкости применяют фильтрование с отсасыванием. Для этого пользуются колбой Бунзена и воронкой Бюхнера. Воронка вставляется в отверстие резиновой пробки, подобранной к горлу колбы Бунзена - толстостенной конической колбы с отростком для отсасывания; на отросток надевается резиновая трубка от водоструйного насоса (рис. 10.2).



*Рисунок 10.2. Фильтрование на воронке Бюхнера*

На перегородку воронки кладут два бумажных фильтра соответствующего диаметра, смачивают их дистиллированной водой и плотно прижимают к перегородке стараясь удались все пузырьки воздуха из-под фильтров. Открыв водоструйный насос, проверяют, хорошо ли приложены фильтры. Если фильтры лежат хорошо, то будет слышен спокойный шумящий звук. Если же имеется подсос воздуха, то слышится свистящий звук. В этом случае фильтры прижимают пальцем к сетчатой перегородке до тех пор, пока свист не сменится спокойным шумящим звуком.

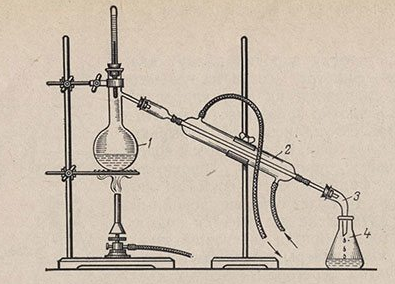
Не закрывая водоструйного насоса, сразу же вливают в воронку фильтруемую жидкость (до половины высоты воронки) и периодически добавляют ее, не допуская оголения фильтров. В силу разрежения, создаваемого в колбе Бунзена, жидкость довольно быстро протекает через фильтры. Осадок обычно одновременно с жидкостью переносят на фильтры, хорошо размешав смесь стеклянной палочкой. Рыхлый осадок уплотняют в воронке плоской стеклянной пробкой от бутыли. Отсасывание продолжают до полного прекращения появления капель с носика воронки. Необходимо следить, чтобы колба не наполнялась фильтратом до самого отростка.

Для прекращения отсасывания отсоединяют от колбы Бунзена резиновую трубку, идущую от водоструйного насоса, а затем выключают насос. Если водоструйный насос начать закрывать сразу, не отсоединив от «сосалки», то вода из насоса может попасть в фильтрат вследствие уменьшения давления внутри насоса. Воронку вынимают из колбы, вещество вытряхивают на фильтровальную бумагу и сушат. Фильтрование с отсасыванием применяют при перекристаллизации веществ.

Иногда требуется фильтровать горячие растворы, чтобы они не остывали во время фильтрования. Для этого применяют воронки горячего фильтрования.

**Перегонка**

Перегонкой (дистилляцией) производят очистку жидких веществ (например, воды, соляной кислоты, спиртов, эфира) от нелетучих примесей. Перегонка основана на том, что жидкость при нагревании до определенной температуры, зависящей от состава жидкости и атмосферного давления, начинает кипеть - бурно переходить в газообразное состояние (пар). Если этот пар охладить, отводя по газоотводной трубке, то он превратится в жидкость. Прибор для перегонки состоит из перегонной колбы 1 (рис. 10.3), холодильника 2 и приемника 4. Все нелетучие примеси, находящиеся в жидкости в растворенном состоянии, остаются в перегонной колбе.



*Рисунок 10.3. Прибор для перегонки: 1 – перегонная колба; 2 – холодильник; 3 – аллонж; 4 - приемник*

Для сборки аппарата для перегонки жидкости используют колбу Вюрца - круглодонную колбу с длинной шейкой, от которой отходит длинная узкая отводная трубка. Горло колбы Вюрца закрывают резиновой или корковой пробкой с термометром; пробка должна быть плотно подогнана к горлу колбы. Термометр помещают так, чтобы его резервуар со ртутью был напротив отверстия отводной трубки и не касался стенок горла колбы. Конец отводной трубки пропускают через подогнанную пробку в холодильник Либиха на 3-4 см. Это сочленение также должно быть герметичным. На другом конце холодильника укрепляют аллонж 3 (см. рис. 10.3) - стеклянную изогнутую трубку, насаживая ее широким концом на пробку, надетую на конец холодильника, который пропущен через пробку на 2-3 см. Суженный конец аллонжа опускается в приемник, которым может быть любая посуда (колба, склянка).

Иногда холодильник Либиха состоит из отдельных частей, не спаянных между собой: холодильной трубки и холодильной рубашки. Для сборки такого холодильника трубку пропускают в рубашку и скрепляют с нею посредством отрезков (колец) резиновой трубки. Резиновую трубку подбирают к муфтам рубашки и надевают на них, затем пропускают через них холодильную (газоотводную) трубку, хорошо смазав ее вазелином и все время поворачивая.

При включении холодильника всегда подсоединяют нижний конец его рубашки, который обращен к приемной колбе, к водопроводному крану резиновой трубкой. От верхнего конца делают отвод в сточную раковину. Нужно следить, чтобы рубашка холодильника всегда была заполнена водой.

Колбу Вюрца укрепляют в лапке штатива так, чтобы ее можно было нагревать. Лапка должна обхватывать горло колбы выше отводной трубки. Подсоединяют колбу к холодильнику, укрепленному на втором штативе. Осторожно вынимают пробку с термометром, вставляют в горло колбы воронку с трубкой, спускающейся ниже отверстия отводной трубки, и наливают в колбу на 2/3 ее объема жидкость, которую нужно перегонять. Помещают в колбу несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца, чтобы обеспечить равномерное кипение жидкости. Недопустимо во время перегонки бурное вскипание жидкости, так как это может привести к попаданию капель в отводную трубку и к загрязнению дистиллята.

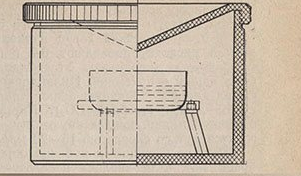
Закрыв колбу пробкой с термометром и проверив надежность сборки прибора, подают воду в холодильник и затем включают нагрев. Обогрев можно вести на газовой горелке через сетку, на водяной бане или другими средствами. После закипания жидкости обогрев уменьшают настолько, чтобы происходило равномерное кипение.

Никогда не следует выпаривать жидкость полностью, ее должно оставаться в перегонной колбе 10-15% от первоначально взятого объема. Для новой заправки колбы обогрев выключают, дают колбе несколько остыть, осторожно вынимают пробку с термометром и доливают жидкость через воронку. Время от времени остатки с загрязнениями следует удалять из перегонной колбы.

Изготовляют также перегонные аппараты целиком из стекла. Такой аппарат состоит из перегонной и приемной колб и холодильника на пришлифованных пробках. Для термометра в пробке перегонной колбы имеется специальный кармашек. Согнутый конец трубки холодильника перед шлифом к приемной колбе имеет отросток для отвода избытка газов.

Многие жидкости имеют свои характерные особенности, которые необходимо учитывать при перегонке. Поэтому прежде, чем приступать к перегонке какого-либо вещества, нужно по руководству хорошо ознакомиться с особенностями ее проведения.

В некоторых случаях для перегонки применяют специальный прибор. Он представляет собой цилиндрический сосуд вместимостью 1л, снабженный навинчивающейся крышкой с внутренним конусом (рис. 10.4). Внутри цилиндра размещены треножник и чашка. Все детали сделаны из фторопласта-4.



*Рисунок 10.4. Фторопластовый прибор для дистилляции кислот*

Этот прибор используют, например, для получения особо чистой фтористоводородной кислоты для спектрального анализа кремния и его соединений.

В цилиндрический сосуд наливают 500-600 мл очищаемой фтористоводородной кислоты, добавляют 0,2 г спектрально чистого угольного порошка и тщательно перемешивают фторопластовым шпателем. На треножник ставят пустую чашку - приемник. Цилиндрический сосуд закрывают крышкой и помещают на кипящую водяную баню. Крышку сосуда с внешней стороны охлаждают сухим льдом (твердой CO2). Пары кислоты, охлаждаясь на конусообразной стороне крышки, конденсируются и стекают с вершины конуса в чашку. Перегонку ведут со скоростью 15-20 мл/ч. Первую фракцию и кубовой остаток (по 10% от загруженной кислоты) отбрасывают. Для анализа используют среднюю фракцию. Очищенную кислоту хранят во фторопластовом баллончике с хорошо завинчивающейся пробкой.

В описанном приборе кроме фтористоводородной кислоты можно перегонять соляную и азотную кислоты, а также очищать растворы аммиака, этиловый спирт, воду.

**Перекристаллизация**

Сущность перекристаллизации состоит в том, что очищаемое вещество растворяют в возможно малом объеме горячей воды, раствор отфильтровывают от нерастворимых примесей и фильтрат быстро охлаждают. Вследствие уменьшения растворимости при охлаждении часть вещества выделяется из раствора в виде кристаллов. Растворенные загрязняющие вещества, присутствующие в значительно меньших количествах, чем основное вещество, не выкристаллизовываются, а остаются в маточном растворе. Отделив кристаллы от маточного раствора фильтрованием, получают вещество в довольно чистом состоянии.

Иногда очистить вещество однократной перекристаллизацией не удается, тогда ее повторяют 2-3 раза. Перекристаллизацией нельзя очистить вещество от загрязнений, участвующих в построении кристаллической решетки очищаемого вещества, т.е. образующих с ним так называемые смешанные кристаллы.

**Перекристаллизация щавелевой кислоты**

Перекристаллизованную щавелевую кислоту состава H2C2O4-2H2O применяют для установки титра растворов перманганата калия KMnO4 или растворов щелочей NaOH или KOH.

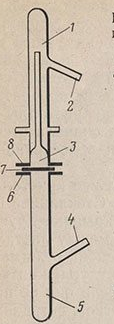
Берут в стакан вместимостью 300 мл на лабораторных химических весах 100 г продажной щавелевой кислоты; затем отмеряют мерным цилиндром и наливают в стакан 150 мл горячей дистиллированной воды. Нагревают на газовой горелке (на асбестированной сетке) до полного растворения навески, перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой. На дне может остаться лишь незначительный белый аморфный нерастворимый остаток.

Горячий раствор весь сразу фильтруют через складчатый фильтр, вложенный в воронку с короткой трубкой. В длинной трубке воронки может произойти кристаллизация щавелевой кислоты, и трубка будет забита кристаллами. Во избежание кристаллизации во время фильтрования желательно пользоваться воронкой для горячего фильтрования. Фильтрат собирают в стакан, поставленный в кристаллизатор с холодной водой. После окончания фильтрования фильтрат хорошо перемешивают в течение 10 мин стеклянной палочкой.

Выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. В воронку вкладывают два фильтра, смочив и плотно прижав их ко дну воронки, и включают водоструйный насос. Весь раствор вместе с кристаллами выливают в воронку. Остатки кристаллов очищают стеклянной палочкой со стенок стакана в воронку. Отсасывание ведут до тех пор, пока не прекратится появление капель на кончике трубки воронки, а кристаллы не приобретут снежно-белый цвет. После отсасывания сначала отсоединяют колбу от насоса, а затем закрывают кран водоструйного насоса.

Воронку вынимают из колбы и вытряхивают из нее кристаллы на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги. Стеклянной палочкой распределяют кристаллы ровным слоем, накрывают другим листом, сложенным вдвое, и отжимают кристаллы между листами. Если бумага стала мокрой, берут новые листы и снова отжимают кристаллы до тех пор, пока бумага не перестанет увлажняться. Кристаллы «перебирают» стеклянной палочкой, и если они не пристают к ней или полностью отстают от нее при легком встряхивании, то высушивание считают законченным. Кристаллы оставляют на воздухе еще на полчаса, распределив их тонким слоем на листе фильтровальной бумаги, затем пересыпают в банку или бюкс с хорошей пробкой. Выход около 70 г.

Оуэн предложил удобный прибор для перекристаллизации органических веществ для микроанализа (рис. 10.5). В таком приборе, но только большего размера, можно проводить перекристаллизацию небольших проб веществ для обычного анализа.



*Рисунок 10.5. Прибор Оуэна для перекристаллизации огранических веществ*

Прибор состоит из двух одинаковых кристаллизационных трубок 1 и 5 и центральной части 3. Герметичность соединений создается фланцами 6 и 8, сжатыми пружинным зажимом. Каждую часть изготовляют из стеклянной трубки диаметром 10 мм с припаянными обычными фланцами. Удобно иметь несколько кристаллизационных трубок 1 и 5. Фильтрование проводят через один или два плотных бумажных фильтра 7 диаметром 2 см. Для удаления влаги трубки предварительно хорошо просушивают. Сушку можно проводить продуванием теплого воздуха через отростки 2 или 4, поместив в них кусочки ваты для защиты от попадания атмосферной пыли.

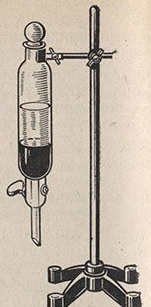
Для отделения нерастворимых примесей в трубке 5 растворяют навеску твердого вещества в соответствующем растворителе, заполняя трубку на 1 см ниже выхода отростка 4. Трубку закрывают пробкой, закрепляют на штативе и подогревают до полного растворения навески. Затем прибор собирают, как показано на рис. 10.5, вставив между фланцами бумажный фильтр, осторожно переворачивают и фильтруют горячий раствор в трубку-приемник 1. Для ускорения фильтрования можно применять слабое отсасывание через отросток 2 или слабое давление через отросток 4.

Трубку-приемник 1, содержащую чистый фильтрат, используют для кристаллизации вещества путем охлаждения или выпаривания растворителя с отсасыванием. Для кристаллизации центральную часть с трубкой отъединяют и заменяют пробкой (фланец 8). После выделения кристаллов пробку вынимают, на фланцы накладывают бумажный фильтр, прикрепляют центральную часть (трубкой вверх) к другой приемной трубке 5. Затем прибор переворачивают и маточный раствор фильтруют с отсасыванием. Приемник 5 отделяют, фильтрат выливают в сборник, а трубку ополаскивают растворителем. Приемник снова присоединяют к центральной части и прибор переворачивают. Для промывки в трубку с кристаллами через отросток 4 вводят промывную жидкость и содержимое встряхивают. Прибор переворачивают и промывную жидкость отфильтровывают с отсасыванием. Промывку можно повторять много раз.

После промывки основная часть кристаллов оказывается на фильтре. Центральную часть прибора отделяют. Кристаллы вместе с фильтром стряхивают постукиванием на чистый лист фильтровальной бумаги. Кристаллы счищают на фильтр и с фильтром сушат в сушильном шкафу. Гигроскопические вещества высушивают прямо в трубке, при этом центральную часть снимают и заменяют стеклянной крышкой. Отсасывание проводят через трубку 4.

**Экстракция**

Слово экстракция означает извлечение. Очистка жидкостей экстракцией основана на различной растворимости отдельных веществ в разных растворителях. Очистку экстракцией проводят, взбалтывая раствор с несмешивающейся с водой жидкостью, в которой загрязнения растворяются лучше, чем в воде. Экстракцию проводят в делительной воронке (рис. 10.6).



*Рисунок 10.6. Делительная воронка*

Раствор, подвергающийся очистке, наливают не более чем до половины делительной воронки. Туда же добавляют подходящий растворитель, не смешивающийся с водой, в количестве не более половины взятого для очистки раствора. Закрыв делительную воронку и придерживая одной рукой пробку, а другой кран, плавным движением перевертывают воронку несколько раз вверх и вниз. Нельзя энергично взбалтывать содержимое воронки, так как при этом может образоваться устойчивая эмульсия, на расслаивание которой потребуется много времени. Перемешивание нужно вести 15-20 мин так, чтобы слои жидкости как бы скользили один по другому. Время от времени взбалтывание прекращают и в перевернутом состоянии (когда кран приподнят кверху) осторожно приоткрывают кран для выравнивания давления газов.

По окончании экстрагирования делительной воронке дают постоять в штативе до тех пор, пока не произойдет полное расслоение жидкостей и между ними не установится резкая граница. После этого открывают пробку, а затем, осторожно открывая кран, сливают нижний слой жидкости в стакан. Для уменьшения скорости вытекания жидкости под конец истечения кран слегка прикрывают. Затем кран закрывают и выливают оставшуюся жидкость через горло воронки в другой стакан. Для полноты очистки экстракцию повторяют несколько раз.

**Очистка дитизона**

Для фотометрического определения цинка готовят 0,02%-ный раствор очищенного дитизона в хлороформе. Для этого 0,2 г дитизона растворяют в 20 мл хлороформа и проводят очистку раствора экстракцией. Раствор помещают в делительную воронку вместимостью 600 мл, добавляют 200 мл 2%-ного (по объему) раствора аммиака и хорошо взбалтывают. Дитизон при этом переходит в аммиачный слой. Слой хлороформа отделяют и выбрасывают. Добавляют еще 5 мл хлороформа, снова перемешивают и сливают слой хлороформа. Промывку порциями по 5 мл хлороформа продолжают до тех пор, пока слой хлороформа не перестанет окрашиваться в красный цвет.

В воронку к аммиачному раствору дитизона приливают 50 мл хлороформа, 4 мл соляной кислоты (1:1) и по каплям избыток ее до кислой реакции, затем хорошо перемешивают. Дитизон переходит в хлороформ; раствор окрашивается в зеленый цвет. Слой хлороформа промывают два раза водой. Раствор дитизона сливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят хлороформом до метки и хорошо перемешивают.

**Фильтрование**

Фильтрование - процесс отделения взвешенных твердых частиц в жидкостях или газах. Жидкость или газ с находящимися в них частицами твердого вещества пропускают через пористый материал (фильтр), размеры пор которого столь малы, что частицы твердого тела не проходят сквозь фильтр. Размеры пор определяют способность фильтра задерживать твердые частицы различной крупности, а также его производительность, т. е. количество жидкости, которое может быть отделено в единицу времени.

