

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра аналитической химии

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Модуль 2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

(конспект)

Смысловой модуль 5

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

для студентов 2 курса заочной формы обучения
специальностей «Фармация» и
«Технология парфюмерно-косметических средств»

Запорожье 2015

Учебно-методическое пособие **составили:**

доктор фармацевтических наук, профессор **С. А. Васюк**;
кандидат фармацевтических наук **А. С. Коржова**.

Рецензенты:

доктор фармацевтических наук, профессор, профессор кафедры фармацевтической химии **С. И. Коваленко**;
доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой токсикологической и неорганической химии **А. И. Панасенко**.

Модуль 2. Инструментальные методы анализа. Смысловой модуль 5. Электрохимические и хроматографические методы анализа (конспект) : учебное пособие для студентов 2 курса заочной формы обучения специальностей «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств»/ сост. С. А. Васюк, А. С. Коржова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 17 с.

*Утверждено на заседании Центрального методического совета
Запорожского государственного медицинского университета
(протокол №5 от 22.05.2014 г.)*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия изучается согласно утвержденным типовым программам 2010 года для студентов ВУЗов III-IV уровней аккредитации Украины для специальностей 7.12020101 «Фармация» и 7.12020104 «Технология парфюмерно-косметических средств».

Обучение осуществляется в соответствии с учебными планами подготовки специалистов по специальностям «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств», утвержденными приказами МЗ Украины № 542 от 08.07.2010 г. «Про внесення змін до Навчального плану підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» кваліфікації «провізор» у вищих навчальних закладах IV рівня акредитації за спеціальністю «Фармація», затвердженого наказом МОЗ від 07.12.2009 № 930» и № 544 от 08.07.2010 г. «Про внесення змін до Навчального плану підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» кваліфікації «провізор-косметолог» у вищих навчальних закладах IV рівня акредитації за спеціальністю «Технологія парфумерно-косметичних засобів», затвердженого наказом МОЗ від 07.12.2009 № 932».

Согласно учебного плана аналитическую химию изучают в III и IV семестрах.

Программа дисциплины структурирована на 2 модуля: модуль 1 – «Качественный анализ», модуль 2 – «Количественный анализ. Инструментальные методы анализа».

Модуль 2 состоит из пяти смысловых модулей:

1. Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование.
2. Окислительно-восстановительное титрование.
3. Осадительное титрование. Комплексиметрическое титрование.
- Гравиметрический анализ.
4. «Оптические методы анализа».

5. «Электрохимические и хроматографические методы анализа».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Применение *электрохимических методов* в количественном анализе базируется на использовании зависимостей величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разность электрических потенциалов, ток, количество электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе, участвующего в данном электрохимическом процессе.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрический анализ (потенциометрия) основан на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки от концентрации (активности) определяемого вещества в анализируемом растворе.

Такая зависимость описывается уравнением Нернста:

$$E_p = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a$$

Электроды, применяемые в потенциометрии

Измерить абсолютное значение потенциала отдельного электрода практически невозможно. Поэтому необходимо составить гальванический элемент из 2-х электродов, между которыми возникает разность потенциалов, при этом потенциал одного электрода постоянен, точно известен или условно принят равным нулю.

Электроды классифицируют:

1 – по назначению,

2 – по механизму возникновения потенциала,

3 – по роду обратимости.

Классификация потенциометрических методов анализа

По назначению потенциометрический метод анализа делится на ***прямую потенциометрию*** и ***потенциометрическое титрование***.

Потенциометрическое титрование – способ определения объема титранта, затраченного на титрование определяемого вещества в анализируемом растворе, путем измерения ЭДС (в процессе титрования) с помощью гальванической цепи, составленной из индикаторного электрода и электрода сравнения. Конец титрования фиксируют по резкому изменению ЭДС измеряемой цепи.

К реакциям предъявляют те же требования, что и в титриметрических методах анализа: большая скорость реакции, строгая стехиометричность, отсутствие побочных реакций.

Для осуществления потенциометрического титрования необходима замена одной индикаторной реакции, протекающей до ТЭ, другой, протекающей после достижения ТЭ, и эта замена должна обеспечить скачок потенциала в области КТТ. Это *основное требование к индикаторным реакциям*.

