

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра аналитической химии

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Модуль 2

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (конспект)

Смысловой модуль 2

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (конспект)

Смысловой модуль 3

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

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

Запорожье 2014

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. Качественный анализ. Смысловой модуль 2. Окислительно-восстановительное титрование (конспект). Смысловой модуль 3. Осадительное титрование. Комплексиметрическое титрование. Гравиметрический анализ (конспект) : учебно-методическое пособие для студентов 2 курса заочной формы обучения специальностей «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств»/ сост. С. А. Васюк, А. С. Коржова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2014. – 35 с.

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия изучается согласно утвержденной типовой программы 2010 года для студентов ВУЗов III-IV уровней аккредитации Украины для специальностям 7.12020101 – «Фармация» и 7.12020104 – «Технология парфюмерно-косметических средств», соответственно образовательно-квалификационной характеристики и образовательно-профессиональной программы подготовки специалистов, утвержденных приказом МОН Украины от 16.04.2003 года № 239.

Обучение осуществляется в соответствии с учебными планами подготовки специалистов по специальностям «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств», утвержденными приказами МЗ Украины № 931 и № 932 от 07.12.2009 г.

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

Программа дисциплины структурирована на 3 модуля: модуль 1 – «Качественный анализ», модуль 2 – «Количественный анализ», модуль 3 – «Инструментальные методы анализа».

Модуль 2 состоит из трех смысловых модулей:

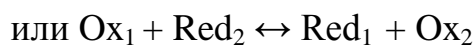
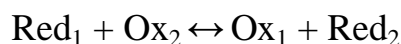
1. Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование.
2. Окислительно-восстановительное титрование.
3. Осадительное титрование. Комплексиметрическое титрование.

Гравиметрический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Методы окислительно-восстановительного титрования или *редокс-методы* основаны на реакциях, связанных с переносом электронов – окислительно-восстановительных реакциях (ОВР).

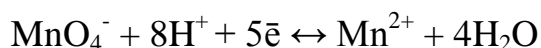


По свойствам титранта методы можно разделить на *оксидиметрию* и *редуктометрию*.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Перманганатометрия, или перманганатометрическое титрование, – это метод оксидиметрического титрования с использованием титранта KMnO_4 .

Обычно титрование проводят в сильноокислой среде в присутствии серной кислоты. Основное уравнение метода:



$$E_{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51\text{В};$$

$$f_3 = 1/5.$$

Фиксирование конечной точки титрования в перманганатометрии безындикаторное. Избыточная капля титранта окрашивает титруемый раствор в розовый цвет.

Титрант метода – раствор калия перманганата готовят способом установленного титра. Кристаллический KMnO_4 содержит примеси MnO_2 , кроме того, водные растворы KMnO_4 нестойкие.

Возможности метода

Перманганатометрически определяют:

1. *Восстановители*: ионы низших степеней окисления (Fe^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} , As^{III} и др.), анионы (Cl^- , Br^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SCN^- , NO_2^- и др.), поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды, сахара и др. чаще прямым способом титрования;
2. *Окислители*: Fe^{3+} , Ce^{IV} , Cr^{VI} , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и др. способом обратного титрования;
3. *Вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами* (индифферентные вещества): Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} способом обратного и заместительного титрования.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность методов окислительно-восстановительного титрования.
2. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.
3. Требования к реакциям в ОВТ.
4. Фиксирование конечной точки титрования в методах ОВТ. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования, их классификация. Редокс-индикаторы, их характеристика.
5. Кривые окислительно-восстановительного титрования. Расчет редокс-потенциалов в различные моменты титрования. От чего зависит скачок на кривой ОВТ?
6. **Перманганатометрическое титрование.** Сущность и основное уравнение метода.
7. Условия проведения перманганатометрического титрования. До каких продуктов восстанавливается перманганат калия в кислой, нейтральной и щелочной средах? Чему равен фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента в каждом случае?

8. Титрант метода. Способ его приготовления. Какие реакции проходят в свежеприготовленном растворе перманганата калия? Первичные стандарты метода и стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.
9. Фиксирование конечной точки титрования в перманганатометрии.
10. Определение *пероксида водорода*. Окислительно-восстановительная характеристика пероксида водорода. Возможно ли определение пероксида водорода перманганатометрически в присутствии лимонной, салициловой, барбитуровой кислот?
11. Определение *железа(II)*. Почему при определении железа(II) раствор подкисляют серной, а не хлороводородной кислотой? Какая реакция протекает в присутствии хлорид-ионов? Что представляет собой и зачем применяется защитная смесь Рейнгарда-Циммермана?
12. Определение *нитритов*. Сущность реверсивного титрования.
13. Определение *солей кальция, бария и других индифферентных веществ*.
14. Определение *окислителей* (дихромат калия).
15. Определение *органических соединений* (формиаты).