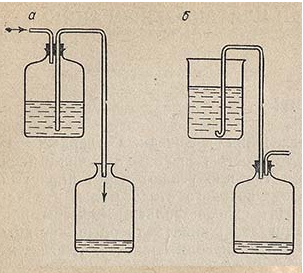
На процесс фильтрования влияют вязкость жидкости и разность давлений по обе стороны фильтра. Чем выше вязкость жидкости, тем труднее ее фильтровать. Так как вязкость жидкости понижается с повышением температуры, то горячие жидкости легче фильтровать, чем холодные. Фильтрование вязких жидкостей часто можно облегчить, разбавляя их растворителем, который по окончании фильтрования можно легко отогнать. Чем больше разность давлений, тем выше скорость фильтрования. Поэтому фильтрование часто проводят при уменьшенном или избыточном давлении. При фильтровании под давлением студнеобразных осадков последние плотно прилегают к фильтру, поры которого легко забиваются, и фильтрование прекращается.

Если размер частиц твердой фазы меньше размера пор фильтра, отфильтровать взвесь не удается. Так, обычные бумажные фильтры не задерживают мелкодисперсные частицы многих коллоидных растворов. В таких случаях перед фильтрованием коллоидный раствор нагревают или к нему добавляют электролит, что приводит к коагуляции (укрупнению частиц и образованию осадка).

Когда цель фильтрования - получение прозрачного фильтрата, а не чистого осадка, для лучшего отделения мелкодисперсных частиц от жидкости к последней прибавляют небольшое количество порошкообразного активного угля, взбалтывают и фильтруют.

Фильтрование смесей, содержащих вещества, которые забивают поры фильтра и образуют на нем вязкие слои, часто облегчается добавлением мелкого кварцевого песка, инфузорной земли, асбестового волокна, целлюлозной (бумажной) массы.

Фильтрование можно проводить различными способами, в зависимости от характера фильтруемых жидкостей и свойств твердой фазы (осадка), которую нужно отделить от жидкости или газа.



*Рисунок 10.7. Декантация при помощи сифона: а) наполнение сифона под давлением; б) проведение декантации насасыванием жидкости в сифон*

Если твердая фаза смеси легко осаждается, то большую часть ее можно удалить перед самим фильтрованием путем декантации. Декантация - наиболее простой метод разделения твердой и жидкой фаз - основана на том, что при отсутствии перемешивания твердое вещество оседает на дно сосуда и прозрачная жидкость может быть отделена сливанием с отстоявшегося осадка. Иногда декантацию можно использовать и для разделения двух твердых веществ с различной плотностью. Для промывания труднорастворимых твердых веществ часто используют декантацию с помощью сифона (рис. 10.7). Промывание декантацией значительно более эффективно, чем промывание осадка на фильтре, где жидкость обычно не проникает равномерно между частицами твердого вещества.

**Фильтрование под действием собственного веса жидкости**

Этот способ фильтрования обычно используется в тех случаях, когда отфильтрованная твердая фаза не нужна (удаление механических загрязнений из растворов), или когда жидкая фаза может быть полностью удалена многократной обработкой осадка соответствующим растворителем.

Обычное фильтрование применяют, когда приходится фильтровать горячие концентрированные растворы или растворы кристаллических веществ в летучих растворителях. При фильтровании подобных растворов в вакууме растворитель испаряется под фильтром, который резко охлаждается и забивается выделяющимися кристаллами.

В качестве фильтрующего материала, в основном, используют различные сорта фильтровальной бумаги, готовые бумажные обезжиренные и беззольные фильтры.

Фильтровальная бумага для непосредственного использования выпускается двух марок: ФНБ - быстрой фильтрации с размером пор 3,5-10 мкм и ФНС - средней скорости фильтрации с размером пор 1-2,5 мкм. Зольность бумаги этих марок - до 0,2%.

Для изготовления беззольных и обезжиренных бумажных фильтров выпускается фильтровальная бумага трех марок: ФОБ - быстрой фильтрации; ФОС - средней фильтрации; ФОМ - медленной фильтрации.

Готовые бумажные фильтры круглой формы обезжиренные (с желтой лентой) и беззольные выпускаются различного диаметра в пачках по 100 шт. Выбор размера фильтра зависит от массы отделяемого твердого вещества, а не от объема фильтруемой жидкости.

Беззольные фильтры для лабораторных работ различаются по разделительной (задерживающей) способности. Это различие определяется по цвету бумажной ленты, которой оклеивают упаковку.

Приняты следующие обозначения: белая лента - быстро фильтрующие, красная - средне фильтрующие, синяя - медленно фильтрующие, предназначенные для фильтрования мелкозернистых осадков (типа BaSO4).

Выбор марки фильтра в каждом отдельном случае зависит от свойств отделяемого твердого вещества. Очень плотными фильтрами следует пользоваться только тогда, когда это действительно необходимо.

Фильтровальную бумагу и готовые фильтры нельзя использовать для фильтрования концентрированных растворов сильных кислот или щелочей, так как при этом снижается механическая прочность фильтров.

Бумажные фильтры бывают простые и складчатые (плоеные). Для изготовления простого гладкого фильтра круглый кусок фильтровальной бумаги определенного размера складывают в четыре раза и обрезают ножницами так, чтобы получился сектор круга. Зависимость диаметра фильтра от диаметра стеклянной воронки для фильтрования представлена ниже:

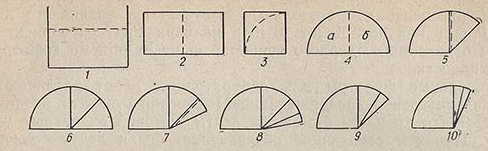
Таблица

Гладкий фильтр должен плотно прилегать к стенкам воронки, в особенности в верхней части. Для этого рекомендуется при складывании фильтра сгибать полукруг не по средней линии, а по близкой к ней параллельной линии.

Сложенный фильтр помещают в воронку (заполнять его осадком можно не более чем на 1/3 или 1/2), смачивают его дистиллированной водой и заполняют водой носик (трубку) воронки. Для этого фильтр приподнимают и быстро опускают. Края фильтра должны быть на 5-10 мм ниже края воронки. Мокрый фильтр осторожно прижимают к воронке. Фильтрование начинают немедленно, чтобы носик воронки оставался заполненным жидкостью. Нельзя наполнять воронку раствором более чем на 3/4 объема. Кончик носика должен касаться внутренней стенки стакана с фильтратом, чтобы предотвратить разбрызгивание.

Простые гладкие фильтры обычно используются в аналитических лабораториях для фильтрования разбавленных растворов.

Фильтрование значительно ускоряется при пользовании складчатыми фильтрами. Эти фильтры легко изготовить (рис. 10.8). Складки фильтра не должны подходить вплотную к его центру, иначе бумага в центре фильтра может прорваться. Готовый фильтр, вставляют в воронку так, чтобы он прилегал к ее стенкам. Если воронка имеет угол больше или меньше 60°, фильтр подгоняют к ней, изменяя положение второго сгиба. Необходимо, чтобы фильтр имел достаточно острый конец, фильтровальная бумага не была испорчена многократным сгибанием.



*Рисунок 10.8. Изготовление складчатого (плоеного) фильтра*

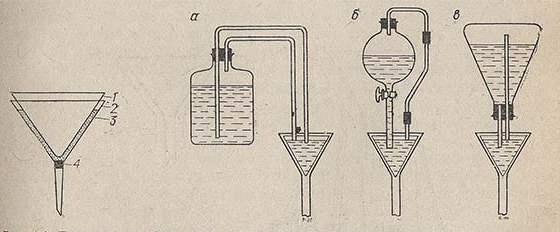
Прежде чем поместить приготовленный фильтр в воронку, его разворачивают и перегибают так, чтобы внешняя сторона фильтровальной бумаги оказалась на внутренней стороне фильтра. Правильно уложенный в воронку фильтр смачивают фильтруемой жидкостью или дистиллированной водой.

При фильтровании горячих растворов и употреблении воронок большого диаметра верхушка фильтра может прорваться. Для устранения этой опасности в большую воронку вставляют маленькую или специальную дырчатую фарфоровую вставку, а лучше всего фильтровать через два сложенных вместе складчатых фильтра.

Оборудование для фильтрования при атмосферном давлении и комнатной температуре несложно и состоит из воронки, фильтра, приемника и штатива. Для фильтрования горячих насыщенных растворов твердых веществ применяют широкие укороченные воронки, а для быстрого фильтрования больших объемов жидкостей - рифленые воронки, неровные стенки которых в сочетании с гладкими фильтрами увеличивают эффективную фильтрующую поверхность. Воронку укрепляют в кольце, присоединенном к лабораторному штативу, или вставляют ее непосредственно в горло колбы - приемника фильтрата. В последнем случае необходимо помещать под воронку полоску фильтровальной бумаги, чтобы воздух, вытесняемый фильтратом, мог выходить из колбы.

Часто фильтрование бывает затруднено, если между бумажным фильтром и стенкой воронки образуется прослойка воздуха (воздушный карман). Чтобы этого избежать, внутри воронки создают небольшое избыточное давление: воронку накрывают смоченным по краям куском фильтровальной бумаги и перевернутой воронкой такого же диаметра. Через трубку верхней воронки при помощи резиновой груши нагнетают воздух и тем самым устраняют воздушный карман.

Для ускорения фильтрования удлиняют трубку воронки: к носику резиновой трубкой подсоединяют стеклянную трубку того же (или немного меньшего) внутреннего диаметра. Через некоторое время вся трубка заполняется столбом фильтрата, создающим разрежение.



*Рисунок 10.9. Приготовление фильтра из пористого полиэтилена*

Сильнощелочные растворы и растворы фтористоводородной кислоты рекомендуется фильтровать через воронку из пористого полиэтилена. Для изготовления подобной воронки (рис. 10.9) используют две стеклянные воронки, из которых внешнюю закрывают в месте сужения пробкой, а внутреннюю в том же месте заплавляют. Смесь полиэтиленового порошка и мелкоизмельченного хлорида натрия в массовом соотношении 1:4 помещают между стенками воронок и выдерживают в сушильном шкафу при 130-150 °С. Время от времени внутреннюю воронку поворачивают при надавливании, чтобы равномерно нанести полужидкую массу на внутреннюю поверхность внешней воронки. После охлаждения внутреннюю воронку вынимают, извлекают пробку из трубки внешней воронки и спекшуюся массу промывают теплой водой для удаления хлорида натрия.

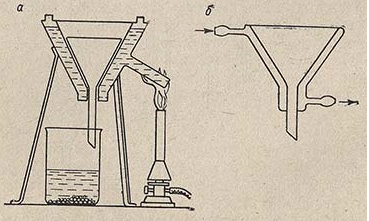
Скорость фильтрования прямо пропорциональна гидростатическому давлению фильтруемой жидкости, поэтому в процессе фильтрования больших объемов жидкостей выгодно поддерживать постоянный уровень жидкости на фильтре. На рис. 10.9 изображены простые самодельные устройства для автоматического доливания жидкости на фильтр. Сосуд с жидкостью закрывают чистой резиновой пробкой, снабженной трубкой для поступления жидкости и трубкой для поступления воздуха. Уровень нижнего конца трубки для поступления воздуха определяет уровень жидкости на фильтре. Если уровень понижается, то воздух проникает внутрь сосуда и выдавливает жидкость на фильтр. В результате уровень жидкости на фильтре повышается, а доступ воздуху внутрь сосуда закрывается.

**Фильтрование при нагревании или охлаждении**

Фильтрование при нагревании проводят, когда необходимо очистить горячие концентрированные растворы от примесей, профильтровать вязкие растворы, а также растворы, содержащие легко кристаллизующиеся при обычной температуре вещества.

В первую очередь нужно тщательно выбрать сорт фильтровальной бумаги, размер фильтра и воронки, с тем чтобы ускорить процесс. Прежде чем налить горячий раствор на фильтр, воронку с вложенным фильтром подогревают, пропуская через фильтр некоторое количество горячего чистого растворителя или пары растворителя, если его нагреть в бане до кипения. В последнем случае воронку накрывают часовым стеклом. Перед фильтрованием растворитель из приемника выливают, чтобы он не разбавлял фильтрат. На фильтре следует поддерживать высокий уровень жидкости для ускорения фильтрования.

Воронку с фильтром можно обогревать также металлической воронкой для горячего фильтрования (рис. 10.10, а) или воронкой, между двойными стенками которой пропускают горячую воду, водяной пар или горячий воздух (рис. 10.10, б). Подогрев можно также осуществить погружением электронагревателя в фильтруемый раствор, если в последнем не содержатся вещества, реагирующие с металлом.



*Рисунок 10.10. Воронки для горячего фильтрования: а) металлическая; б) стеклянная*

Для равномерного нагревания стеклянной лабораторной посуды применяют также вязаные чехлы (колпаки) с электрообогревом. Они обычно изготовляются из тонкой стеклянной нити и содержат гибкий нагревательный элемент в виде тонкой проволоки или спирали.

Фильтрование при охлаждении может быть проведено в воронке, охлаждаемой льдом, или в воронке, между двойными стенками которой пропускают охлажденный солевой раствор.

**Фильтрование при пониженном давлении**

Фильтрование при пониженном давлении позволяет достигнуть более полного отделения твердого вещества от жидкости и увеличить скорость процесса.

Аппаратура для фильтрования под вакуумом состоит из устройства для фильтрования, приемника, водоструйного насоса и предохранительной склянки.

При фильтровании больших количеств веществ чаще всего используют дырчатые фарфоровые или щелевидные стеклянные цилиндрические воронки Бюхнера, вставленные в конические колбы для фильтрования под вакуумом с тубусом; последние присоединяются к водоструйному насосу через предохранительную склянку. Необходимо, чтобы размер воронки соответствовал количеству отфильтрованного твердого вещества, которое должно полностью покрывать поверхность фильтра. Однако слишком толстый слой осадка затрудняет отсасывание и последующее его промывание.

Фильтр для воронок Бюхнера представляет собой круглый лист фильтровальной бумаги, помещаемый на дырчатую перегородку воронки. Диаметр фильтра должен быть немного меньше, чем диаметр перегородки. На большие воронки Бюхнера обычно кладут друг на друга два фильтра. Чтобы подогнанный бумажный фильтр достаточно плотно прилегал к дырчатой перегородке воронки, его предварительно смачивают на воронке растворителем и равномерно прижимают к ней. Затем, после удаления растворителя, наливают в воронку фильтруемую смесь и отсасывают.

В случае водных растворов небольшие количества воды, используемой для смачивания фильтра, не имеют значения. В тех же случаях, когда присутствие воды недопустимо, влажный фильтр, добившись плотного его прилегания, промывают этиловым спиртом или ацетоном, а затем растворителем, присутствие которого в фильтрате допустимо. Фильтровальная бумага, смоченная органическим растворителем, не пристает к воронке так хорошо, как при смачивании водой.

Воронки Бюхнера укрепляются в конических колбах при помощи резиновых пробок или толстых плоских кусков резины, закрывающих горло колбы сверху; последние удобны тем, что не могут быть втянуты в колбу при отсасывании во время фильтрования.

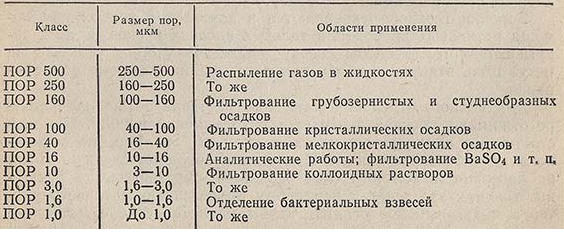
Для полного отделения маточного раствора осадок на фильтре отжимают плоской поверхностью стеклянной пробки, или толстостенным цилиндром с плоским дном до тех пор, пока жидкость не перестанет капать. При этом необходимо следить, чтобы на поверхности толстого слоя осадка не образовывались трещины, так как это ведет к неполному отсасыванию маточного раствора и загрязнению осадка. Чтобы удалить остатки маточного раствора, осадок промывают на фильтре небольшими порциями растворителя при атмосферном давлении. Когда осадок на фильтре пропитается растворителем, вновь подключают вакуум для отсасывания.

При фильтровании с отсасыванием в качестве фильтрующего материала кроме обычных бумажных фильтров применяют фильтры из синтетического волокна. Так, фильтры из поливинилхлоридного или полиэфирного волокна устойчивы к действию кислот и щелочей, но разрушаются органическими растворителями.

Для отделения трудно фильтрующихся липких осадков нередко применяют асбестовую массу, которую можно уплотнить на воронке для отсасывания или тигле Гуча. Асбестовую массу готовят следующим образом: в фарфоровой ступке асбест растирают с конц. НСl, переносят массу в стакан и кипятят 20-30 мин в вытяжном шкафу. Затем разбавляют массу 20-30-кратным объемом дистиллированной воды, фильтруют на воронке Бюхнера и промывают водой до исчезновения кислой реакции в фильтрате. Затем массу высушивают при 100-120 °С и прокаливают в муфеле. Прокаленный асбест взбалтывают с водой до получения однородной массы, переносят на фильтрующую пластину воронки или тигля Гуча, отсасывают и уплотняют.

Чрезвычайно удобны для фильтрования воронки, тигли и газовые фильтры со впаянной пластинкой из спекшегося стеклянного порошка. Стеклянные фильтры служат для отделения твердых веществ от жидкостей при фильтровании и экстракции, для удаления частиц тумана из газов, для барботирования (распределения) газов в жидкостях. Стеклянные фильтры, однако, неудобны в тех случаях, когда требуется количественное выделение осадка, так как полностью снять осадок с фильтра трудно. Они не пригодны для фильтрования очень концентрированных горячих растворов щелочей и карбонатов щелочных металлов.