Выбор индикаторного электрода при потенциометрическом титровании определяется типом протекающей реакции, либо природой определяемых ионов или ионов титранта, а также удобством работы с электродом и другими факторами.

Кривые потенциметрического титрования

Для определения точки эквивалентности в потенциметрическом титровании применяют графические и расчетные методы. Наиболее приемлемым является метод построения кривых титрования.

1. Интегральная кривая – графическое изображение зависимости изменения ЭДС электрохимической ячейки от V титранта $E=f(V)$. Точка перегиба на кривой отвечает ТЭ.

2. Дифференциальные кривые.

– графическое изображение зависимости данных первой производной $\Delta E/\Delta V$ от V прибавленного титранта. Кривая имеет пикообразную форму, максимум которой соответствует ТЭ.

– графическое изображение зависимости данных второй производной $\Delta^2 E/\Delta V^2$ от V титранта.

3. Кривые титрования по методу Грана – графическое изображение зависимости данных первой производной $\Delta V/\Delta E$ от V прибавленного титранта.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (КОНДУКТОМЕТРИЯ)

Кондуктометрический анализ (кондуктометрия) основан на использовании зависимости между электропроводностью растворов электролитов и их концентрацией. (Основатель – Кольрауш.)

В кондуктометрическом анализе применяют как прямую кондуктометрию, так и кондуктометрическое титрование.

Кондуктометрическое титрование

При кондуктометрическом титровании проводят измерения электропроводности анализируемого раствора после добавления небольших порций титранта. По полученным данным строят кривую кондуктометрического титрования и находят точку эквивалентности по перегибу кривой титрования. При этом не требуется применение индикаторов, изменяющих окраску вблизи ТЭ.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ПОЛЯРОГРАФИЯ, ПРЯМАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ)

Полярографический анализ основан на использовании зависимости силы тока, протекающего при электролизе раствора, от концентрации электродноактивных веществ в анализируемом растворе.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (КУЛОНОМЕТРИЯ)

Кулонометрический анализ основан на использовании зависимости между массой вещества, прореагировавшего при электролизе в электрохимической ячейке, и количеством электричества, прошедшего через электрохимическую ячейку при электролизе только этого вещества.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность и классификация потенциометрических методов анализа.
2. Типы электродов в потенциометрии (электроды первого рода, электроды второго рода, окислительно-восстановительные, мембранные электроды).
3. Прямая потенциометрия. Что лежит в основе прямых потенциометрических определений?

4. Электроды сравнения и индикаторные электроды в потенциометрии. Зависимость их потенциала от концентрации (активности) потенциалопределяющих ионов.
5. Прямое потенциометрическое определение рН растворов, применяемые электроды, электродные электрохимические процессы.
6. Сущность потенциометрического титрования, возможности метода, его достоинства и недостатки.
7. Типы химических реакций, применяемых в потенциометрическом титровании. Индикаторные электрохимические реакции. Требования, предъявляемые к данным реакциям.

Решить задачи:

Задача 1. При температуре $298,15^\circ\text{K}$ потенциал водородного электрода, погруженного в исследуемый раствор, равен $-0,118$ В. Вычислить рН и концентрацию ионов водорода этого раствора.

Задача 2. Рассчитать значения реального потенциала системы в начале скачка, в точке эквивалентности и в конце скачка при потенциометрическом титровании 100 мл $0,1000$ М раствора хлороводородной кислоты $0,1000$ М раствором гидроксида натрия. Индикаторный электрод – хингидронный, $E^0_{\text{хин}} = 0,705$ В при 20°C .

Задача 3. В результате потенциометрического титрования $0,05000$ н. раствора соли Мора $0,05000$ н. раствором дихромата калия оттитровано $99,9\%$ катионов железа. Чему равен равновесный потенциал в этой точке скачка? Индикаторный электрод – платиновый, стандартный – нормальный водородный.