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном при приливании к 20,00 мл 0,1 н. раствора сульфата железа(II) 18,00 мл 0,1 н. раствора перманганата калия.

Задача 2. Для 0,1005 н. раствора перманганата калия, используемого для титрования восстановителей в кислой среде, найти: а) молярную концентрацию; б) титр по кислороду; в) титр по железу.

Задача 3. Навеска 10,00 мл раствора пероксида водорода разбавлена водой в мерной колбе на 100,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора расходуется 12,00 мл 0,05000 н. раствора перманганата калия. Определите массовую долю (в %) пероксида водорода.

Задача 4. Из навески известняка массой 0,1862 г, растворенной в хлороводородной кислоте, ионы Ca^{2+} осадили в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и образовавшуюся щавелевую кислоту оттитровали 22,15 мл раствора перманганата калия ($T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3) = 0,005820$ г/мл). Рассчитать массовую долю (в %) CaCO_3 в известняке.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 343-392.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 207-233.
3. 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. 105-119.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 137-166.

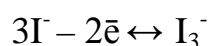
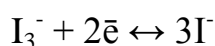
ЙОДИМЕТРИЯ И ЙОДОМЕТРИЯ

Йодиметрия, или *йодиметрическое титрование*, – метод определения веществ с использованием окислительных свойств стандартного раствора йода.

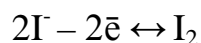
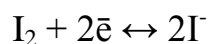
Йодометрия, или *йодометрическое титрование*, – метод определения окислителей, основанный на использовании восстановительных свойств йодид-ионов и стандартного раствора тиосульфата натрия как титранта.

Основой методов являются окислительно-восстановительные процессы, связанные с восстановлением йода до йодид-ионов и окислением йодид-ионов до йода.

В основе методов йодиметрии и йодометрии лежат полуреакции:



или:



Возможности метода

Стандартный потенциал редокс-пары $I_3^-/3I^-$ равняется 0,535 В. Невысокий потенциал позволяет использовать I_2 как окислитель и I^- как восстановитель. Поэтому йодиметрически можно определять:

1. Восстановители, стандартный потенциал которых меньше 0,54 В (оксид мышьяка(III), тиосульфат натрия, гидразина сульфат и т.д.) прямым титрованием. Такие восстановители, как формальдегид, сульфит натрия, сульфид натрия определяют обратным титрованием.
2. Окислители, стандартный потенциал которых больше 0,54 В (пероксид водорода, дихромат калия, арсенат натрия и т.д.), заместительным титрованием.

3. Ароматические и гетероциклические соединения, с которыми йод вступает в реакции замещения (антипирин), а также ненасыщенные органические соединения по реакциям присоединения.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность методов йодиметрии и йодометрии. Какие реакции лежат в основе этих методов?
2. Способы фиксирования конечной точки титрования при проведении йоди- и йодометрических определений.
3. Титранты методов йоди- и йодометрии. Как готовят стандартные растворы йода и тиосульфата натрия? Как их стандартизуют и хранят? Почему раствор тиосульфата натрия нельзя стандартизировать сразу после приготовления, как изменяется его титр при хранении, за счет каких реакций.
4. Какие способы титрования используют при йодиметрическом определении восстановителей? Почему не все восстановители можно оттитровать прямым способом?
5. Какой способ титрования применяют при определении окислителей? Почему их нельзя титровать раствором йодида калия?
6. Условия проведения йоди- и йодометрических определений.
7. Применение йоди- и йодометрии для определения:
 - *восстановителей* (оксид мышьяка(III), сульфат гидразина, формальдегид в формалине, сульфиты, меркаптаны и др.);
 - *окислителей* (пероксид водорода, активный хлор в хлорной извести, активный хлор в хлорамине Б, медь(II), дихромат калия, бромат калия и др.);
 - *ненасыщенных органических соединений* (аскорбиновая кислота и др.);
 - *ароматических и гетероциклических соединений* (антипирин и др.);

- *минеральных кислот;*
- *катионов металлов, образующих осадки с хромат-ионами (барий, стронций, свинец).*

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. 1,0002 г образца, содержащего оксид мышьяка(III), оксид мышьяка(V) и индифферентные вещества, растворили и оттитровали в нейтральном растворе в присутствии крахмала. На титрование пошло 20,00 мл 0,2002 н. раствора йода. Полученный раствор подкислили и добавили к нему избыток раствора йодида калия. Выделившийся йод оттитровали 40,05 мл 0,1503 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (в %) оксида мышьяка(III) и оксида мышьяка(V) в образце.