*Таблица 10.1 Области применения стеклянных фильтров*



Пористость пластинок стеклянных фильтров и их обозначения часто менялись. Класс фильтра зависит от размера пор (табл. 10.1).

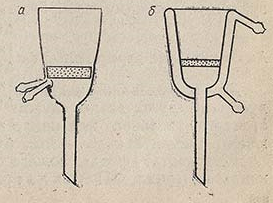
Типы стеклянных воронок и тиглей с пористыми фильтрами представлены на рис. 10.11.



*Рисунок 10.11. Типы фильтрующих воронок и тиглей: а) без шлифов типа ВФ; б) с конусными шлифами типа ВФКШ; в) с отводом и шлифами типа ВФОКШ; г) обратные типа ВФО; д) тигли фильтрующие типа ТФ*

Кроме стеклянных изделий с фильтрами для жидкостей изготовляются также изделия с фильтрами для фильтрования и промывания газов.

Выпускаются также фильтрующие воронки с термостатированной трубкой и термостатированной рубашкой (рис. 10.12). Воронки с электроподогревом предназначаются для фильтрования в нагретом состоянии кристаллизующихся и вязких при комнатной температуре растворов и суспензий. Подогрев фильтрующей воронки до 130°С исключает застывание раствора, и фильтрование протекает быстро.



*Рисунок 10.12. Фильтрующие воронки с электрообогревом: а) с термостатированной трубкой; б) с термостатированной рубашкой*

Основной элемент фильтрующей воронки с электроподогревом и термостатированной трубкой - стеклянный фильтр диаметром 40 мм со впаянной тонкостенной стеклянной трубкой, куда заключен электронагреватель мощностью 30 Вт. Воронки выпускаются с фильтрами, размер которых составляет 40, 100, 160 мкм.

В фильтрующей воронке с подогревом термостатирование обеспечивается проточным теплоносителем. Объем воронки над фильтром с термостатированной трубкой - 80 мл, с термостатируемой рубашкой - 58 мл.

Для отделения жидкости от твердого вещества применяют обратную погружную фильтрующую воронку. Фильтр погружают в жидкость, и фильтрат поступает в приемник, с которым фильтр соединен. С помощью этого устройства удобно проводить фильтрование при пониженной температуре, поддерживая низкую температуру фильтруемой смеси посредством охлаждающей бани.

Чтобы отделить малые количества веществ, пользуются воронкой со стеклянным «гвоздиком», который покрывают круглым кусочком фильтровальной бумаги. Для этого конец стеклянной палочки размягчают в пламени горелки и затем расплющивают его, прижимая к ровной горизонтальной поверхности металлической пластинки. Необходимо, чтобы фильтр плотно прилегал к «гвоздику», а края фильтра на 1-2 мм загибались вдоль стенки воронки. Приемником фильтрата служит пробирка для фильтрования (с боковым отводом).

Для фильтрования веществ с низкой температурой плавления или хорошо растворимых при комнатной температуре, пользуются разрежением при охлаждении. В случае малых количеств осадка воронку и раствор предварительно охлаждают в холодильном шкафу. В других случаях воронку Бюхнера встраивают в склянку с отрезанным дном, заполняя последнюю льдом или охлаждающей смесью.

**Аналитические аэрозольные фильтры АФА**

Для исследования и контроля аэрозолей, содержащихся в воздухе или других газах, служат фильтры АФА. Фильтры АФА состоят из отдельного или наклеенного на опорное кольцо фильтрующего элемента и защитных бумажных колец с выступами.

В качестве фильтрующего элемента используется фильтрующий материал ФП (фильтр Петрянова) из ультратонких полимерных волокон (ацетилцеллюлозы, перхлорвинила, полистирола). Рабочая поверхность круглого сечения фильтра 3, 10, 20 и 160 см2.

**Центрифугирование**

Центрифугирование - один из методов разделения неоднородных систем (жидкость - жидкость, жидкость - твердые частицы); в роторах под действием центробежных сил. Центрифугирование выгодно применять, если фильтруемые вещества забивают поры фильтра, портятся при соприкосновении с фильтрующим материалом или мелкодисперсны.

Центрифугирование производят в особых аппаратах, называемых центрифугами. Основная часть центрифуги - ротор, вращающийся с большой скоростью.

Типы центрифуг многочисленны; их подразделяют прежде всего по величине фактора разделения. Он равен отношению ускорения центробежного поля, развиваемого в центрифуге, к ускорению силы тяжести. Фактор разделения - величина безразмерная. Разделяющее действие центрифуги возрастает пропорционально фактору разделения.

Фактор разделения у выпускаемых отечественной промышленностью центрифуг с электрическим приводом варьируется в пределах от 1 600 до 300 000, а частота вращения ротора - от 1000 до 50 000 об/мин.

Неоднородные системы в центрифугах разделяют либо отстаиванием, либо фильтрованием. В зависимости от этого центрифуги бывают со сплошным ротором либо с дырчатым, покрытым фильтрующим материалом.

Центрифугирование отстаиванием производят для осветления жидкости, содержащей взвешенные твердые частицы, или же для осаждения твердой фазы. Оно слагается из осаждения твердой фазы, уплотнения осадка и выделения надосадочной жидкости.

В лабораторной практике применяют различные типы центрифуг: с ручным или электрическим приводом, настольные (переносные), передвижные и стационарные. По величине фактора разделения центрифуги подразделяются на обычные (с фактором разделения меньше 3500), суперцентрифуги и ультрацентрифуги (с фактором разделения не менее 3500). Обычные центрифуги используют преимущественно для разделения низкодисперсных (крупность больше 10-50 мкм) суспензий различной концентрации. Суперцентрифуги, в основном, применяют для разделения эмульсий и высокодисперсных суспензий (крупность меньше 10 мкм). Для разделения и исследования высокодисперсных систем и высокомолекулярных соединений распространены аналитические и препаративные ультрацентрифуги с фактором разделения более 100 000. Аналитические центрифуги используются для определения молекулярной массы и степени полимеризации высокомолекулярных соединений, препаративные - для выделения веществ из растворов, которые в обычных условиях находятся в коллоидном состоянии или в виде неразделимых суспензий (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды).

Ротор ультрацентрифуги вращается, как правило, в вакуумной камере при охлаждении (рефрижераторные центрифуги), Скорость и время вращения ротора, а также температурный режим центрифугирования контролируются электронными устройствами.

Обрабатываемый раствор помещают в специальный сосуд, который затем вращают с высокой скоростью на роторе центрифуги. При этом компоненты смеси под действием центробежной силы распределяются слоями на различную глубину (в соответствии с массами частиц); наиболее тяжелые частицы прижимаются ко дну сосуда.

При пользовании пробирочными малогабаритными переносными центрифугами с ручным или электрическим приводом суспензию помещают в стеклянные или пластмассовые пробирки, которые вращаются вокруг главной оси, будучи подвешенными на цапфах. Пробирочные центрифуги для периодического разделения малых количеств вещества могут быть двух типов. В одних пробирки удерживаются цапфами на роторе и принимают горизонтальное положение при вращении, в других они жестко укреплены под определенным углом к оси вращения (угловые роторы).

После остановки центрифуги прозрачную жидкую фазу (фугат) сливают или отбирают при помощи пипетки. Осадок промывают и снова центрифугируют. Если из пробирки нужно извлечь максимальное количество осадка, то фугат отбрасывают, а осадок высушивают в вакуум-эксикаторе, не вынимая его из центрифужной стеклянной пробирки.

При пользовании пробирочными центрифугами пробирки из толстостенного стекла или из синтетического материала вставляют в предохранительные металлические стаканы. Дно стеклянных пробирок предохраняют прокладками из резины. Стеклянные пробирки можно наполнять до половины объема, а пробирки из синтетических материалов при больших частотах вращения ротора (5000 об/мин) следует наполнять почти доверху для того, чтобы они под действием центробежной силы не деформировались. Для обеспечения безопасности работы необходимо очень точно уравновешивать пробирки с центрифугируемой суспензией. Нарушение равновесия при больших частотах вращения может привести к повреждению ротора. Учитывая, что летучие растворители при центрифугировании могут испаряться, пробирки лучше закрывать пробками.

Роторы лабораторных пробирочных центрифуг, за исключением ручных, помещены в предохранительные металлические чехлы (крышки), чтобы не возникала угроза опасности для работающих, если пробирка со стаканом сорвется с подвесок.

Необходимо строго соблюдать указания, приводимые в заводской инструкции для данной центрифуги, нельзя превышать частоту вращения ротора, указанную в инструкции. Приводить центрифугу в движение можно лишь при закрытой предохранительной крышке; открывать крышку разрешается только после полной остановки центрифуги.

**Ручная центрифуга РЦ-4**

Эта центрифуга предназначена для разделения жидкостей различной плотности или для отделения от жидкостей взвешенных или взмученных в них частиц. Основные части центрифуги: чугунный корпус, внутри которого смонтированы шестерни (червячная передача), пробиркодержатель, рукоятка и струбцина. На шарнирных подвесках пробиркодержателя имеются четыре гильзы, изготовленные из карболита. Жидкости и твердые частицы, обладающие различной плотностью, при вращении распределяются в разных местах пробирки. Разделение можно проводить одновременно в четырех пробирках. За один оборот рукоятки пробиркодержатель делает восемь оборотов. Для работы центрифуга крепится зажимом на крышке лабораторного стола или на специальной подставке.

**Лабораторная настольная центрифуга ЦЛН-2**

Центрифуга ЦЛН-2 работает с ротором углового типа РУ 6х10. Максимальный объем центрифугируемого материала 60 см3. Частота вращения ротора 3000-8000 об/мин; интервал частоты вращения, регулируемый переключателем, равен 1000 оборотов. Фактор разделения достигает 5 500. Время разгона ротора до максимальной частоты вращения 10 мин; время торможения не более 8 мин. Время непрерывной работы 60 мин; минимальный обязательный перерыв 15 мин. Рабочая камера центрифуги закрывается крышкой с самозакрывающимся устройством. Масса центрифуги 8 кг.

При работе с центрифугой ЦЛН-2 запрещается: работать без заземления; увеличивать частоту вращения свыше 8000 об/мин; работать с открытыми крышками ротора и центрифуги; работать со стеклянными пробирками при частоте вращения ротора свыше 4000 об/мин; размещать заполненные центрифугируемым материалом пробирки не диаметрально противоположно.

Разность массы диаметрально расположенных пробирок, заполненных центрифугируемым материалом, не должна превышать 0,5 г. Плотность жидкости, разделяемой в пробирках из полимерных материалов, не должна быть более 2 г/см3, в стеклянных пробирках - не более 1,5 г/см3.

**Угловая малогабаритная центрифуга ЦУМ-1**

Центрифуга имеет ротор-крестовину для одновременного центрифугирования жидкостей в четырех пробирках вместимостью по 25 мл, четырех по 10 мл и восьми по 5 мл. Частота вращения ротора от 2000 до 8000 об/мин регулируется ступенчато. Фактор разделения достигает 6000. Время разгона ротора 8-10 мин. Центрифуга снабжена электрическими часами, дающими возможность устанавливать время центрифугирования от 0 до 60 мин, с последующим автоматическим торможением. Масса центрифуги 16 кг.

## Дистиллированная и деминерализованная вода

Природная вода всегда содержит различные примеси, от характера и концентрации которых зависит ее пригодность для тех или иных целей.

Питьевая вода, подаваемая централизованными хозяйственно-питьевыми системами водоснабжения и водопроводами, по ГОСТ 2874-82, может иметь общую жесткость до 10,0 мг-экв/л, а сухой остаток до 1500 мг/л.

Естественно, что подобная вода непригодна для приготовления титрованных растворов, для выполнения различных исследований в водной среде, для многих препаративных работ, связанных с применением водных растворов, для ополаскивания лабораторной посуды после мытья и т. п.

**Дистиллированная вода**

Метод деминерализации воды дистилляцией (перегонкой) основан на разности давлений паров воды и растворенных в ней солей. При не очень высокой температуре можно принять, что соли практически нелетучи и деминерализованная вода может быть получена испарением воды и последующей конденсацией ее паров. Этот конденсат принято называть дистиллированной водой.

Вода, очищенная методом дистилляции в перегонных аппаратах, используется в химических лабораториях в количествах больших, чем другие вещества.

По ГОСТ 6709-72, вода дистиллированная - прозрачная, бесцветная жидкость, не имеющая запаха, с pH = 5,44-6,6 и содержанием сухого остатка не более 5 мг/л.

По Государственной фармакопее, сухой остаток в дистиллированной воде не должен превышать 1,0 мг/л, а pH = 5,0 4-6,8. Вообще требования к чистоте дистиллированной воды по Государственной фармакопее выше, чем по ГОСТ 6709-72. Так, фармакопея допускает содержание растворенного аммиака не более 0,00002%, ГОСТ не более 0,00005%.

Дистиллированная вода не должна содержать восстанавливающих веществ (органические вещества и восстановители неорганической природы).

Наиболее четкий показатель чистоты воды - ее электропроводимость. По литературным данным, удельная электрическая проводимость идеально чистой воды при 18°С равна 4,4\*10 в минус 10 См\*м-1,

При небольшой потребности в дистиллированной воде перегонку воды молено осуществить при атмосферном давлении в обычных установках из стекла.

Однократно перегнанная вода обычно загрязнена СO2, NH3 и органическими веществами. Если требуется вода с очень низкой проводимостью, то необходимо полностью удалить СO2. Для этого через воду при 80-90 °С в течение 20-30 ч пропускают сильную струю очищенного от СO2 воздуха и затем воду перегоняют при очень медленном токе воздуха.

Для этой цели рекомендуется применять сжатый воздух из баллона или засасывать его извне, поскольку в химической лаборатории он весьма загрязнен. Воздух до подачи в воду пропускают сначала через промывную склянку с конц. H2SO4, затем через две промывные склянки с конц. КОН и, наконец, через склянку с дистиллированной водой. При этом следует избегать применения длинных резиновых трубок.

Большую часть СO2 и органических веществ можно удалить, если к 1 л перегоняемой воды добавлять около 3 г NaOH и 0,5 г KMnO4 и отбрасывать некоторое количество конденсата в начале перегонки. Кубовый остаток должен составлять не менее 10-15% загрузки. Если конденсат подвергнуть вторичной перегонке с добавлением 3 г KHSO4, 5 мл 20% Н3РО4 и 0,1-0,2 г KMnO4 на литр, то это гарантирует полное удаление NH3 и органических загрязнений.

Продолжительное хранение дистиллированной воды в стеклянной посуде всегда приводит к ее загрязнению продуктами выщелачивания стекла. Поэтому дистиллированную воду долго хранить нельзя.

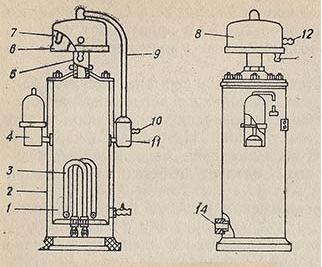
**Металлические дистилляторы**

**Дистилляторы с электронагревом**

На рис. 10.13 изображен дистиллятор Д-4 (модель 737). Производительность 4 ±0,3 л/ч, потребляемая мощность 3,6 кВт, расход охлаждающей воды до 160 л/ч. Масса аппарата без воды 13,5 кг.

В камере испарения 1 вода нагревается электронагревателями 3 до кипения. Образующийся пар через патрубок 5 поступает в конденсационную камеру 7, вмонтированную в камеру 6, через которую непрерывно протекает водопроводная вода. Из конденсатора 8 дистиллят вытекает через ниппель 13.

В начале работы водопроводная вода, непрерывно поступающая через ниппель 12, заполняет водяную камеру 6 и по сливной трубке 9 через уравнитель 11 заполняет камеру испарения до установленного уровня.



*Рисунок 10.13. Дистиллятор Д-4 (модель 737)*

В дальнейшем, по мере выкипания, вода будет поступать в камеру испарения только частично; основная же часть, проходя через конденсатор, точнее через его водяную камеру 6, будет сливаться по сливной трубке в уравнитель и далее через ниппель 10 в канализацию. Вытекающая горячая вода может быть использована для хозяйственных нужд.

Аппарат снабжен датчиком уровня 4, предохраняющим электронагреватели от перегорания в случае понижения уровня воды ниже допустимого.

Избыток пара из камеры испарения выходит через трубку, вмонтированную в стенку конденсатора.

Аппарат устанавливают на ровной горизонтальной поверхности и посредством болта заземления 14 присоединяют к общему контуру заземления, к которому также присоединяют электрощит.

При первоначальном пуске аппарата пользоваться дистиллированной водой по прямому назначению можно только после 48-часовой работы аппарата.

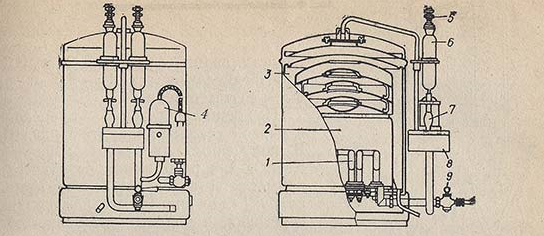
Периодически необходимо механически очищать от накипи электронагреватели и поплавок датчика уровня.

Аналогично устроен дистиллятор Д-25 (модель 784), производительность которого 25 ±1,5 л/ч, потребляемая мощность 18 кВт.

В этом аппарате девять электронагревателей - три группы по три нагревателя. Для нормальной и длительной работы аппарата достаточно, чтобы одновременно включались шесть нагревателей. Но для этого требуется периодически, в зависимости от жесткости питающей воды, производить механическую очистку от накипи трубки, по которой вода поступает в камеру испарения.