Задача 4. При потенциометрическом титровании $0,1000$ М раствора нитрата серебра $0,1000$ М раствором хлорида натрия в точке эквивалентности равновесный потенциал системы равен $0,511$ В. Определить произведение растворимости хлорида серебра и концентрацию

катионов серебра. Индикаторный электрод – серебряный, стандартный – хлорсеребряный.

Литература:

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. - М.: Дрофа, 2002. – С. 179-211.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
3. Основы аналитической химии / Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др. / Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С.120-151.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 219-228.
5. Практикум по аналитической химии. Под общ.ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. - М.: Высшая школа, 1983. – С. 220-226.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 447-457.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменная хроматография основана на обратимом обмене содержащихся в растворе ионов на ионы, входящие в состав сорбента (ионообменника).

Иониты, обменивающиеся катионами раствора, называются *катионитами*, а иониты, обменивающиеся анионами раствора – *анионитами*. Известны также *амфотерные иониты* (амфолиты), способные обмениваться с раствором как катионами, так и анионами.

Применение ионообменной хроматографии

Ионообменную хроматографию используют для разделения электролитов, их очистки от примесей, извлечения и концентрирования, получения кислот, оснований, солей, для опреснения воды и количественного определения веществ, в том числе лекарственных.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Классификация хроматографических методов анализа по механизму разделения, агрегатному состоянию фаз, по технике выполнения эксперимента. Область их применения и значение в фармации.
2. Теоретические основы ионообменной хроматографии. Реакции ионного обмена, проходящие на катионитах и анионитах. Ионообменное равновесие. Константа ионного обмена.
3. Теоретические основы ионообменной хроматографии. Кинетика ионного обмена. Обменная емкость, Подготовка ионитов и

хроматографических колонок к работе. Области применения ионообменной хроматографии.

4. Какие сорбенты применяют в ионообменной хроматографии? Требования, предъявляемые к сорбентам. Химическая природа ионообменников (катионитов, анионитов).
5. На чем основано определение концентрации раствора натрия хлорида методом ионообменной хроматографии? Напишите уравнение ионного обмена и уравнение процесса титрования продукта ионного обмена с титрантом.
6. Тонкослойная хроматография. Сущность и возможности хроматографии в качественном и количественном анализе индивидуальных веществ и смесей.

Решить задачи:

Задача 1. Для определения концентрации электролита 10,00 мл раствора поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, довели водой до метки; 10,00 мл раствора пропустили через колонку с катионитом в H^+ -форме. Элюат и промывные воды собрали в стакан и оттитровали потенциметрически 0,1000 М раствором NaOH, затратив V (мл) раствора титранта.

Рассчитать концентрацию электролита (г/л) по следующим данным:

Электролит.....	KNO_3	$NaNO_3$	$CuSO_4$	$NiSO_4$
V_{NaOH} , мл.....	1,98	2,15	1,67	0,89

Задача 2. Определите содержание (в % и г) хлорида натрия в навеске массой 2,0000 г, которая растворена в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Для анализа взято 10,00 мл раствора и внесено в колонку с катионитом в H^+ -форме. Весь элюат и промывные воды собрали в колбу и оттитровали по метиловому оранжевому 0,1000 М раствором NaOH ($K_{\text{п}} = 1,020$). На титрование затратили 15,00 мл раствора титранта.

Литература:

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 292-342.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 271-274.
5. Практикум по аналитической химии. Под общ.ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 242-252.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 402-446.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

Электрохимические методы анализа

Классификация электрохимических методов анализа. Методы без наложения и с наложением внешнего потенциала: прямые и косвенные электрохимические методы.

Потенциометрический анализ (потенциометрия)

1. Классификация электродов, применяемых в потенциометрическом методе: по механизму образования потенциала, по роду обратимости, по назначению.