Задача 2. При йодиметрическом определении содержания анальгина в препарате приготовили 25,00 мл раствора, содержащего 0,2015 г анальгина. На титрование этого раствора израсходовали 12,00 мл раствора йода ($T(I_2/\text{анальгин}) = 0,01667$ г/мл). Определите массу анальгина в исходной навеске и массовую долю (в %) анальгина в препарате.

Задача 3. К подкисленному серной кислотой раствору йодида калия добавили 20,00 мл 0,1085 н. раствора перманганата калия. На титрование выделившегося йода пошло 23,45 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить молярную концентрацию раствора тиосульфата.

Литература:

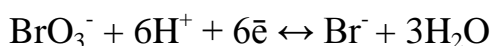
1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 395-411.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 234-245.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 119-123.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 168-178.

БРОМАТОМЕТРИЯ

Броматометрия, или броматометрическое титрование, – метод определения восстановителей путем титрования стандартным раствором бромата калия.

В основе метода лежит полуреакция:



$$E^0_{\text{BrO}_3^-, 6\text{H}^+/\text{Br}^-} = 1,44 \text{ В};$$

$$f_3 = 1/6.$$

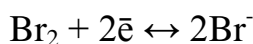
Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{BrO}_3^-, 6\text{H}^+/\text{Br}^-$ имеет довольно высокое значение, поэтому в кислой среде KBrO_3 является сильным окислителем.

Применение броматометрии

Метод используют для определения восстановителей способом прямого титрования: As(III), Sb(III), Fe(II), H_2O_2 , N_2H_4 , а также некоторых фармацевтических препаратов. При определении окислителей (перманганат, гипохлориты и др.) к анализируемому раствору добавляют избыток арсенита, который оттитровывают броматом калия (обратное титрование).

БРОМОМЕТРИЯ

Бромометрия, или бромометрическое титрование, – метод определения веществ с применением в качестве реагента раствора Br₂:



$$E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,09 \text{ В.}$$

Бром является более слабым окислителем, чем бромат калия. Растворы брома неустойчивы и очень токсичны, поэтому в качестве титранта не применяются. Источником брома является бромат-бромидная смесь KBrO₃ + KBr в кислой среде:



Выделяющийся бром вступает в реакцию с определяемым веществом.

Бромометрическое титрование успешно применяется для определения органических соединений, способных бромироваться.

Применение метода

Метод применяют для определения органических соединений, способных бромироваться, в том числе фармацевтических препаратов – мезатона, фенола, резорцина, тимола, стрептоцида и других сульфаниламидов, салицилатов, изониазида и т.д. Метод также применим для анализа катионов металлов, осаждаемых 8-оксихинолином или антрапиловой кислотой, например, Mg²⁺, Al³⁺, Cd²⁺.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность метода броматометрии. Титрант метода, его стандартизация.
2. Индикаторы метода броматометрии. Механизм действия необратимых азоиндикаторов (метилоранжевый и метилорозовый). Особенности проведения бромометрического титрования с использованием азоиндикаторов.

3. Для чего в броматометрии проводят «холостой опыт»?
4. Сущность метода бромометрии. Титрант метода. Что такое бромат-бромидная смесь? Как она готовится? В каком соотношении берутся бромат калия и бромид калия?
5. Способы фиксирования КТТ в бромометрии.
6. Какие способы титрования применяют в бромометрии?
7. Применение броматометрии для определения:
 - *восстановителей* способом прямого титрования (оксид мышьяка(III), сурьма(III), сульфат гидразина, пероксид водорода и др.);
 - *окислителей* способом обратного титрования (перманганат калия, гипохлориты и др.).
8. Применение бромометрии для определения:
 - *органических соединений, способных бромироваться* (натрия салицилат, фенол, резорцин (м-диоксибензол), стрептоцид (п-аминобензолсульфаниламид), анестезин (этиловый эфир п-аминобензойной кислоты), новокаин (диэтиламиноэтиловый эфир п-аминобензойной кислоты), δ -оксихинолин, сульфаниловая кислота, анилин);
 - *для анализа катионов металлов, осаждаемых δ -оксихинолином или антраниловой кислотой* (Al^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} и др.).

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по мышьяку(III) раствора бромата калия, полученного растворением 0,0278 г бромата калия в 100,0 мл воды.