При первоначальном пуске дистиллятора Д-25 пользоваться дистиллированной водой по прямому назначению рекомендуется после 8-10 ч работы аппарата.

Значительный интерес представляет аппарат для получения апирогенной воды для инъекций А-10 (рис. 10.14). Производительность 10 ±0,5 л/ч, потребляемая мощность 7,8 кВт, расход охлаждающей воды 100-180 л/ч.



*Рисунок 10.14. Аппарат А-10 для получения апирогенной воды*

В этом аппарате в камеру испарения вместе с перегоняемой водой поступают реагенты для ее умягчения (алюмокалиевые квасцы Al2(SO4)3-K2SO4-24H2O) и для удаления NH3 и органических загрязнений (KMnO4 и Na2HPO4).

Раствор квасцов заливают в один стеклянный сосуд дозирующего устройства, а растворы KMnO4 и Na2HPO4 - в другой - из расчета на 1 л апирогенной воды квасцов 0,228 г, KMnO4 0,152 г, Na2НРO4 0,228 г.

При первоначальном пуске или при пуске аппарата после длительной консервации использовать получаемую апирогенную воду для лабораторных нужд можно только через 48 ч работы аппарата.

Перед эксплуатацией металлических дистилляторов с электронагревом следует проверить правильность включения всех проводов и наличие заземления. Категорически запрещается включать эти аппараты в электросеть, не заземлив. При любой неисправности дистилляторы должны быть отключены от сети.

Качество дистиллированной воды в известной степени зависит от длительности работы аппарата. Так, при пользовании старыми дистилляторами в воде могут содержаться хлорид-ионы.

Приемники должны быть из нейтрального стекла и, во избежание попадания СO2, соединены с атмосферой через хлоркальциевые трубки, наполненные гранулами натронной извести (смесь NaOH и Са(ОН)2).

**Огневой дистиллятор**

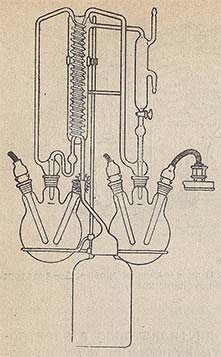
Дистиллятор ДТ-10 со встроенной топкой рассчитан на эксплуатацию в условиях отсутствия водопровода и электроэнергии и позволяет за 1 ч получать до 10 л дистиллированной воды. Представляет собой цилиндрической формы конструкцию из нержавеющей стали высотой около 1200 мм, смонтированную на основании длиной 670 мм и шириной 540 мм.

Дистиллятор состоит из встроенной топки с топочной фурнитурой, камеры испарения на 7,5 л, камеры охлаждения на 50 л и сборника дистиллированной воды на 40 л.

Вода в камеры испарения и охлаждения заливается вручную. По мере расхода воды в камере испарения она автоматически пополняется из камеры охлаждения.

**Получение бидистиллята**

Однократно перегнанная вода в металлических дистилляторах всегда содержит небольшие количества посторонних веществ. Для особо точных работ пользуются повторно перегнанной водой - бидистиллятом. Промышленность серийно выпускает аппараты для бидистилляции воды БД-2 и БД-4 производительностью 1,5-2,0 и 4-5 л/ч соответственно.



Первичная перегонка происходит в первой секции аппарата (рис. 61). В полученный дистиллят добавляют KMnO4 для разрушения органических примесей и переводят его во вторую колбу, где происходит вторичная перегонка, и бидистиллят собирают в приемную колбу. Нагревание осуществляется с помощью электрических нагревателей; стеклянные водяные холодильники охлаждаются водопроводной водой. Все стеклянные детали изготовляются из стекла пирекс.

**Определение качественных показателей дистиллированной воды**

**Определение pH**

Это испытание производят потенциометрическим методом со стеклянным электродом или - при отсутствии рН-метра - колориметрическим методом.

Пользуясь штативом для колориметрирования (штатив для пробирок, снабженный экраном), в четыре занумерованные одинаковые пробирки диаметром около 20 мм и вместимостью 25-30 мл, чистые, сухие, из бесцветного стекла помещают: в пробирки № 1 и 2 - по 10 мл испытуемой воды, в пробирку № 3 - 10 мл буферной смеси, отвечающей pH = 5,4, а в № 4 - 10 мл буферной смеси, отвечающей pH = 6,6. Затем в пробирки № 1 и 3 прибавляют по 0,1 мл 0,04% водноспиртового раствора метилового красного и перемешивают. В пробирки № 2 и 4 прибавляют по 0,1 мл 0,04% водноспиртового раствора бромтимолового синего и перемешивают. Воду считают соответствующей стандарту, если содержимое пробирки № 1 не краснее содержимого пробирки № 3 (pH = 5,4), а содержимое пробирки № 2 не синее содержимого пробирки № 4 (pH = 6,6).

**Определение сухого остатка**

В предварительно прокаленной и взвешенной платиновой чашке выпаривают на водяной бане досуха 500 мл испытуемой воды. Воду прибавляют в чашку порциями по мере испарения, а чашку защищают от загрязнения предохранительным колпачком. Затем чашку с сухим остатком выдерживают 1 ч в сушильном шкафу при 105-110 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Воду считают соответствующей ГОСТ 6709-72, если масса сухого остатка будет не более 2,5 мг.

**Определения содержания аммиака и аммонийных солей**

В одну пробирку с притертой стеклянной пробкой вместимостью около 25 мл наливают 10 мл испытуемой воды, а в другую - 10 мл эталонного раствора, приготовленного следующим образом: 200 мл дистиллированной воды помещают в коническую колбу на 250-300 мл, прибавляют 3 мл 10% раствора NaOH и кипятят 30 мин, после чего раствор охлаждают. В пробирку с эталонным раствором прибавляют 0,5 мл раствора, содержащего 0,0005 мг NH4+. Затем в обе пробирки одновременно прибавляют по 1 мл реактива на аммиак и перемешивают. Воду считают соответствующей стандарту, если наблюдаемая через 10 мин окраска содержимого пробирки будет не интенсивнее окраски эталонного раствора. Сравнение окраски производят по оси пробирок на белом фоне.

**Проба на восстанавливающие вещества**

100 мл испытуемой воды доводят до кипения, прибавляют 1 мл 0,01 н. раствора KMnO4 и 2 мл разбавленной (1:5) H2SO4 и кипятят 10 мин. Розовая окраска испытуемой воды должна при этом сохраняться.

**Деминерализация пресной воды ионообменным методом**

При деионизации воды последовательно осуществляются процессы Н+ катионирования и ОН- анионирования, т. е. замещения содержащихся в воде катионов на ионы Н+ и анионов на ионы ОН-. Взаимодействуя друг с другом, ионы Н+ и ОН- образуют молекулу H2O.

Метод деионизации позволяет получать воду с более низким содержанием солей, чем обычная дистилляция, но при этом не удаляются неэлектролиты (органические загрязнения).

Выбор между дистилляцией и деионизацией зависит от жесткости исходной воды и расходов, связанных с ее очисткой. В отличие от дистилляции воды, при деионизации расход энергии пропорционален содержанию солей в очищаемой воде. Поэтому при высокой концентрации солей в исходной воде целесообразно вначале применять метод дистилляции, а затем доочистку осуществить деионизацией.

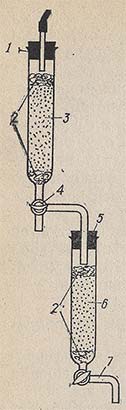
Иониты - твердые, практически нерастворимые в воде и органических растворителях вещества минерального или органического происхождения, природные и синтетические. Для целей деминерализации воды практическое значение имеют синтетические полимерные иониты - ионообменные смолы, отличающиеся высокой поглотительной способностью, механической прочностью и химической устойчивостью.

Деминерализацию воды можно осуществлять последовательным пропусканием водопроводной воды через колонку катионита в Н+ форме, затем через колонку анионита в ОН- форме. Фильтрат с катионита содержит при этом кислоты, соответствующие солям в исходной воде. Полнота удаления этих кислот анионитами зависит от их основности. Сильноосновные аниониты удаляют все кислоты почти полностью, слабоосновные не удаляют таких слабых кислот, как угольная, кремневая и борная.

Если эти кислотные группы допустимы в деминерализованной воде или их соли отсутствуют в исходной воде, то лучше применять слабоосновные аниониты, так как их последующая регенерация легче и дешевле, чем регенерация сильноосновных анионитов.

Для деминерализации воды в лабораторных условиях часто применяют катиониты марок КУ-1, КУ-2, КУ-2-8чС и аниониты марок ЭДЭ-10П, АН-1 и др. Иониты, поставляемые в сухом виде, измельчают и отсеивают зерна размером 0,2-0,4 мм при помощи набора сит. Затем их промывают дистиллированной водой декантацией, пока промывные воды не станут совершенно прозрачны. После этого иониты переносят в стеклянные колонки различных конструкций.

На рис. 10.15 изображена малогабаритная колонка для деминерализации воды. В нижнюю часть колонки помещают стеклянные бусы и поверх них стеклянную вату. Чтобы между зернами ионитов не попали пузырьки воздуха, колонку заполняют смесью ионита с водой. Воду по мере ее накопления спускают, но не ниже уровня ионита. Сверху иониты покрывают слоем стеклянной ваты и бусами и оставляют под слоем воды на 12-24 ч. Спустив воду с катионита, колонку заполняют 2 н. раствором HCl, оставляют на 12-24 ч, спускают HCl и катионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Катионит, переведенный в Н+ форму, сохраняют под слоем воды. Аналогично переводят анионит в ОН- форму, выдерживая его в колонке после набухания в 1 н. растворе NaOH. Промывку анионита дистиллированной водой проводят до нейтральной реакции по фенолфталеину.



*Рисунок 10.15. Малогабаритная колонка для деминерализации воды*

Деминерализация относительно больших объемов воды с раздельным применением ионитных фильтров может быть осуществлена в более крупной установке. Материалом для двух колонок высотой 700 и диаметром 50 мм может служить стекло, кварц, прозрачный пластик. В колонки помещают по 550 г подготовленного ионита: в одну - катионит в Н+ форме, в другую анионит - в ОН- форме. Водопроводная вода со скоростью 400-450 мл/мин поступает в колонку с катионитом, а затем проходит через колонку с анионитом.

Поскольку иониты постепенно насыщаются, необходимо контролировать работу установки. В первых порциях фильтрата, прошедшего через катионит, определяют кислотность титрованием щелочью по фенолфталеину. После того, как через установку пропустят около 100 л воды, или она проработает непрерывно 3,5 ч, следует взять вновь пробу воды из катионитной колонки и определить кислотность фильтрата. Если наблюдается резкое уменьшение кислотности, пропускание воды следует прекратить и провести регенерацию ионитов.

Катионит высыпают из колонки в большую банку с 5% раствором HCl и оставляют на ночь. Затем кислоту сливают, катионит переносят на воронку Бюхнера и промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион Cl- с AgNO3. Промытый катионит снова вводят в колонку.

Анионит регенерируют 5% раствором NaOH, промывают водой до отрицательной реакции по фенолфталеину, после чего вновь заполняют им колонку.

В настоящее время деминерализацию воды большей частью осуществляют методом смешанного слоя. Исходную воду пропускают через смесь катионита в Н+ форме и сильно- или слабоосновного анионита в ОН- форме. Этот метод обеспечивает получение воды высокой степени чистоты, но последующая регенерация ионитов требует больших затрат труда.

Для деионизации воды с применением смешанных ионитных фильтров смесь катионита КУ-2-8чС и анионита ЭДЭ-10П в объемном соотношении 1,25:1 загружают в колонку диаметром 50 мм и высотой 600-700 мм. В качестве материала для колонки предпочтителен плексиглас, а для подводящей и сточной трубок - полиэтилен.

Один килограмм смеси ионита может очистить до 1000 л однократно перегнанной воды.

Регенерацию отработанных смешанных ионитов производят раздельно. Смесь ионитов из колонки переносят на воронку Бюхнера и отсасывают до получения воздушно-сухой массы. Затем иониты помещают в делительную воронку такой вместимости, чтобы смесь ионитов занимала 1/4 ее объема. После этого в воронку добавляют до 3/4 объема 30% раствор NaOH и энергично перемешивают. При этом смесь ионитов благодаря их разной плотности (катионит 1,1, анионит 1,4) разделяется на слои. После этого катионит и анионит отмывают водой и регенерируют как указано выше.

В лабораториях, где потребность в глубоко обессоленной воде превышает 500-600 л/сутки, может быть использован серийно выпускаемый аппарат Ц 1913. Расчетная производительность 200 л/ч. Пропускная способность деионизатора за межрегенерационный период 4000 л. Масса комплекта 275 кг.

Деминерализатор снабжен системой автоматического отключения подачи водопроводной воды при понижении ее электрического сопротивления ниже допустимого значения и поплавковыми клапанами, позволяющими автоматически удалять воздух из колонок. Регенерация ионообменных смол производится путем обработки их непосредственно в колонках раствором NaOH или HCl.

**Получение дистиллированной и бидистиллированной воды**

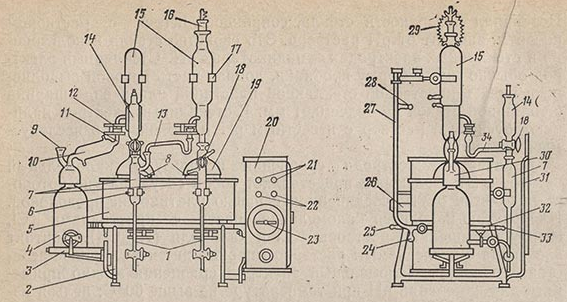
Дистиллированную воду получают путем перегонки в простом дистилляционном аппарате или с помощью дистилляторов типа АД-10, Д-4, Д-5, Д-25, ДП-2, ДП-3, ДТ-10. Для получения бидистиллированной (дважды перегнанной) воды проводят вторичную перегонку дистиллированной воды в таком же стеклянном приборе для перегонки или перегоняют воду в специальных аппаратах для бидистилляции (бидистилляторах) типа БД-2, БД-4, БД-10 или БВЭ (С)-2М.

Бидистилляторы работают по принципу двойной перегонки. Первичная перегонка (дистилляция) производится в первой секции аппарата, затем дистиллят переводится во вторую секцию (перегонную колбу), из которой происходит вторичная перегонка воды (бидистилляция). Нагревание производится с помощью электрических нагревателей, стеклянные холодильники охлаждаются водопроводной водой. Перегоняемая вода находится в контакте только с деталями из стекла, что обеспечивает получение бидистиллированной воды с высокой удельной электропроводностью.

**Бидистиллятор воды БД-2**

Станина 2 является несущей частью бидистиллятора (рис. 10.16), она представляет собой сварную конструкцию из труб. Вертикальные трубы 21 и верхние трубы 32, а также штуцеры 24, 25, 28 и 33 предназначены для подвода и отвода охлаждающей воды и воды, которая подлежит перегонке. На станине укреплен столик 3 для приемной склянки 4 и на ней же смонтирован нагреватель (испаритель) 5. Основной частью нагревателя являются две керамические чаши, в пазах которых уложены проволочные нагревательные элементы в виде спирали. Керамические чаши находятся в металлическом корпусе с теплоизоляционной набивкой. Чаши закреплены с помощью асбестоцементной плиты.

Нагреватель 5 - основная часть бидистиллятора. Он состоит из двух секций: первая (правая) служит для первичной дистилляции, вторая - для вторичной перегонки. Каждая секция нагревателя имеет колбу 8, холодильник 15. Первая секция соединена со второй секцией переливной трубкой 13. Холодильники 15 - спирального типа с водяной рубашкой и центральным паропроводом. В верхней части обоих холодильников 15 имеются небольшие отверстия, через которые полость холодильника соединяется с атмосферой, благодаря чему выравнивается давление в системе. В холодильник 15 первой секции помещен сосуд с термоконтактором 16 для проведения контроля за тепловым режимом холодильника. Переходники 1 имеют краны для слива воды, а регулятор уровня правой секции нагревателя имеет в верхней части кран 18 для регулирования подачи воды. Все детали прибора соединены между собой с помощью конусов и сферических шлифов.



*Рисунок 10.16. Бидистиллятор воды БД-2*

Приемная склянка 4 соединена с холодильником 15 второй секции через переходник 11 и вспомогательный холодильник 10. Приемная склянка имеет предохранительный колпак 30 с отводом 9 для хлоркальциевой трубки. Прибор защищен экраном 31 из прозрачного оргстекла. Колбы 8 укрыты утеплителями 19 для уменьшения теплопотерь.

На правой стороне станины 2 находится электрошкаф 20, в котором смонтировано электрооборудование бидистиллятора. На лицевой стороне электрошкафа имеются кнопки включения нагревателей 21, сигнальные лампы 22 и пакетный выключатель 23. Все детали прибора, с которыми контактирует вода, изготовлены из стекла пирекс.

**Принцип действия.**

Через регулятор уровня 7 колбу 8 первой секции наполняют до необходимого уровня водой, вытекающей из холодильника 15. Затем включают нагреватель первой секции. Вода в колбе 8 испаряется, пар поступает в холодильник 15, конденсируется, и дистиллят через переливную трубку 13 сливается в регулятор уровня 7, а затем в колбу 8 второй секции. После того как колба 8 второй секции заполнится дистиллятом, включают нагреватель второй секции. Из воронки 14 в колбу 8 с дистиллятом подается разбавленный раствор перманганата калия с несколькими каплями серной кислоты (для окисления случайных органических примесей). Процесс перегонки во второй секции происходит аналогично описанному выше. Бидистиллят из холодильника 15 второй секции стекает в приемную склянку 4, дополнительно охлаждаясь во вспомогательном холодильнике 10.

