

**Химические методы  
количественного анализа.  
Электрохимические методы**

**Лекция 3  
по курсу «Анализ и контроль  
качества лекарственных  
средств»**

# Краткий план

- 1. Общая классификация методов анализа.
- 2. Общие способы расчета концентрации веществ.
- 3. Титриметрические методы анализа. Классификация, краткая характеристика. Особенности применения.
- 4. Гравиметрия. Особенности применения для анализа ЛВ и ЛС.
- 5. Электрохимические методы. Классификация. Потенциометрия. Вольтамперометрия. Кулонометрия.

# Общие понятия



- **Аналитический сигнал** – среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием (концентрацией) определяемого компонента. Аналитический сигнал – сигнал фона и полезный аналитический сигнал.
- Аналитические методы в зависимости от способа расчета концентрации делят на **безэталонные** (содержание аналита определяется непосредственно по величине аналитического сигнала) и **эталонные** (для определения концентрации величину аналитического сигнала сравнивают с величиной ан. сигнала стандартного образца т.е. эталона)
- В зависимости от природы аналитического сигнала построена классификация методов анализа:

# Классификация методов анализа

- **1. Химические методы** – основаны на использовании химической реакции.
- 1.1. *Титриметрические методы* – методы, основанные на измерении количества реагента, израсходованного для полного протекания реакции с определяемым веществом.
- 1.2. *Гравиметрия* – совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы вещества или его составных частей, выделенных в чистом виде или в виде соединений точно известного состава.
- **2. Электрохимические методы** – основаны на измерении сигнала (потенциал, сила тока, сопротивление и др.) в результате взаимодействия анализируемого вещества с электрическим током на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве.
- **3. Спектральные методы анализа** – методы основанные на измерении сигнала в результате взаимодействия анализируемого вещества с электромагнитным излучением определенного диапазона.

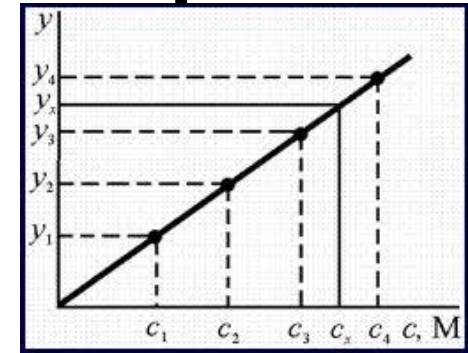
# Классификация методов анализа (продолжение)

- **4. Хроматографические методы** – гибридные методы анализа, основанные на разделении анализируемых веществ с последующей детекцией разделенных соединений. **Электрофорез** - это метод разделения на основе электрокинетического явления перемещения частиц дисперсной фазы (коллоидных или белковых растворов) в жидкой или газообразной среде под действием внешнего электрического поля с последующей детекцией.
- **5. Биологические методы анализа** – основаны на использовании живых организмов в качестве индикаторов для формирования аналитического сигнала. **Белок-связывающие методы**– методы основанные на измерении сигнала в результате взаимодействия анализируемого вещества с биологическими полимерами.
- **6. Масс-спектрометрия** – метод исследования анализируемых веществ, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации компонентов пробы.
- **7. Термические методы анализа** – группа физических методов, основанных на исследовании результатов взаимодействия вещества при изменении температуры (калориметрия, термография, термогравиметрия).

# Способы расчета содержания

## • 1. Метод анализируемого вещества

градуировочного графика.



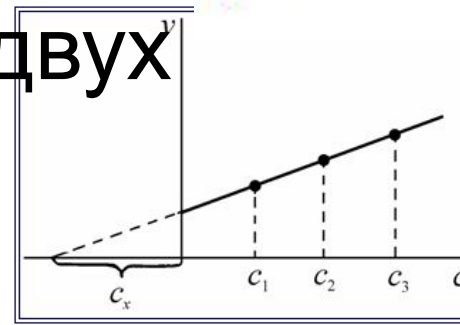
• 1.1. Метод внешнего стандарта

• 1.2. Метод внутреннего стандарта

• 2. Метод стандартов (метод одного или двух стандартов)

• 3. Метод добавок

$$C_x = C_{st} \frac{Y_x}{Y_{st}}$$
$$C_x = \frac{C_2(Y_x - Y_1) + C_1(Y_2 - Y_x)}{Y_2 - Y_1}$$



# Химические методы анализа



Титриметрические

Аналитический сигнал –  
объем



Гравиметрические

Аналитический сигнал –  
масса



# Классификация титриметрических методов анализа

- **По типу химической реакции:**
  - 1. Кислотно-основное титрование (протолитические реакции).
  - 2. Комплексометрическое титрование (образование растворимых комплексных соединений).
  - 3. Окислительно-восстановительное титрование (ОВ реакции).
  - 4. Осадительное титрование (реакции образования осадка).
- **По способу выполнения:**
  - 1. Прямое (титрант добавляют непосредственно к определяемому веществу).
  - 2. Обратное (к определяемому веществу прибавляют избыток титранта-1, затем избыток титранта-1 оттитровывают титрантом-2).
  - 3. Титрование заместителя (с участием вспомогательного реагента получается продукт, который оттитровывается).
  - 4. Косвенное (определяемое вещество реагирует с реагентом, а <sup>8</sup> реагент оттитровывается)



# Титриметрические методы

## Кислотно-основное титрование

- ацидиметрия
- алкалиметрия

## Комплексонометрическое титрование

- комплексометрия
- меркуриметрия

## Окислительно-восстановительное титрование

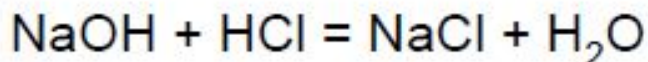
- иодометрия
- хлориодометрия
- иодатометрия
- нитритометрия
- перманганатометрия
- дихроматометрия
- цериметрия

## Осадительное титрование

- аргентометрия

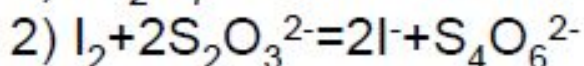
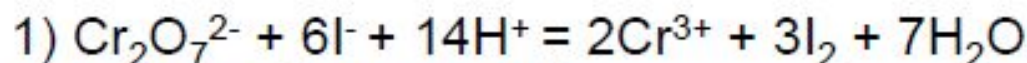
# По способу выполнения

## 1. прямое



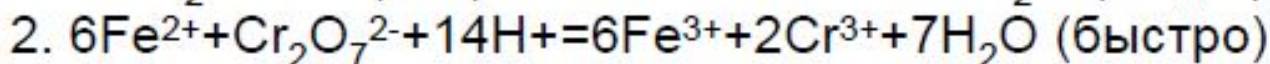
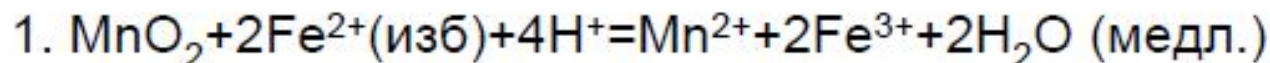
$$n(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl})$$

## 2. титрование заместителя



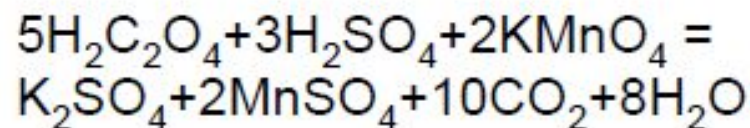
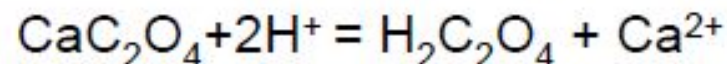
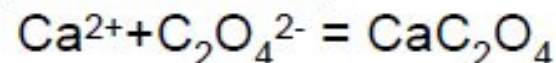
$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

## 3. обратное



$$n(\text{MnO}_2) = c(\text{Fe}^{2+}) V(\text{Fe}^{2+}) - 6c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

## 4. косвенное



# Кислотно-основное титрование

(в водной, смешанной и неводной средах)

- **Протолитические реакции:**

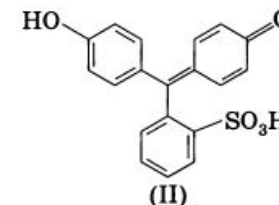
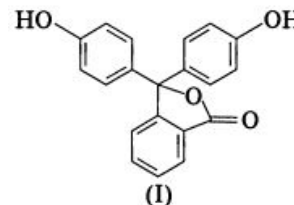
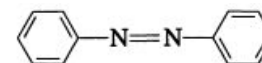
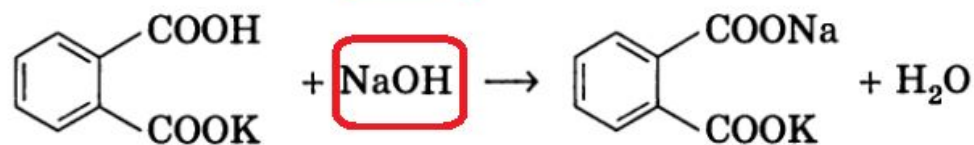
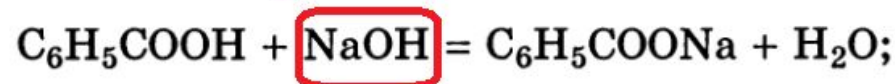
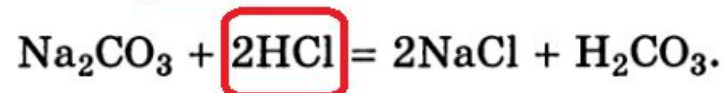
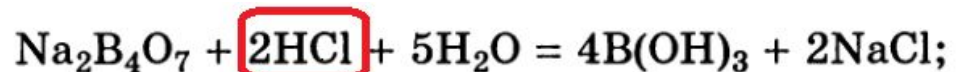
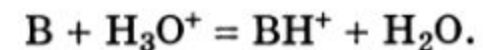
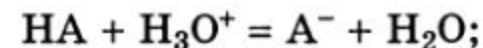
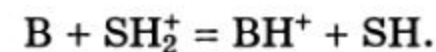
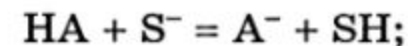
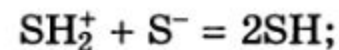
- Титранты:

- А. Кислота (HCl).

- В. Щелочь (NaOH).

- Стандартизация титрантов:

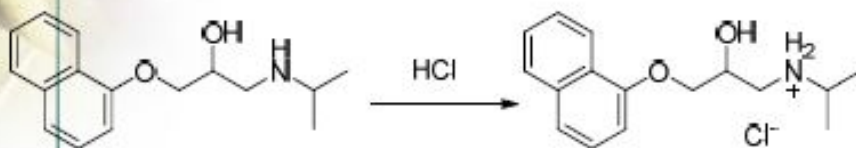
- Индикаторы - на основе азокрасителей, сульфофталеинов или потенциометрическое установление ТЭ



# Виды кислотно-основного титрования

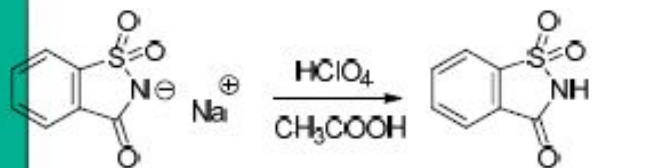
## Ацидиметрия

### 1. амины



пропанол

### 2. амиды



сахарин

## Алкалиметрия

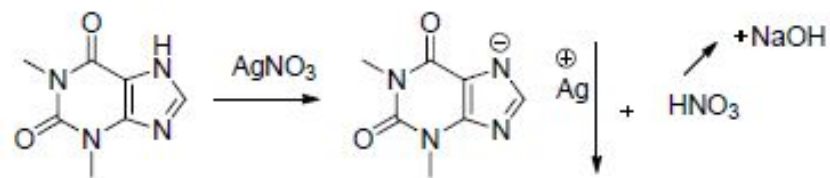
### 1. органические и неорганические кислоты



бензойная кислота

### 2. сложные эфиры + предварительный гидролиз

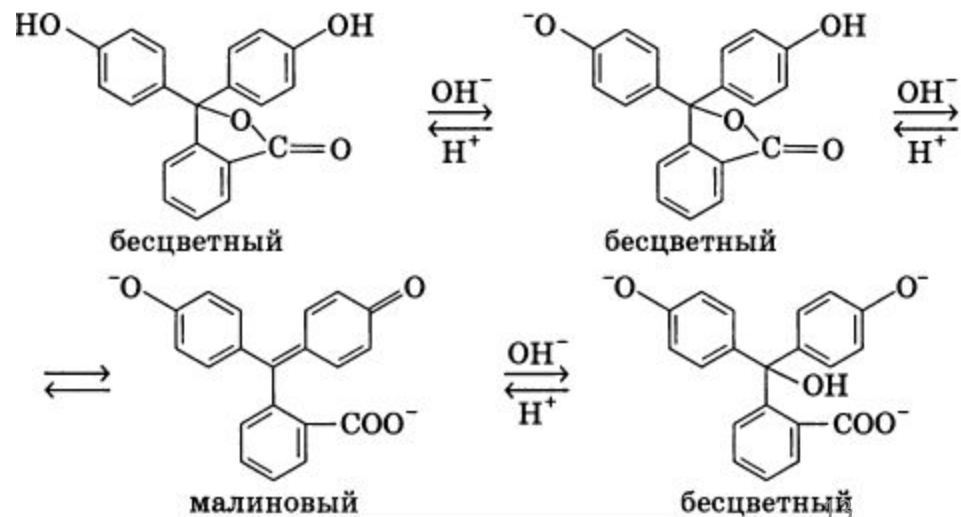
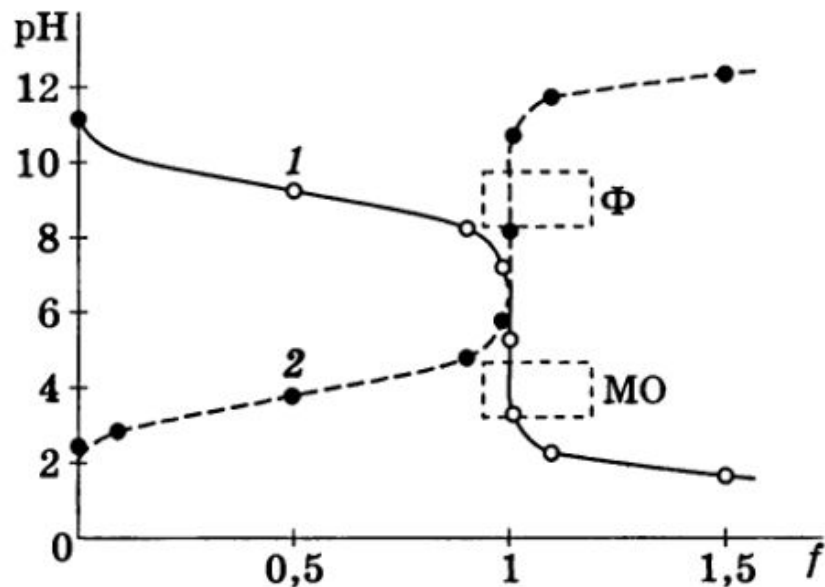
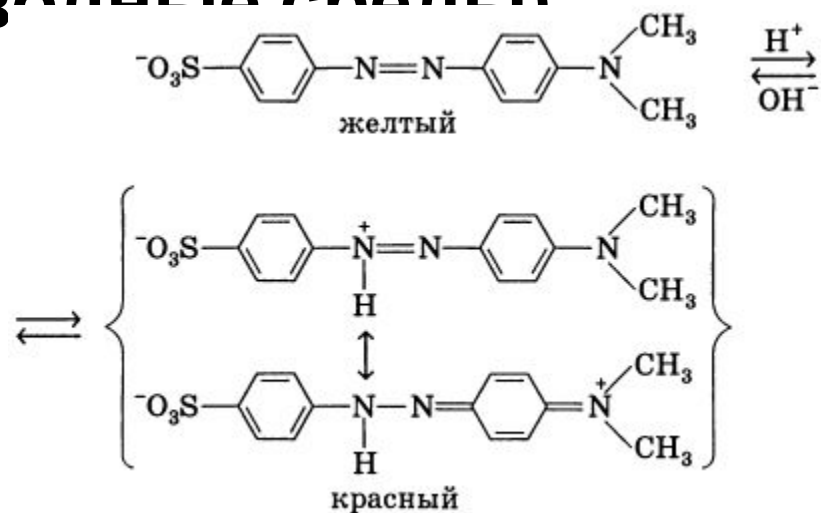
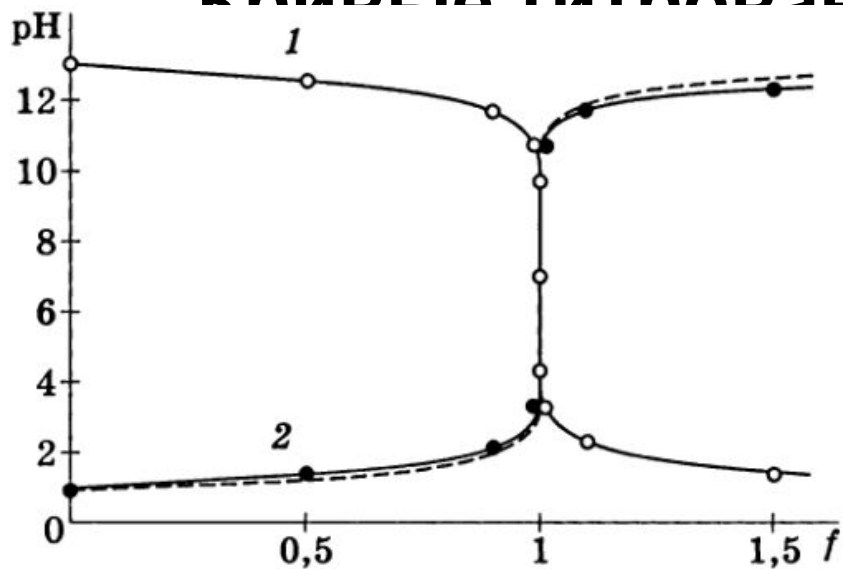
### 3. пурины



теофиллин

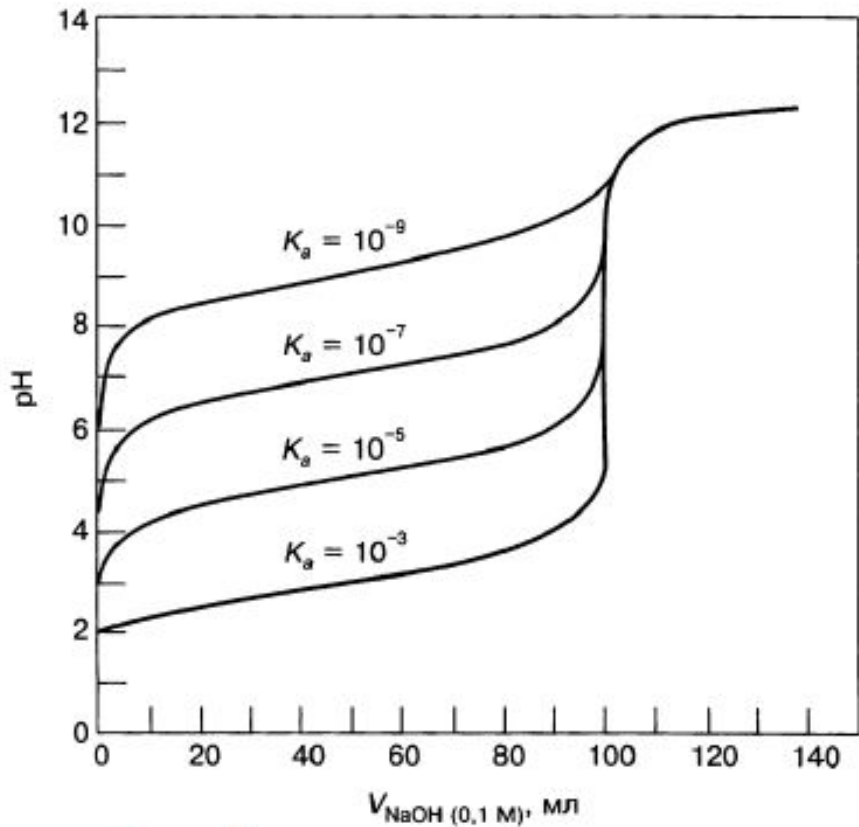
# Индикаторы кислотно-основного титрования

## Кривые титрования (водный раствор)



$pK_{a,1} = 8,83; pK_{a,2} = 9,32; pK_{a,3} = 11,73.$

# Скачок титрования

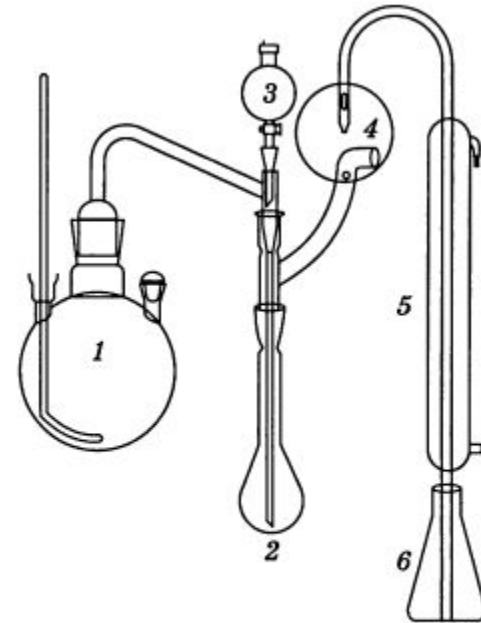


На величину скачка ( $\uparrow$ ) титрования влияют:

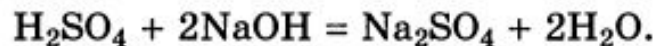
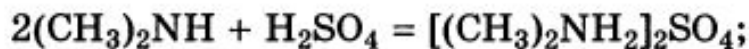
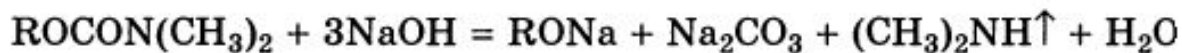
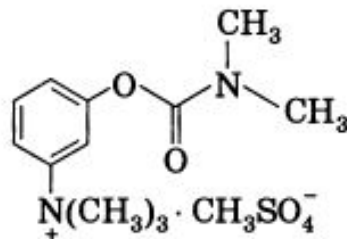
- с титруемого вещества ( $\uparrow$ )
- с титранта ( $\uparrow$ )
- $K_a$  (кислот),  $K_b$  (оснований) ( $\uparrow$ )
- $T$  ( $\downarrow$ )
- ионная сила ( $\downarrow$ )

# Кислотно-основное титрование (в водной среде)

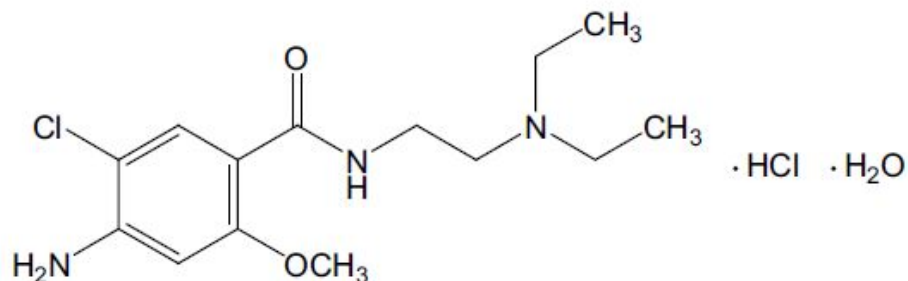
- **Определение азота методом Кьельдаля**
- **Стадии:** минерализация (полная или частичная) или гидролиз, отгонка аммиака (или алкиламинов) с водяным паром, поглощение аммиака кислотой, титрование непрореагировавшей кислоты.