Задача 2. Навеску анилина ($M(C_6H_5NH_2) = 93,13$ г/моль) массой 1,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл и объем довели до метки. К 20,00 мл полученного раствора добавили 50,00 мл 0,09815 н. раствора бромата калия, избыток бромата калия, хлороводородную кислоту и оставили на 10 мин. Затем добавили избыток йодида калия, выдержали еще 10 мин, после чего выделившийся йод оттитровали, затратив 8,15 мл 0,1049 н. раствора тиосульфата натрия с индикатором крахмалом. Вычислить массовую долю (в %) анилина в анализируемом образце.

Задача 3. Алюминий из раствора сульфата алюминия осадили в виде оксихинолината, осадок отфильтровали, промыли, растворили в HCl. Выделившийся 8-оксихинолин после прибавления бромата калия оттитровали раствором бромата калия с индикатором метиловым красным. Вычислить концентрацию (в мг/мл) раствора соли металла, если на титрование 25,00 мл анализируемого раствора затратили 23,00 мл 0,1085 н. раствора бромата калия.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 226-228, 412-416.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 246-249.
3. 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. 127-128.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 186-193.

НИТРИТОМЕТРИЯ

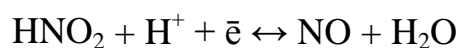
Нитритометрия, или нитритометрическое титрование, – метод количественного определения веществ с использованием титранта раствора нитрита натрия NaNO_2 .

Метод основан на реакциях окисления-восстановления, диазотирования, нитрозирования, азирования. Нитрит натрия может проявлять свойства окислителя и восстановителя.

Титрант метода NaNO_2 обычно используют в виде водного раствора с концентрацией 0,1 или 0,5 М. Раствор готовят способом установленного титра, так как нитрит натрия неустойчив при хранении и может окисляться до нитрата.

Стандартизацию нитрита натрия проводят по той реакции, которую будут использовать для определения. Если NaNO_2 используется как *окислитель*, то его стандартизацию проводят по железу(II), мышьяку(III), гидразину, если как *восстановитель* – то по перманганату калия (вторичный стандарт), дихромату калия, если в реакциях *диазотирования* – то по сульфаниловой кислоте, п-аминобензойной кислоте, п-аминоэтилбензоату.

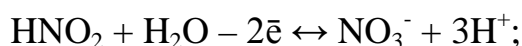
Как *окислитель* нитрит натрия используют для определения восстановителей Sn^{2+} , Fe^{2+} , As_2O_3 , гидразина и других соединений. При этом нитрит восстанавливается до оксида азота:



$$E_{\text{HNO}_2, \text{H}^+ / \text{NO}}^0 = 0,98 \text{ В};$$

$$f_3 = 1.$$

Как *восстановитель* нитрит натрия используют для определения перманганата калия, хлора, йодата калия и других соединений по реакции:



$$E^0_{\text{NO}_3, 3\text{H}^+/\text{HNO}_2} = 0,94 \text{ В};$$

$$f_3 = 1/2.$$

Чаще других используют реакцию *диазотирования*, которая протекает с первичными ароматическими аминами в кислой среде:



Применение нитритометрии

Нитритометрия применяется для определения как неорганических веществ (восстановителей и окислителей), так и для количественного анализа органических соединений, содержащих первичную или вторичную ароматическую аминогруппу, ароматических нитропроизводных (после предварительного восстановления нитрогруппы до аминогруппы), гетероциклических соединений, гидразидов, включая определение таких фармацевтических препаратов, как анестезин, дикаин, новокаин, новокаинамид, норсульфазол, стрептоцид, сульфацил-натрий, сульфадимезин и другие.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность нитритометрии, многокачественность свойств нитрита натрия, основные уравнения метода.
2. Титрант метода, способ его приготовления и особенности стандартизации. Какова взаимосвязь между выбираемым стандартом и последующим использованием нитрита натрия в анализе?
3. Стандартизация нитрита натрия по сульфаниловой кислоте. Условия проведения реакции диазотирования.
4. Способы фиксирования КТТ. Внешние и внутренние индикаторы, механизм их действия.
5. Нитритометрическое определение *восстановителей* (оксид мышьяка(III), сурьма(III), олово(II), гидразина сульфат и др.).

6. Нитритометрическое определение *окислителей* (перманганат калия, дихромат калия и др.).
7. Нитритометрическое определение *ароматических аминов* (новокаин, стрептоцид и др.).

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Для анализа нитрита натрия его навеска 1,3730 г растворена в мерной колбе вместимостью 1000 мл. На титрование 20,00 мл 0,05000 н. раствора калия перманганата ($K_{\text{п}} = 0,9870$) потребовалось 26,90 мл приготовленного раствора нитрита натрия. Рассчитайте массовую долю (в %) нитрита натрия в исследуемом образце.