Мощность нагревателя первой секции несколько больше (примерно на 5%) мощности нагревателей второй секции, поэтому колба 8 второй секции всегда заполнена достаточным количеством воды, а избыток же дистиллята с примесью раствора KMnO4 (и H2SO4) ИЗ колбы 8 второй секции через отвод регулятора уровня 7 сливается в канализацию или, при необходимости, собирается в отдельный сосуд.

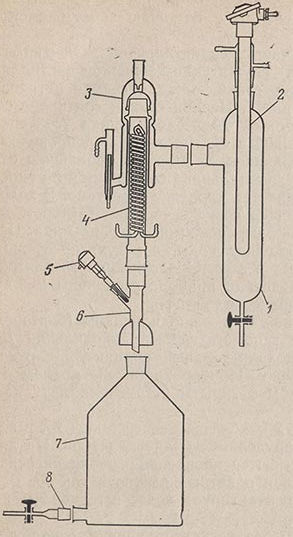
При прекращении поступления охлаждающей воды пар не будет конденсироваться в холодильнике 15. Температура в верхней части его возрастает, и через термоконтактор 16 нагреватель автоматически отключается. В случае выхода из строя нагревателя первой секции нагреватель второй секции автоматически отключается, что предотвращает выход из строя второй секции прибора. Нагреватель второй секции заблокирован, и его невозможно включить при отключенном нагревателе первой секции. Аппарат может работать практически без наблюдения в течение некоторого времени на автоматическом саморегулировании.

Производительность прибора 1,5-2 л/ч; работает от сети переменного тока 220 В; потребляемая мощность 4000 Вт. Прибор обеспечивает получение бидистиллята высокой чистоты с удельной электропроводностью (2-5)\*10-6 Ом-1\*см-1.

**Прибор для получения дистиллированной и бидистиллированной воды «Пуратор»**

Может работать как монопуратор, бипуратор и дуплекспуратор. Включается в сеть переменного тока на 220 В. Производительность монопуратора 2,0-2,2 л/ч, бипуратора - 1,6-2,0 л/ч, дуплекспуратора - 4,0-4,4 л/ч. Прибор поставляется в виде комплекта деталей, из которых и собирается та или иная комбинация прибора.

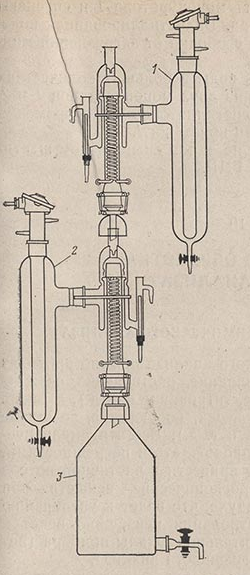
Для получения дистиллятора собирают прибор (рис. 10.17), состоящий из кипятильника 1 с электронагревателем 2, подсоединенным к дистилляционной насадке-головке 3. В насадку вставлен теплообменник 4 со змеевиковым холодильником. Попадающие в него пары конденсируются, и вода стекает через патрубок 6 с защитным колпачком в бутыль 7. Воду из бутыли отбирают через кран 8, соединенный с бутылью шлифом. В патрубке 6 имеется контактный термометр 5, включенный в систему в качестве предохранительного устройства. Электронагреватель 2 выше шлифа имеет водяной холодильник 9 для предотвращения перегревания шлифа кипятильного сосуда.



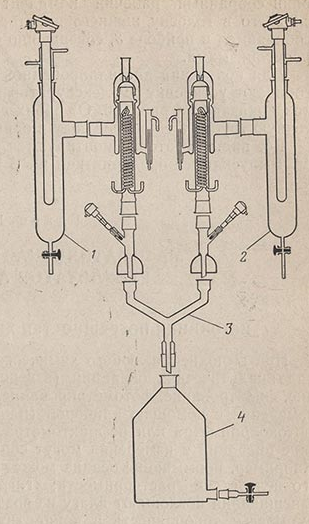
*Рисунок 10.17. Дистиллятор «Пуратор»*

Для получения бидистиллированной воды собирают бипуратор (рис. 10.18). Для этого к монопуратору 2 подсоединяют сверху еще один собранный рабочий комплект монопуратора 1 и спускают слив его в головку нижнего пуратора. Бидистиллированная вода, собираемая в приборе 3, совершенно свободна от загрязнений микроорганизмами.

Для получения дистиллированной воды в больших количествах собирают установку дуплекспуратор из двух монопураторов 1 и 2, как показано на рис. 10.19. От обоих дистилляторов через промежуточную трубку 3 собирают воду в один приемник 4. Все виды пураторов монтируются на одном специальном штативе.



*Рисунок 10.18. Бидистиллятор «Пуратор»*



*Рисунок 10.19. Дуплекспуратор*

## Хроматография

**Газовая хроматография**

Газовая хроматография используется для разделения многокомпонентных газовых смесей органических (и неорганических газообразных) веществ. С ее помощью можно выделять очень малые количества примесей (до 10-5%) и определять их. Возможность автоматизации и малая продолжительность анализа обусловливают широкое применение газовой хроматографии для непрерывного контроля технологических процессов в химической и нефтехимической промышленности.

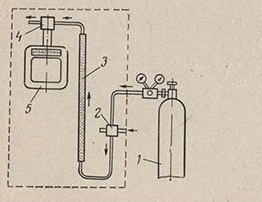
Методы газовой хроматографии проникают в медицину, биохимию, агрохимию, геологию, фармакологию, пищевую промышленность, в космические исследования. Анализ состава атмосферы планеты Венера был проведен специально сконструированным хроматографом, установленным в космическом корабле «Венера». Данные анализа были переданы на Землю.

В газовой хроматографии подвижной фазой является газ-носитель, неподвижной фазой - адсорбент, твердое вещество или жидкость, нанесенная тонким слоем на гранулированный инертный материал-носитель или на стенку капиллярной колонки.

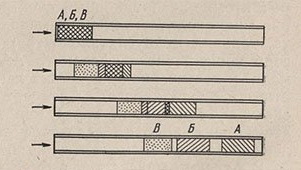
Наибольшее распространение имеет проявительный (элюантный) метод хроматографии, так как он дает возможность полностью разделить многокомпонентную смесь. При этом методе в колонку вводят порцию газовой смеси, затем колонку промывают газом-носителем (проявляют). На выходе из колонки детектор фиксирует концентрацию компонентов смеси, а регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу определяемых компонентов. Размеры (площади) пиков характеризуют количественное содержание компонентов.

**Сущность метода.**

На рис. 10.20 представлена принципиальная схема газового хроматографа. Вся система продувается непрерывно газом-носителем (водород, азот, диоксид углерода) из баллона 1. Проба анализируемого газа вводится в газовый поток с помощью устройства 2. Газ-носитель продвигает смесь через колонку 3 и детектор 4. Колонка - основная часть прибора, так как в ней газовая смесь разделяется на составляющие компоненты. После разделения компоненты анализируемого образца поступают в детектор, который фиксирует (обнаруживает) их и подает сигнал, записываемый на ленте автоматического регистратора 5. Колонка заполняется измельченным сорбентом (неподвижная фаза).



*Рисунок 10.20. Принципиальная схема газового хроматографа*



*Рисунок 10.21. Схема трехкомпонентной газовой смеси*

Допустим, что анализируемая смесь состоит из трех компонентов: А, Б и В, отличающихся строением, и это различие в строении компонентов обусловливает их различную адсорбционную способность по отношению к данному адсорбенту, т.е. каждый компонент обладает своим коэффициентом адсорбции. В каждый данный момент времени часть молекул любого компонента адсорбируется на поверхности адсорбента, другая часть находится в движении в газовой фазе. Предположим, что сорбируемость молекул компонента А равна 50%, т.е. молекулы поровну распределяются между неподвижной и подвижной фазами. Те молекулы, которые находятся в газовой фазе, будут увлекаться газом-носителем в более высокие слои адсорбента и там будут задерживаться адсорбентом. Так как молекулы попеременно меняются местами, вытесняя друг друга, то каждая из них движется со скоростью, вдвое меньшей скорости газа-носителя. Если другие компоненты обладают другими коэффициентами сорбируемости, то и скорость их движения будет иной; чем больше сорбируемость, тем скорость движения будет меньше, и наоборот. Неподвижная фаза в хроматографической колонке тормозит (задерживает) движение молекул разных газов, обусловливая разную скорость их движения через колонку.

Неодинаковая сорбируемость молекул газов, составляющих анализируемую смесь, обусловливает различное распределение их между двумя фазами. Это вызывает разную степень торможения продвижения их по колонке при пропускании совместно с газом-носителем и в связи с этим неодинаковую скорость движения компонентов пробы. Так как скорость движения молекул различна, то при достаточной длине колонки компоненты распределяются в пространстве на отдельные движущиеся полосы, которые одна за другой выходят из колонки в смеси с газом-носителем.

На рис. 10.21 представлена схема хроматографического разделения трех компонентов А, Б и В с момента впуска пробы газа и до полного разделения компонентов на выходе. При разделении компонентов в промежутках между ними из колонки выделяется только газ-носитель. При выделении из колонки какого-либо компонента пробы газ-носитель разбавляет его, и тем больше, чем дольше он выделяется, т.е. медленнее движется по колонке. Чем больше различаются компоненты пробы по адсорбционным свойствам, тем скорее наступает их полное разделение, тем меньше требуется длина колонки.

**Газожидкостная хроматография (ГЖХ)**

Газожидкостная хроматография основана на физико-химическом разделении анализируемых компонентов, находящихся в газовой фазе, при их прохождении вдоль нелетучей жидкости, нанесенной на твердый сорбент. Это один из наиболее перспективных методов анализа. Широкое распространение и перспективность методов ГЖХ обусловлены тем, что они позволяют разделить и количественно определить вещества в сложной смеси даже в тех случаях, когда они сходны по химическим свойствам, а температуры кипения W различаются на десятые доли градуса. Для анализа требуются очень малые количества вещества, а время определения обычно исчисляется минутами.

Разделение анализируемых веществ происходит в колонках (трубках), наполненных твердым пористым сорбентом, на который нанесена жидкая нелетучая стационарная фаза.

Пары анализируемых веществ, смешанные с газом-носителем, движутся через колонку. При этом происходит многократное установление равновесия между подвижной газовой и жидкой стационарной фазами, обусловленное многократным повторением процессов растворения и испарения.

Вещества, лучше растворимые в стационарной фазе, дольше удерживаются ею. Благодаря этому происходит разделение анализируемой смеси на отдельные компоненты, которые выходят из колонки отдельно и регистрируются на выходе.

Эффективность использования метода ГЖХ в каждом отдельном случае зависит от правильного выбора жидкой фазы, размера частиц и природы твердого носителя, скорости и природы газа-носителя, температуры, количества вводимой пробы, длины колонки и других факторов. Поскольку теоретический учет этих факторов не всегда возможен, эффективность анализа ГЖХ в большой степени зависит от практических знаний и опыта экспериментатора.

Поведение анализируемого вещества в колонке хроматографа можно охарактеризовать временем удерживания (fe), Т. е. временем, прошедшим от момента ввода пробы в колонку до момента появления максимума хроматографического пика этого компонента. Очевидно, что эта величина при прочих равных условиях будет зависеть от объемной скорости газа-носителя (F). Поэтому хроматографические пики принято характеризовать величиной удерживаемого объема (VR):

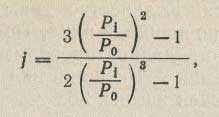
Формула

Удерживаемый объем зависит от размера пробы и ряда других факторов. Поэтому для расчетов применяют не простую величину Vr, а исправленную с учетом времени удерживания несорбирующегося вещества (воздух, инертный газ) - t0; мертвого объема, равного удерживаемому объему несорбирующегося вещества, - Vm, сжимаемости j; массы неподвижной фазы W; абсолютной температуры колонки T и т. д.

Довольно часто пользуются исправленным удерживаемым объемом VR, который представляет собой разность удерживаемого объема вещества и удерживаемого объема газа-носителя:

Формула

Вдоль каждой колонки существует градиент давления. Поэтому вводят поправочный коэффициент j, который учитывает сжимаемость газа в колонке:



где Pi - давление газа-носителя на входе в колонку, а Ро - давление на выходе из колонки. С учетом сжимаемости исправленный удерживаемый объем будет:

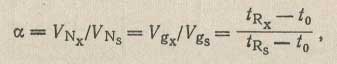
Формула

Пользуются также величиной удельного удерживаемого объема:

Формула

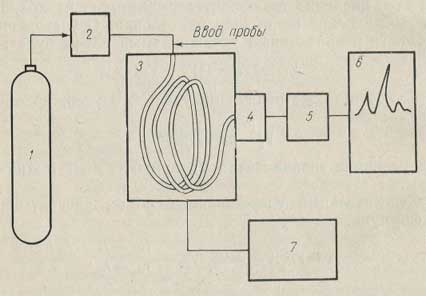
Эта величина эквивалентна VN при 0 С на 1 г жидкой фазы.

Относительный удерживаемый объем рассчитывают по формуле:



где индекс s относится к некоторому внутреннему стандарту, в качестве которого обычно используют нормальные алканы, а индекс х - к данному компоненту пробы.

Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа изображена на рис. 23. Газ-носитель (гелий, азот, аргон) из баллона 1 через редуктор поступает в блок стабилизации газового потока 2, а из него - в аналитический блок 3, состоящий из термостата, колонок и ротаметра. Испытуемое вещество вводится с помощью микрошприца на стеклянную насадку, расположенную в начале колонки и обеспечивающую быстрое испарение вещества и полное смешение его с газом-носителем. Ввод пробы шприцем в колонку осуществляется через прокладку из силиконовой резины. Объем пробы в зависимости от типа детектора, прибора и условий хроматографирования колеблется в пределах от 0,1 до 10 мкл. Определяемые компоненты в смеси с газом-носителем поступают в детектор 4. Электрический сигнал от детектора поступает в усилитель 5. Усиленный сигнал записывается самопишущим потенциометром в виде хроматограммы с числом пиков, соответствующим числу определяемых компонентов смеси. Количество каждого компонента можно высчитать по площади пика. Температура колонки может меняться по заданной программе с помощью блока программирования 7. Внешний вид современного хроматографа изображен на рис. 10.22.

**

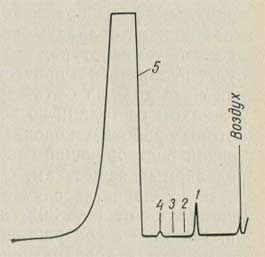
*Рис. 10.22. Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа.*

*1 - баллон с газом-носителем; 2 - блок стабилизации газового потока; 3 - аналитический блок, состоящий из термостата, колонок и ротаметра; 4 - детектор; 5 - усилитель; 6 - самопишущий потенциометр; 7 - блок программированного изменения температуры колонки*

**Газ-носитель**

В качестве газа-носителя обычно применяют аргон, гелий, азот, водород, воздух. Выбор газа зависит от типа детектора и некоторых других причин. Чем больше относительная молекулярная масса газа-носителя, тем выше качество разделения компонентов анализируемой смеси (благодаря уменьшению их диффузии). Газы с меньшей молекулярной массой обеспечивают лучшую чувствительность детекторов по теплопроводности.

Наибольшая эффективность хроматографической колонки достигается при постоянной скорости потока газа-носителя. Обычно используются скорости потоков 75-100 мл/мин для колонок с внешним диаметром 6 мм и 25-50 мл/мин для колонок с внешним диаметром 3 мм. Скорость газа-носителя определяется вмонтированными в прибор ротаметрами. Для обеспечения устойчивости газового потока приборы снабжаются стабилизаторами давления. Газы для хроматографии должны быть тщательно осушены, так как вода снижает точность определения. Другие примеси практически не влияют на удерживаемые объемы, но ухудшают стабильность показаний и чувствительность детекторов.

**

*Рис. 10.23. Типичная газовая хроматограмма хлороформа.*

*1 - н-гептан; 2 - метиленхлорид; 3 - 1,1 дихлорэтан; 4 - четыреххлористый углерод; 5 – хлороформ*

**Колонки**

Применяемые в ГЖХ колонки представляют собой U-образные или свернутые в спираль металлические трубки длиной от 1 до 5 м и диаметром 3-6 мм, заполненные твердым сорбентом с нанесенной на него жидкой нелетучей фазой. Твердые носители должны быть химически инертными, иметь большую удельную поверхность (обычно 5-10 м2/г) и обладать механической и термической стойкостью. Для обеспечения максимальной эффективности колонки следует использовать носители с узким диапазоном размеров зерен. Наиболее часто рекомендуются диапазоны размеров зерен в мешках: 60/80, 80/100 или 100/120. С уменьшением размеров зерен увеличивается эффективность разделения, но возрастает сопротивление колонки и соответственно время удерживания.

Большинство носителей изготовляют из диатомитовой земли, представляющей собой разновидность водной миккроаморфной двуокиси кремния, содержащей примеси окислов металлов, и огнеупорного кирпича, свойства которого близки к свойствам диатомитовой земли. Огнеупорный кирпич имеет, как правило, более развитую поверхность и предпочтителен для работы с длинными колонками. Носители, изготовляемые на основе диатомитовой земли и огнеупорного кирпича, — это хромосорб, диатом, целатом, S-80 и др. Ряд носителей изготавливают на основе полимеров (анапорт, флуоропак, хромосорб Т, порапак и др.), а также из стекла и двуокиси кремния. В некоторых случаях адсорбент перед нанесением жидкой фазы промывают спиртовой щелочью или слабой кислотой либо обрабатывают диметилдихлорсиланом для увеличения химической инертности.