Прибор для определения азота в органических соединениях:  
1 — паробразователь; 2 — колба Кьельдаля; 3 — воронка для ввода щелочи;  
4 — брызгоуловитель; 5 — холодильник; 6 — приемник



# Кисотно-основное титрование (в смешанных средах)



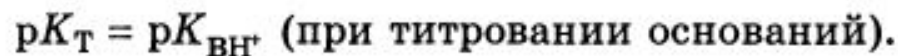
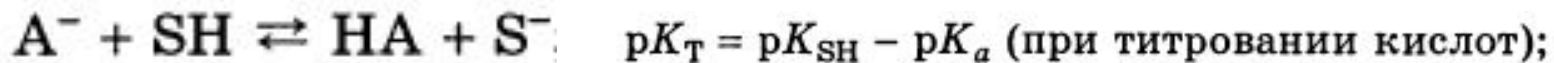
- Используют, когда ЛВ плохо растворимо в воде (органический растворитель используют для улучшения растворения ЛВ) или водные растворы ЛВ проявляют слабые для определения точки конца титрования кислотные или основные свойства (этанол или ацетон используют для усиления кислотных или основных свойств).
- Например, метоклопрамид (**слабая сопряженная кислота**) титруют 0,1М NaOH в среде вода-этанол 90:10. Образующееся основание метоклопрамида также растворимо в этаноле и не мешает точному потенциометрическому установлению точки конца титрования



# Кислотно-основное титрование

## (в неводных средах)

- Критерии выбора растворителя:
  1. Для оснований – выбирается кислота (безводная уксусная, муравьиная и др.), для кислот – растворитель с хорошими протоноакцепторными свойствами.
  2. Невысокое значение константы автопротолиза.
  3. Высокое значение диэлектрической проницаемости.
  4. Хорошая растворяющая способность.
  5. Отсутствие токсичности (или невысокая токсичность), возможность получения чистого реактива.
- Например – титрование слабой кислоты:



$$K_T = \frac{[HA][S^-]}{[A^-]} = K_{SH}/K_a.$$

# Кислотно-основное титрование (в неводных средах)

В неводных средах возможно определение

- очень слабых кислот ( $pK_a > 8$ ) и оснований ( $pK_b > 8$ )
- нерастворимых в воде веществ
- раздельное определение сильных кислот и оснований

$$K_b \cdot K_{BH^+} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \cdot \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = [OH^-][H_3O^+];$$
$$pK_b + pK_{BH^+} = pK_w.$$

Кислотные растворители нивелируют силу оснований и дифференцируют силу кислот



7.1. Значения pH 0,1 М растворов кислот в воде

Критерии выбора растворителя для титрования в неводной среде:

- высокая  $\epsilon$  способность растворять ан. в-во
- высокое  $pK_s$  для оснований – кислотный растворитель

# Кислотно-основное титрование (неводное титрование)

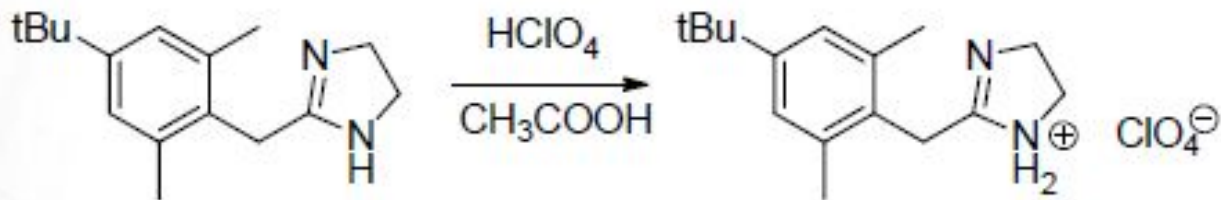
Для неводного титрования в фармацевтическом анализе находят применение все группы растворителей: кислотные, основные, амфотерные и инертные.

В качестве кислотных растворителей используют уксусную кислоту, уксусный ангидрид, а также их смеси с инертными растворителями — дихлорэтаном, бензолом и др. Указанные растворители используют при определении различных слабых оснований, которые могут быть незаряженными (например, кофеин) или заряженными (анионы). Титрантом в данном случае обычно является раствор хлорной кислоты (0,1 моль/л) в ледяной уксусной кислоте. Хлорная кислота — в отличие от HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — остается достаточно сильной кислотой и в среде CH<sub>3</sub>COOH.

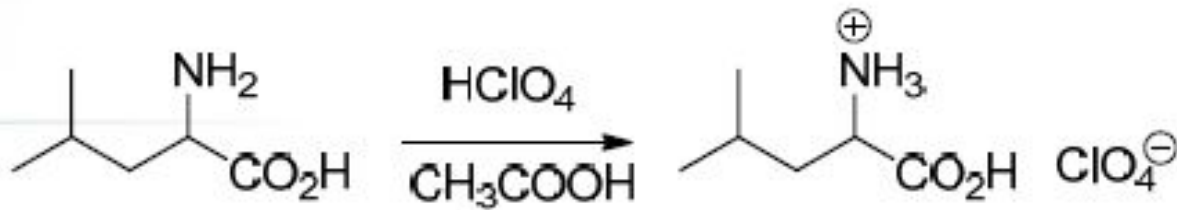
Стандартизацию титранта проводят по гидрофталату калия. Обнаружение конечной точки титрования осуществляют потенциометрически либо с помощью индикаторов — кристаллического фиолетового, метилового фиолетового и др.:



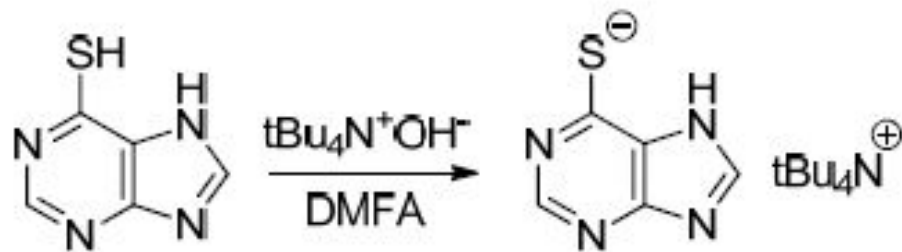
# Кислотно-основное титрование (в неводных средах) - примеры



ксилометазолин



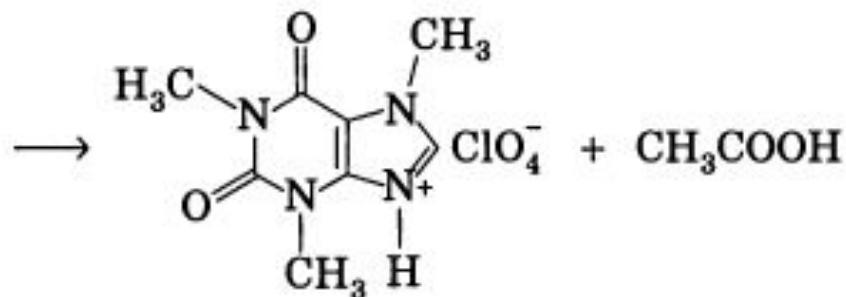
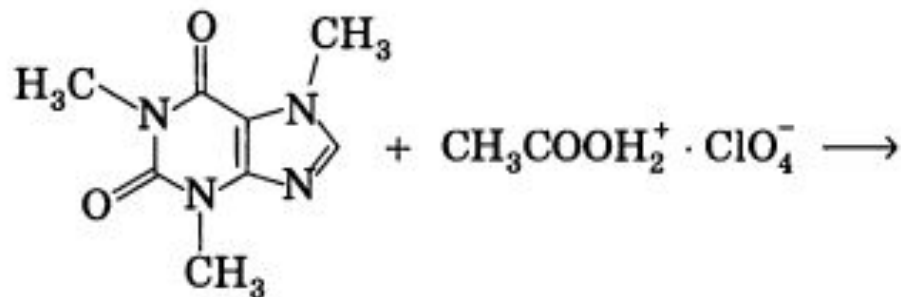
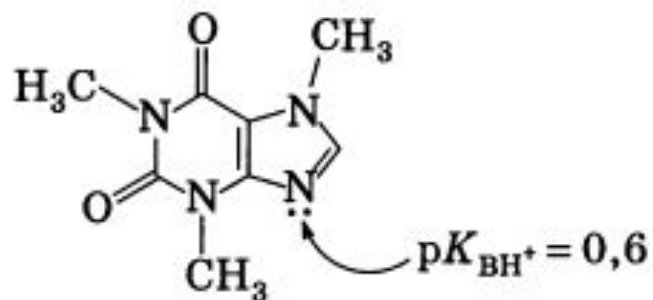
лейцин



меркаптопурин

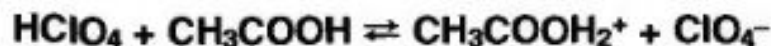
# Применение кислотно-основного титрования (**неводное титрование**)

- 1. Титрование слабых оснований
- Например, кофеин – в воде очень слабое основание, в среде уксусного ангидрида значение  $pK_{BH^+}$  равно 6,3.

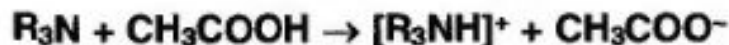


# Общая схема неводного титрования слабых оснований

1. Растворение  $\text{HClO}_4$  в ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



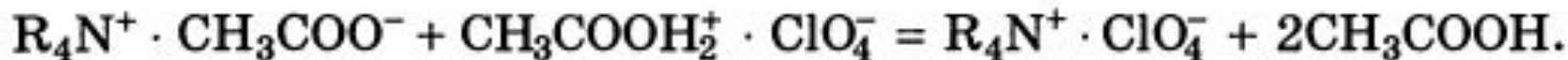
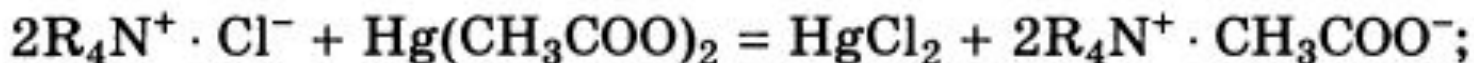
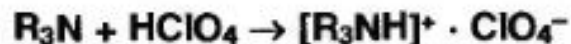
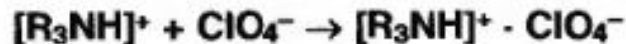
2. Растворение основания ( $\text{R}_3\text{N}$ ) в ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



3. Взаимодействие ацетоний- и ацетат-ионов:

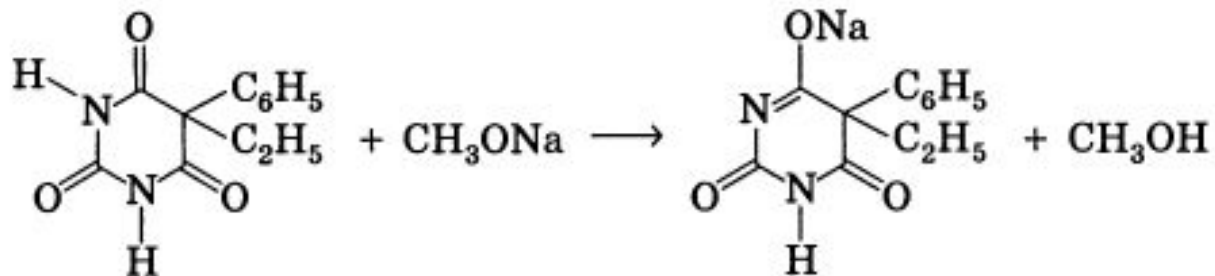
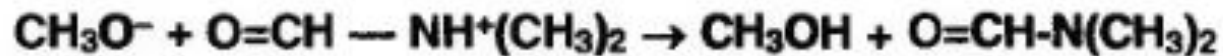
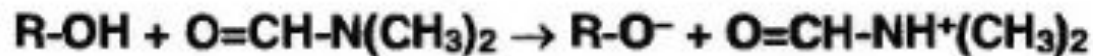


4. Взаимодействие протонированного амина с хлорат-ионом:



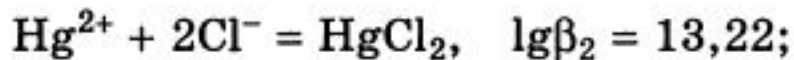
# Общая схема неводного титрования слабых кислот

- Растворитель – ДМФА.
- Титрант – раствор натрия метилата (в смеси метанол-бензол).
- Индикатор – тимоловый синий.
- Пример – титрование фенобарбитала ( $pK_{a1}=7,2$ )



# Комплексонометрическое титрование

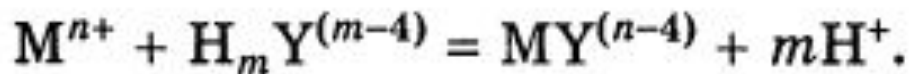
- *Группа титриметрических методов, основанная на реакциях образования растворимых комплексных соединений.*
- - **меркуриметрия** (монодентантные комплексы -  $\text{HgCl}_2$ ), индикатор – дифенилкарбазид или  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$



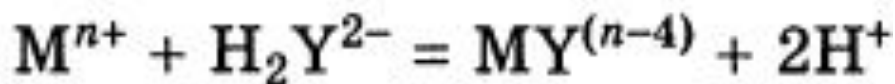
- - **трилонометрия** (полидентантные комплексы - трилон Б или этилендиаминтетраацетат - ЭДТА), индикатор – металлохромное соединение



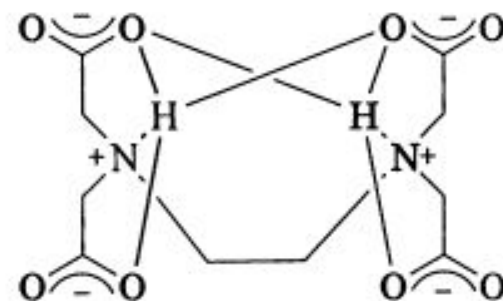
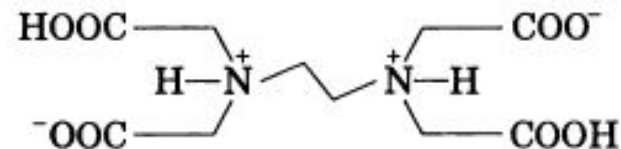
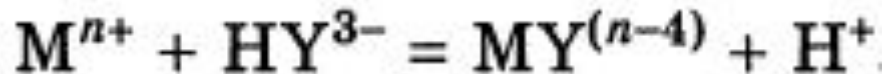
# Трилонометрия



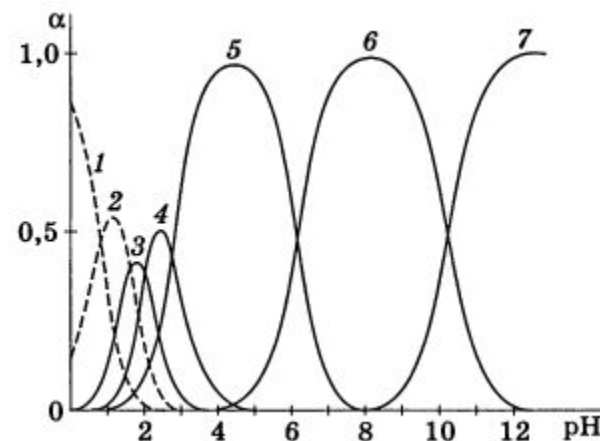
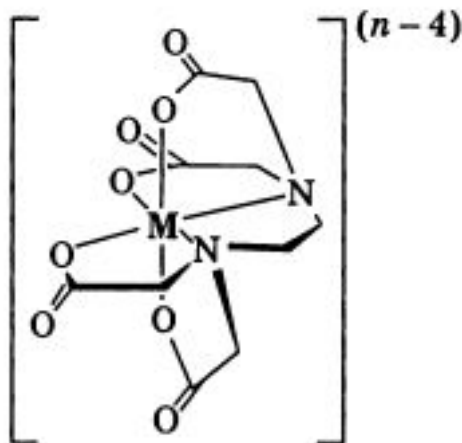
При pH 5:



При pH 9:

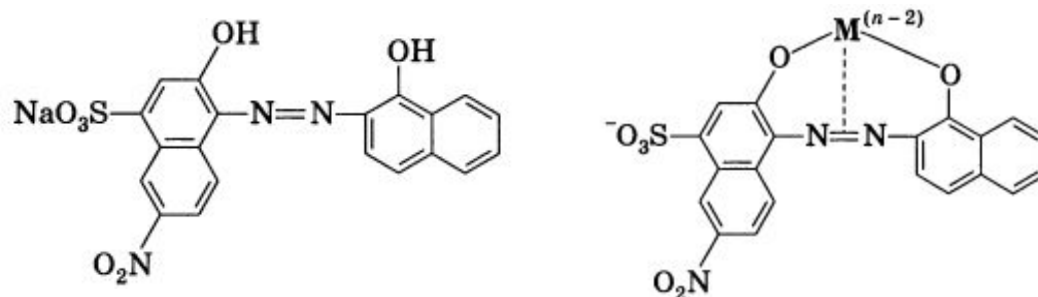


**ЭДТА –**  
гексадентантный  
комплексон,  
реагирует с ионами  
металлов в  
соотношении 1:1.

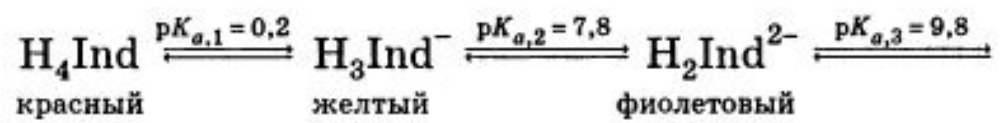
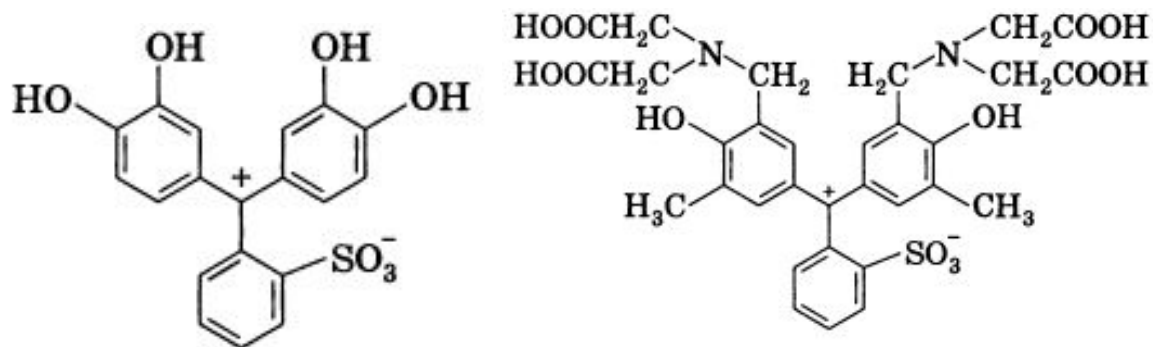


# Индикаторы трилонометрии

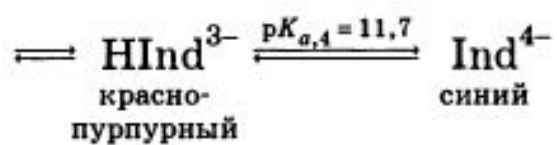
- 1. Эриохром черный Т (азокраситель), рабочий диапазон pH 8-10 (титрование ионов Zn, Mg, Ca, Ba).



- 2. Пирокатехиновый фиолетовый (сульфопфталеиновый краситель) – титрование при



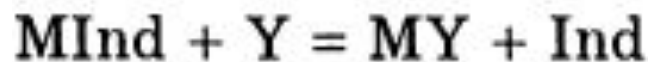
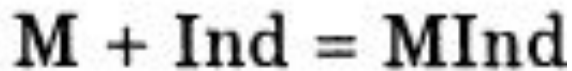
- pH 2-10 (ионы Bi, Mg, Cu, Ni).



- 3. Ксиленоловый оранжевый

# Примеры применения металлохромных индикаторов

| Катион           | Среда                                | Индикатор                 |
|------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| $\text{Bi}^{3+}$ | Раствор азотной кислоты              | Ксиленоловый оранжевый    |
| $\text{Ca}^{2+}$ | Раствор гидроксида натрия            | Кальконкарбоновая кислота |
|                  | Аммиачный буферный раствор (pH 10,0) | Хромовый темно-синий      |
| $\text{Mg}^{2+}$ | Аммиачный буферный раствор (pH 10,0) | Эриохром черный Т         |
| $\text{Pb}^{2+}$ | Раствор гексаметилентетрамина        | Ксиленоловый оранжевый    |
| $\text{Zn}^{2+}$ | Раствор гексаметилентетрамина        | Ксиленоловый оранжевый    |

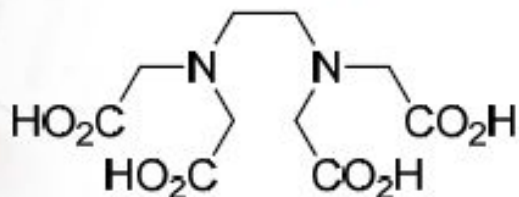


• До ТЭ

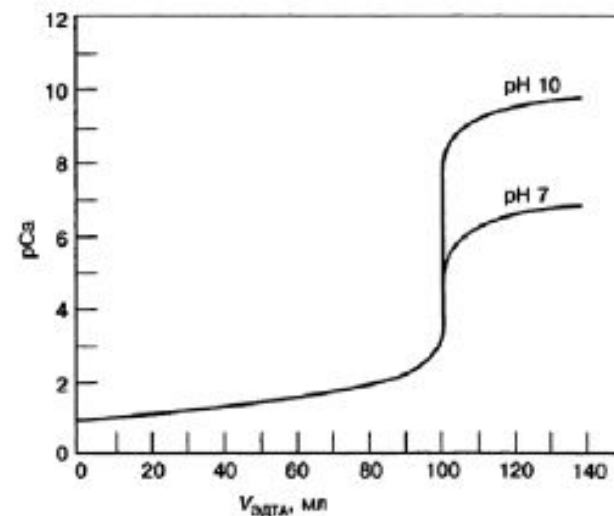
После ТЭ

# Таким образом,

Хелаты – комплексы с полиидентантными лигандами (ЭДТА, этилендиамин)

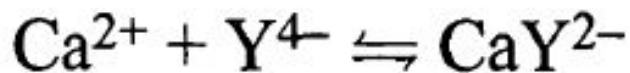


Титрант – ЭДТА (= трилон Б)  
динатриевая соль



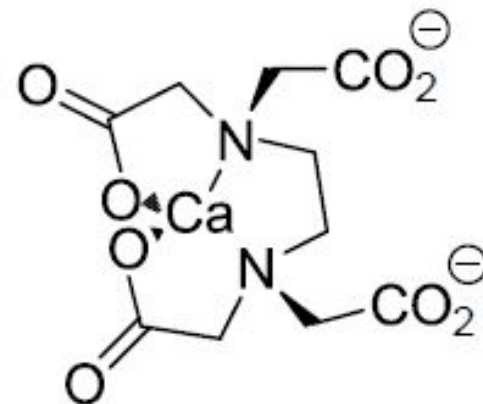
Уравнение реакции при титровании: **Скачок тем выше, чем:**

- 1. устойчивее комплекс**
- 2. выше pH (до опред. значения)**



Определяемое вещество: соединения  
Zn, Ca, Вi и др. металлов

Т.э.: потенциометрически либо с индикаторами  
(эриохромовый черный Т)



# Окислительно-восстановительное титрование

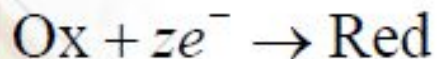
- Группа титриметрических методов, основанная на использовании ОВ-реакций.