Задача 2. Рассчитайте навеску нитрита натрия для приготовления 200,0 мл 0,1000 М раствора для определения перманганата калия и 200,0 мл 0,1000 н. раствора для определения железа(II).

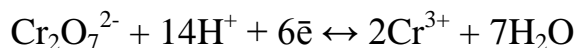
Задача 3. Навеску препарата новокаина массой 1,3890 г растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование 20,00 мл этого раствора израсходовали 10,00 мл раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0,1010 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию приготовленного раствора новокаина, его титр и массовую долю (в %) новокаина в препарате.

Литература:

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 128-130.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 193-198.

ДИХРОМАТОМЕТРИЯ

Дихроматометрия, или дихроматометрическое титрование, – метод определения веществ, основанный на реакции их окисления дихромат-ионами. В основе метода лежит полуреакция:



$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}} = 1,36 \text{ В};$$

$$f_3 = 1/6.$$

Применение дихроматометрии

Прямым титрованием можно определять *восстановители* со стандартным потенциалом меньше 1,0 В: железо(II), сульфиты, йодиды, арсениты, метанол, аскорбиновую кислоту, ферроцианиды, суммы окисляющихся веществ в воде, почве.

Обратным титрованием определяют *восстановители*, медленно реагирующие с дихроматом калия (например, гидрохинон). В этом случае непрореагировавший дихромат калия оттитровывают раствором соли железа(II), используя внешний индикатор – йодидкрахмальную бумагу (исчезновение посинения в ТЭ). *Окислители* определяют способом обратного титрования, используя титрованный раствор соли железа(II). Избыток железа(II) оттитровывают стандартным раствором дихромата калия в присутствии ортофосфорной кислоты для связывания образующегося железа(III) в фосфатный комплекс, вследствие чего реакция протекает с большей полнотой, а желтая окраска аквакомплексов железа(III) исчезает.

Заместительным или обратным титрованием определяют *катионы металлов*, образующих осадки с дихромат-ионом (барий, серебро, свинец).

Вопросы по изученному разделу количественного анализа

1. Общие положения

1. Сущность методов окислительно-восстановительного титрования. Требования к реакциям в методах редокс-метрии. Константа равновесия реакций и ее связь со стандартными потенциалами редокс-пар. Влияние различных факторов на величину окислительно-восстановительного потенциала редокс-пар (уравнение Нернста-Петерса) и направление реакций. Индуцированные (сопряженные) реакции, каталитические и автокаталитические реакции в аналитической химии.
2. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.
3. Фиксирование конечной точки титрования в методах редокс-метрии. Специфические и редокс-индикаторы, механизм их действия и условия применения. Кривые титрования. Принцип построения, расчет потенциала системы в различные моменты титрования. Подбор редокс-индикаторов по кривым титрования.
4. Возможности методов редокс-метрии и их применение в анализе (определяемые вещества, способы титрования и т.д.).

2. Методы окислительно-восстановительного титрования

- Перманганатометрия.
- Йодо- и йодиметрия.
- Бромато- и бромометрия.
- Нитритометрия.
- Дихроматометрия.
- Йодатометрия.

- Хлорйодиметрия.
- Цериметрия.

- 2.1. Сущность методов. Основное уравнение. Титранты, способы приготовления и стандартизации, первичные и вторичные стандарты.
- 2.2. Способы фиксирования конечной точки титрования. Особенности и механизм действия применяемых индикаторов.
- 2.3. Условия проведения определений: способы титрования, рН, температура, катализаторы, введение добавок и т.д.

3. Применение методов в анализе

1. Перманганатометрическое определение восстановителей (железо(II), пероксид водорода, нитрит натрия, мышьяк(III) и др.), окислителей (по способу обратного титрования) и некоторых индифферентных веществ (соли Ca(II), Ba(II) и др.).
2. Йодиметрическое определение восстановителей (мышьяк(III), сульфиты, сульфиды, тиосульфат натрия, сульфат гидразина, формальдегид и др.), ненасыщенных органических соединений (аскорбиновая кислота), гетероциклических соединений (антипирин).
3. Йодометрическое определение окислителей (пероксид водорода, бромат калия, дихромат калия, йодат калия, хлор в белильной извести и хлорамине Б, медь(II) и др.) и катионов некоторых металлов (Pb(II), Ba(II), Hg(I), Hg(II) и др.).
4. Броматометрическое определение восстановителей (мышьяк(III), сурьма(III), сульфат гидразина и др.).
5. Бромометрическое определение органических соединений, содержащих первичную ароматическую группу или фенольный гидроксил (салицилат натрия, фенол, резорцин, фенилсадицилат, аминокислоты и ее производные, стрептоцид), солей некоторых металлов (Al(III), Mg(II), Bi(III) и др.).