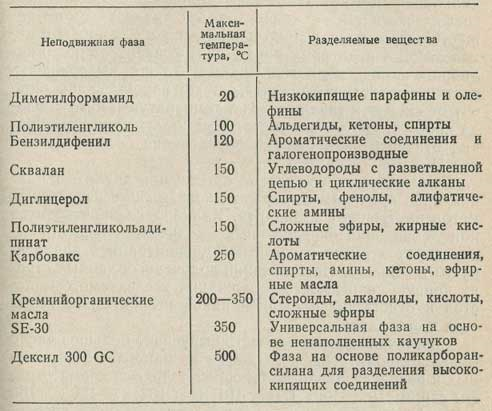
Эффективность хроматографического разделения компонентов анализируемой смеси во многом зависит от правильного выбора неподвижной фазы. Неподвижная фаза должна обладать очень низким давлением пара при рабочей температуре, так как в противном случае она будет испаряться в процессе работы колонки. Неподвижная фаза должна быть термически стойкой и оставаться в жидком состоянии во всем интервале температур, при которых работает колонка. Она должна обладать достаточной растворяющей способностью по отношению к определяемым веществам.

В большинстве случаев для приготовления колонок используют от 1 до 30% жидкой фазы от массы носителя. Колонки с содержанием жидкой фазы более 20% применяют в препаративной хроматографии. Более эффективное разделение, как правило, достигается при использовании колонок с низким содержанием жидкой фазы. Для выбора подходящей неподвижной фазы часто приходится применять метод проб и ошибок. Во многих случаях полезным оказывается правило: "подобное растворяется в подобном". В соответствии с этим такие вещества, как углеводороды, хорошо анализируются на неполярных фазах, а полярные соединения на неполярных фазах делятся плохо и выходят из колонки значительно быстрее, чем неполярные, кипящие при той же температуре.

**Детекторы**

При помощи детектора измеряют состав газа, выходящего из колонки. В настоящее время используют дифференциальные детекторы, которые позволяют измерять концентрацию компонента в данный момент. При выходе чистого газа-носителя такой детектор дает нулевой сигнал. Наибольшее распространение получили катарометр и пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Катарометр регистрирует изменение теплопроводности газа-носителя, вызванное появлением анализируемого вещества. При работе пламенно-ионизационного детектора происходит ионизация анализируемых веществ в процессе их сгорания в пламени водорода. Образующиеся ионы рекомбинируют на электродах. Возникающий при этом ток пропорционален концентрации ионов и напряжению на электродах. Катарометр проще по устройству и удобнее в работе, но значительно менее точен, чем ионизационный детектор.

Наиболее распространенные неподвижные фазы, применяемые в ГЖХ.



Усиленный сигнал детектора записывается на движущейся диаграммной бумаге в виде хроматографических пиков (см. рис. 10.23). В основе количественного хроматографического анализа лежит измерение площади регистрируемого пика, которая пропорциональна концентрации вещества в пробе. На современных приборах площадь пика определяется с помощью интегратора. При отсутствии интегратора площадь может быть определена как произведение высоты пика на его полуширину (ширина пика на половине его высоты).

Расчет концентрации анализируемого вещества производят различными методами. При использовании метода абсолютной калибровки предварительно строят калибровочные кривые, связывающие площадь хроматографического пика с концентрацией анализируемого вещества. Затем определяют площадь пика для пробы с неизвестной концентрацией и находят концентрацию по калибровочной кривой. Необходимо точно выдерживать постоянство условий анализа, так как площадь пика зависит от скорости газа-носителя, температуры, метода ввода пробы и других факторов. При соблюдении всех правил относительная ошибка определения составляет менее 1%.

Если постоянство условий проведения анализа по каким-либо причинам выдержать невозможно, используют метод внутреннего стандарта. Калибровка производится при добавлении определенных количеств вещества - стандарта к смеси с известной концентрацией анализируемых веществ. На основании полученных данных строят кривую зависимости содержания исследуемого вещества и отношения площадей пиков исследуемого вещества и стандарта.

Советская промышленность выпускает большое число моделей хроматографов. Одними из наиболее совершенных и распространенных приборов являются хроматографы серии "Цвет-100" (Цвет-101, 102, 103, ... 120 ... 150 и т. д.). Каждая из модификаций представляет определенную комбинацию стандартных блоков (блоки детекторов, блок подготовки газов и т. д.).

"Цвет-ПО" является одной из наиболее универсальных моделей хроматографов, предназначенных для количественного и качественного анализа органических и неорганических веществ и определения микропримесей в широком диапазоне температур кипения, а также для анализа агрессивных и неустойчивых соединений на стеклянных колонках. В приборе использована двухколоночная газовая схема с независимой установкой расхода газа-носителя. Колонки набивные U-образные, микронабивные, капиллярные и препаративные. Специальное аналитическое оборудование, поставляемое в комплекте (оборудование для пиролиза), дает возможность анализировать высокомолекулярные вещества, выделять отдельные компоненты для идентификации. Хроматограф снабжен набором детекторов. Максимальная температура колонок 400 С, а испарителя - 450 С. Порог чувствительности ионизационно-пламенного детектора и детектора электронного захвата 1\*10в-7, катарометра - 1\*10в-3, плотномера - 1\*10в-2.

Более новые модели "Цвет-134" и "Цвет-152" могут работать в режиме программирования температуры колонок в диапазоне температур от 50 до 400 С, так как они снабжены не только стеклянными и капиллярными, но и фторопластовыми колонками; порог чувствительности детектора повышен до 1\*10в-8.

## Гравиметрический анализ

**Основные операции гравиметрического анализа**

**Условия осаждения кристаллических осадков**

Главная задача химика-аналитика состоит в том, чтобы получить крупнокристаллический практически нерастворимый осадок определенного химического состава. Мелкокристаллические осадки труднее отделяются от маточного раствора и оказываются более загрязненными, чем крупнокристаллические. Осаждение нужно вести так, чтобы пересыщение раствора относительно осаждаемого соединения было минимальным, так как значительное пересыщение раствора способствует образованию большого числа мелких кристаллов - центров кристаллизации, размеры которых в дальнейшем почти не увеличиваются. При осаждении из разбавленных растворов образуется малое число центров кристаллизации, осаждение протекает медленно и мелкие кристаллы при этом растут.

Для получения крупнокристаллических осадков необходимо соблюдать следующие условия осаждения:

1) осаждают из достаточно (разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя;

2) раствор осадителя добавляют очень медленно, по каплям, особенно в начале осаждения;

3) при введении осадителя раствор следует все время хорошо перемешивать стеклянной палочкой, чтобы предотвратить местные сильные пересыщения;

4) осаждение ведут из горячего раствора горячим раствором осадителя, так как нагревание обычно увеличивает растворимость мелких кристаллов и, соответственно, способствует росту крупных;

5) в некоторых случаях в начале осаждения для создания благоприятных условий роста кристаллов целесообразно несколько повысить растворимость образующегося осадка введением соответствующих реагентов; однако в конце осаждения растворимость осадка необходимо понизить для уменьшения потерь определяемого вещества, для этого вводят в раствор некоторый избыток осадителя, изменяют кислотность среды и т.д.

Полное выделение вещества из пересыщенного раствора в осадок происходит не сразу, а в течение некоторого времени. Поэтому после прибавления всего количества осадителя выпавший осадок оставляют на несколько часов (обычно до следующего дня) в маточном растворе. При этом не только достигается полнота осаждения осадка (из пересыщенного раствора становится насыщенным), но и /происходит еще созревание или старение осадка, которое сопровождается укрупнением кристаллов. Рост кристаллов при созревании осадка обусловливается тем, что мелкие кристаллы при прочих равных условиях более растворимы, чем крупные. Например, растворимость мелких кристаллов BaSO4 (диаметр 0,04 мкм) превышает растворимость крупных кристаллов в 1000 раз. Вследствие этого мелкие кристаллы при созревании осадка постепенно растворяются, а крупные кристаллы растут за их счет. В результате созревания получается хорошо отделяющийся фильтрованием и более чистый осадок.

**Условия осаждения аморфных осадков**

Осаждение аморфных осадков во многих отношениях отличается от условий осаждения кристаллических осадков. Это прежде всего связано со следующими особенностями аморфных осадков:

1) они склонны к адсорбции, т.е. к поглощению посторонних ионов или молекул из раствора, при этом примеси осаждаются на поверхности частиц осадка и происходит загрязнение его;

2) они легко образуют коллоидные растворы, при этом часть осадка остается в растворе и возрастают потери определяемого вещества.

Для осаждения частиц из коллоидного раствора их необходимо коагулировать. Коагуляцией называют процесс соединения коллоидных частиц в более крупные. Однако коллоидные частицы несут электрические заряды, препятствующие их коагуляции. Для нейтрализации зарядов коллоидных частиц в раствор добавляют коагулирующий электролит, катионы или анионы которого, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, вызывают их коагуляцию и выпадение в осадок.

Осаждение аморфных осадков ведут при следующих условиях:

1) осаждают из горячих растворов;

2) перед осаждением добавляют в раствор какой-либо коагулирующий электролит (чаще всего соли аммония, так как они разлагаются при последующем прокаливании осадка);

3) осаждение ведут из концентрированных растворов концентрированными растворами осадителя; осадитель вводят быстро.

По окончании осаждения к раствору с осадком прибавляют большой объем горячей воды (примерно 100 мл) и хорошо перемешивают. Это способствует переходу адсорбированных поверхностью осадка примесей в раствор. Аморфные осадки фильтруют и промывают сразу после осаждения без отстаивания, так как за длительное время осадок сильно уплотняется и промывание его становится затруднительным.

**Применение органических осадителей**

Органические реактивы широко применяются в гравиметрическом анализе. Многие органические осадители благодаря их специфическому и избирательному действию дают возможность осадить определяемый ион в присутствии многих других ионов. Образующиеся при этом осадки содержат очень мало примесей посторонних веществ.

Достоинством органических осадителей является также образование осадков, имеющих большую молекулярную массу, вследствие этого точность анализа повышается и оказывается возможным получать результаты высокой точности при малых количествах определяемого элемента. Кроме того, осадки, полученные действием органических осадителей, часто очень малорастворимы в воде, следовательно потери при осаждении и промывании таких осадков незначительны.

В гравиметрическом анализе наиболее часто применяют диметилглиоксим для определения никеля, a-нитрозо-b-нафтол для определения кобальта, 8-оксихинолин (оксин) для определения алюминия и магния, купферон для определения титана, железа и ряда других элементов; цинк осаждают антранилатом натрия; молибден осаждают a-бензоиноксимом; рений - нитроном; галлий и цирконий - купфероном.

Некоторые органические реактивы применяют в гравиметрическом анализе в качестве маскирующих реагентов. Это применение основано на образовании растворимых комплексных соединений. Так, в присутствии винной кислоты ионы Fe3+ и Al3+ при действии раствора аммиака не образуют осадков Fe(OH)3 и Al(OH)3. Это свойство винной кислоты используется при определении никеля в присутствии железа или алюминия по реакциям с диметилглиоксимом.

**Фильтрование и промывание осадков**

Осадки отфильтровывают обычно через бумажные «беззольные» фильтры. Беззольные фильтры в зависимости от марки имеют следующие характеристики.

Красная лента - быстрофильтрующие. Диаметр пор примерно 10 мкм. Предназначается для отделения аморфных осадков, например Fe(OH)3, Al(OH)3, а также сульфидов металлов.

Белая лента – среднефильтрующие. Диаметр пор примерно 3,5 мкм. Предназначается для отделения осадка SiO2, а также крупнокристаллических осадков, например CaC2O4-H2O.

Синяя лента - медленнофильтрующие, высшая плотность. Диаметр пор примерно 1-2,5 мкм. Предназначается для отделения мелкокристаллических осадков (BaSO4, NH4MgPO4-6H2O).

Желтая лента - обезжиренные фильтры.

Иногда в лабораторию поступают фильтры производства Германии:

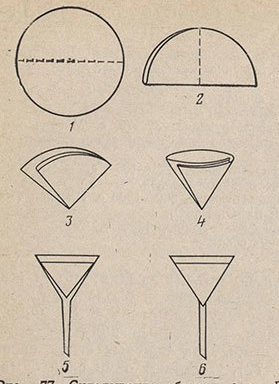
Красная упаковка - быстрофильтрующие, 30-70 с. Мягкая крупнопористая бумага рыхлой структуры. Пригодна для фильтрования грубых осадков Fe(OH)3, Al(OH)3 и SiO2.

Желтая упаковка – среднефильтрующие, 120-160 с. Самый распространенный вид фильтров для количественного анализа.

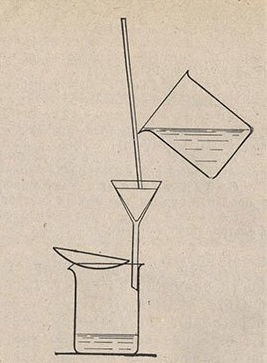
Синяя упаковка - медленнофильтрующие, 800-1000 с. Плотная фильтровальная бумага для мелких осадков: BaSO4, PbSO4.

Зеленая упаковка - медленнофильтрующие, 1200 с. Особо плотная фильтровальная бумага для самых мелких осадков.

Размер фильтра подбирается по объему осадка; объем жидкости значения не имеет. Для осадков массой около 0,5 г берут фильтр диаметром 7-9 см и воронку диаметром 6 см. Фильтр перегибают по диаметру пополам, полученный полукруг сгибают еще раз пополам, но так, чтобы два боковых сгиба вверху не совпадали на 3-5 мм (рис. 10.24). Отделяют один слой бумаги и вставляют фильтр в чистую сухую воронку. Фильтр подгоняют к воронке, изменяя угол сгиба так, чтобы конус фильтра не касался стенок воронки («висячий фильтр»). Не следует подгонять фильтр всей поверхностью к стенке воронки, так как в этом случае скорость фильтрования будет значительно уменьшена. Правильно подогнанный фильтр должен плотно прилегать к воронке вверху, но не должен касаться стекла в нижней части. Края фильтра должны быть ниже края воронки на 5-10 мм.



*Рисунок 10.24. Складывание беззольного фильтра (1-4). Вкладывание беззольного фильтра в воронку: 5 – правильно («висячий» фильтр); 6 – неправильно*



*Рисунок 10.25. Фильтрование через бумажный фильтр*

Затем фильтр в воронке наполняют дистиллированной водой и чистым пальцем прижимают его верхнюю часть к стенке воронки. Если фильтр подогнан правильно, трубка воронки заполняется жидкостью и фильтрование значительно ускоряется. Если трубка не заполнилась жидкостью, закрывают конец трубки воронки пальцем левой руки, фильтр наполняют водой до краев, приподнимают его осторожно пальцем по стенке воронки так, чтобы удалился воздух из трубки, затем снова плотно прижимают фильтр к стеклу и открывают конец трубки, закрытый пальцем. После этого обычно трубка остается заполненной жидкостью, но если трубка воронки очень широка или загрязнена жиром, она не заполнится жидкостью.

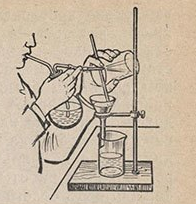
Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива, обернутое бумагой, и подставляют под нее чистый стакан так, чтобы скошенный конец трубки воронки касался внутренней стенки стакана; этот прием предупреждает разбрызгивание жидкости. Фильтрование можно вести также в коническую колбу, вставив воронку в ее горло. При серийных анализах на несколько стаканов кладут плексигласовую пластинку с отверстиями для воронок, и это дает возможность фильтровать одновременно несколько проб.

Чтобы фильтрование шло быстрее, жидкость сначала декантируют, т.е. осторожно, не взмучивая осадка, сливают по палочке на фильтр. Поры фильтра при этом не забиваются частицами осадка, и жидкость легко фильтруется. При декантации стакан подносят к воронке, палочку вынимают из стакана и помещают над воронкой так, чтобы ни одна капля жидкости не была потеряна. Палочку держат по возможности вертикально, опуская нижний конец внутрь бумажного фильтра, но не касаясь его. Прикасаются носиком стакана с осадком к палочке и наклоняют стакан, чтобы жидкость, не разбрызгиваясь, стекала по палочке на фильтр, но не в середину его, а немного в сторону - на стенку. По мере наполнения фильтра палочку поднимают, чтобы она не касалась жидкости. Фильтр не доливают до краев на 3-5 мм. Когда фильтр наполнится жидкостью, стакан переводят в вертикальное положение, ведя носик стакана вверх по палочке. Это предотвращает отекание последней капли жидкости по внешней стенке стакана. С той же целью перед фильтрованием носик стакана снаружи слегка потирают пальцем. Приведя стакан в вертикальное положение, осторожно переносят в него стеклянную палочку так, чтобы не потерять ни одной капли жидкости. Палочка должна находиться либо над фильтром, либо в стакане. Класть куда-либо палочку нельзя, так как при этом будет потеряна часть вещества. Фильтр нужно чаще заполнять жидкостью, так как при «полном» фильтре фильтрование идет быстрее. Кроме того, при слишком низком уровне столбик фильтрата в трубке воронки исчезает и скорость фильтрования уменьшается.

После сливания жидкости на фильтр убеждаются, что фильтрат не содержит мути. Наличие мути лучше всего обнаружить, если круговым движением взболтать содержимое стакана и посмотреть на дно стакана сверху на фоне черного листа бумаги (или стола). При этом на дне (в центре) собирается некоторое количество осадка, который хорошо виден. Если фильтрат мутен, его следует профильтровать через тот же фильтр.

Затем приступают к промыванию осадка декантацией. Для этого из промывалки по стенке прибавляют в стакан с осадком 20-30 мл промывной жидкости, хорошо взмучивают осадок стеклянной палочкой, дают основной массе осадка осесть и сливают мутную жидкость по палочке на фильтр. Эту операцию повторяют 2-3 раза, возможно полнее сливая жидкость с основной массы осадка. Очередную порцию промывной жидкости сливают на фильтр только после того, как предыдущая полностью профильтруется. Промывание путем декантации сильно ускоряет отмывание осадка от примесей, так как осадок при этом хорошо перемешивается с промывной жидкостью.