2. Электроды сравнения и индикаторные электроды в потенциометрии. Зависимость их потенциала от концентрации (активности) потенциалопределяющих ионов. Указать наиболее распространенные электроды сравнения.
3. Ионоселективные мембранные электроды. Отличие их механизма действия от электрохимических электродов.
4. Электрохимические реакции. Требования, предъявляемые к ним. Привести примеры электрохимических реакций.
5. Прямая потенциометрия (ионометрия). Основы метода и его классификация. Индикаторные электроды. Способы определения концентрации веществ в методе ионометрии.
6. Прямое потенциометрическое определение рН растворов. Применяемые электроды. Электродные электрохимические процессы.
7. Потенциометрическое титрование. Его сущность. Возможности метода. Преимущества потенциометрического титрования перед химическими титриметрическими методами.
8. Кривые потенциометрического титрования (интегральная, дифференциальная и по методу Грана). Принцип их построения и определение точки эквивалентности.
9. Пример применения потенциометрического титрования при количественном определении веществ, обладающих кислотно-основными свойствами. Привести расчеты значений равновесного потенциала в различные моменты титрования (до ТЭ, в ТЭ, после ТЭ).
10. Привести пример применения потенциометрического титрования веществ, вступающих в реакцию осаждения. Привести расчеты значений равновесного потенциала для скачка титрования.
11. Привести пример потенциометрического титрования веществ, обладающих окислительно-восстановительными свойствами. На

примере титрования пероксида водорода перманганатом калия рассчитать равновесный потенциал системы в точке эквивалентности.

Кондуктометрический анализ (кондуктометрия)

1. Принцип метода, основные понятия. Связь концентрации растворов электролитов с их электрической проводимостью.
2. Прямая кондуктометрия. Определение концентрации анализируемого раствора по данным электропроводности (расчетный метод, метод градуировочного графика).
3. Кондуктометрическое титрование. Сущность метода. Типы кривых кондуктометрического титрования. Преимущества метода кондуктометрии.

Полярографический анализ (полярография)

1. Принцип метода. Полярографическая волна и ее характеристика. Факторы, влияющие на величину потенциала полуволны.
2. Полярографический анализ. Способы определения концентрации веществ. Условия проведения полярографического анализа. Применение метода в фармацевтическом анализе.

Амперометрическое титрование

1. Сущность метода. Условия проведения амперометрического титрования.
2. Кривые амперометрического титрования. Применение метода в фармацевтическом анализе.

Кулонометрический анализ

1. Принципы метода. Прямая кулонометрия. Сущность прямой кулонометрии при постоянном потенциале. Способы определения количества электричества, прошедшего через раствор в прямой кулонометрии.
2. Кулонометрическое титрование, условия проведения. Индикация точки эквивалентности. Применение кулонометрического титрования в химическом и фармацевтическом анализе.

Хроматографические методы анализа

1. Классификация хроматографических методов анализа по механизму разделения, агрегатному состоянию фаз, по технике выполнения эксперимента. Область их применения и значение в фармации.
2. Теория хроматографии: теория теоретических тарелок и кинетическая теория.

Ионообменная хроматография.

1. Теоретические основы ионообменной хроматографии. Реакции ионного обмена, проходящие на катионитах и анионитах. Ионообменное равновесие. Константа ионного обмена.
2. Теоретические основы ионообменной хроматографии. Кинетика ионного обмена. Обменная емкость. Подготовка ионитов и хроматографических колонок к работе. Области применения ионообменной хроматографии.
3. Какие сорбенты применяют в ионообменной хроматографии? Требования, предъявляемые к сорбентам. Химическая природа ионообменников (катионитов, анионитов).

4. На чем основано определение концентрации раствора натрия хлорида методом ионообменной хроматографии? Написать уравнение ионного обмена и уравнение процесса титрования продукта ионного обмена с титрантом.
5. Понятие об ионной, ион-парной и лигандообменной хроматографии.

Тонкослойная и бумажная хроматографии.

Применение в количественном анализе. Привести примеры.

Газовая (газожидкостная и газоадсорбционная) хроматография.

1. Сущность метода. Понятие о теории метода. Параметры удерживания. Параметры разделения (степень разделения, коэффициент разделения, число теоретических тарелок).
2. Хроматографические колонки и детекторы газовой хроматографии.
3. Практика метода. Методы количественной обработки хроматограмм (абсолютной калибровки, внутреннего стандарта, внутренней нормализации).
4. Применение метода в фармацевтическом анализе.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода.

Применение метода в фармации.

Литература:

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 160-246, 292-342.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

3. Основы аналитической химии / Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др. / Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С.120-198.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 219-228, 271-274.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 402-510.