6. Нитритометрическое определение восстановителей (соли железа(II)), окислителей (перманганат калия, пероксид водорода и др.), органических соединений, содержащих первичную аминогруппу и гетероциклических соединений, в том числе, лекарственных веществ (стрептоцид, новокаин, гидразиды, антипирин и др.).
7. Дихроматометрическое определение восстановителей (соли железа(II), мышьяк(III), йодиды, сульфиты и др.) и окислителей (по способу обратного титрования), солей Ag(I), Ba(II), Pb(II).
8. Йодатометрическое определение восстановителей (мышьяк(III), олово(II), ртуть(I), железо(II), йодиды и др.) и окислителей (оксид свинца(IV), оксид марганца(IV), пероксид водорода и др.).
9. Хлорйодиметрическое определение восстановителей (мышьяк(III), йодиды и др.) и органических соединений (салициловая кислота, сульфаниламиды и др.).
10. Цериметрическое определение восстановителей (мышьяк(III), железо(II), олово(II), сурьма(III), йодиды, пероксид водорода).

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 343-420.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 207-250.
3. 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. 105-131.
5. Практикум по аналитической химии. Под общ. ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 193.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 137-206.

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Осадительное титрование – это метод титриметрического анализа, основанный на определении объема стандартного раствора титранта-осадителя, затраченного на количественное осаждение определяемого компонента.

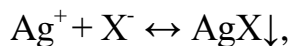
Классификация методов осадительного титрования

Методы осадительного титрования обычно классифицируют по природе титранта, реагирующего с определяемым веществом.

1. Аргентометрия (AgNO_3).
2. Тиоцианатометрия (NH_4SCN).
3. Меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) или ($\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$).
4. Гексацианоферратометрия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
5. Сульфатометрия (H_2SO_4).
6. Бариометрия (BaCl_2).
7. Плюмбометрия ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) или ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

АРГЕНТОМЕТРИЯ

Аргентометрия, или аргентометрическое титрование, – метод осадительного титрования, основанный на использовании стандартного раствора нитрата серебра AgNO_3 в качестве реагента-осадителя. В основе метода лежат осадительные реакции:



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$ и др.

Титрантом метода является стандартный раствор AgNO_3 , чаще с концентрацией 0,02, 0,05 и 0,1 моль/л. Титрант можно приготовить по точной навеске из перекристаллизованного и высушенного нитрата серебра, но чаще готовят раствор нитрата серебра приблизительной концентрации, который стандартизируют по первичным стандартам хлориду натрия или хлориду калия. Стандартизацию проводят в присутствии индикатора хромата калия.

Раствор нитрата серебра хранят в склянках темного стекла в защищенном от света месте.

В зависимости от способа проведения титрования и применяемого индикатора различают 4 метода аргентометрического титрования: метод Гей-Люссака, метод Мора, метод Фаянса-Фишера-Ходакова и метод Фольгарда.

Применение аргентометрии в фармацевтическом анализе

Из методов осадительного титрования, аргентометрия – наиболее распространенный в аналитической практике метод. Его используют для количественного определения галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (NaCl , NaBr , KBr , NaI , KI и др.); галогеноводородных солей органических оснований (папаверина гидрохлорид, морфина гидрохлорид, скополамина гидробромид и др.), галогенопроизводных органических веществ (после перевода галогена в ионогенное состояние, например, нагреванием со щелочью) – бромизовала, бромкамфоры, производных барбитуровой кислоты и др.

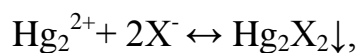
ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ

Тиоцианатометрия, или тиоцианатометрическое титрование, – метод титриметрического анализа, основанный на применении стандартного раствора тиоцианата аммония NH_4SCN или тиоцианата калия KSCN в качестве реагента, взаимодействующего с определяемым веществом, – обычно с катионами серебра.

МЕРКУРОМЕТРИЯ

Меркурометрия, или меркурометрическое титрование, – метод определения анионов, основанный на применении в качестве титранта раствора нитрата ртути(I).

В основе метода лежат реакции образования малорастворимых осадков галогенидов ртути(I):



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

16. Теоретические основы методов осадительного титрования. Требования, предъявляемые к реакциям, применяемым в осадительном титровании. Классификация методов осадительного титрования.

17. Способы определения конечной точки титрования. Индикаторы метода осадительного титрования (осадительные, абсорбционные, металлохромные). Механизм действия индикаторов.

18. Условия применения и выбор адсорбционных индикаторов.

19. **Аргентометрическое титрование.** Сущность метода. Титранты метода, их приготовление и стандартизация. Разновидности аргентометрии.