- Клас**

| Метод              | Титрант                           | $f_{\text{экв}}^*$ | Реакции  | $E^0, \text{В}$ |
|--------------------|-----------------------------------|--------------------|--|-----------------|
| Иодометрия         | $[\text{I}_3]^-$                  | 1/2                | $[\text{I}_3]^- + 2\bar{e} = 3\text{I}^-$  | 0,545           |
|                    | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 1                  | $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$  |                 |
| Хлориодометрия     | $\text{ICl}$                      | 1/2                | $\text{ICl} + 2\bar{e} = \text{I}^- + \text{Cl}^-$   | 0,79            |
| Иодатометрия       | $\text{KIO}_3$                    | 1/2                | $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  | 1,08            |
|                    |                                   | 1/4                | $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 6\bar{e} = \text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$   | 1,23            |
| Броматометрия      | $\text{KBrO}_3$                   | 1/6                | $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  | 1,45            |
|                    |                                   |                    | $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$   |                 |
| Нитритометрия      | $\text{NaNO}_2$                   | 1                  | $\text{ArNH}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow$<br>$\rightarrow [\text{ArN}\equiv\text{N}]\text{Cl} + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ |                 |
| Перманганатометрия | $\text{KMnO}_4$                   | 1/5                | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   | 1,51            |
| Дихроматометрия    | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 1/6                | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$   | 1,33            |
| Цериметрия         | $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$        | 1                  | $\text{Ce}^{4+} + \bar{e} = \text{Ce}^{3+}$  | 1,44            |

# Окислительно-восстановительное титрование. Теоретические основы

Уравнение Нернста

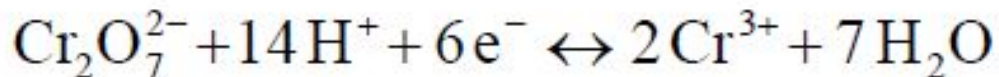


$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

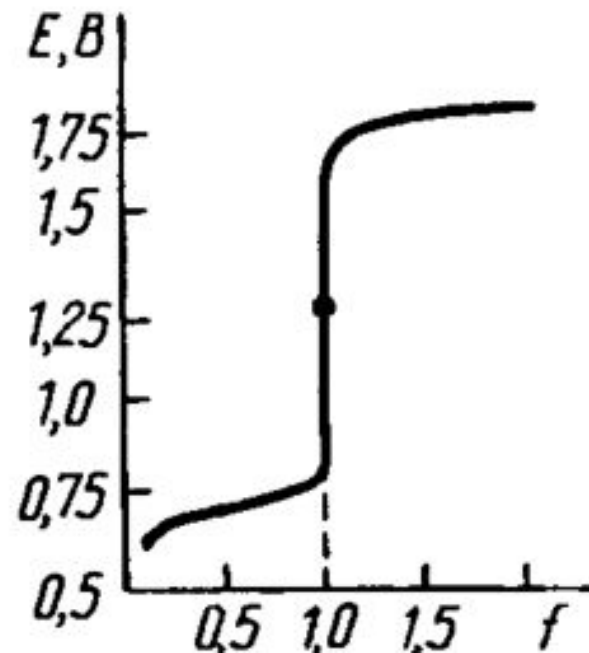
↓  
Справочные  
данные

Факторы, определяющие величину скачка титрования:

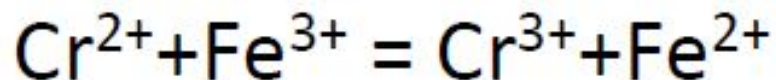
- разность  $E^{\circ}$  Ox и Red
- рН (если участвуют протоны)
- T
- комплексообразование
- осаждение



$$E = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^{+}]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$



# Окислительно-восстановительное титрование. Теоретические основы



|             |  |
|-------------|--|
| $f=0$       | -  |
| $0 < f < 1$ | $E = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{1F} \ln \frac{f}{1-f}$  |
| $f=1$       | $E_{\text{м.э}} = \frac{1 \cdot E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 1 \cdot E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ}}{1+1}$ |
| $f > 1$     | $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{1F} \ln(f-1)$   |

# Индикаторы ОВ-титрования (принципы действия)

1. исчезновение или появление окраски определяемого вещества или титранта (перманганатометрия, йодометрия)

2. индикаторы

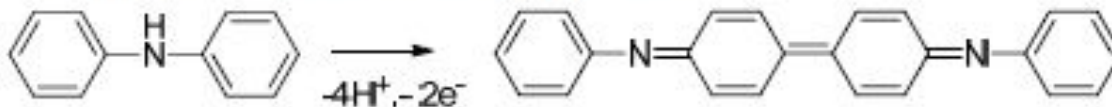
→ специфические:

• крахмал (на  $I_2$ )

• роданиды (на  $Fe^{3+}$ )

↓  
редокс (окислительно-восстановительные):

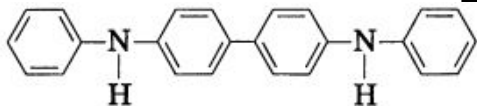
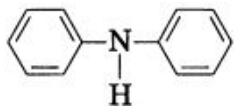
окисленная и восстановленная форма имеют разную окраску



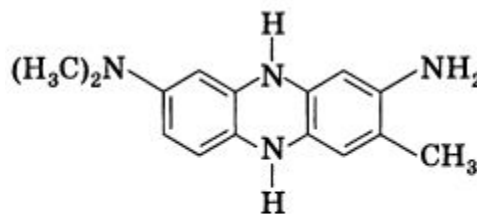
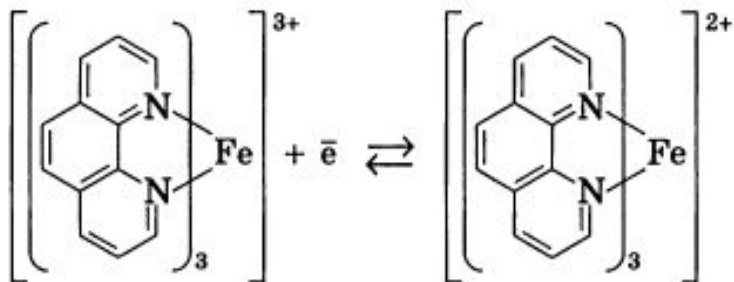
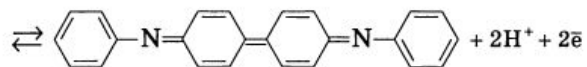
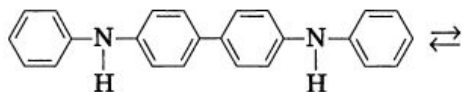
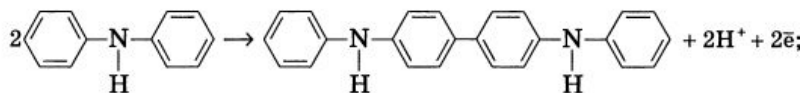
дифениламин: бесцв. → фиолет.



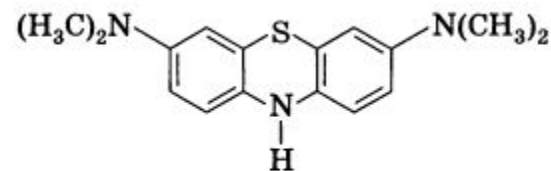
# Индикаторы ОВ-титриметрии



| Индикатор                    | $E^{\circ}, \text{В}$<br>(рН=0) | Окраска           |                       |
|------------------------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------|
|                              |                                 | окисленная форма  | восстановленная форма |
| Нейтральный красный          | +0,240                          | Красная           | Нет                   |
| Метиленовый синий            | +0,532                          | Синяя             | Нет                   |
| 2,6-Дихлорфенолиндофенол     | +0,668                          | Синяя             | Нет                   |
| Вариаминовый синий           | +0,71                           | Фиолетовая        | Нет                   |
| Дифениламин                  | +0,76                           | Фиолетовая        | Нет                   |
| Дифенилбензидин              | +0,76                           | Фиолетовая        | Нет                   |
| Дифениламин-4-сульфоокислота | +0,85                           | Синяя             | Нет                   |
| N-Фенилантраниловая кислота  | +1,00                           | Фиолетово-красная | Нет                   |
| Ферроин                      | +1,06                           | Бледно-голубая    | Красная               |
| 5-Нитроферроин               | +1,25                           | Бледно-голубая    | Красная               |



нейтральный красный



метиленовый синий

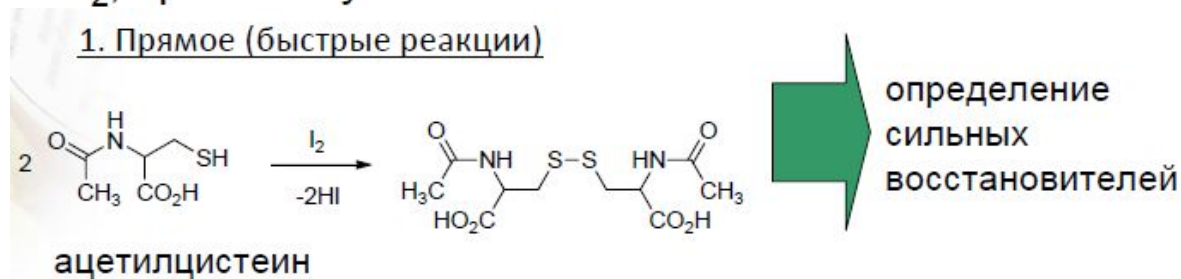
восстановленные (бесцветные) формы индикаторов

# Йодиметрия

Титрант:  $KI_3$  ( $KI+I_2$ ), pH=5-8

Определяемое вещество – сильный восстановитель

Т.э.: появление окраски  $I_2$ , крахмал усиливает окраску



# Йодометрия

Предварительное восстановление с помощью  $KI$

Титрант:  $Na_2S_2O_3$  - оттитровываем образовавшийся  $I_2$

Определяемое вещество – окислитель

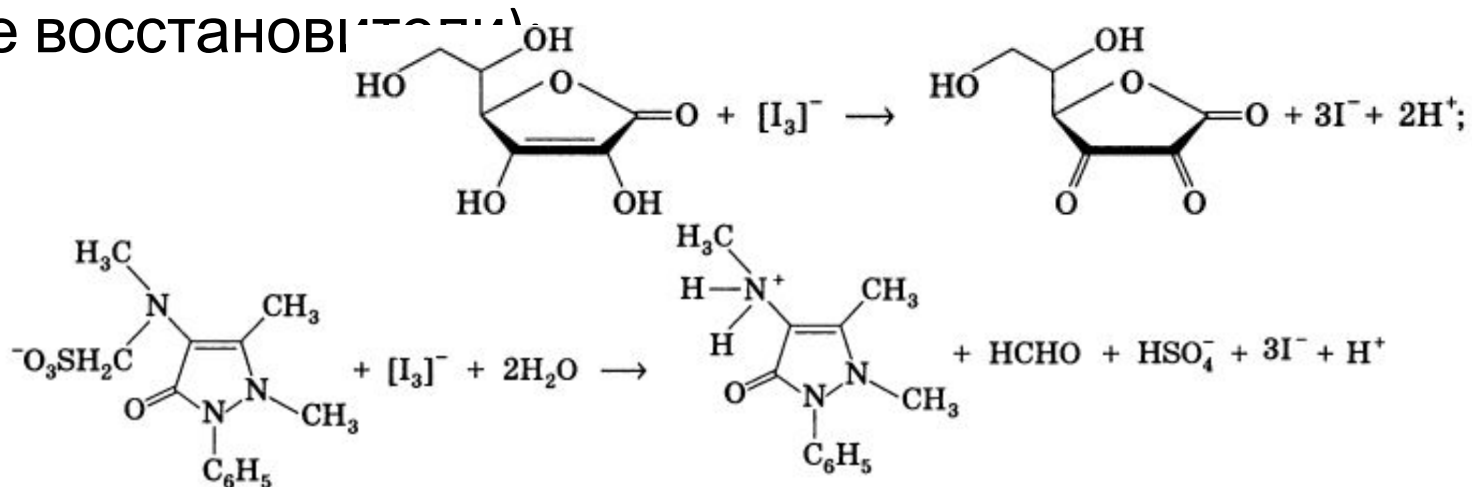
Т.э.: исчезновение окраски  $I_2$

добавлять крахмал **в конце титрования!**

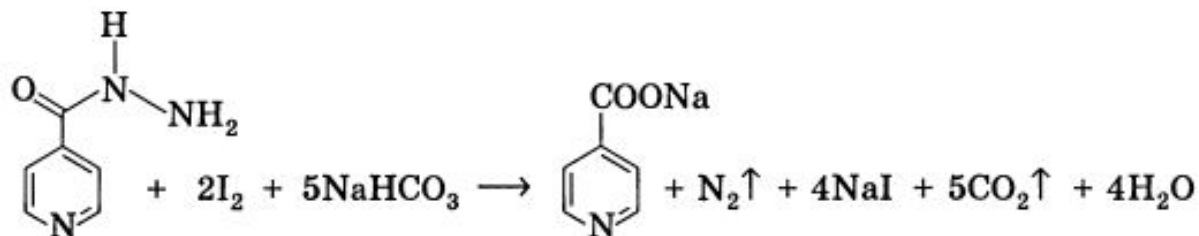
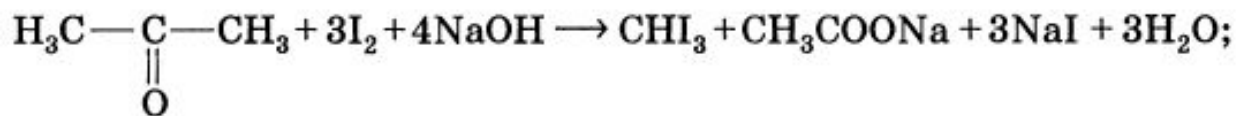
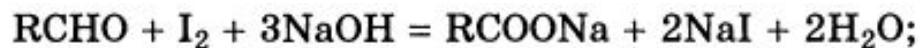
титровать быстро!

# Йодометрия (применение)

- 1. Прямое титрование (определяемые вещества – сильные восстановители)

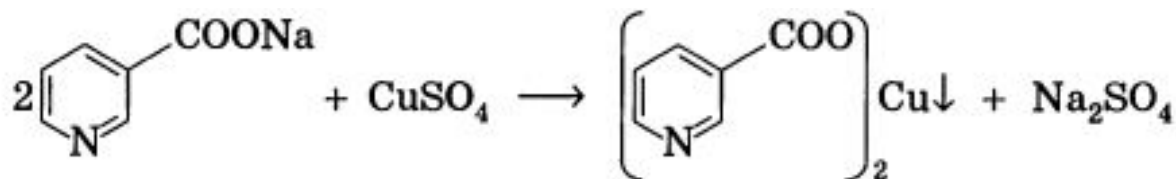


- 2. Обратное титрование (определяемые вещества – более слабые восстановители - альдегиды, гидразиды, тиолы и др.).



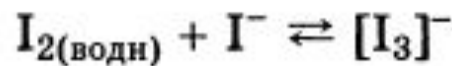
# Йодиметрия (применение)

- 3. Титрование заместителя (определяемые вещества - окислители):

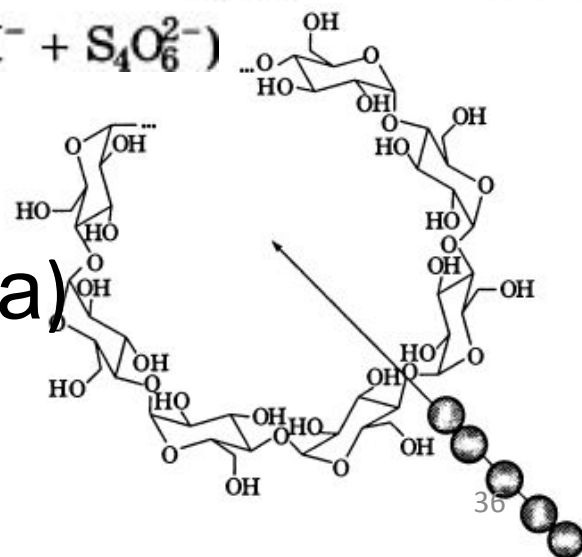


Избыток  $\text{CuSO}_4$  определяют иодометрически.

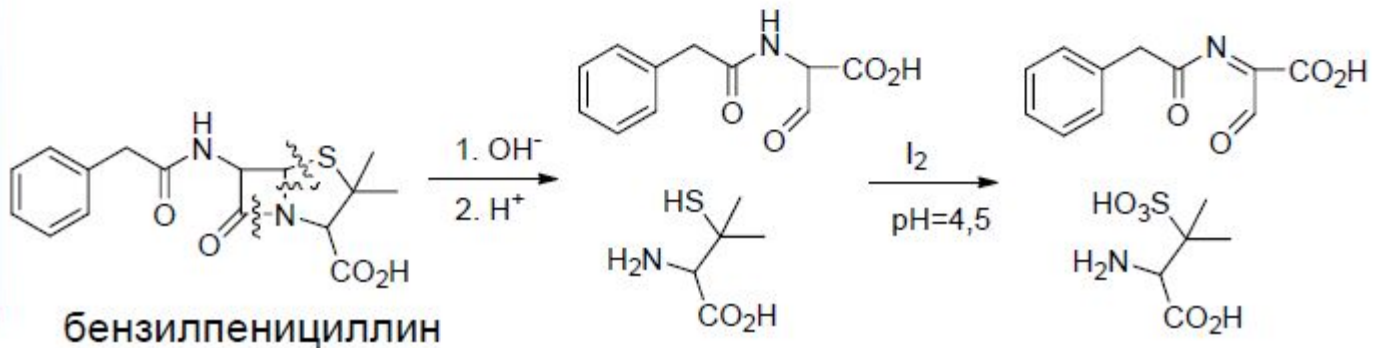
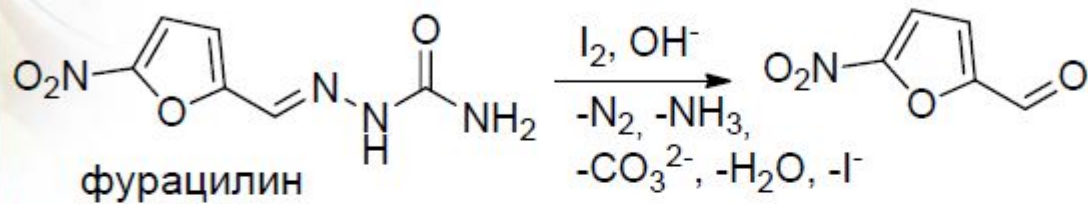
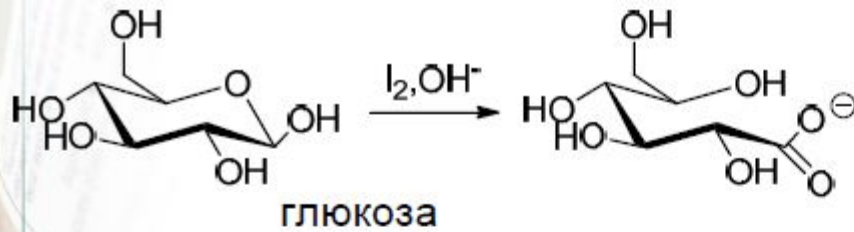
- Титранты – раствор йода в калия йодиде (окрашен)/натрия тиосульфат



- Индикаторы
- раствор крахмала (амилоза)

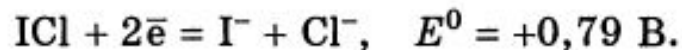


# Йодометрия (примеры)

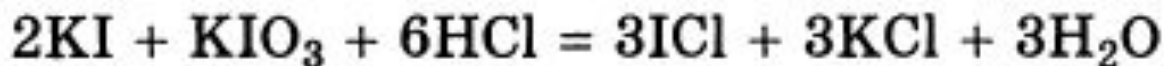


# Хлоридиметрическое титрование

- Реакции:



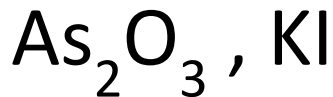
- Получение титранта:



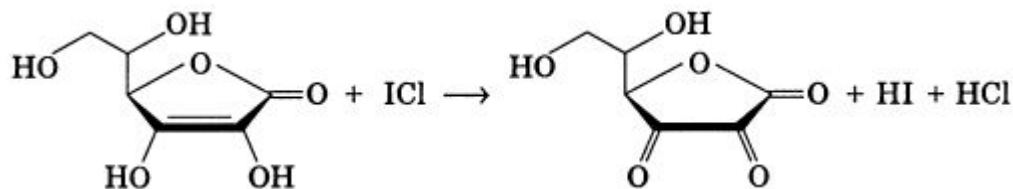
- Стандартизация титранта:



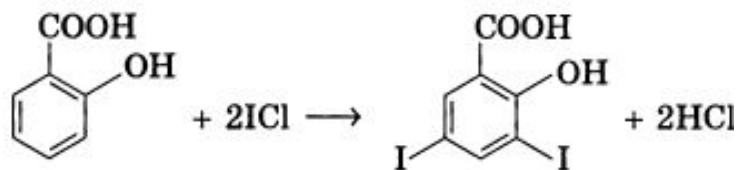
- По восстановителям – выделяют иод титруют стандартным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



- Применение – определение



восстановителей и ряда

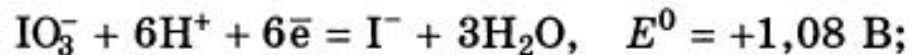


органических веществ

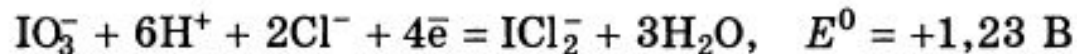
# Хлорйодиметрическое титрование (применение)

- **Определение йодного числа** – массы йода, присоединяющегося к 100 г органического вещества. Йодное число – характеристика ненасыщенности органического вещества (т.е. числа двойных связей).
- К навеске органического вещества прибавляют избыток титранта ( $I_2$ ), за определенный промежуток времени происходит присоединение йода по двойным связям, к остатку титранта прибавляют KI и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия. Параллельно проводят контрольный опыт (весь титрант переводится в йод и титруется раствором тиосульфата натрия). Разность между количеством тиосульфата натрия (контрольный опыт) и им же при титровании образца соответствует количеству йода, израсходованному на йодирование органического вещества.
- **Йодное число – характеристика органических масел.**

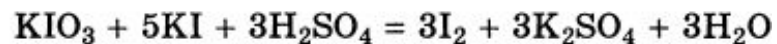
# Йодатометрическое титрование



- Реакции:

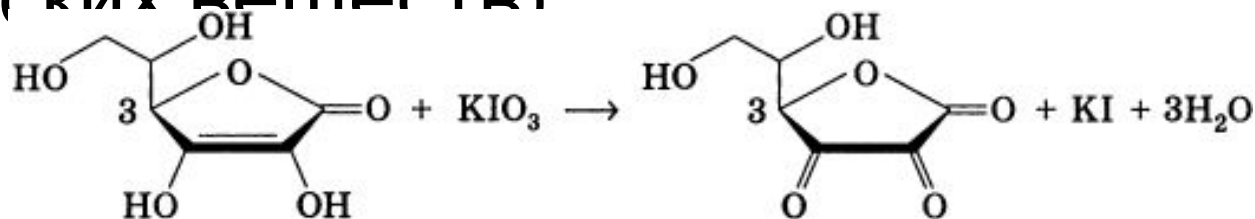


- Стандартизация титранта:



- По восстановителям –KI

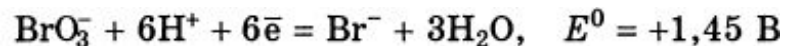
- Применение –  
определение  
восстановителей  
(йодидов, ряда  
органических веществ)



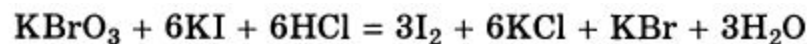


# Броматометрическое титрование

- Реакции:

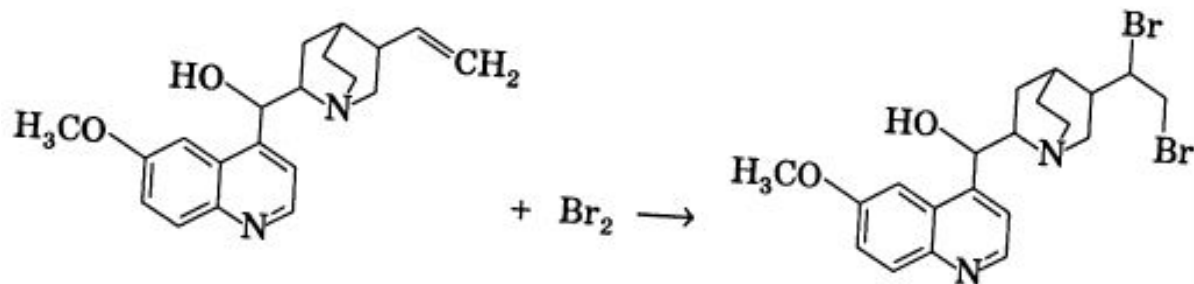
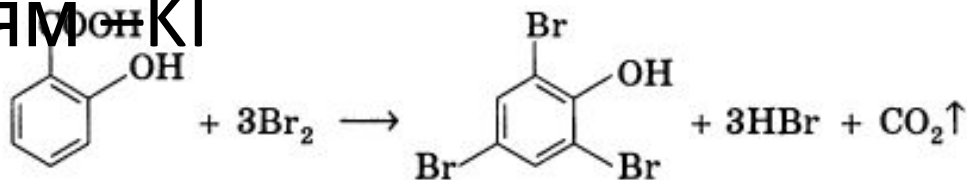


- Стандартизация титранта:



- по восстановителям  $\text{KI}$

- Применение – определение восстановителей, ряда органических веществ



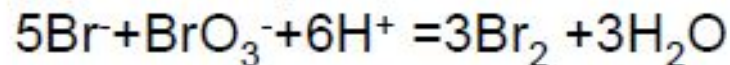
# Броматометрия (варианты)

## прямая броматометрия

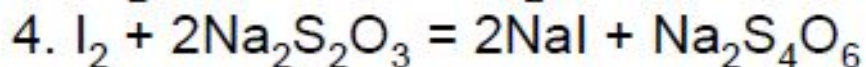
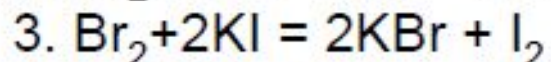
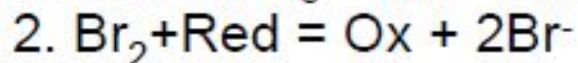
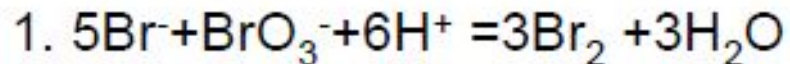
2 варианта:

1. Окисление анализируемого вещества  $\text{KBrO}_3$

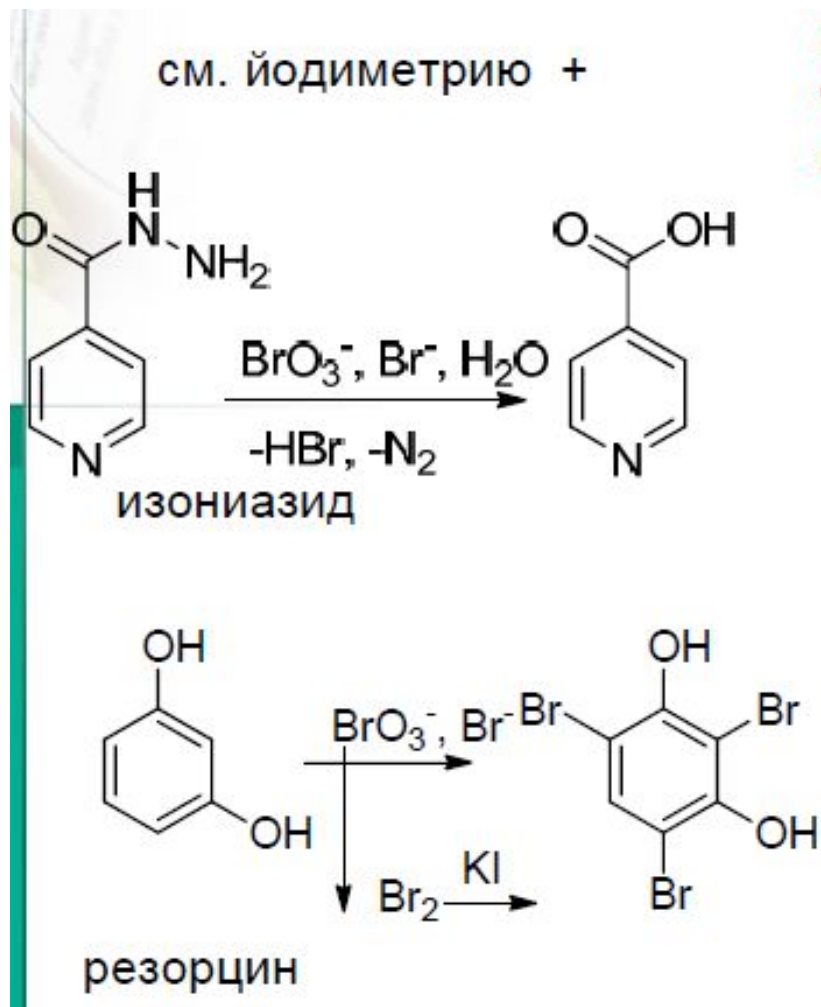
2. Окисление анализируемого вещества  $\text{Br}_2$   
(бромометрия)



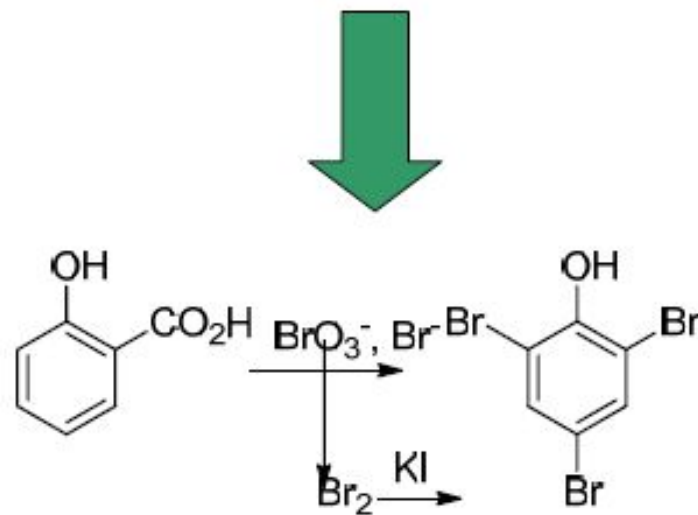
## обратная броматометрия



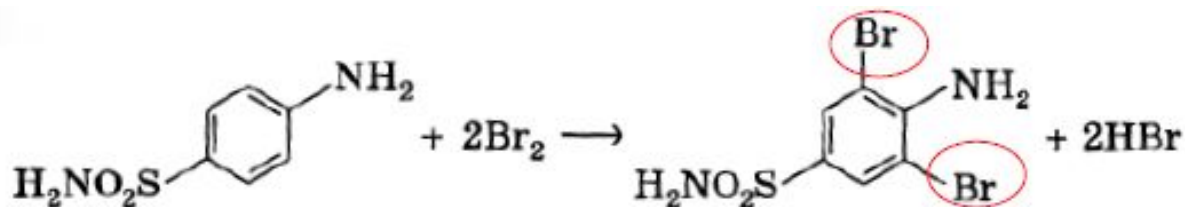
# Броматометрия (примеры)



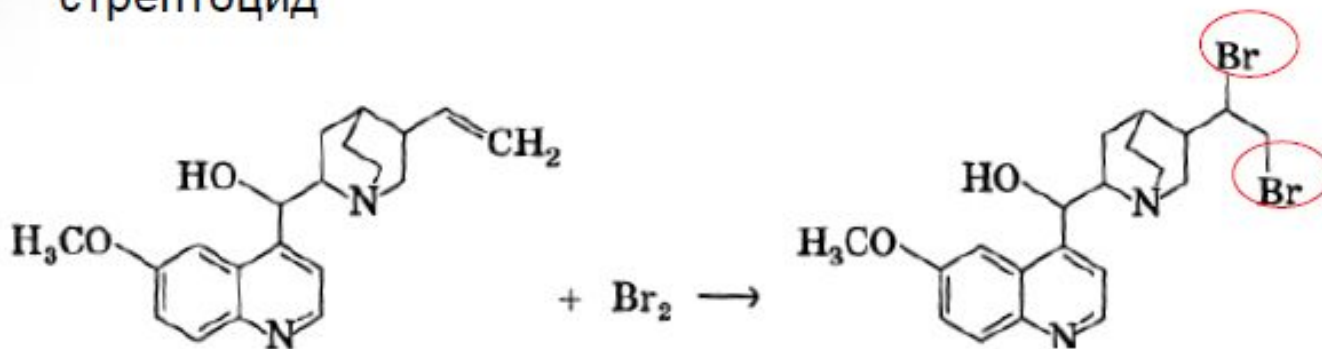
Бром более сильный окислитель, чем йод, активнее участвует в реакциях A<sub>E</sub> и S<sub>E</sub>



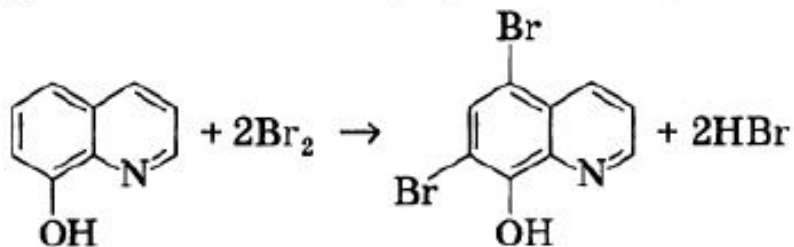
# Броматометрия (примеры)



стрептоцид



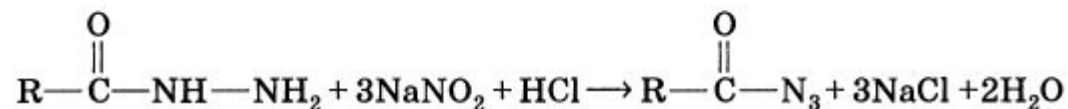
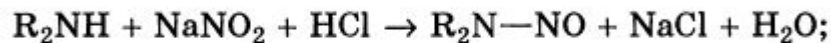
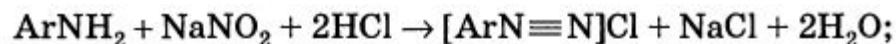
ХИНИН



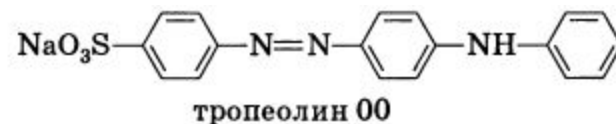
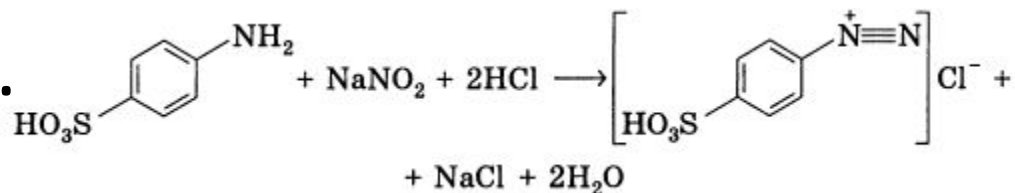
8-ОКСИХИНОЛИН

# Нитритометрическое титрование

- Реакции:

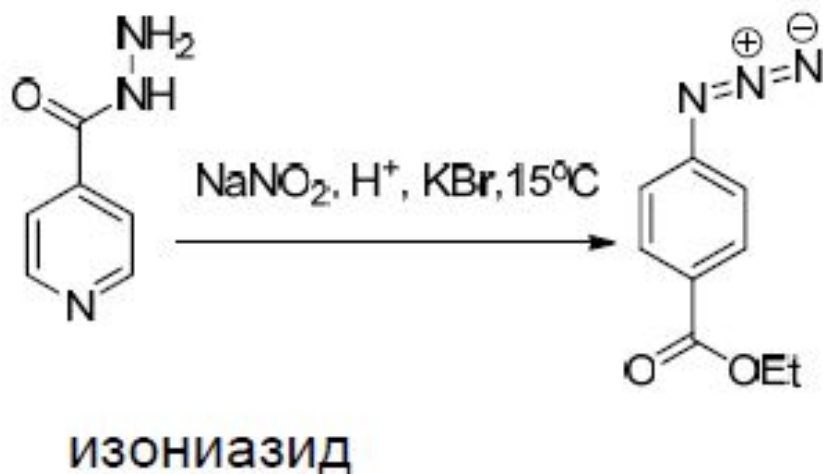
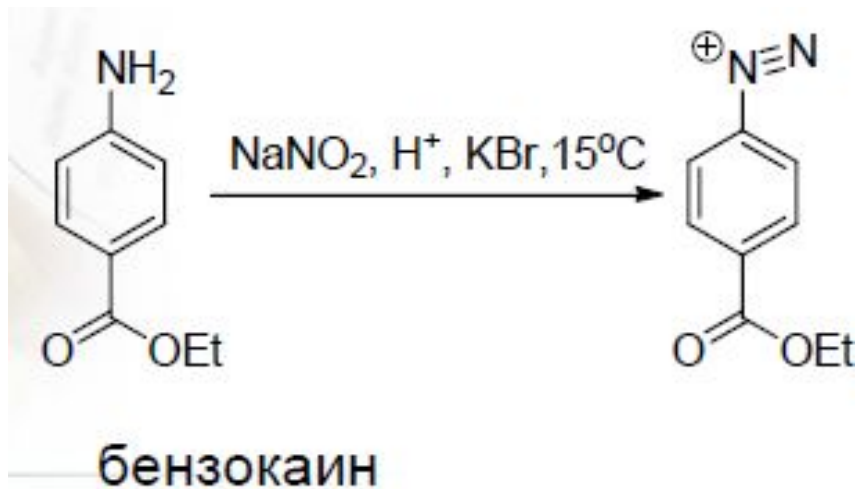


- Стандартизация титранта: по аром. аминам (сульфаниловая кислота)



- Индикаторы – внутренние
- и внешние (KI)
- Применение – определение первичных ароматических

# Нитритометрическое титрование (примеры)



# Перманганатометрическое титрование

- Реакции:
 

|   |                           |                         |
|---|---------------------------|-------------------------|
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , | $E^0 = +1,51 \text{ В}$ , | $\text{pH} < 4$         |
| $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ ,  | $E^0 = +0,60 \text{ В}$ , | $\text{pH} \approx 5-8$ |
| $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$ ,                                   | $E^0 = +0,54 \text{ В}$ , | $\text{pH} > 9$         |

- Стандартизация

титранта: по оксид-иону  

$$\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$

- Индикаторы – ферроин  

$$5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$$

- Применение – прямое, 
$$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

- Обратное, косвенное

- титрование заместителя.

Применяется в основном для определения неорганических веществ (как восстановителей, так и более слабых

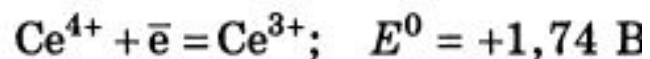
# Дихроматометрическое титрование

- Реакции: 
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}; \quad E^0 = +1,33 \text{ В}$$
- Стандартизация титранта: не требуется (дихромат калия – первичный стандарт).
- Индикаторы – дифениламин, ферроин 
$$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
- Применение – для органических веществ (спирты), и для установления показателя «Химическое потребление кислорода» (качество воды).



# Цериметрическое титрование

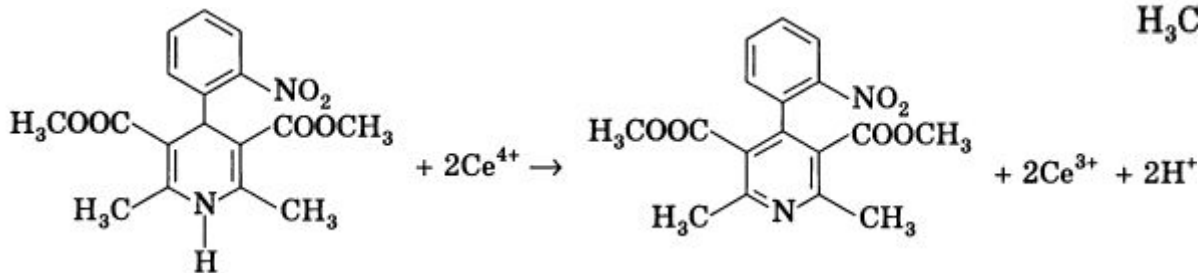
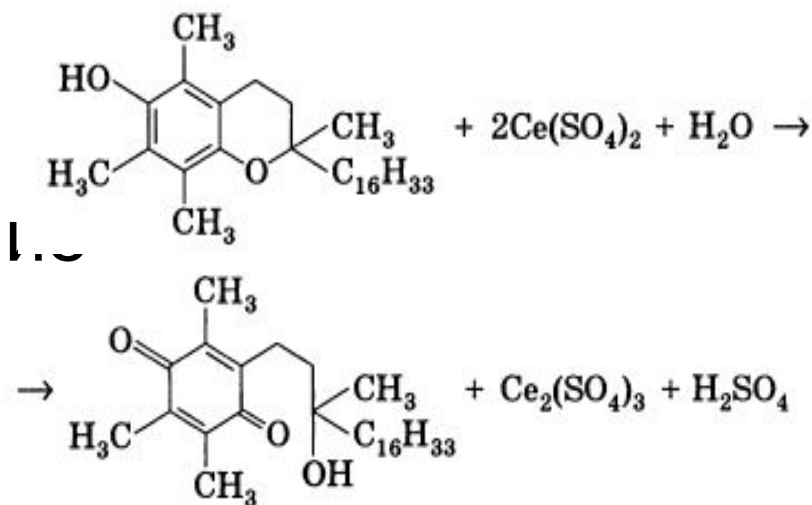
- Реакции:



- Стандартизация титранта: по оксалат-иону (оксалат натрия), соли Мора.

- Индикаторы – дифениламин, ферроин, метиловый оранжевый

- Применение – определение органических веществ



# Осадительное титрование

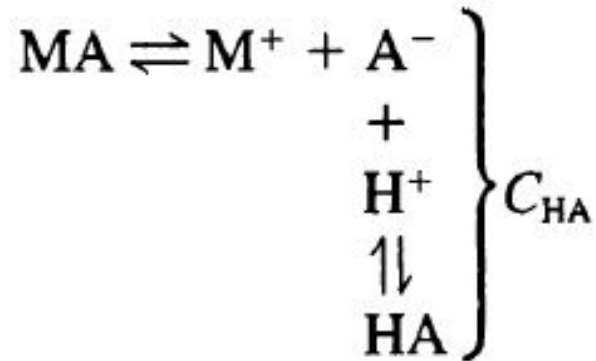
*Осадительным титрованием* называют группу титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования малорастворимых соединений, выделяющихся из раствора в виде осадка.

Среди всех методов осадительного титрования практическое значение имеют аргентометрическое титрование, основанное на образовании малорастворимых солей серебра, и меркурометрическое титрование, в основе которого лежат реакции образования малорастворимых соединений ртути (I). К сожалению, и данные методы, несмотря на широкий круг определяемых ими лекарственных веществ, в фармацевтическом анализе применяются редко. Это связано главным образом с недостатками титрантов. Так, нитрат серебра — достаточно дорогой реагент, а нитрат ртути (I) — токсичный. Кроме того, стандартный раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  содержит еще и металлическую ртуть.

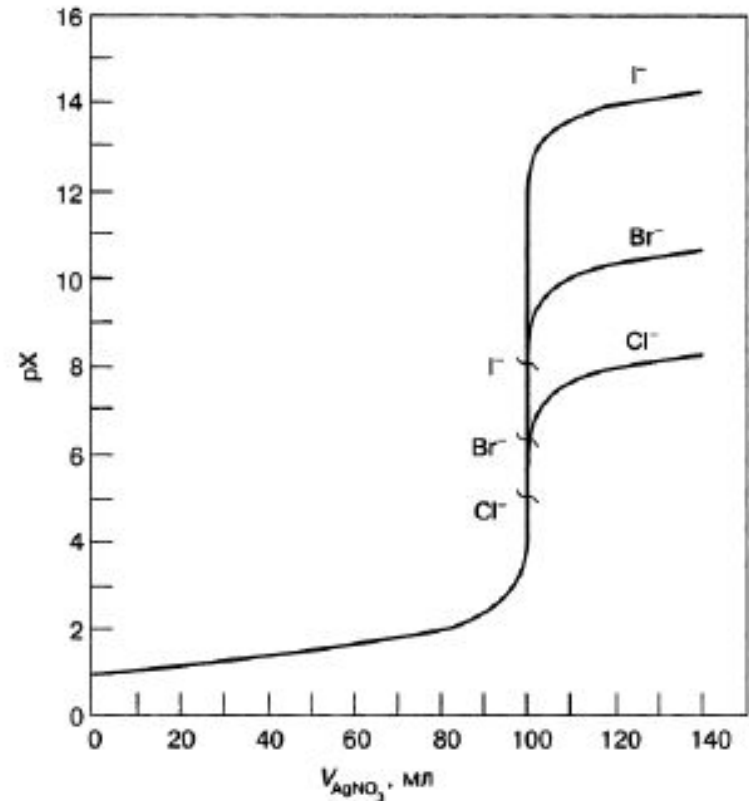
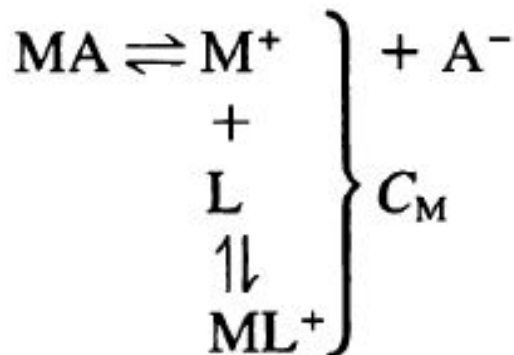
# Осадительное титрование.