После промывания осадок «количественно» (т.е. полностью, без потерь) переводят на фильтр. Для этого с последней порцией промывной жадности, хорошо взмутив осадок, сливают полученную суспензию по палочке на фильтр. Перенесение суспензии на фильтр - самый ответственный момент в работе: потеря одной капли мутной жидкости ведет к полному искажению результатов анализа. Стенки стакана обмывают из промывалки небольшими порциями промывной жидкости и вместе с частицами осадка сливают ее на фильтр. Последние частицы осадка, оставшиеся на дне стакана, смывают струйкой из промывалки. Для этого палочку кладут на край стакана, берут стакан левой рукой и прижимают палочку к краю стакана указательным пальцем. Наклоняют стакан над воронкой, правой рукой берут промывалку и, направляя струйку жидкости на стенку и дно стакана, смывают осадок на фильтр, не допуская разбрызгивания (рис. 10.26). Наливают в стакан немного промывной жидкости и тщательно протирают стенки и дно стакана резиновым наконечником, надетым на конец стеклянной палочки, каждый раз касаясь жидкости концом палочки, и, наконец, омывают стенки стакана из промывалки, сливая раствор в воронку. Затем обрывком влажного беззольного фильтра, передвигая его стеклянной палочкой, собирают все остатки осадка со стенок и дна стакана; другим таким же влажным обрывком протирают палочку сверху вниз и оба обрывка помещают на фильтр. Стакан после перенесения осадка на фильтр должен быть таким же чистым, как и перед началом работы. При просмотре на свет на стенках его не должно быть белого налета.



*Рисунок 10.26. Смывание остатков осадка со стенок стакана на фильтр*

Осадок на фильтре окончательно промывают промывной жидкостью или холодной водой. Для этого из промывалки струю воды или промывной жидкости направляют на боковую поверхность фильтра, ближе к верхнему краю, чтобы не было разбрызгивания. Обводя концом оттянутой трубки промывалки фильтр по окружности, стараются смыть осадок со стенок в конус фильтра. Промывание проводят, наполняя фильтр 3-4 раза, каждый раз ожидая полного удаления предыдущей порции жидкости. Полноту промывания проверяют соответствующей качественной реакцией. Для этого собирают в пробирку 2-3 мл фильтрата и добавляют нужные реактивы. Если жидкость остается прозрачной или появляется лишь слабая опалесценция - промывание можно считать законченным.

**Высушивание и прокаливание осадка**

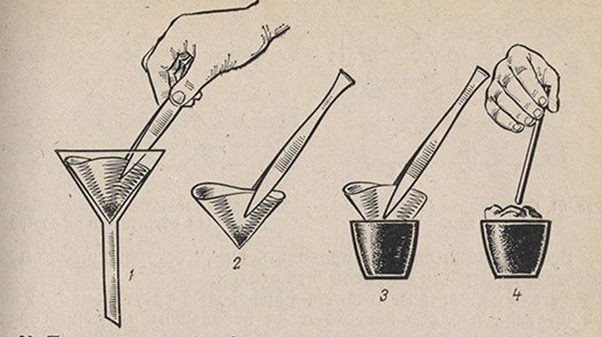
Промытый осадок на фильтре закрывают листком фильтровальной бумаги, слегка смоченным дистиллированной водой. Края бумаги прижимают к наружной поверхности воронки и обрывают излишек бумаги. Воронку с фильтром помещают на 20-30 мин в сушильный шкаф (в отверстие полки), нагревают до 90-105°С и слегка подсушивают. Просушивание при более высокой температуре ведет к обугливанию и разрушению фильтра при извлечении его из воронки. Полное высушивание осадка недопустимо, так как при складывании сухого фильтра с осадком возможны потери вещества.

Если осадок не будет прокален в тот же день, то сушить его в сушильном шкафу не следует, так как он вполне успеет высохнуть в посудном шкафу или в столе при комнатной температуре. Если осадок сильно высох, его слегка смачивают несколькими каплями дистиллированной воды. В тигель для сжигания можно поместить и влажный, но не мокрый фильтр, если осадка в нем немного. Влажный фильтр с осадком легче складывается при подготовке его к сжиганию.

Для переведения осадка в весовую форму и для сжигания фильтра его переносят в прокаленный до постоянной массы тигель. Предварительно на тигель наносят метку-номер с помощью насыщенного раствора хлорида железа (III) (FeCl3-6H2O) в концентрированной соляной кислоте. Заостренным концом спички на боковой глазурованной поверхности тигля слабо надписывают цифры и осторожно подсушивают их на слабом пламени горелки, затем тигель сильно прокаливают в фарфоровом треугольнике на горелке или в муфельной печи. При прокаливании хлорид железа (III) превращается в Fe2O3 и образовавшаяся темно-коричневая метка прочно держится на тигле. Слишком жирная надпись расплывается при прокаливании и портит вид тигля.

После сильного прокаливания в течение 20-25 мин тигель помещают в эксикатор (в гнездо фарфорового вкладыша), выдерживают для охлаждения в весовой комнате 20-30 мин и затем взвешивают. После первого взвешивания тигель снова сильно прокаливают (около 20 мин), охлаждают в эксикаторе и взвешивают второй раз. Если результаты взвешивания совпадают (или разность между ними не превышает 0,0002 г), можно считать, что постоянство массы тигля достигнуто. Тигель можно также прокалить в муфельной печи.

Слегка влажный фильтр с осадком извлекают из воронки пинцетом с полиэтиленовыми наконечниками и переносят в тигель, затем концы фильтра завертывают в тигель с помощью чистой тонкой стеклянной палочки (рис. 10.27).



*Рисунок 10.27. Перенесение влажного фильтра с осадком в тигель с помощью пинцета с полиэтиленовыми наконечниками (1-3); подготовка к высушиванию и сжиганию (4)*

Можно также отделить один край фильтра от стенки воронки заостренной стеклянной палочкой и, захватив его пальцами, извлечь фильтр из воронки. Фильтр сворачивают так, чтобы осадок оказался со всех сторон окруженным бумагой, и в таком виде помещают фильтр вершиной конуса вверх в тигель. Если осадка немного, фильтр развертывают, затем складывают его в «пакетик» и вкладывают в тигель.

Все операции следует проводить очень осторожно, с тем чтобы не потерять или не распылить осадок.

Тигель с фильтром ставят в фарфоровый треугольник на кольце штатива и слабо нагревают на небольшом пламени горелки, чтобы осадок совершенно высох. Нагревание должно быть слабым, чтобы в случае очень влажного фильтра не происходило кипения внутри тигля и разбрызгивания.

Нагревание усиливают только после прекращения выделения пара. На усиленном пламени фильтр озоляют, он должен обугливаться, но не гореть, так как при этом возможны потери мельчайших частиц осадка. Если фильтр загорелся, нужно отставить горелку и подождать, пока погаснет пламя. Нельзя задувать пламя горящего фильтра. Когда фильтр перестанет дымиться, пламя горелки увеличивают (или подставляют еще одну горелку). Тигель в треугольник кладут наклонно для лучшего доступа воздуха и время от времени поворачивают его щипцами так, чтобы выгорел налет продуктов осмоления на стенках тигля. Когда весь налет выгорит и осадок станет почти белым, тигель ставят в вертикальное положение и продолжают прокаливание еще 20-25 мин.

После прокаливания тигель берут тигельными щипцами и ставят в эксикатор, переносят в весовую комнату и через 30 мин взвешивают. От прикосновения холодных тигельных щипцов глазурь на стенках тигля растрескивается, и тигель со временем портится. Поэтому концы щипцов, прежде чем брать ими тигель, следует слегка нагреть в пламени горелки. Чтобы быть уверенным, что прокаливание доведено до конца, тигель снова прокаливают 15-20 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если масса тигля после второго взвешивания изменилась более чем на 0,0002 г, прокаливание продолжают до получения постоянной массы.

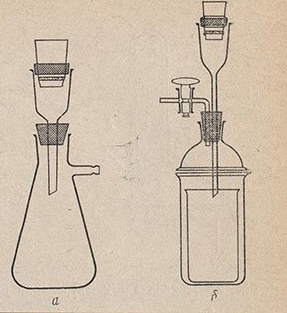
Тигли можно прокаливать в муфельной печи при температуре от 600 до 11200 °С в течение 30-40 мин. Тигель с невыгоревшим фильтром помещать в муфельную печь нельзя. Озоление фильтра перед прокаливанием в муфельной печи ведут, как описано выше, на газовой горелке или на электрической плитке.

**Фильтрование через стеклянный фильтрующий тигель**

Тигель перед употреблением промывают разбавленной кислотой (соляной или азотной) для очистки пор от растворимых веществ, затем горячей водой, ополаскивают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 110 °С. Все промывания ведут с отсасыванием.

Тигли выдерживают нагревание до 300°С. Нельзя ставить мокрые тигли в сильно нагретый сушильный шкаф (200 °С), от этого они могут потрескаться. Предварительно тигель нужно вытереть фильтровальной бумагой. Тигель, бывший в употреблении, моют, как описано выше, сушат при той температуре, при которой будут сушить осадок, и взвешивают. Перед каждым фильтрованием массу тигля доводят до постоянной массы.

Для фильтрования тигель вставляют при помощи резинового кольца в горло колбы Бунзена (рис. 10.28, а). Отросток колбы соединяют с водоструйным насосом через предохранительную склянку, которая препятствует засасыванию водопроводной воды из насоса в фильтрат. Можно проводить фильтрование с отсасыванием в специальном эксикаторе (рис. 10.28, б).



*Рисунок 10.28. Устройства для фильтрования с отсасыванием*

Тигель в колбе Бунзена можно укрепить с помощью форштоса. Для уплотнения тигля используют резиновую прокладку; форштос вставляют в резиновую пробку колбы. Дно тигля должно находиться на 3-5 мм ниже резиновой прокладки, а конец форштоса немного ниже трубки для отсасывания. Перед началом фильтрования проверяют наличие вакуума в приборе. Для этого открывают водоструйный насос, ладонью закрывают фильтрующий тигель и слегка прижимают. Если ладонь присасывается, прибор действует правильно.

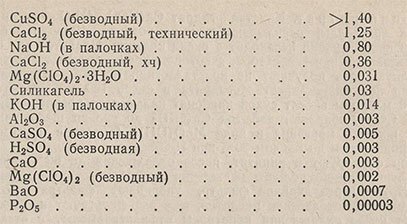
Фильтрование ведут так же, как и через бумажный фильтр. При декантации по палочке фильтрующий тигель наполняют не более чем на 3/4 его вместимости. Осадок промывают промывной жидкостью порциями по 10-20 мл декантацией 2-3 раза, а затем на фильтре. Очередную порцию декантируемой жидкости сливают в тигель, когда предыдущая полностью профильтруется. При третьей декантации осадок взмучивают и переводят на фильтр. Частицы, приставшие к стенкам, очищают стеклянной палочкой с резиновым наконечником и проверяют чистоту стакана, просматривая его на свет. Если в колбу для отсасывания проходит мутный фильтрат, его следует перенести в стакан и отфильтровать вторично.

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями промывной жидкости. Пробу на полноту промывания проводят с отдельной порцией (2-3 мл) промывных вод с 1-2 каплями раствора осаждающего реактива. Проба должна быть прозрачной или слабо опалесцирующей. Для удаления из осадка остатков промывной жидкости его промывают 1-2 раза небольшими порциями холодной воды и хорошо отсасывают. По окончании промывания сначала отключают водоструйный насос, затем вынимают из кольца фильтрующий тигель, помещают его в сушильный шкаф и высушивают при 130-150°С в течение 1-1,5 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Второй раз просушивают 30-40 мин.

**Высушивающие вещества (осушители)**

В качестве осушителей в эксикаторах чаще всего применяют хлорид кальция, серную кислоту и оксид фосфора (V). Иногда применяют безводный или трехводный перхлорат магния, оксид алюминия, безводный сульфат кальция, оксид кальция, плавленный гидроксид калия и др.

Для определения гигроскопичности осушителей медленно пропускают 1 л воздуха, предварительно насыщенного водяным паром, над слоем осушающего вещества и затем измеряют количество влаги, оставшееся в воздухе, прошедшем над осушителем. Ниже приведена равновесная концентрация водяных паров над веществом (в мг/л):



При охлаждении в эксикаторе прокаленных осадков Al2O3, CaO и SiO2 в качестве осушителя следует применять Mg(ClO4)2, свежепрокаленный CaSO4 или CaO. Безводный CaCl2 не следует применять в качестве осушителя, так как, находясь в эксикаторе, он постепенно гидратируется, образуя кристаллогидраты: CaCl2-H2O, CaCl2-2H2O, CaCl2-4H2O и, наконец, CaCl2-6H2O. Оксиды Al2O3, CaO или SiO2 сами будут «сушить» гидратированный хлорид кальция и увеличиваться в массе.

В особых случаях применяют CaO или NaOH для осушения и поглощения CO2; безводный Ca(NO3)2 - для высушивания и хранения йода; P2O5 - для создания в эксикаторе максимально сухой атмосферы.

**Приготовление осушителей для эксикаторов.**

**Алюминия оксид**

Белый порошок. После увеличения массы на 18% осушающая способность оксида алюминия утрачивается. Оксид алюминия можно получить из любой растворимой соли алюминия. Для этого осаждают гидроксид алюминия аммиаком, выпавший в осадок гидроксид алюминия отфильтровывают, сушат и прокаливают при 800-900 °С в течение 3 ч.

Оксид алюминия получают также обезвоживанием алюмоаммонийных квасцов в фарфоровой чашке при 100-200 °С до получения рыхлой массы, которую растирают, а затем прокаливают сначала при 800 °С и далее 4 ч при 1250-1300 °С. Выход Al2O3 - 10% от массы взятых квасцов. Для регенерации использованного в качестве осушителя оксида алюминия его прокаливают при 900 °С или нагревают до 400 °С в токе воздуха, высушенного безводной серной кислотой.

**Бария оксид**

Серовато-белая пористая масса. Легко растирается в порошок. На воздухе поглощает пары воды, а также CO2, образуя BaCO3. Применяют как осушитель для газов; по осушающей способности превосходит CaO и CaCl2. Для получения растирают 60 г нитрата бария в ступке и помещают в шамотовый тигель вместимостью примерно 70 мл, закрывают крышкой и ставят в муфельную печь. Нагревают под тягой 30 мин для удаления воды, затем температуру доводят до 800 °С; соль при этом плавится. В течение 40-50 мин температуру постепенно повышают до 900 °С и выдерживают тигель еще 20-30 мин при 1000-1100 °С для завершения реакции разложения:

Реакция разложения

Для охлаждения тигель помещают в эксикатор с твердым NaOH. Через 20-30 мин оксид бария быстро переносят металлическим шпателем в банку с притертой пробкой.

**Кальция нитрат**

Кристаллогидрат Ca(NO3)2-4H2O - прозрачные призматические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Безводная соль - белая масса. При прокаливании переходит в оксид кальция. Плавится при 561 °С. Применяют для заполнения эксикатора, в котором хранят и сушат возогнанный йод.

Безводную соль получают из кристаллогидрата путем нагревания его до 170°С. Для получения кристаллогидрата в смесь 100 мл концентрированной HNO3 и 30 мл воды вносят сухой карбонат кальция до прекращения выделения пузырьков CO2. Добавляют избыток Ca(OH)2 до сильно щелочной реакции и осаждают примесь марганца в виде MnO(OH)2 (вместе с другими загрязнениями) прибавлением по каплям 30%-ной H2O2.

Раствор фильтруют и кипятят, после охлаждения до 60 °С приливают сероводородную воду до полного осаждения тяжелых металлов в виде сульфидов. Фильтруют через двойной фильтр, упаривают фильтрат до плотности 1,5 г/см3, подкисляют азотной кислотой, еще раз фильтруют и охлаждают. Выделившиеся после охлаждения кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и без просушивания помещают в банку с притертой пробкой.

**Кальция оксид (негашеная известь)**

Белый порошок. Из воздуха поглощает воду и CO2, увеличиваясь в объеме, переходит в Ca(OH)2, а затем в CaCO3. Применяется для осушения газов. Для получения CaO прокаливают карбонат кальция хч или чда в платиновой чашке при 970-1050 °С в течение 2-3 ч в муфельной печи. По охлаждении в эксикаторе препарат сохраняют в плотно закрытых банках.

Оксид кальция можно получить также прокаливанием оксалата или нитрата кальция. Чистота полученного препарата зависит от чистоты исходных реактивов. Оксид кальция для технических целей можно получить прокаливанием мрамора. В качестве осушителя применяют свежепрокаленный оксид кальция.

**Кальция сульфат (гипс)**

Дигидрат сульфата кальция CaSO4-2H2O - микроскопические игольчатые кристаллы. Плохо растворим в воде. При 128 °С переходит в CaSO4-0,5H2O - белый порошок (полугидрат, демигидрат, «жженый гипс»). При замешивании с небольшим количеством воды в жидкую кашицу быстро затвердевает, переходя в дигидрат. Безводный сульфат кальция CaSO4 - белый сухой порошок.

Для получения растворяют 20 г сульфата аммония (NH4)2SO4 в 250 мл теплой воды и 50 г хлорида кальция CaCl2-6H2O в 200 мл воды, смешивают эти растворы и проверяют полноту осаждения: в отфильтрованной части раствора не должно образовываться осадка от добавления раствора CaCl2. Осадку сульфата кальция дают отстояться, промывают 5-6 раз декантацией, отфильтровывают с отсасыванием до полного удаления иона NH4+ (проба с реактивом Несслера). Препарат высушивают на пергаменте при 60-70 °С. Полученный дигидрат прокаливают при 500 °С до постоянной массы для получения безводного сульфата кальция. Использованный сульфат кальция регенерируют также прокаливанием при 500 °С.