20. **Метод Мора:** способ титрования, титрант метода, индикатор метода, уравнения реакций, возможности метода.

21. В какой среде проводят определение по Мору (обосновать)?

22. Какие из ионов – Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , Ag^+ – можно определить титрованием по методу Мора? Выбор обосновать.

23. Можно ли определять хлорид- и бромид-ионы в гидролизующихся солях?

24. **Метод Фаянса-Фишера-Ходакова:** способ титрования, титрант метода, индикаторы метода, уравнения реакций, возможности метода.

25. С каким индикатором и при каком значении pH проводят определение хлорид-ионов по методу Фаянса-Фишера-Ходакова? С каким индикатором и при каком значении pH проводят определение йодид- и бромид-ионов по методу Фаянса-Фишера-Ходакова? Ответ обосновать.

26. **Метод Фольгарда:** способ титрования, титранты метода, индикатор метода, уравнения реакций, возможности метода.

27. Почему титрование по методу Фольгарда проводят в кислой среде? Какой кислотой создается среда и почему?

28. Особенности определения хлорид- и йодид-ионов по методу Фольгарда.

29. **Меркурометрическое титрование.** Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Возможности метода.

30. Индикаторы метода меркурометрии. Механизм действия железотиоцианатного индикатора при меркурометрическом определении галогенидов. Роль «холостого опыта».

31. Применение в анализе методов осадительного титрования:

– подберите методы и условия определения галогенид-ионов в следующих солях: NH_4Cl , KI , AlCl_3 , CuCl_2 , CoBr_2 , KSCN , FeCl_3 , NaCl ;

– подберите методы определения галогенид-ионов в следующих смесях: $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{KBr} + \text{K}_3\text{PO}_4$, $\text{KBr} + \text{Na}_2\text{CO}_3$;

– предложите методы определения содержания каждого из галогенид-ионов при их совместном присутствии: $\text{I}^- + \text{Br}^-$, $\text{I}^- + \text{Cl}^-$.

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. На титрование 20,00 мл хлорида натрия ($T(\text{NaCl}/\text{Ag}) = 0,005750$ г/мл) израсходовали 25,00 мл раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Задача 2. Навеску хлорида калия массой 1,4790 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили 50,00 мл 0,1000 н. раствора нитрата серебра ($K_{\text{п}} = 0,9580$). На титрование остатка нитрата серебра расходуется 25,50 мл 0,1000 н. раствора тиоцианата аммония ($K_{\text{п}} = 0,8352$). Рассчитайте массовую долю (в %) хлорид-ионов в образце.

Задача 3. Какое вещество было взято для анализа (NaBr или KBr), если на титрование 0,2332 г его по методу Мора было израсходовано 18,77 мл 0,1044 М раствора AgNO_3 ?

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 314-335.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 274-280.
3. 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. 78-89.

5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 245-265.

КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексыметрия, или комплексыметрическое титрование, – метод титриметрического анализа, основанный на применении реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом.

Метод чаще применяют для определения катионов металлов-комплексообразователей.

Классификация методов комплексыметрии

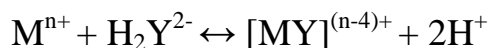
В зависимости от природы реагента или образующихся комплексов выделяют следующие методы.

1. Меркуриметрия.
2. Фторометрия.
3. Цианометрия.
4. Комплексонометрия.

Комплексонометрия

Комплексоны – это многоосновные аминополикарбоновые кислоты и их соли, анионы которых являются полидентатными хелатообразующими лигандами и способны образовывать со многими катионами металлов устойчивые растворимые комплексы – комплексоны. Чаще других используется комплексон III (трилон Б, динатрия эдетат дигидрат

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ЭДТА). ЭДТА проявляет себя как шести-дентатный лиганд и образует комплексы преимущественно состава $\text{MY}^{(n-4)+}$:



Применение комплексонометрического титрования

Прямое титрования применяют для определения ионов металла, которые быстро реагируют с ЭДТА, при условии, что существует подходящий индикатор или физико-химический метод фиксирования КТТ.

Обратное титрование основано на добавлении к анализируемому раствору избыточного количества стандартного раствора ЭДТА с последующим определением его остатка растворами солей: Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} и др.

Заместительное титрование основано на реакции, при которой ион определяемого металла M_1^{n+} , вытесняет ион металла M_2^{n+} из его менее прочного комплекса с ЭДТА. Выделившиеся ионы металла M_2^{n+} титруют раствором ЭДТА в присутствии подходящего индикатора. Заместительное титрование можно применять для определения элементов, не образующих с ЭДТА комплексов.