## Растворимость

на растворимость малорастворимых солей слабых кислот влияет рН раствора

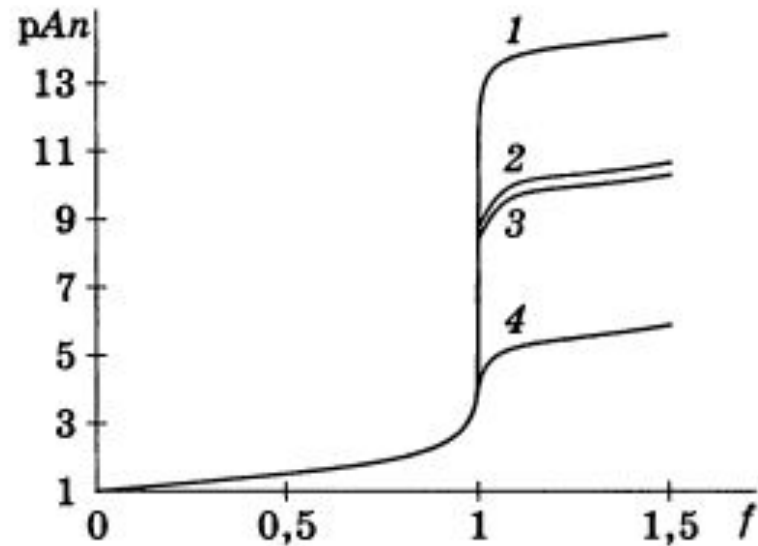
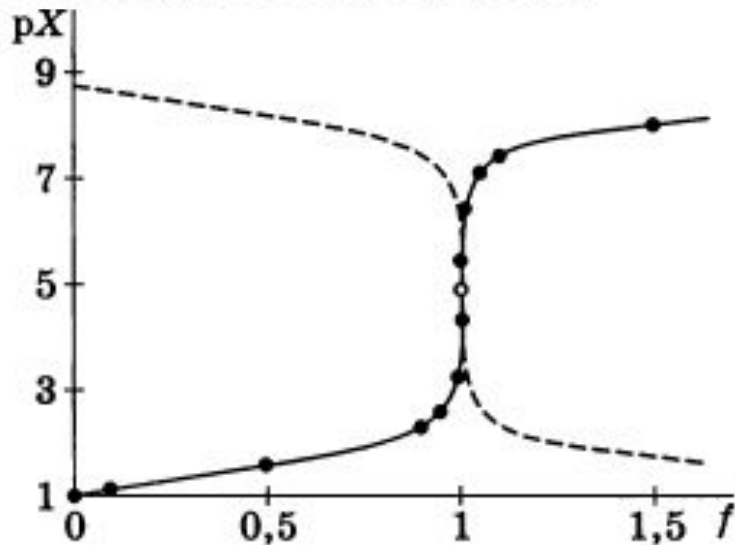


на растворимость малорастворимых солей, образованном металлом-комплексообразователем, влияет концентрация лигандов в растворе



# Аргентометрия

*Аргентометрическим титрованием* называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании малорастворимых соединений серебра.



- Титрант – раствор  $\text{AgNO}_3$
- **Методы определения ТЭ:** 1. метод Мора (хромат калия при  $\text{pH} > 7$ ); 2. метод Фольгардта (роданид-ион как титрант-2 и ТЭ определяют с помощью железо-аммонийных квасцов); 3. метод Фаянса (адсорбционные индикаторы – родамин 6G)

# Общая характеристика титриметрических методов

- **Достоинства:**

- 1. Высокая точность (погрешность измерения при содержаниях вещества 10-100% - менее 1%), удовлетворительная воспроизводимость.
- 2. Доступные и верифицированные эталоны.
- 3. Не требуется сложное оборудование (доступность).
- 4. Универсальность метода (применим для анализа практически любых химических веществ).
- 5. Быстрота проведения (малое число операций по пробоподготовке индивидуальных веществ или несложных смесей).

- **Недостатки:**

- 1. Крайне низкая селективность (независимо от природы сильной кислоты титруются протоны) и чувствительность (как правило, выше 1-10 мг вещества).
- 2. Сложность документирования экспериментальных результатов (GLP), сложность автоматизации.

# Первичные стандарты

| Метод              | Титрант                           | Стандартизация   |
|--------------------|-----------------------------------|--|
| Ацидиметрия        | HCl                               | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$                                      |
| Алкалиметрия       | NaOH                              | гидрофталат калия, бензойная к-та, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                |
| Йодиметрия         | $\text{I}_2 + \text{KI}$          | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ( $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{KIO}_3$ , $\text{KBrO}_3$ )       |
| Йодометрия         | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{KIO}_3$ , $\text{KBrO}_3$   |
| Броматометрия      | $\text{KBrO}_3$                   | -  |
| Нитритометрия      | $\text{NaNO}_2$                   | сульфаниловая кислота  |
| Перманганатометрия | $\text{KMnO}_4$                   | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , $\text{KI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
| Дихроматометрия    | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | -  |
| Цериметрия         | $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$        | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , $\text{KI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
| Комплексонометрия  | $\text{Na}_2$ -ЭДТА               | $\text{Zn} + \text{HCl}$   |
| Меркуриметрия      | $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$        | $\text{NaCl}$ , $\text{NH}_4\text{SCN}$  |
| Аргентометрия      | $\text{AgNO}_3$                   | $\text{NaCl}$  |
| Меркурометрия      | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$      | $\text{NaCl}$  |

# Гравиметрия

- совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы вещества или его составных частей, выделенных в чистом виде или в виде соединений точно известного состава.
- Один из первых методов анализа, известный с 17-18 вв.
- Варианты проведения:
  - 1. Метод осаждения
  - 2. Метод отгонки
- Достоинства:
  - 1. Высокая точность (погрешность составляет 0,1-0,2% - погрешность аналитических весов)
  - 2. Безэталонный метод.
- Недостатки:
  - 1. Длительность и трудоемкость.
  - 2. Многочисленность операций по подготовке пробы.
  - 3. Невозможность автоматизации.

## ЭТАПЫ ГРАВИМЕТРИЧЕС- КОГО АНАЛИЗА

Осаждение

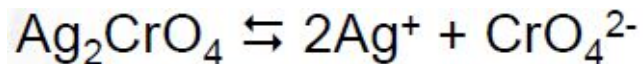
Фильтрование

Промывание осадка

Высушивание осадка /  
Прокаливание

Взвешивание осадка

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ



Произведение растворимости

$$K_s^\circ = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

$$a_i = f_i c_i$$

Растворимость (моль/л)

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

На величину ПР влияет:

- температура
- растворитель

На растворимость влияет:

- факторы, влияющие на ПР +
- концентрации ионов, вход. в состав осадка
- ионная сила раствора

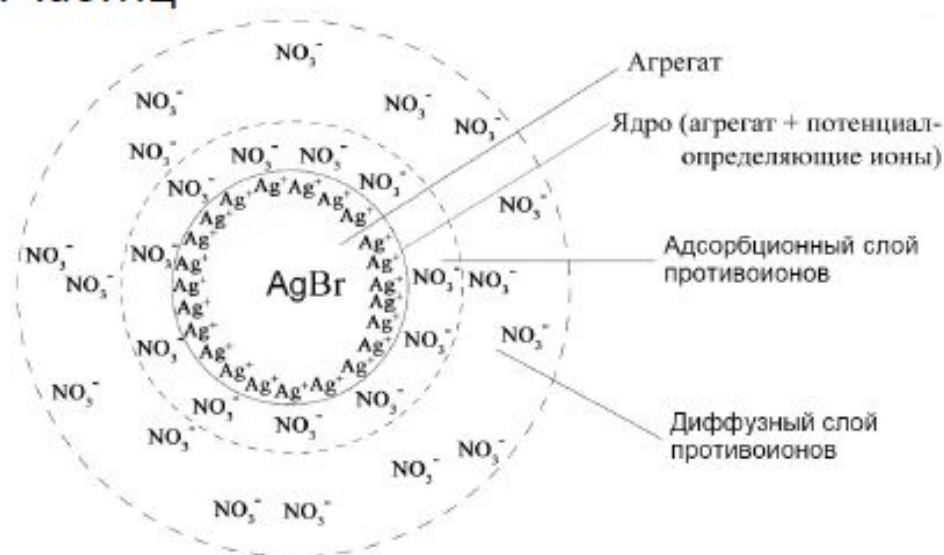


# ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ, СОЗДАЮЩИЕ ТРУДНОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ

## • Соосаждение

- Адсорбция (нескомпенсированность заряда на поверхности осадка)
- Окклюзия (захват посторонних ионов(маточного раствора) поверхностью либо объемом осадка)
- Изоморфизм ( замещение одного иона в кристаллической решетке другим с близким радиусом, например,  $Zn[Hg(SCN)_4]$  изоморфно соосаждается с  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ;  $BaSO_4$  и  $RaSO_4$ )

## • Образование коллоидных частиц



# ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ

1. Медленное прибавление разбавленного раствора осадителя при перемешивании в небольшом избытке



Получение кристаллического осадка, который содержит меньше примесей, чем аморфный

2. Повышение температуры



3. Снижение pH до определенного предела



увеличение растворимости осадка (снижение отн. пересыщения), подавление адсорбции посторонних ионов, коагуляция коллоидных частиц

большинство осадков лучше растворимо в кислой среде (удаление примесей)

# ПОДГОТОВКА К ВЗВЕШИВАНИЮ

Осаждаемая форма



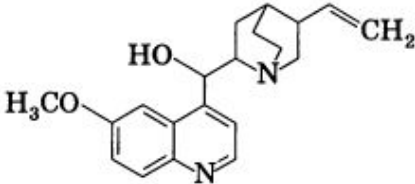
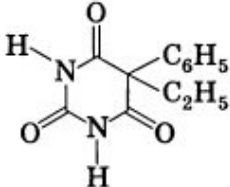
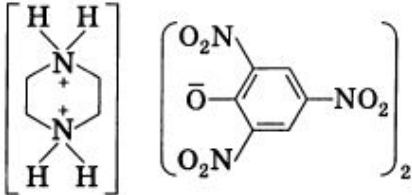
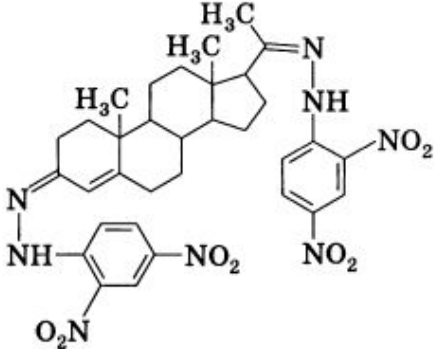
Гравиметрическая форма

1. Фильтрация
2. Промывание (Пептизация!!!)
3. Высушивание

## Примеры гравиметрических форм

|                                |                                       |   |   |   |                     |
|--------------------------------|---------------------------------------|---|---|---|---------------------|
| Cl                             | Ba                                    | S   | Mg  | P   | Ni                  |
| AgCl                           | BaSO <sub>4</sub> /BaCrO <sub>4</sub> | BaSO <sub>4</sub>                             | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Ni(Dm) <sub>2</sub> |
| Fe                             | Ca                                    | Zn  |   |   |                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO/CaCO <sub>3</sub>                 | Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |   |   |                     |

**Примеры гравиметрического определения  
органических лекарственных веществ**

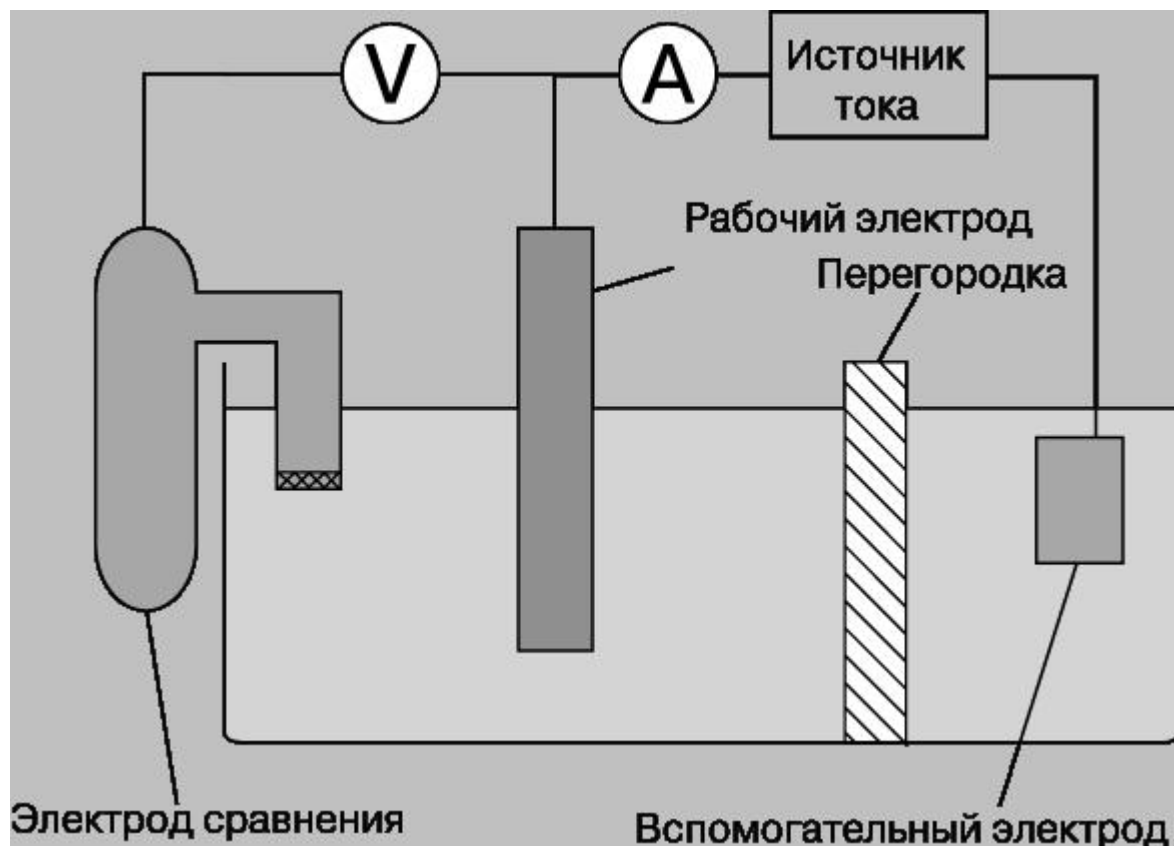
| Определяемое вещество                                      | Реагент                  | Гравиметрическая форма  |
|--|--------------------------|---|
| Соли хинина<br>(сульфат,<br>гидрохлорид,<br>дигидрохлорид) | NaOH                     | Основание хинина<br>                        |
| Натриевая соль<br>фенобарбитала                            | HCl                      | Кислотная форма фенобарбитала<br>            |
| Пиперазина<br>адипинат                                     | Пикриновая кислота       | Дипикрат пиперазина<br>                     |
| Прогестерон  | 2,4-Динитрофенилгидразин | 2,4-Динитрофенилгидразон прогестерона<br> |

# Электрохимические методы анализа

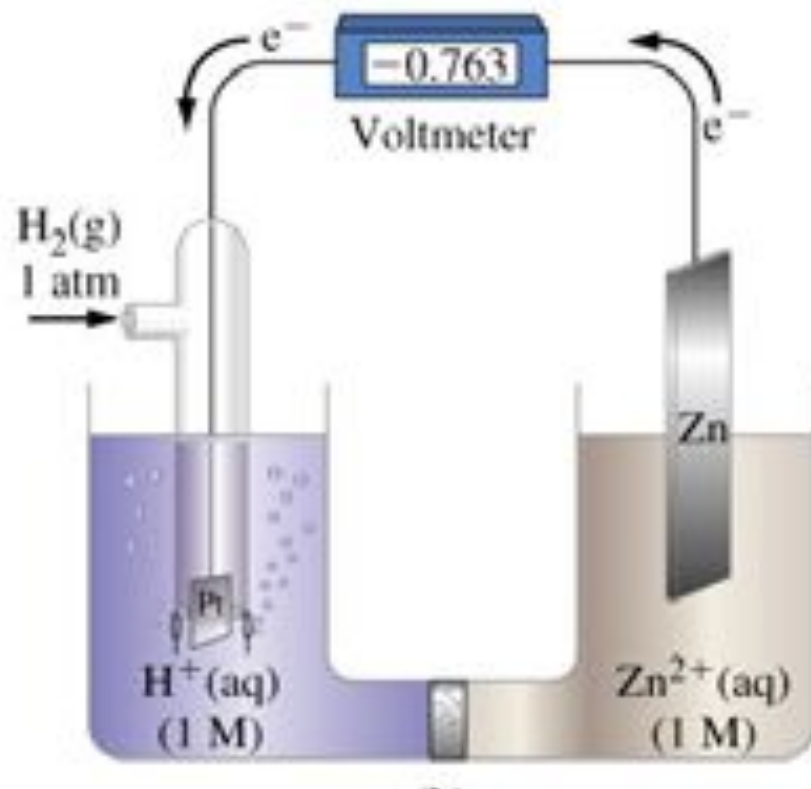
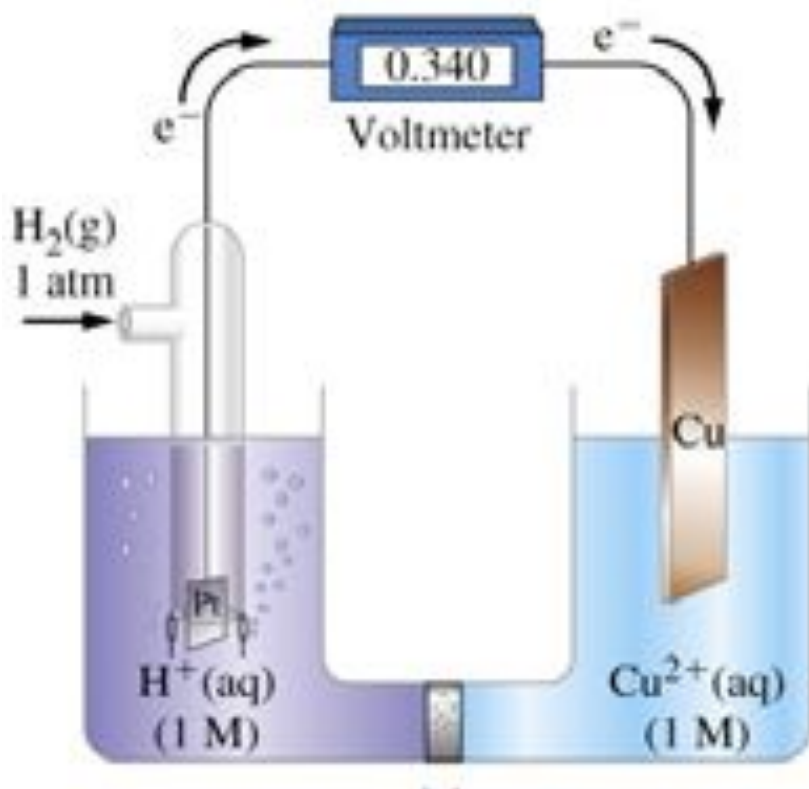
- основаны на измерении сигнала (потенциал, сила тока, сопротивление, количество электричества) в результате взаимодействия анализируемого вещества с электрическим током на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве.
- Аналитический сигнал возникает в результате электрохимической реакции, протекающей на поверхности электрода или в межэлектродном пространстве в результате гетерогенной реакции переноса электронов или ионов через границу раздела электропроводящих фаз (электрод – раствор электролита).

# Электрохимическая ячейка

- Один из электродов является рабочим (индикаторным), другой – электродом сравнения (как правило – хлорсеребряный или каломельный)

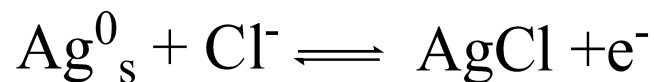
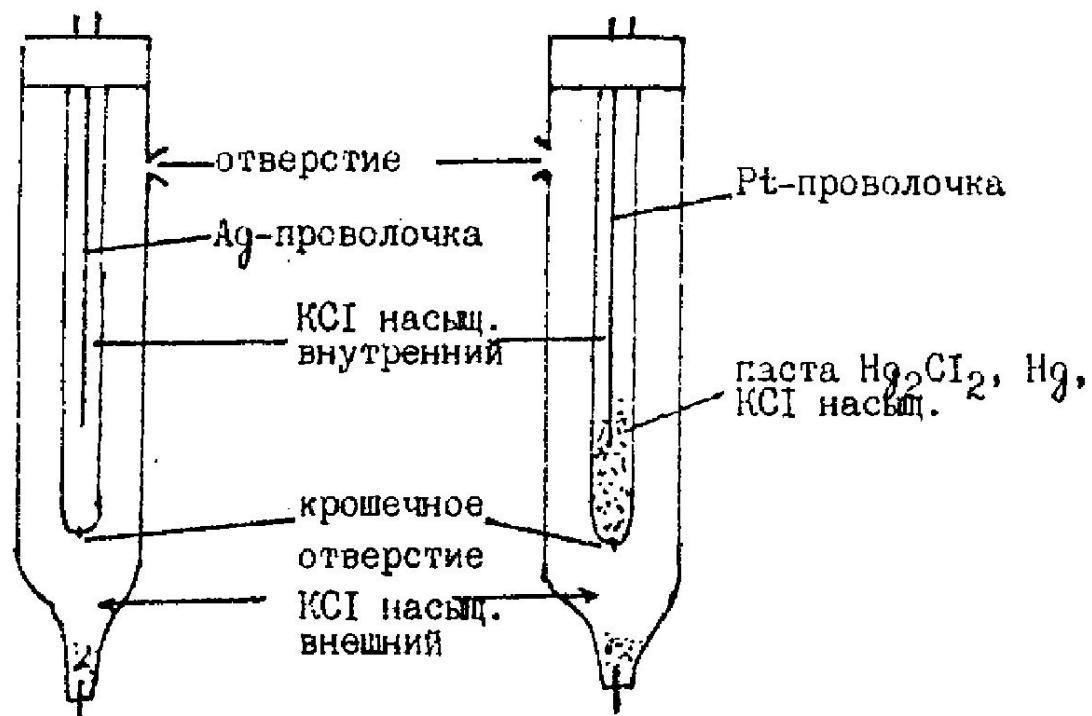
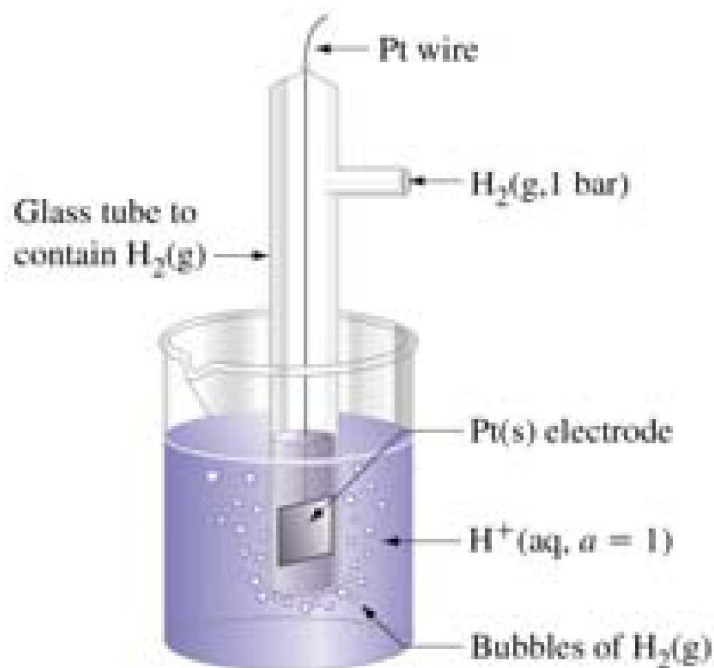


# Общая схема процессов в электрохимической ячейке



# Схема электродов сравнения

- Хлорсеребряный и каломельный электроды, а также стандартный электрод сравнения.