**Кальция хлорид**

Различают кристаллический хлорид кальция CaCl2-6H2O, содержащий 52% CaCl2; гранулированный – CaCl2-2H2O, содержащий 74% CaCl2, и плавленный (безводный), содержащий 93% CaCl2. Кристаллогидрат CaCl2-6H2O - большие бесцветные ромбические кристаллы. Плавится при 29,9 °С. При нагревании теряет 4H2O, переходя в белую пористую массу CaCl2-2H2O. При красном калении теряет остальную воду и переходит в безводный CaCl2 - белую кристаллическую массу Тпл 772 °С. При плавлении CaCl2 частично разлагается с образованием CaO, поэтому его растворы иногда имеют щелочную реакцию. Хорошо растворим в воде с выделением тепла. Мало растворим в этаноле и ацетоне.

Эксикатор заправляют также плавленым хлоридом кальция. Для его получения сплавляют 200 г гранулированного хлорида кальция в платиновой чашке с 6-8 г хлорида аммония при 800 °С. Расплавленную массу выливают в железную форму или на массивную железную плиту. После затвердевания и некоторого охлаждения (до 120-150 °С) препарат разбивают на куски и быстро укладывают в плотно закрывающиеся банки.

Можно заправлять эксикаторы техническим прокаленным хлоридом кальция. Его предварительно прокаливают в муфельной печи или на газовой горелке в алюминиевой сковородке при 250-300 °С в течение 1-2 ч до тех пор, пока на изломе его частиц не станут заметны блестящие кристаллы. Куски разламывают на более мелкие (5-10 мм) и отсеивают пыль. Хлорид кальция, заметно потерявший свою высушивающую способность, регенерируют также прокаливанием.

Гранулированный хлорид кальция CaCl2-2H2O применяют для поглощения паров воды из воздуха в хлоркальциевых трубках. Для его получения насыщенный раствор хлорида кальция (без осадка, растворимость безводной соли 42,7 г в 100 мл воды при 20 °С) подкисляют соляной кислотой и постепенно упаривают в фарфоровой чашке сначала на водяной бане, затем чашку переносят на песочную баню и упаривают до появления кристаллической пленки. Подкисляют, добавляя HCl, и выпаривают досуха, не повышая температуру выше 200 °С. В процессе сушки массу необходимо время от времени перемешивать. На высушивание 250-300 г соли затрачивается около 6 ч. Высушивание заканчивают, когда масса потеряет кристаллическое строение. Полученную массу измельчают, просеивают через сито с отверстиями 3-5 мм и хранят в банках, залитых парафином.

**Магния перхлорат (ангидрон)**

Mg(ClO4)2 или Mg(ClO4)2-3H2O - энергичное осушающее средство. Способен поглощать до 60% воды от своей массы (в 5 раз больше, чем оксид фосфора (V)). Может многократно регенерироваться. Mg(ClO4)2-6H2O - игольчатые кристаллы. Плотность 1,97 г/см3. Безводный перхлорат магния Mg(ClO4)2 - белая пористая аморфная масса. При смешивании с водой наблюдается разогревание с шипением. Пригоден для осушки газов: H2, O2, Cl2, HCl, CO2, NH3, H2S и органических жидкостей.

Для получения перхлората магния нейтрализуют 30%-ную хлорную кислоту (плотностью 1,21) в стакане постепенным добавлением оксида магния до насыщения. Избыток оксида магния отфильтровывают с отсасыванием через фильтр (воронку) с пористой стеклянной пластинкой. Щелочной раствор нейтрализуют, добавляя по каплям 30%-ную HClO4 до слабокислой реакции по бумажке конго (до сине-фиолетового окрашивания), упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают на фарфоровой (или стеклянной) воронке с мелкопористой пластинкой (фильтровальную бумагу применять нельзя!). Маточный раствор отсасывают 10-15 мин. Кристаллы растворяют в горячей воде, снова упаривают до получения кристаллической пленки и охлаждают. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, как и в первый раз. Полученная шестиводная соль имеет вид белых игольчатых кристаллов, которые при растворении должны давать прозрачный нейтральный раствор.

Для получения тригидрата Mg(ClO4)2-3H2O шестиводную соль в фарфоровой чашке нагревают на электрической плитке. При 145-147 °С соль плавится в кристаллизационной воде, а затем постепенно затвердевает в пористую массу, состоящую главным образом из тригидрата перхлората магния.

Препарат нужно хорошо перемешивать для предупреждения образования сплошной малопористой массы. Температуру повышают до 170-200 °С, при этом соль снова плавится, образуя бесцветную прозрачную жидкость. При 170-200 °С соль выдерживают 1-2 ч, не допуская увеличения температуры выше 230 °С, так как при этом соль разлагается на Cl2, MgCl2 и MgO.

Для получения безводного перхлората магния трехводную соль измельчают на куски размером 3-4 мм и помещают в колбу Вюрца, соединенную с масляным насосом, дающим разрежение до 13,3 Па (0,1 мм рт. ст.). Между колбой и насосом включают сушильную колонку, наполненную CaCl2. Включив насос, нагревают колбу в сушильном шкафу 2-3 ч при 170 °С, а затем 3 ч при 220-240 °С. Полученная белая пористая аморфная масса перхлората магния содержит не более 0,1% воды. Водный раствор его должен быть прозрачным, нейтральным и не давать реакции на ионы Cl-.

Обезвоживание тригидрата перхлората магния можно проводить при 170 °С с помощью водоструйного насоса, присоединенного через хлоркальциевую трубку к колбе, в которой осушается перхлорат магния. Воздух предварительно сушат пропусканием через безводную серную кислоту и фосфорный ангидрид. Полученный препарат хранят в банке с притертой пробкой, залитой парафином, или, лучше, - в запаянных ампулах. Бывший в употреблении перхлорат магния регенерируют обезвоживанием, как описано выше. Перхлорат магния, использованный для осушки органических веществ, при нагревании может взорваться. Поэтому его не регенерируют, а растворяют в воде, и раствор сливают в канализацию.

**Серная кислота**

Обезвоженная серная кислота является более энергичным осушителем, чем хлорид кальция. Обезвоженную H2SO4 получают нагреванием концентрированной серной кислоты до выделения обильных паров. После охлаждения серную кислоту наливают в нижнюю часть эксикатора, предварительно заполненную кусочками битого стекла (трубок), бусинками и т.п., с таким расчетом, чтобы они оказались выше уровня кислоты.

**Силикагель**

Является хорошим адсорбентом для летучих растворителей и водяных паров. Более энергичный осушитель, чем CaCl2 или NaOH. Активный силикагель - твердая, бесцветная, прозрачная, зернистая стеклообразная масса. При длительном хранении переходит в кристаллическую форму и в значительной степени теряет свою адсорбционную способность.

Для получения смешивают равные объемы растворов силиката натрия Na2SiO3 плотностью 1,15 г/см3 (около 23%) и соляной кислоты плотностью 1,165 г/см3 (32,5% HCl). Через 10-15 мин наступает коагуляция. Через сутки стояния гель разрезают на куски и промывают декантацией водой до удаления ионов Cl-. Желательно иметь зерна геля размером 4-6 мм, поэтому следует избегать перемешивания при промывании. Промытый гель наносят тонким слоем на стекло и высушивают в сушильном шкафу при частом перемешивании 18-30 ч при 40-50 °С, затем 10-12 ч при 50-100 °С. Препарат отсеивают от пыли и мелочи, просушивают при 120-130 °С в течение 4-5 ч, а затем прокаливают при 300-320 °С в течение 2 ч в муфельной печи. Влагоемкость продажного силикагеля составляет 9,0-9,5%. Регенерацию проводят высушиванием при 150 °С до постоянной массы.

**Фосфора (V) оксид**

Наиболее энергичный осушитель. Давление водяного пара над ним составляет 0,00133 Па (0,00001 мм рт. ст.). Представляет собой рыхлую хлопьевидную массу. Имеются также стекловидная и кристаллическая модификации. Тпл 563°С (под давлением). При 347 °С возгоняется при атмосферном давлении. На воздухе энергично поглощает пары воды и расплывается, образуя вязкую жидкость. Растворяется в воде с разогреванием, образуя метафосфорную кислоту.

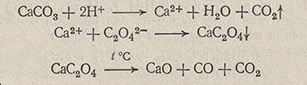
Очистку технического препарата проводят сублимацией в токе кислорода в специальном приборе. При сублимации около 15% P2O5 конденсируется в виде бесцветных кристаллов с алмазным блеском, а остаток затвердевает в стекловидную массу. При нагревании кристаллов до 440 °С получают аморфный оксид фосфора (V), который при возгонке снова превращается в кристаллический. Регенерации не подвергается.

## Расчеты в гравиметрическом анализе

**Расчет массы навески.** Масса навески зависит от характера осадка (осаждаемой формы), а также от содержания осаждаемого элемента в анализируемой пробе. Оптимальная масса осадка - весовой формы - для кристаллического осадка составляет 0,4-0,5 г, для аморфного - около 0,1-0,2 г. Если осадок с трудом поддается прокаливанию, масса его должна составлять около 0,1 г.

**Пример**. Требуется определить содержание Ca в известняке, который состоит в основном из карбоната кальция CaCO3. Осаждают кальций оксалатом аммония (NH4)2C2O4 в виде оксалата кальция. CaC2O4 - осадок кристаллический, весовая форма - оксид кальция CaO, масса весовой формы примерно 0,5 г. Найти массу навески.

Реакции протекают по уравнениям



Следовательно



Поскольку 1 моль CaCO3 (100 г) соответствует 1 молю СаО (56 г), то составляем пропорцию



Масса навески должна быть около 0,9 г.

## Электрогравиметрический анализ

Электрогравиметрические определения катионов основаны на электролитическом осаждении из растворов металлов на взвешенном электроде, главным образом на катоде, на аноде осаждается только свинец или марганец, окисляясь в процессе электролиза до PbO2 или MnO2. О количестве выделенного металла судят по увеличению массы катода.

Материалом катода чаще всего служит платина. Она лучше других металлов и сплавов удовлетворяет требованиям гравиметрического анализа и условиям проведения электролиза. Платина не растворяется под действием тока и под влиянием веществ, находящихся в растворе, в том числе и кислот. Образующийся в результате электролиза осадок плотно оседает на электроде, а затем легко снимается с него растворением. Электрод не изменяется при хранении на воздухе.

**Установка для электрогравиметрического анализа**

В качестве источников постоянного тока для электрогравиметрических определений используют аккумуляторы или выпрямители различных систем (селеновые или купроксные). Применяют амперметры для силы тока до 10 А и вольтметры для напряжения до 5-10 В. Платиновый катод изготовляется в виде сетки, согнутой в форме цилиндра. Анодом служит спираль из платиновой проволоки. Иногда в качестве анода используют платиновую чашку или тигель, в который наливают анализируемый раствор. Применяют также аноды из нержавеющей стали, никеля, алюминия или свинца.

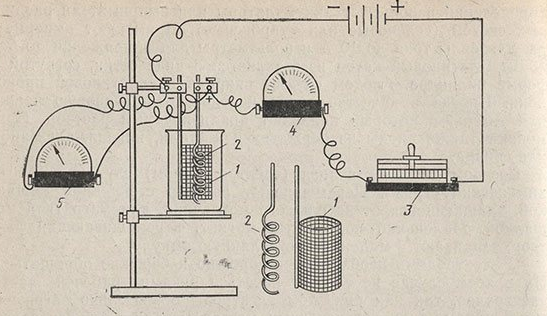
Сосудом для электролиза (электролизером) служит обычный химический стакан. Перемешивают раствор стеклянной мешалкой, вращающейся от небольшого моторчика, или магнитной мешалкой. Маленький постоянный магнит, перемешивающий раствор, запаивают в маленькую стеклянную ампулу.

С электродами необходимо осторожно и бережно обращаться. Ни в коем случае не следует касаться руками рабочей части электродов, так как при этом электроды обязательно загрязняются жиром, а на загрязненных местах металл не будет осаждаться. Брать электроды в руки следует за верхний конец стержня. Нельзя при закреплении стержней в клеммах слишком сильно завинчивать винты. Для очистки электроды погружают на некоторое время (5-10 мин) в горячую HNO3 (1:1). Вынув электроды из раствора, дают стечь каплям HNO3, промывают электрод водопроводной, затем дистиллированной водой. Раствором HNO3 для промывания электродов можно пользоваться много раз.

Жировые загрязнения можно легко снять с электрода, нагревая его в пламени горелки до красного каления. На электроде не должно быть остатков постороннего металла, так как при прокаливании может образоваться сплав металла с платиной.

После промывки анод можно считать подготовленным. Катод же перед взвешиванием необходимо высушить. Для этого катод погружают в этанол (для удаления воды), а затем (для удаления этанола) - диэтиловый эфир (вдали от огня!). Для удаления эфира (Ткип = 35°С) достаточно подержать электрод высоко над плиткой несколько минут. Через 3-5 мин электрод взвешивают. Электрод можно промывать и одним этанолом, но в этом случае высушивание проводят в сушильном шкафу при 110 °С в течение 5 мин. Этанол и диэтиловый эфир для промывания электродов можно использовать много раз.

Для электролиза собирают установку, как показано на рис. 10.29. К зажимам анода и катода подключают соответствующие провода от аккумулятора («+» к аноду, «-» к катоду). В цепь последовательно включают реостат на 20-30 Ом и амперметр на 5 А, параллельно включают вольтметр на 5-10 В. Если в качестве источника тока используют ток осветительной сети, необходимо в цепь включить выпрямитель тока и понижающий трансформатор (ЛАТР).



*Рисунок 10.29. Установка для электрогравиметрического анализа*

**Порядок работы**

Раствор для электролиза готовят по аналитической методике. Стакан с раствором помещают в штатив и погружают в него электроды. Сетчатый катод закрепляют так, чтобы он не касался ни дна, ни стенок стакана и находился на одинаковом расстоянии от них. Анод закрепляют в центре сетчатого катода.

Раствор в стакане разбавляют водой до такого объема, чтобы уровень его примерно на 1 см не доходил до верхнего края стакана. После этого включают ток и мешалку. Нужное напряжение устанавливают с помощью реостата. Иногда раствор предварительно нагревают до 50-70 °С, что ускоряет электролиз.

Электролиз продолжают до полного выделения катиона, что определяют по обесцвечиванию раствора или капельной качественной реакцией на осаждаемый катион. При осаждении меди в раствор добавляют воду, чтобы уровень жидкости поднялся на 2-3 мм. Если на вновь погруженной части сетчатого катода не появляется цветного налета меди, это означает, что электролиз закончен.

Не выключая тока, вынимают электроды из стакана, поднимают их кверху. Стакан с раствором убирают, электроды промывают из промывалки водой над другим стаканом. Выключают ток и вынимают электроды из клемм. Катод помещают на листок фильтровальной бумаги, дают стечь с катода воде, затем его промывают этанолом и эфиром и после высушивания взвешивают.

По окончании определения катод очищают от слоя металла, погружая его в горячий раствор HNO3 (1:1) до полного растворения осадка. Затем катод промывают водопроводной и дистиллированной водой. Некоторые элементы определяют на катоде, покрытом другим металлом, например серебром, медью или ртутью.

Для покрытия платинового катода серебром растворяют 0,2 г AgNO3 в 200 мл воды, добавляют 1 н. раствор NaOH до полного осаждения серебра, затем осадок растворяют добавкой 10%-ного раствора KCN. Погружают электроды в раствор и включают ток 0,1 А на 10 мин для осаждения серебра, затем промывают, сушат и перед употреблением взвешивают.

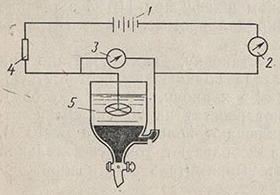
Для покрытия катода медью растворяют 0,2 г CuSO4-5H2O в 200 мл воды, добавляют 5 мл концентрированной H2SO4 и 3 мл свежепрокипяченной концентрированной HNO3. Погружают электроды в раствор и включают ток 0,1 А на 10 мин для осаждения меди, затем электроды промывают, сушат и взвешивают перед применением.

Для покрытия катода ртутью растворяют 0,8 г Hg2(NO3)2-2H2O в 10 мл концентрированной HNO3 и разбавляют водой до 100 мл. Электроды погружают в раствор и осаждают ртуть при силе тока 0,1 А в течение 45 мин. После электролиза электроды промывают, сушат и взвешивают перед применением.

**Разделение ионов на ртутном катоде**

Для разделения элементов применяют электролиз на ртутном катоде, в результате которого Fe, Cr, Mn и другие элементы осаждаются на ртутном катоде, образуя амальгамы, а Al, Ti и V остаются в растворе.

Электролиз проводят в приборе, представленном на рис. 10.30. На дно сосуда помещают 200-300 г ртути, наливают в сосуд раствор, подлежащий электролизу, объемом около 100 мл и опускают в раствор платиновый электрод. Ртуть соединяют платиновой проволочкой с отрицательным полюсом, платиновый анод - с положительным полюсом источника тока силой 3-6 А и напряжением 6-8 В. Электролиз ведут 20-25 мин.



*Рисунок 10.30. Схема установки для электролиза с ртутным катодом*

Окончание электролиза определяют соответствующей капельной качественной реакцией на удаляемый ион. Убедившись в полноте выделения, не выключая тока, сливают через кран почти всю ртуть в предназначенный для этого сосуд. Раствор переливают сифоном или через второй кран в большой стакан. Не прерывая тока, промывают сосуд для электролиза 2-3 раза водой и промывные воды также добавляют к анализируемому раствору, затем отключают ток. Общий объем раствора доводят до 250-300 мл и в нем определяют Al, Ti или V.