$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$



# Классификация электрохимических методов анализа

- В зависимости от измеряемого электрического параметра различают:

| Измеряемый параметр             | Обозначение                                | Название метода   | Варианты   |
|---------------------------------|--|-------------------|--|
| <b>Потенциал</b>                | $E, В$<br>( $I(\text{внешней цепи}) = 0$ ) | Потенциометрия    | Прямая потенциометрия (рН-метрия, ион-селективные электроды), потенциометрическое титрование |
| <b>Сила тока</b>                | $I, А (мкА)$<br>$I=f(E)$                   | Вольтамперометрия | Вольтамперометрия (полярография), инверсионная вольтамперометрия                             |
| <b>Электропроводность</b>       | $\chi, См \cdot см^{-1}$                   | Кондуктометрия    | Прямая кондуктометрия, кондуктометрическое титрование  |
| <b>Количество электричества</b> | $Q, Кл$<br>( $I=const,$<br>$E=const$ )     | Кулонометрия      | Прямая кулонометрия, кулонометрическое титрование  |

# Потенциометрия

- метод, основанный на измерении ЭДС обратимых электрохимических цепей, в отсутствие значительного тока в цепи ( $I \approx 0$ ). **ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ:**
- ИНДИКАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОД
- ЭЛЕКТРОД СРАВНЕНИЯ
- **ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ E:** pH-метр/иономер/вольтметр, потенциометр

Уравнение Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$



# ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Индикаторные электроды - электроды, обратимо реагирующие на изменение состава анализируемого раствора

## Требования к индикаторным электродам:

- должны быть обратимыми по отношению к одному виду ионов, т.е. концентрационная зависимость потенциала должна определяться уравнением Нернста.
- Потенциал должен устанавливаться достаточно быстро

- **Металлические индикаторные электроды**  
1, 2, 3 рода, редокс электроды
- **Мембранные ионоселективные электроды**
- **Молекулярные сенсоры**

# ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ

Электрод сравнения (стандартный электрод) - электрод, обладающий постоянным не зависящим от состава раствора потенциалом.

«Все, что от него требуется - не привлекать к себе внимания»

## Требования к электродам сравнения:

- нечувствительность к составу раствора
- иметь известный, стабильный и воспроизводимый потенциал
- обратимость - способность электрода к изменению потенциала с температурой и концентрацией в соответствии с уравнением Нернста.

Обычно электроды 2 рода:

- ✓ Хлоридсеребряный электрод
- ✓ Каломельный электрод

# ПРИБОРЫ

## ПОТЕНЦИОМЕТР:

- Прибор с регулируемым сопротивлением для определения ЭДС компенсационным методом.
- Измеряемое ЭДС сравнивается с ЭДС стандартного элемента (элемент Вестона).  
 $(-)\text{Cd(Hg)} \mid \text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}(\text{нас}); \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв}) \mid \text{Hg}(+)$   
 $E(20^\circ\text{C}) = 1,01899\text{ В}$
- В момент компенсации ток в цепи измеряемого напряжения равен нулю.
- Точность измерений достигает 0.01%.

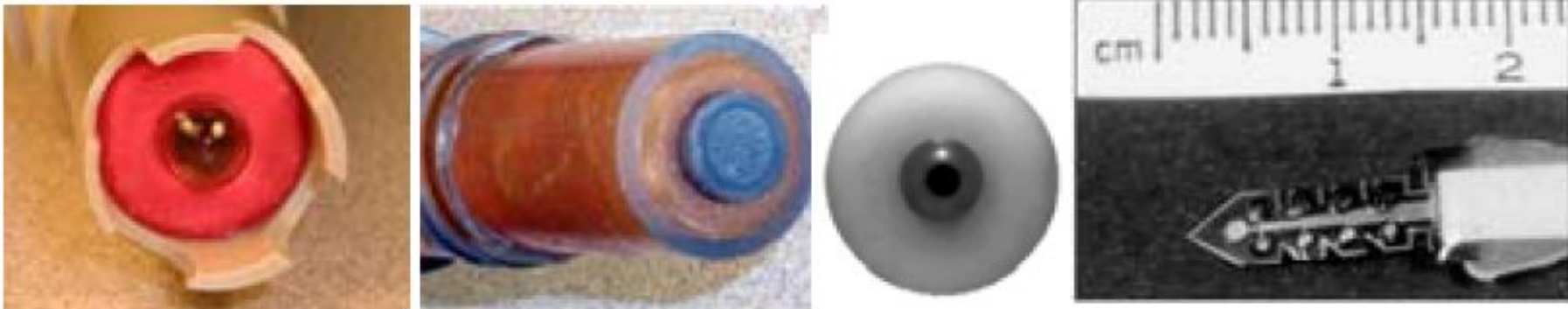
## pH-МЕТР/ИОНОМЕР:

- Прибор для измерения ЭДС некомпенсационным методом.
- Вольтметр с высоким внутренним сопротивлением ( $>10^{13}\text{ Ом}$ ).
- Точность измерений достигает 0.1%.



# Ионоселективные электроды (ИСЭ)

- Электроды, потенциал которых зависит от **СЕЛЕКТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ** определяемых ионов и поверхностью мембраны.
- На ИСЭ электроде **НЕ ИДЕТ** ОВР
- **ТИПЫ МЕМБРАН:**



## ПРОБЛЕМЫ:

- селективность большинства электродов невелика и не позволяет проводить прямые измерения в присутствии других ионов
- 20-30 относительно надежных электродов

# Водородным показателем (pH) называется отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода.

$$pH = -\log a_H +$$

pH – число, характеризующее концентрацию (активность) ионов водорода в водных растворах. На практике pH определяют экспериментально. pH исследуемого раствора связан с pH стандартного раствора (pH<sub>S</sub>) следующим уравнением:

$$pH = pH_S - \frac{E - E_S}{k},$$

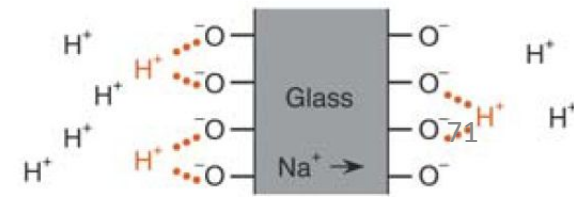
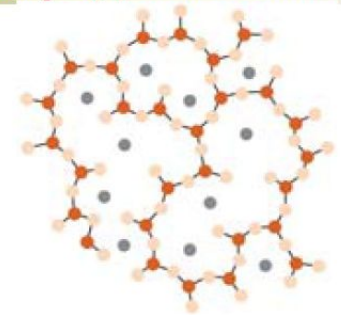
где:

$E$  – потенциал электрода в исследуемом растворе, в вольтах;

$E_S$  – потенциал того же электрода в растворе с известным pH (pH<sub>S</sub>), вольтах;

$k$  – температурный коэффициент.

## pH электрод. Механизм



# Потенциометрия – измерение рН

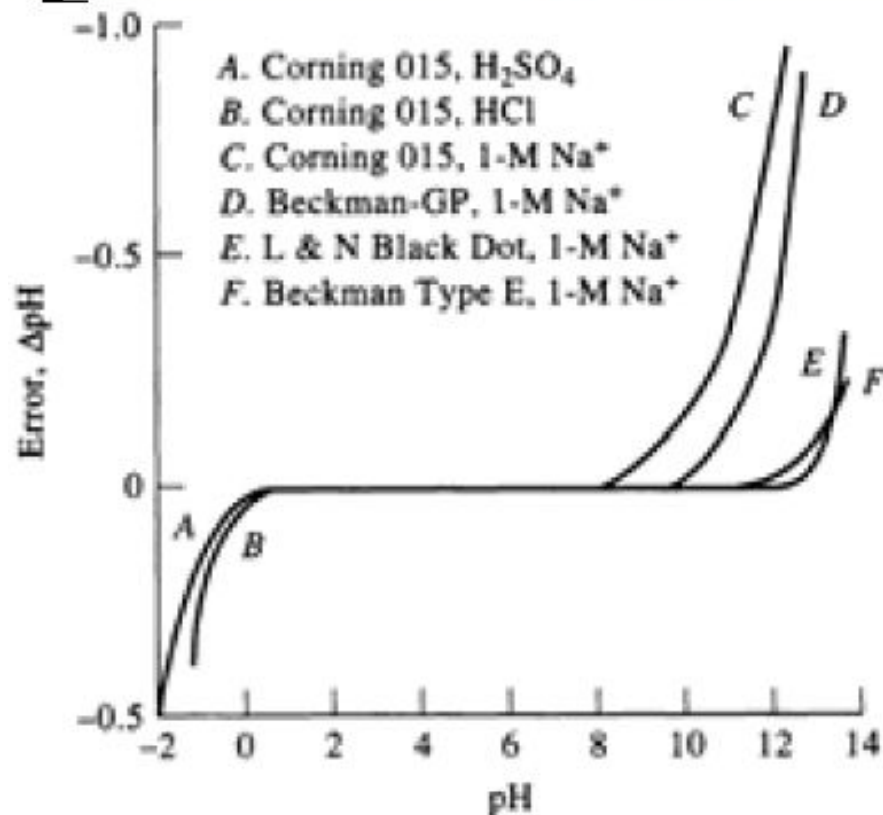
*Методика.* Все измерения проводят при одной и той же температуре в интервале от 20°C до 25°C, если отсутствуют иные указания в частной статье. Таблица 2.2.3.-2 показывает зависимость значения рН от температуры для разных стандартных буферных растворов, используемых для калибровки. При необходимости используют температурные поправки в соответствии с инструкцией предприятия-производителя. Прибор калибруют с помощью буферного раствора калия гидрофталата (первичный стандарт) и одного из буферных растворов с другим значением рН (желательно из одного, указанных в Табл.2.2.3.-2). Показания прибора для третьего буферного раствора с промежуточным значением рН не могут отличаться больше чем на 0.05 единиц рН от табличного значения рН, соответствующего этому раствору. Электроды погружают в исследуемый раствор и измеряют рН при тех же условиях, что и для буферных растворов.

*рН стандартных буферных растворов при разных температурах*

| Тем-<br>пера-<br>тура<br>°С | 0,05 М<br>раствор<br>калия<br>тетра-<br>оксала-<br>та               | Насы-<br>щенный<br>при 25°C<br>раствор<br>калия<br>гидро-<br>тартра-<br>та | 0,05 М<br>раствор<br>калия<br>дигидро-<br>цитра-<br>та | 0,05 М<br>раствор<br>калия<br>гидро-<br>фталата<br>K <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> | 0,025 М<br>раствор<br>калия<br>дигидро-<br>фосфа-<br>та и<br>0,025 М<br>раствор<br>натрия<br>гидро-<br>фосфа-<br>та | 0,0087 М<br>раствор<br>калия<br>дигидро-<br>фосфа-<br>та и<br>0,0303 М<br>раствор<br>натрия<br>гидро-<br>фосф-<br>ата | 0,01 М<br>раствор<br>натрия<br>тетра-<br>бората                       | 0,025 М<br>раствор<br>натрия<br>карбона-<br>та и<br>0,025 М<br>раствор<br>натрия<br>гидро-<br>карбона-<br>та |
|-----------------------------|---|--|--|---|---|---|---|--|
|                             | K <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ·<br>2H <sub>2</sub> O | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>6</sub>                              | K <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub>           | K <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>  | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +<br>Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>   | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +<br>Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>   | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·<br>10H <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>NaHCO <sub>3</sub>  |
| 15                          | 1,67  |  | 3,80   | 4,00  | 6,90  | 7,45  | 9,28  | 10,12  |
| 20                          | 1,68  |  | 3,79   | 4,00  | 6,88  | 7,43  | 9,23  | 10,06  |
| 25                          | 1,68  | 3,56   | 3,78   | 4,01  | 6,87  | 7,41  | 9,18  | 10,01  |
| 30                          | 1,68  | 3,55   | 3,77   | 4,02  | 6,85  | 7,40  | 9,14  | 9,97   |
| 35                          | 1,69  | 3,55   | 3,76   | 4,02  | 6,84  | 7,39  | 9,10  | 9,93   |



# рН электрод. Ошибки

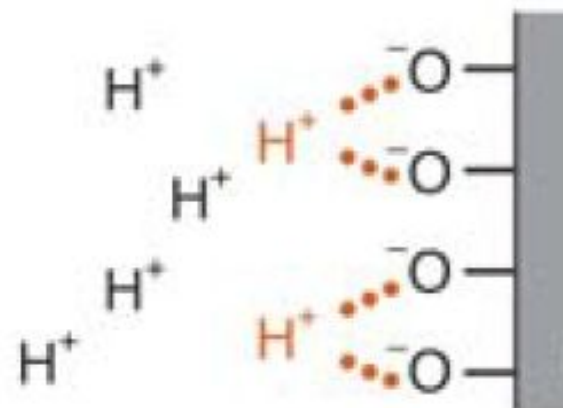
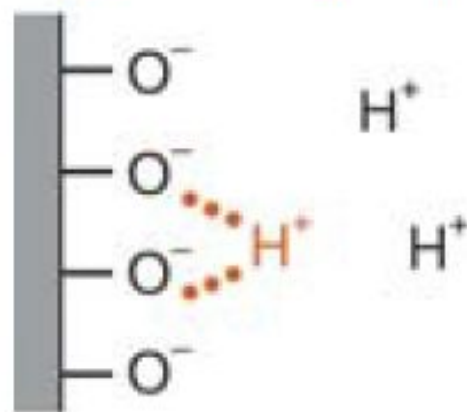


## Кислотная ошибка

Наблюдается при  $pH < 0.5$

## Щелочная ошибка

Наблюдается при  $pH > 11-12$



# ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

## Количественный анализ

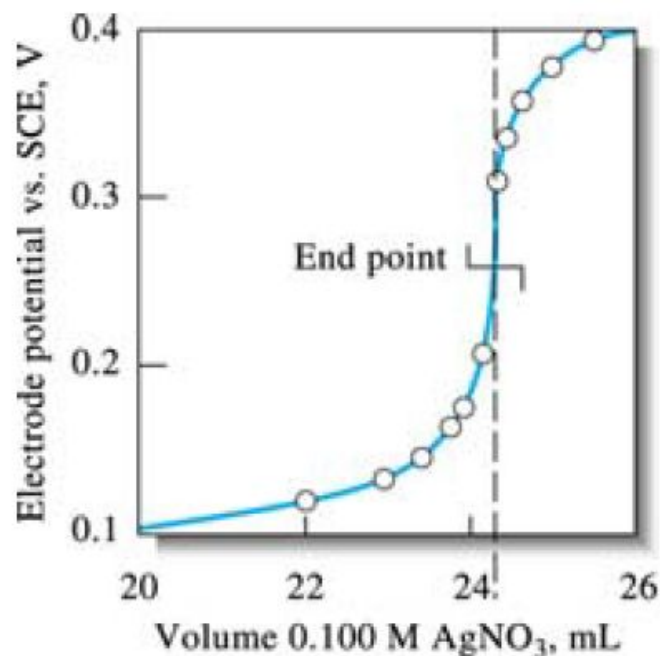
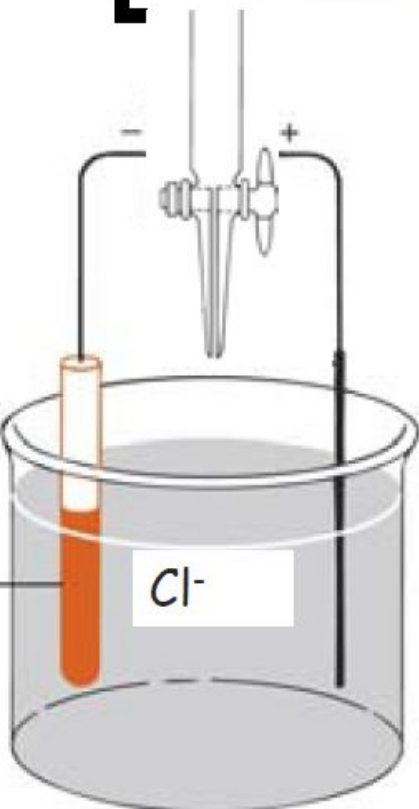
### ПРЕИМУЩЕСТВА ПОТЕНЦИОМЕТРИИ:

- Большинство потенциометрических определений проводятся практически мгновенно.
- Метод неразрушающего контроля
- Измерения можно проводить в окрашенных, мутных растворах, в вязких пастах
- Применяя микроэлектроды,  $V$  пробы составляет несколько мкл
- *In vivo* анализ с микро и ультрамикроэлектродами
- Простота и дешевизна оборудования
- Возможность определения элементов с дифференциацией степени окисления

**ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ** основана на установлении зависимости ЭДС гальванического элемента от  $C$  аналита

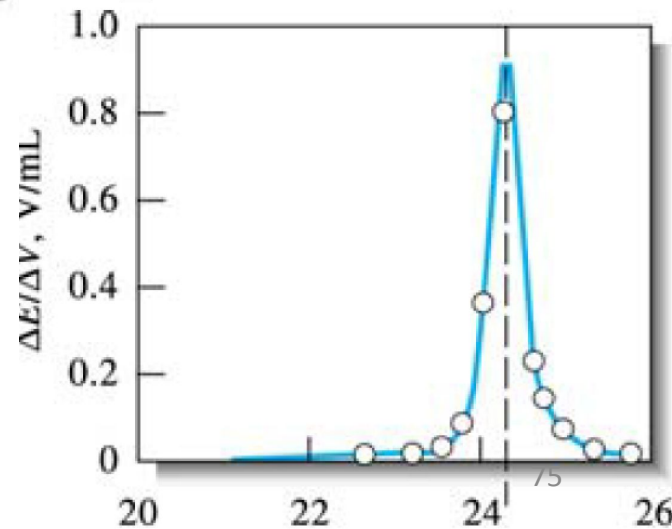
**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ** = титрование с потенциометрической индикацией КТТ

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ



## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ Классификация по типу реакции

- Кислотно-основное титрование
- Комплексонометрическое титрование
- Осадительное титрование
- Окислительно-восстановительное титрование



## Электродные системы для потенциометрического титрования

| Тип аналитической реакции      | Индикаторные электроды         | Электроды сравнения                       | Применение  |
|--------------------------------|--------------------------------|---|---|
| Кислотно-основной              | Стекланный                     | Хлоридсеребряный, каломельный             | Титрование кислот, оснований и солей  |
| Осаждения                      | Серебряный, сульфид-серебряный | Хлоридсеребряный, каломельный, стеклянный | Титрование галогенидов, роданидов, цианидов, сульфидов  |
| Комплексонометрический         | Ртутный, ионоселективный       | Хлоридсеребряный, каломельный, стеклянный | Титрование катионов, образующих прочные комплексоны   |
| Окислительно-восстановительный | Платиновый                     | Хлоридсеребряный, каломельный, стеклянный | <p>Титрование восстановителей различными окислителями, например, броматом, дихроматом, перманганатом, йодом, и церием (IV).</p> <p>Титрование окислителей различными восстановителями, например, арсенитом, тиосульфатом и нитритом</p> |

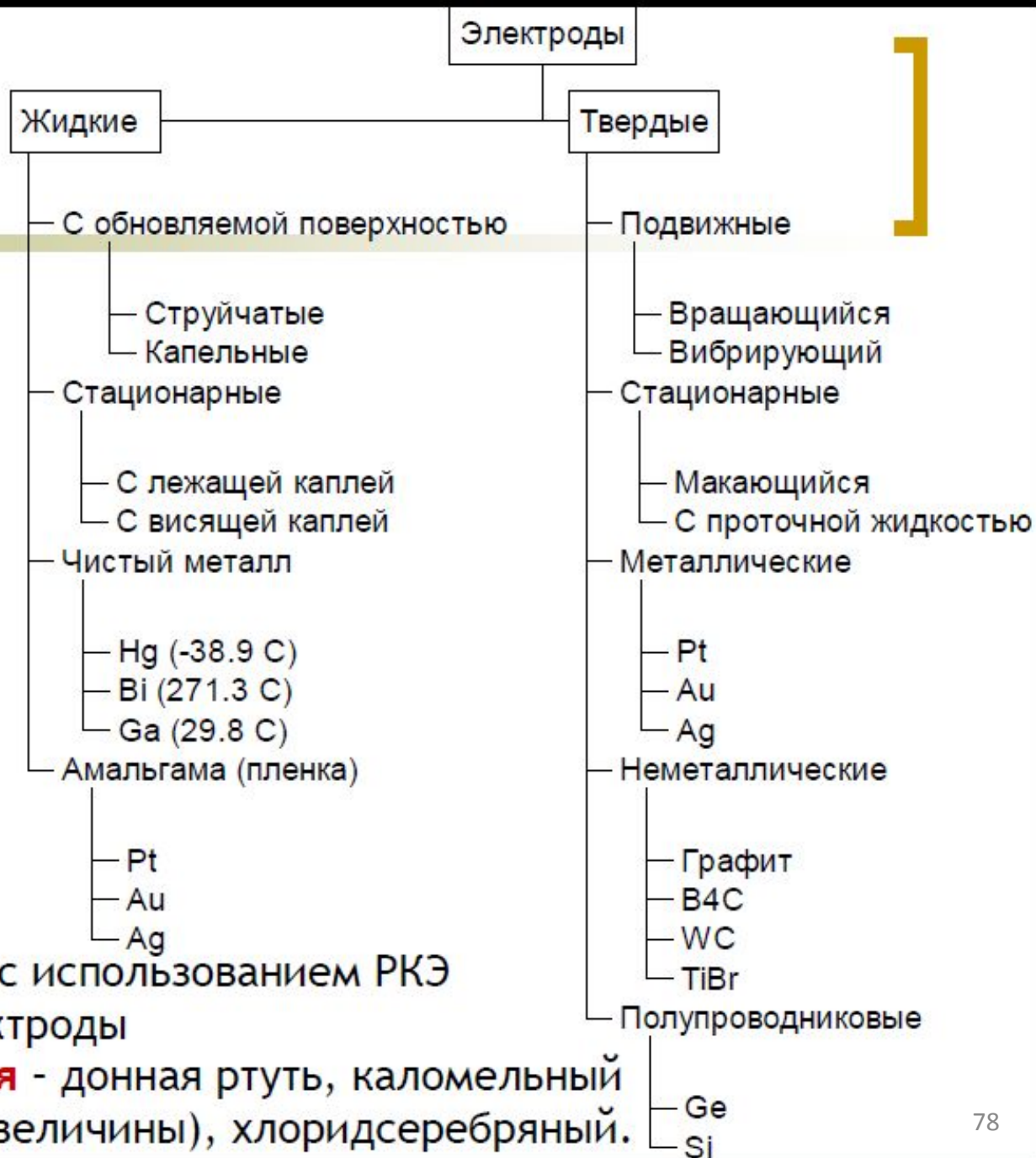
# Вольтамперометрия (ВАМ)

группа электроаналитических методов, основанных на изучении поляризационных кривых ( $I$  vs  $E$ )

- Измеряют ток ( $I$ ) в зависимости от приложенного потенциала ( $E$ )
- В электропревращение вступает только небольшое количество вещества вблизи поверхности электрода

**С помощью ВАМ можно:**

- проводить качественный и количественный анализ
  - изучать термодинамику окислительно-восстановительных процессов
  - изучать кинетику и механизм электродных процессов
  - решать др. теоретические задачи (D, КЧ и др.)
- Классификация электродов ВАМ: см. на след. слайде



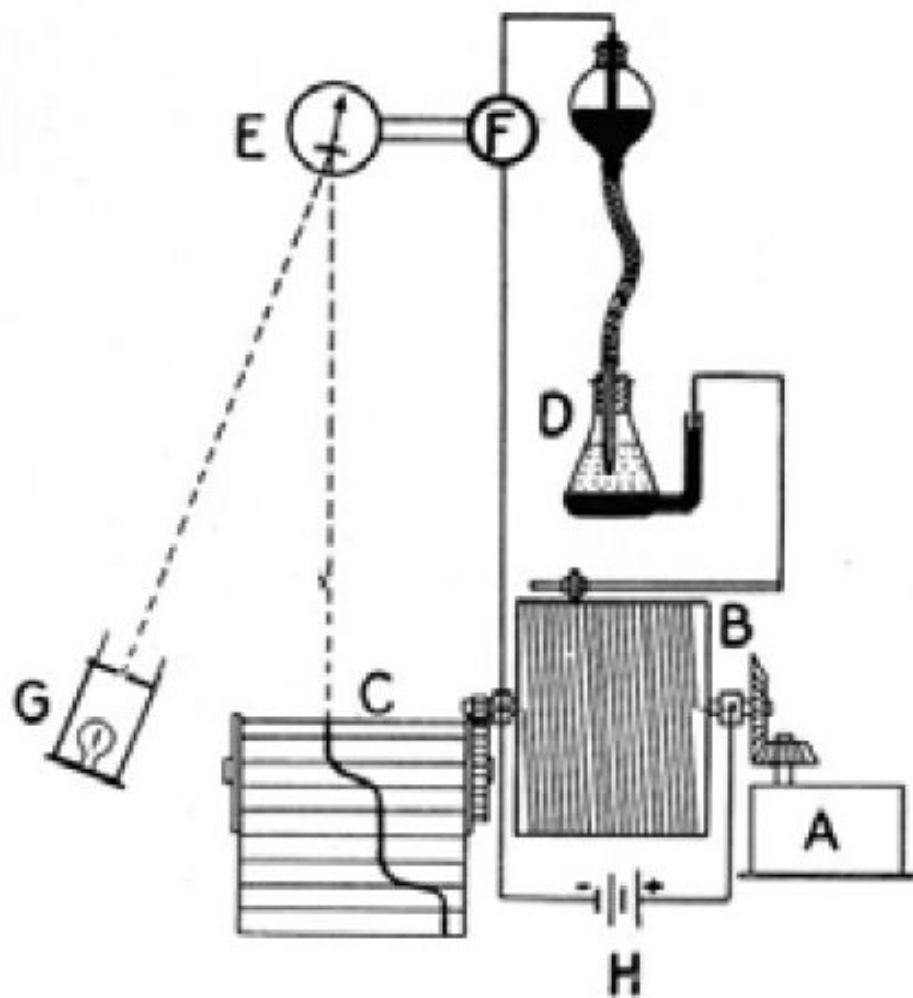
**Полярография** - ВАМ с использованием РКЭ

**ВАМ** - все другие электроды

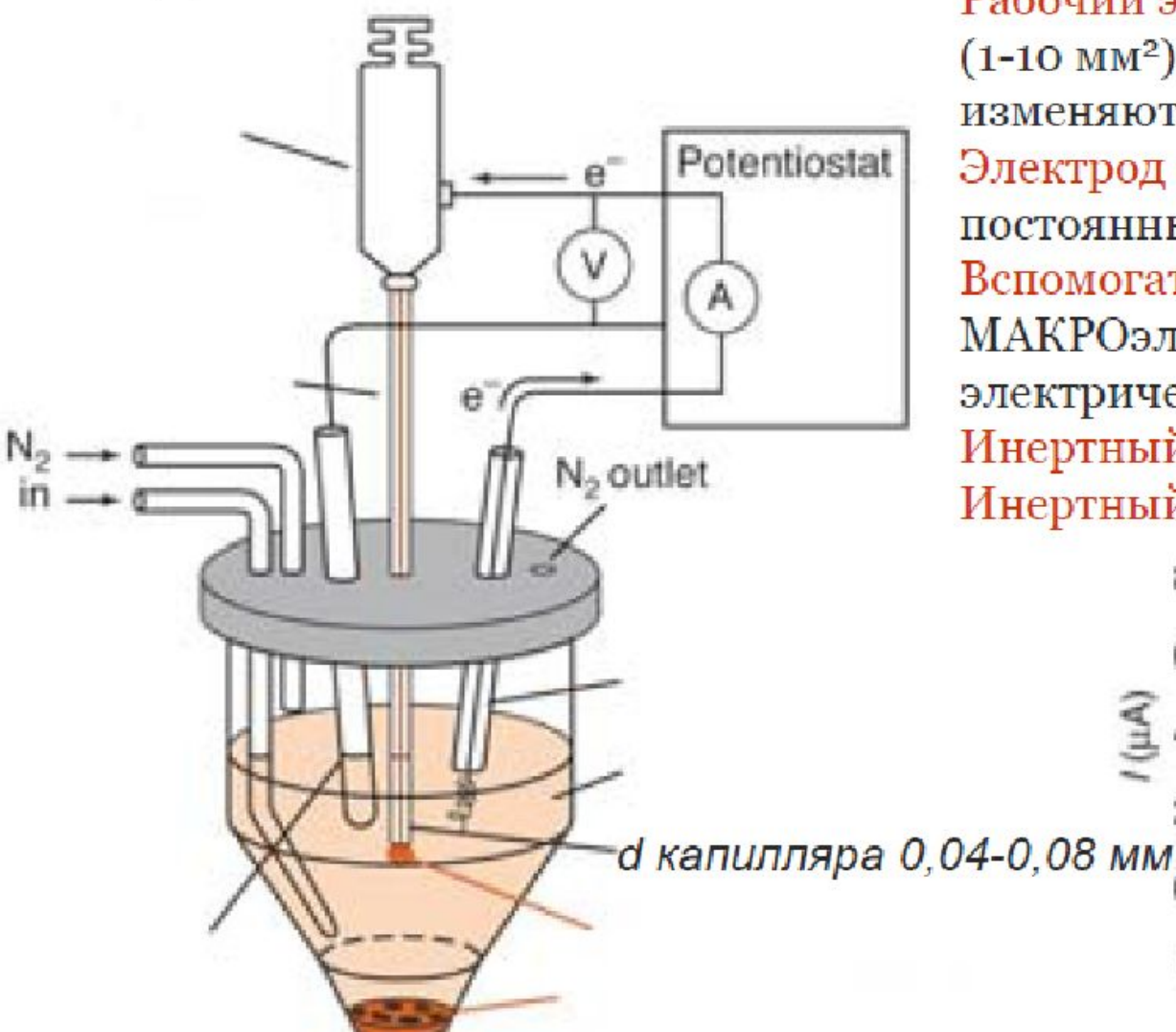
**Электроды сравнения** - донная ртуть, каломельный (табулированные величины), хлоридсеребряный.

# Классическая полярография

1922 – Ярослав Гейровский, Нобелевская премия 1959



# Полярографическая ячейка



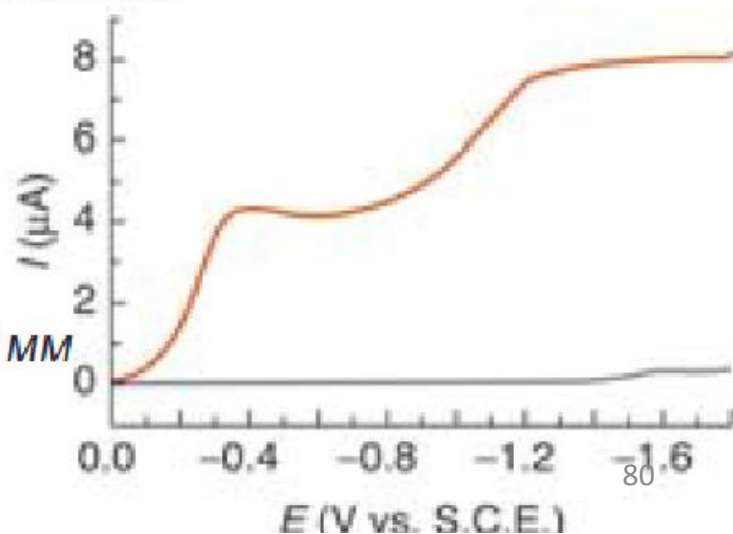
**Рабочий электрод:** МИКРОэлектрод (1-10 мм<sup>2</sup>), потенциал которого изменяют во времени

**Электрод сравнения:** потенциал постоянный (Ag/AgCl, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**Вспомогательный электрод:** (Hg, Pt) МАКРОэлектрод, замыкающий электрическую цепь

**Инертный электролит**

**Инертный газ**





# Поляризация – явления, происходящие на электроде, связанные с прохождением электрического тока

Процесс прохождения внешнего электрического тока через границу металл-электролит **неравновесный**, и процессы, связанные с прохождением электрического тока зависят от времени.

## СТАДИИ

- Перенос вещества к электроду (диффузия, миграция, конвекция)
- Разряд-ионизация (ЭХР)
- Удаление продуктов реакции (кристаллизация, молизация, диффузия в толщу раствора)

*Скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии.*

## ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

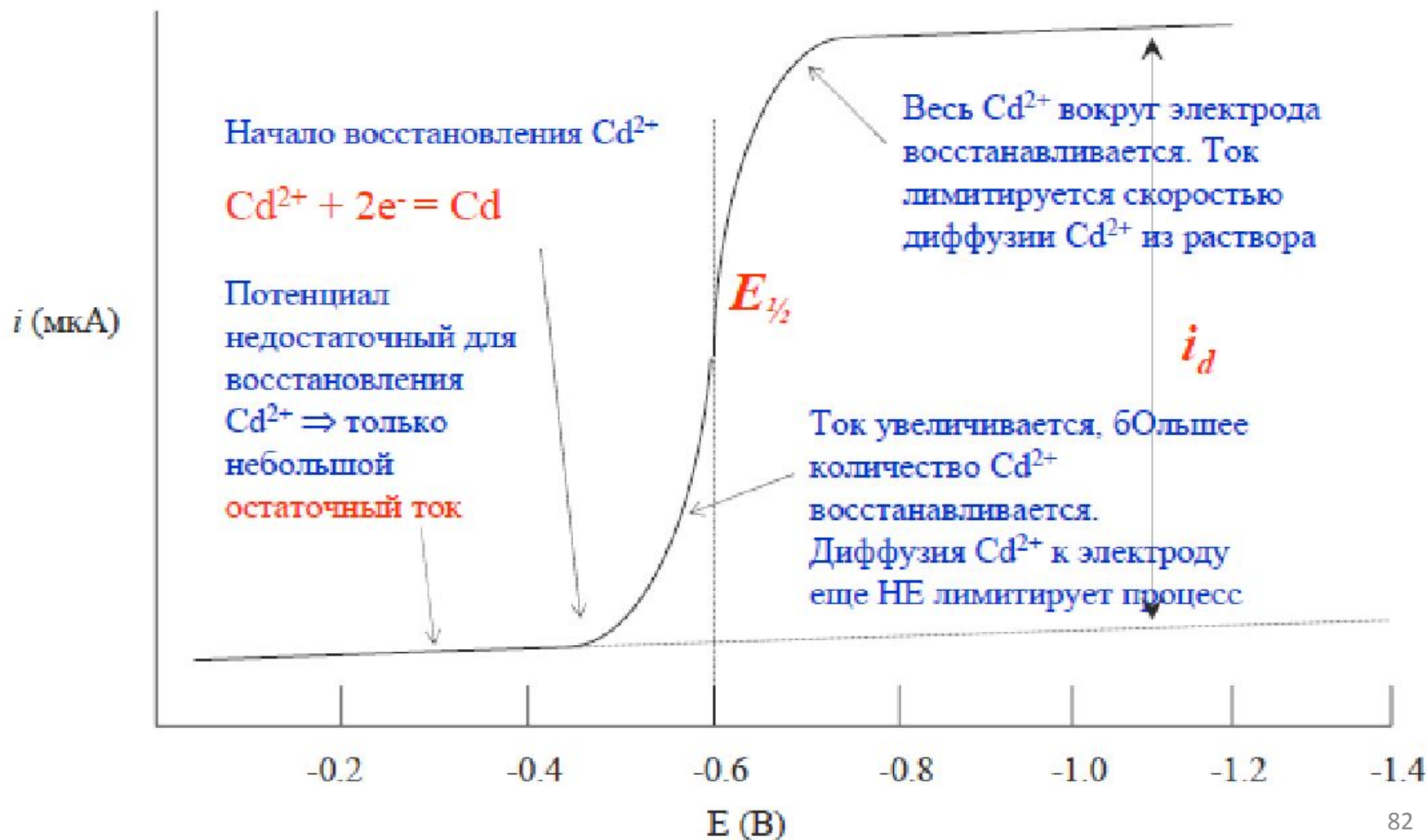
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ (ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ) -

изменение потенциала, обусловленное замедленностью электрохимической стадии

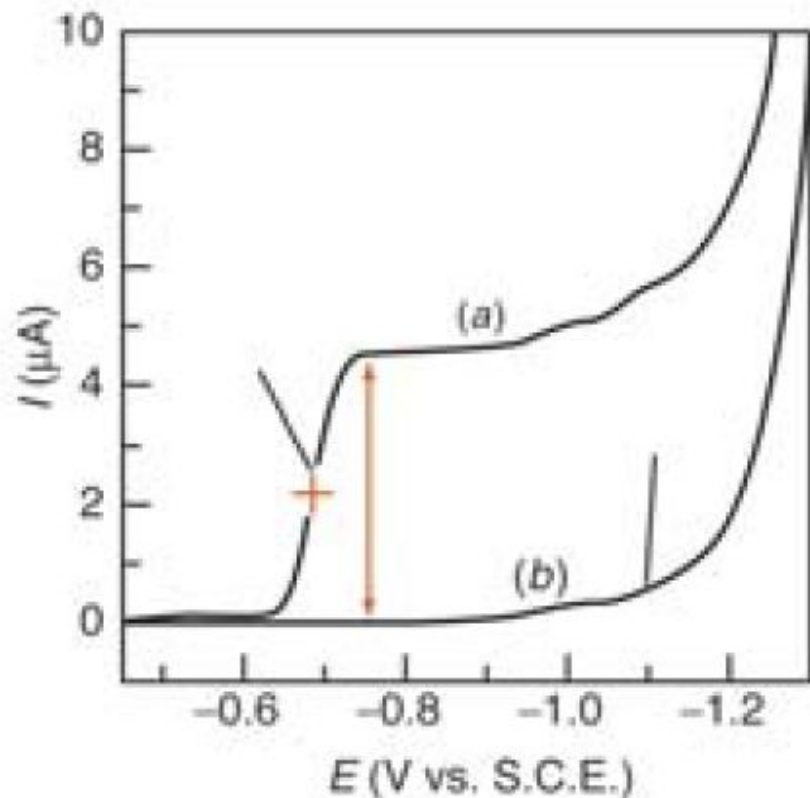
**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ** - поляризация электрода, связанная с изменением концентрации потенциалопределяющих ионов на границе раздела металл/электролит

# МОРФОЛОГИЯ ПОЛЯРОГРАММЫ (ВОЛЬТАМПЕРОГРАММЫ)

0.001 M  $\text{Cd}^{2+}$  в 0.1 M  $\text{KNO}_3$



# МОРФОЛОГИЯ ПОЛЯРОГРАММЫ (ВОЛЬТАМПЕРОГРАММЫ)



уравнение обратимой  
полярографической волны  
Гейровского-Ильковича

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{i_d - i}{i}$$

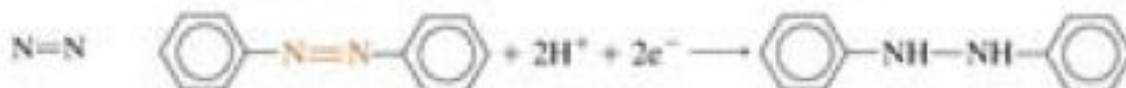
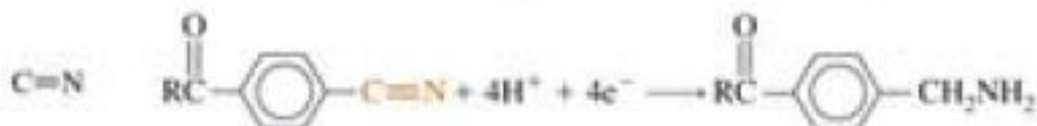
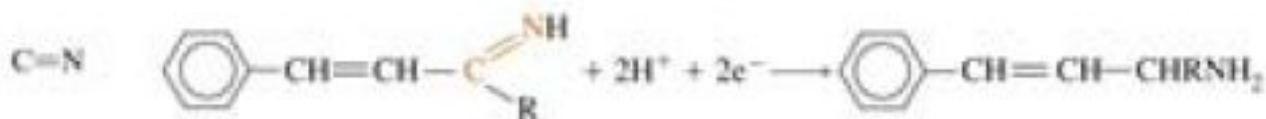
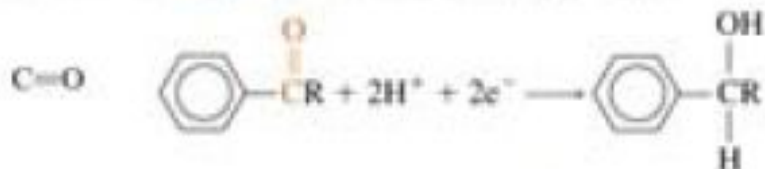
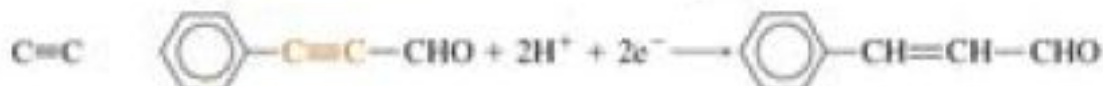
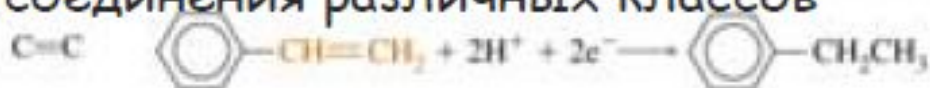
уравнение Ильковича

$$i_d = 607 n D_{M(Hg)}^{1/2} \nu^{2/3} \tau^{1/6} C_{M(Hg)}$$

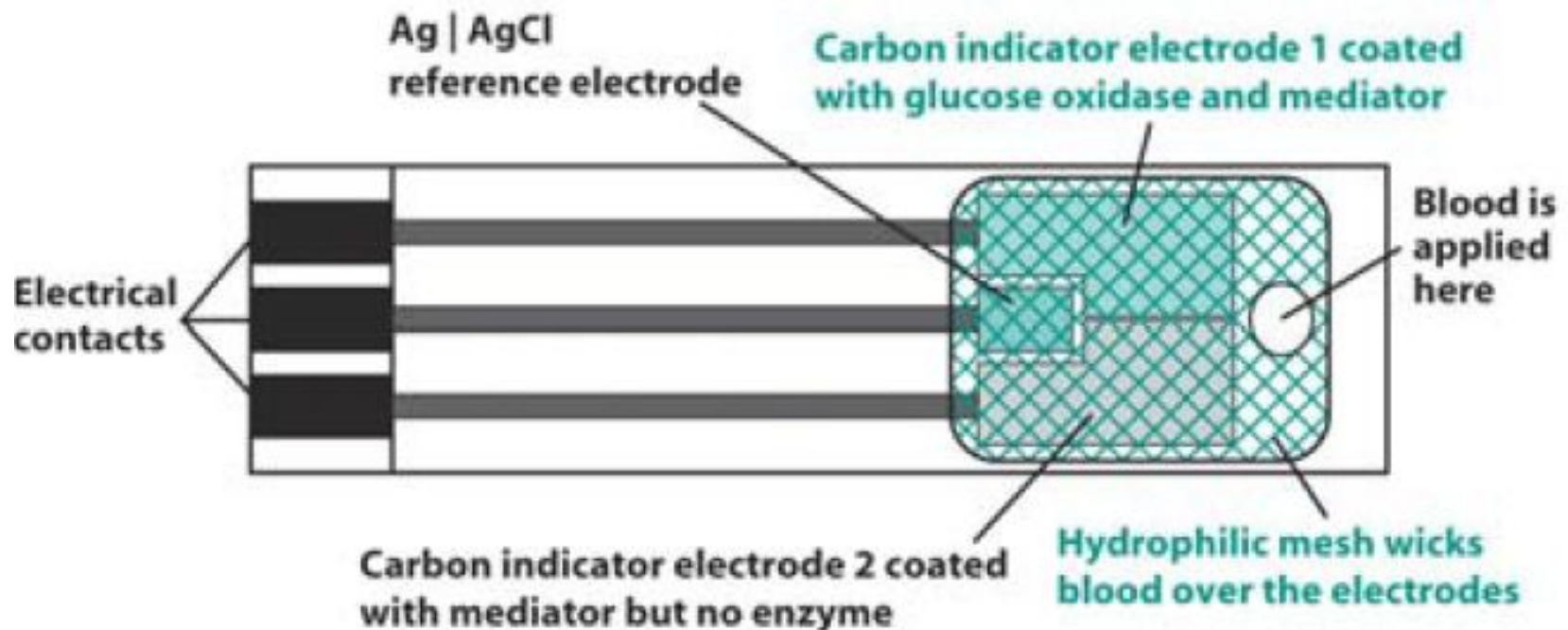
# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

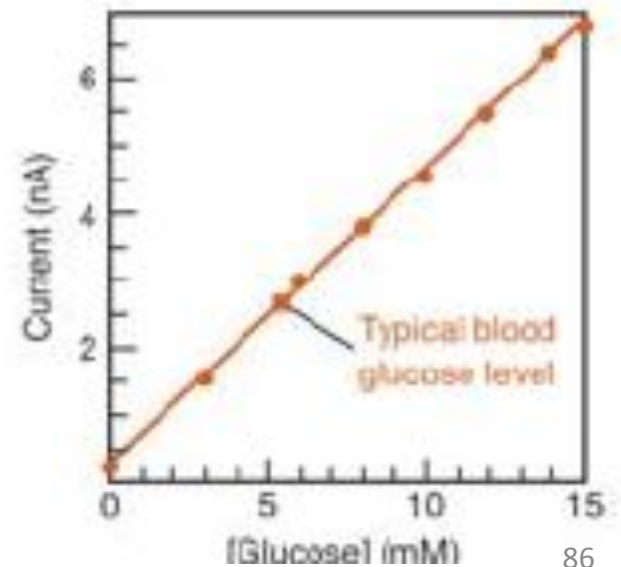
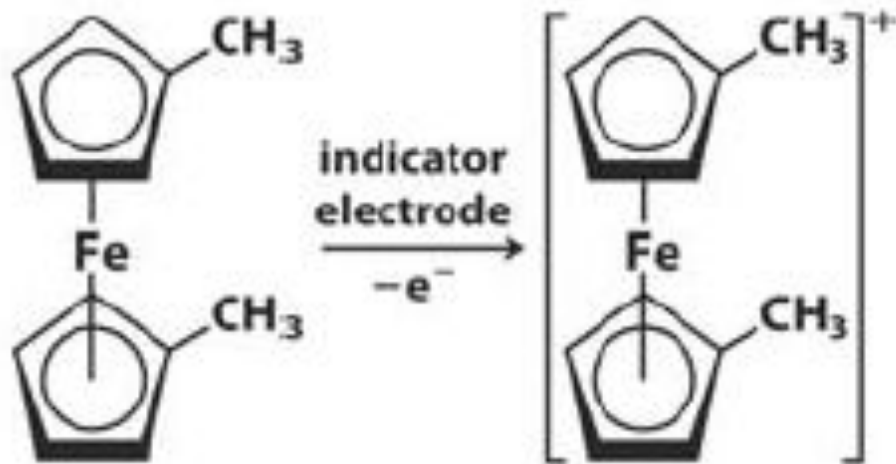
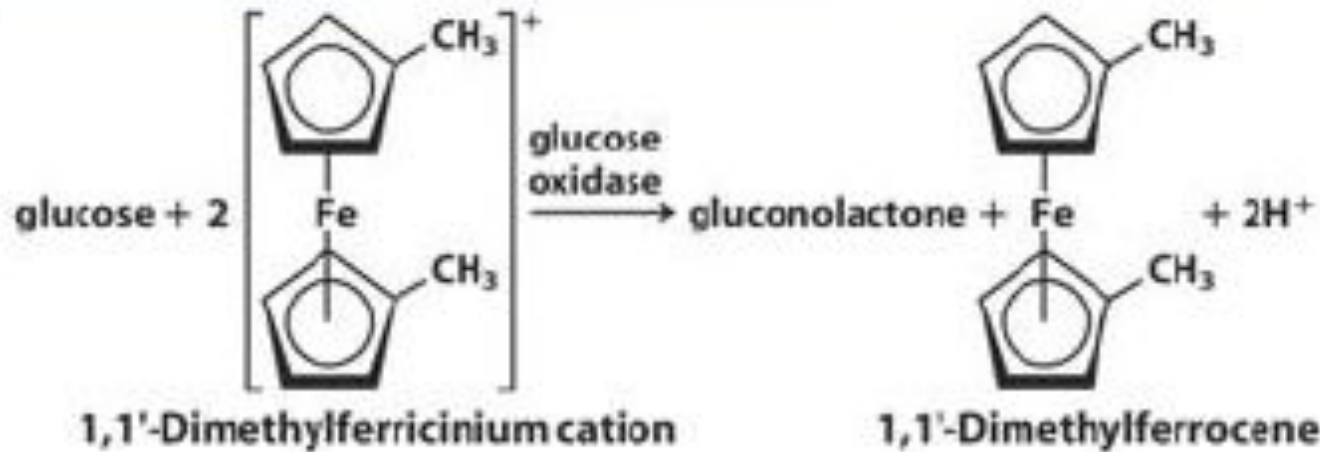
- Позволяет определять большинство катионов металлов (на катоде)
- некоторые анионы (бромат, нитрат, йодат)
- Органические соединения различных классов



# ГЛЮКОМЕТР



# ГЛЮКОМЕТР



# Инверсионная ВАМ

Производится предварительное концентрирование определяемого компонента на поверхности или в объеме индикаторного электрода.

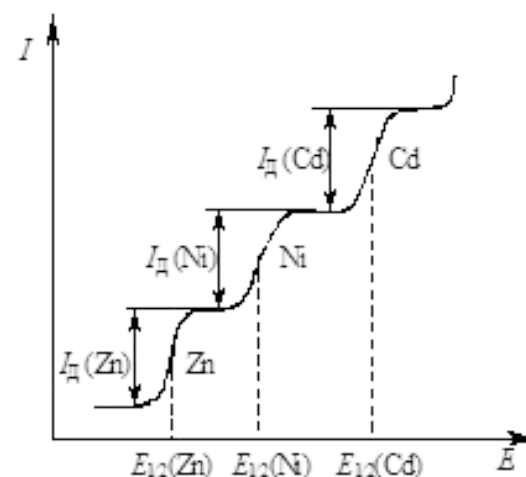
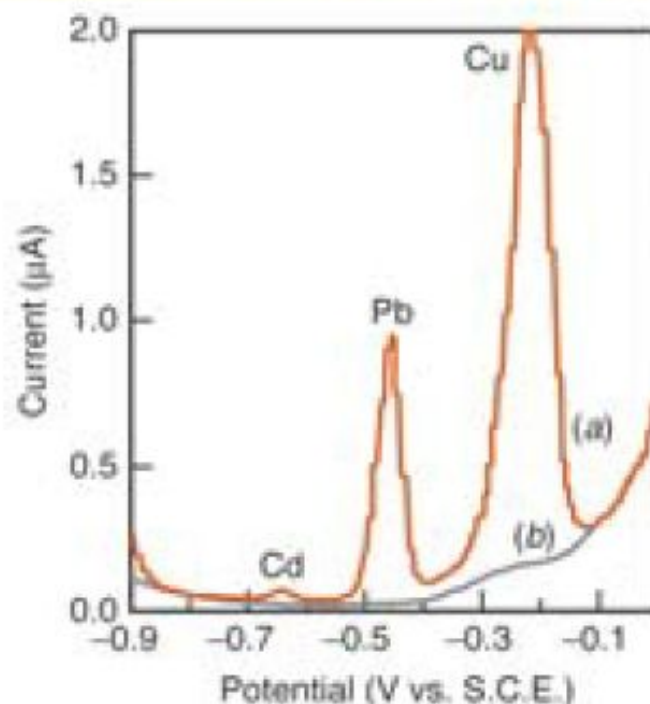
Для накопления используют:

- образование амальгамы (Hg капля, Hg пленка, in situ)
- восстановление катионов до металлов
- образование малорастворимых соединений
- адсорбция



| Параметр             | Стадии                     |                          |                |
|----------------------|----------------------------|--------------------------|----------------|
|                      | концентрирование           | успокоение               | растворение    |
| Наложенный потенциал | $E_1 = const$              | $E_2 = const$            | $E_3 = f(t)$   |
| Длительность         | $\tau \leq 15 \text{ мин}$ | $t \approx 30 \text{ с}$ | -              |
| Ток                  | ток деполяризации          | $i_2 = i_d$              | $i_3 = f(E_3)$ |

# Инверсионная ВАМ

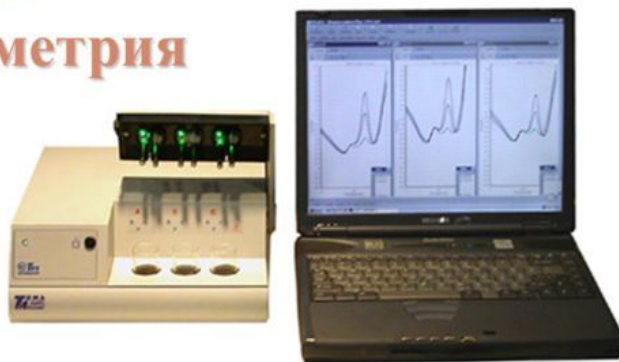


| Analyte       | Stripping mode | Detection limit                 |
|---------------|----------------|---------------------------------|
| $\text{Ag}^+$ | Anodic         | $2 \times 10^{-12} \text{ M}^a$ |
| Testosterone  | Anodic         | $2 \times 10^{-10} \text{ M}^b$ |
| $\text{I}^-$  | Cathodic       | $1 \times 10^{-10} \text{ M}^c$ |
| DNA or RNA    | Cathodic       | $2\text{-}5 \text{ pg/mL}^d$    |



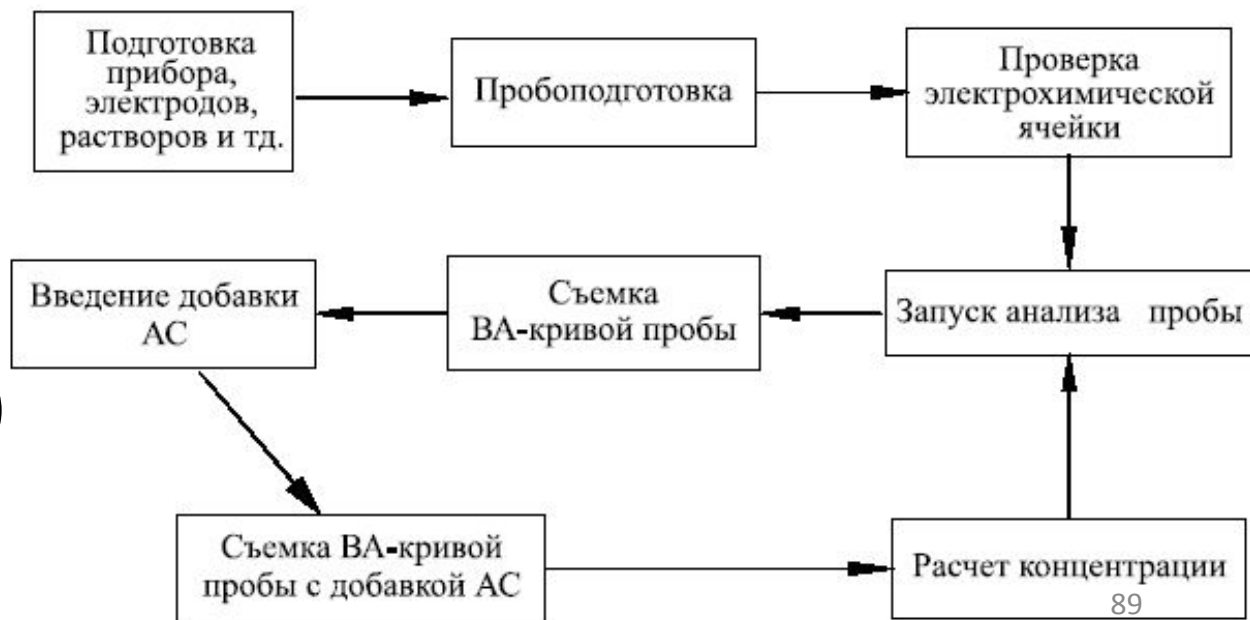
Инверсионная  
вольтамперометрия

Анализатор  
вольтамперометрический ТА – 4



- Оборудование для ИВАМ, порядок проведения анализа

- АС – аттестованная смесь (эталонные ионы металлов)



# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

## Особенности метода

- Можно проводить качественный и количественный анализ
- Предел обнаружения  $10^{-5}$  М (классическая ТГ),  $10^{-12}$  М (инверсионная ВАМ)
- Возможность определения элементов с дифференциацией степени окисления
- Измерения можно проводить в окрашенных, мутных растворах
- In vivo анализ с микро и ультрамикроэлектродами
- Возможен анализ в потоке
- Относительная дешевизна оборудования

# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

## Количественный анализ

**ПРЯМАЯ ВАМ** основана на установлении зависимости  $I_d$  от  $C$  аналита (уравнение Ильковича)

Метод градуировочного графика

Метод стандартных растворов

Метод добавок

**АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ** =

потенциостатическое поляризационное титрование.

*Метод основан на тех же явлениях, что и ВАМ.*

с **ОДНИМ** индикаторным электродом

с **ДВУМЯ** индикаторными электродами (биамперометрия)

# Кондуктометрия

- совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности с растворов электролитов (жидких электролитов), которая пропорциональна их концентрации.
- **Кондуктометрия** – постоянно-токовая и переменнo-токовая (в свою очередь делится на низко- и высокочастотную), а также контактную и бесконтактную.

Существует три группы кондуктометрических методов:

1-кондуктометрия в физических и физико-химических исследованиях как один из методов изучения строения чистого вещества, растворов и кинетики физико-химических процессов;

2-аналитическая кондуктометрия, включая автоматические методы, применяемые для контроля производственных процессов, как один из методов электрохимического анализа вещества;

3-кондуктометрическое титрование, включая автоматические методы кондуктометрического титрования, как один из методов объемного химического анализа, при котором точка эквивалентности устанавливается кондуктометрически.

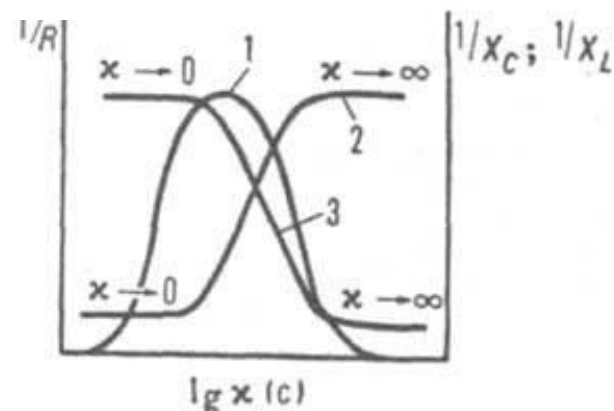
Удельная электропроводность раствора ( $k$ ) – величина обратная удельному сопротивлению ( $\rho$ ). Удельное сопротивление определяют как отношение напряженности электрического поля к плотности тока. Сопротивление  $R$  ( $\Omega$ ) проводника, имеющего площадь сечения  $S$  ( $\text{см}^2$ ) и длину  $L$  ( $\text{см}$ ), вычисляют по формуле:

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

Таким образом,

$$R = \frac{1}{k} \frac{L}{S} \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{R} \frac{L}{S}$$

Единица удельной электропроводности в системе СИ – сименс на метр ( $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ ). На практике удельную электропроводность растворов выражают в сименсах на сантиметр ( $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) или в микросименсах на сантиметр ( $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Единица удельного сопротивления в системе СИ – ом-метр ( $\text{Ом} \cdot \text{м}$ ). На практике обычно используют часть единицы – ом-сантиметр ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ). Если нет других указаний в частной статье, значение удельной электропроводности или удельное сопротивление обозначают для температуры  $20^\circ\text{C}$ .



Характеристические кривые бесконтактных высокочастотных ячеек: 1,2,3 - зависимости обратных величин активной, емкостной и индуктивной составляющих  $Z$  от  $\lg C$

# Приборы для кондуктометрии

*Прибор.* Принцип работы используемого прибора (кондуктомера или омметра) основан на измерении удельной электропроводности столба жидкости между электродами иммерсионного измерительного приспособления (электропроводной камеры). Для избежания поляризации электродов используют переменный ток. Прибор снабжают температурным компенсатором или прецизионным термометром.

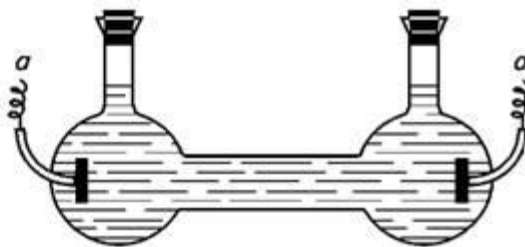
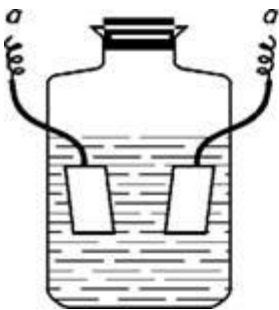
Измерительная камера вмещает два платиновых электрода, покрытых платиновой чернью, электроды с площадью поверхности  $S$  располагаются параллельно один к другому на расстоянии  $L$ . Обычно, оба электрода защищены стеклянной трубкой, обеспечивающей хороший ионный обмен между раствором и электродами.

Постоянная измерительной камеры  $C$  ( $\text{см}^{-1}$ ) рассчитывается по формуле:

$$C = \alpha \frac{L}{S},$$

где:

$\alpha$  – безразмерный числовой коэффициент, зависящий от конструкции камеры.



# Варианты проведения кондуктометрических измерений

Кондуктометрический метод может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования.

**Прямая кондуктометрия** – определение удельной электрической проводимости как оценки минерализации вод, которую определяют главные ионы – кальция, магния, калия, натрия, гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов.

**Кондуктометрическое титрование** основано на применении химических реакций, в результате которых изменяется электрическая проводимость раствора.

## **Достоинства:**

- быстрота, удобство
- возможность определения в мутных и окрашенных растворах

## **Недостатки:**

Электрическую проводимость раствора можно измерить с высокой точностью только в разбавленных растворах.

# Кондуктометрический метод анализа

- Достоинства:
- 1. высокая чувствительность (нижняя граница определяемых концентраций около  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  М),
- 2. достаточно высокая точность (относительная погрешность определения 0,1-2%),
- 3. простота методик,
- 4. доступность аппаратуры,
- 5. возможность исследования окрашенных и мутных р-ров,
- 6. возможность полной автоматизации анализа



# Кулонометрия

- **Кулонометрический метод** анализа основан на применении известного закона Фарадея, связывающего количество прореагировавшего на электроде вещества с величиной прошедшего через электрод заряда. Прохождение электрического тока через металлы и графит связано с движением электронов, а через растворы и расплавы – с движением ионов. Поэтому единственным способом протекания стационарного тока через электрод оказывается электрохимическая реакция. Уравнение Фарадея записывается следующим образом.

$$n = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{M \cdot \int I dt}{z \cdot F}$$

- где  $n$  – количество прореагировавшего вещества, моль;
- $M$  – масса эквивалента определяемого вещества, мг/моль;
- $I$  – сила тока, А;
- $t$  – время электролиза, с;
- $z$  – количество электронов, переходящих в ходе реакции на одну молекулу определяемого вещества;
- $F$  – константа Фарадея (96485), Кл/моль.

# Общая схема кулонометрической ячейки

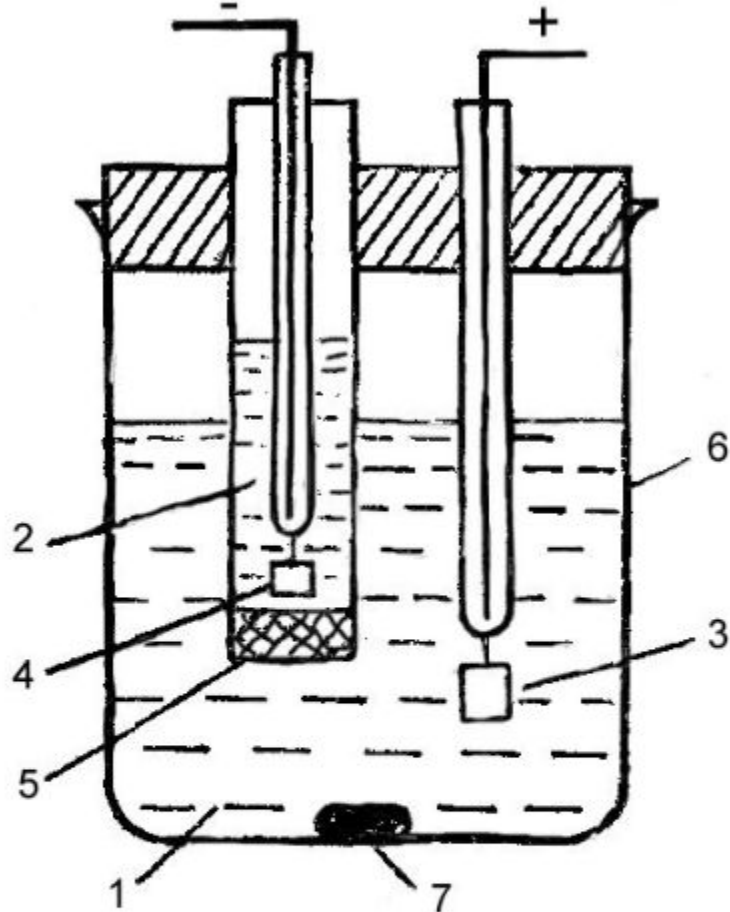


Рис. 1. Ячейка для кулонометрического титрования:

1 – анодное пространство (исследуемый раствор); 2 – катодное пространство (фоновый электролит); 3 – анод (+) рабочий электрод, генерирующий титрант; 4 – катод (-) вспомогательный электрод; 5 – стеклянный фильтр; 6 – корпус ячейки; 7 – магнитная мешалка.

# Кулонометрия (виды)

- Различают два основных вида кулонометрических определений – **прямую кулонометрию** и **кулонометрическое титрование**. В методах прямой кулонометрии электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается анализируемое вещество. В методе кулонометрического титрования электролизу подвергается вспомогательное вещество, а еще продукт электролиза – титрант – реагирует с определяемым веществом. Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия) и при постоянной силе тока (амперостатическая кулонометрия). В прямой кулонометрии широко применяют потенциостатические методы, массу определяемого вещества рассчитывают по приведенной выше формуле (Закон Фарадея).

# Кулонометрия (виды)

- В методе **кулонометрического титрования** используют установки с постоянной силой тока. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится к приготовлению титранта. В обычных титриметрических методах его готовят заранее по точной навеске или стандартизируют по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом. Так как титрант генерируется в количестве, точно эквивалентном содержанию анализируемого вещества, то по количеству электричества, израсходованного на генерацию титранта, можно рассчитать содержание определяемого вещества.

# Кулонометрия

- **Достоинства** метода кулонометрического титрования:
  1. высокая чувствительностью и точностью (0,1–0,05%), позволяя прямым титрованием определять вещества в растворе при концентрации до  $10^{-6}$  моль/л, что намного превышает возможности других титриметрических методов.
  2. универсальность метода приготовления титранта (один и тот же источник тока можно использовать для генерирования различных титрантов).
  3. возможность легкой автоматизации процесса титрования.

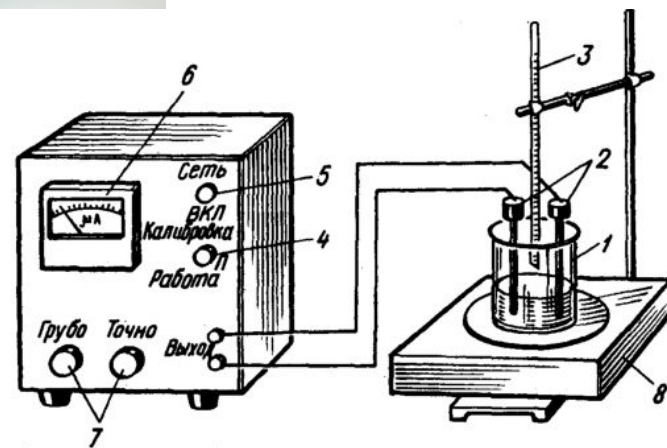


Рис. 2. Установка для кулонометрического титрования тиосульфата натрия электрогенерированным иодом:

1 – ячейка для титрования; 2 – электроды; 3 – бюретка; 4 – переключатель рода работы; 5 – тумблер включения прибора в сеть; 6 – миллиамперметр; 7 – ручки регулировки тока; 8 - магнитная мешалка.

- **ВОПРОСЫ?**
- **БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!**