Меркуриметрия

Меркуриметрия, или меркуриметрическое титрование, – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций образования устойчивых, слабодиссоциирующих, растворимых соединений ртути(II) – HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, которые в растворах присутствуют в форме комплексных соединений.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Комплексиметрическое титрование. Сущность метода. Требования, предъявляемые к реакциям в комплексиметрическом титровании. Классификация методов комплексиметрического титрования.
2. Комплексонометрия. Комплексоны, применяемые в титриметрическом анализе, их свойства.
3. Кривые комплексонометрического титрования. Как зависит скачок титрования от констант устойчивости комплексного соединения, рН среды?
4. Рабочие растворы комплексонометрии. Приготовление и стандартизация рабочего раствора трилона Б.
5. Фиксирование КТТ в комплексонометрии. Металлохромные индикаторы, механизм их действия и требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам. Почему металлохромные индикаторы часто применяют в твердом состоянии в виде тритураций? Описать свойства и применение металлохромных индикаторов: эриохрома черного Т, мурексида, ксиленолового оранжевого.
6. Условия комплексонометрического титрования. Почему определение катионов с зарядом +3 и +4 проводят в кислой среде? Почему определение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} проводят в среде аммиачного буфера?
7. В каких условиях (рН, температура) следует проводить прямое титрование раствором трилона Б при определении:
 - Ca^{2+} с мурексидом;
 - Pb^{2+} с ксиленоловым оранжевым;
 - Mg^{2+} и Zn^{2+} с эриохромом черным Т.
8. Какие вещества определяют комплексонометрически способами прямого, обратного и заместительного титрования? Приведите примеры комплексонометрического титрования:

- катионов в щелочной среде при рН 10-13;
 - катионов в среде аммиачного буфера при рН 9-10;
 - катионов в кислой среде при рН 1-3;
 - катионов способом обратного титрования;
 - катионов способом заместительного титрования;
 - анионов способом обратного титрования.
9. На чем основано определение сульфат-иона?
10. Охарактеризуйте особенности комплексометрического определения способом прямого титрования: а) Pb^{2+} ; б) Zn^{2+} ; в) Fe^{3+} ; г) Bi^{3+} ; д) Ca^{2+} ; е) Ba^{2+} ; ж) Mg^{2+} ; з) Al^{3+} .
11. Охарактеризуйте особенности комплексометрического определения способом обратного титрования: а) Pb^{2+} ; б) Mn^{2+} ; в) PO_4^{3-} ; г) SO_4^{2-} .
12. Охарактеризуйте особенности комплексометрического определения способом заместительного титрования: а) Hg^{2+} ; б) SO_4^{2-} .
13. Области применения комплексометрии. Определение общей жесткости воды. Применение комплексометрии в фармации.
14. Меркуриметрия. Сущность метода, титрант и способы фиксирования КТТ. Применение меркуриметрии.

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Анализируемый раствор, содержащий соли Ca^{2+} и Mg^{2+} , разбавили водой в мерной колбе на 100,0 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора с эриохромом черным Т израсходовано 18,45 мл 0,01020 М раствора комплексона III, а на титрование 20,00 мл раствора с мурексидом затрачено 8,22 мл 0,01020 М комплексона III. Определите массовое содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в исходном растворе.

Задача 2. К 10,00 мл раствора NiCl_2 прибавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20,00 мл 0,01085 М раствора трилона Б. Избыток трилона Б оттитровали 5,50 мл 0,01292 М раствора MgSO_4 . Рассчитайте концентрацию (г/л) раствора NiCl_2 .

Задача 3. Какая масса натрия содержалась во взятой пробе раствора, если после осаждения его в виде $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ полученный осадок отделили, растворили и оттитровали цинк 20,85 мл 0,1000 М раствора натрия эдетата ($K_{\text{п}} = 0,9194$)?

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 226-228, 412-416.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 246-249.
3. 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. 127-128.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 186-193.

ГРАВИМЕТРИЯ

Гравиметрическим анализом называется метод количественного химического анализа, основанный на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом или каким-либо образом эквивалентного определяемому компоненту.

Гравиметрические методы подразделяются на две группы:

1. *Методы осаждения* – определяемый компонент вступает в химическую реакцию с реагентом, образуя малорастворимый продукт. После фильтрования и других необходимых операций твердый осадок взвешивают.

2. *Методы отгонки* – определяемый компонент выделяется из пробы в виде газа. Методы отгонки бывают прямые (основаны на определении массы отогнанного вещества) и косвенные (основаны на определении массы остатка, например, определение кристаллизационной воды).

Применение гравиметрических методов

Гравиметрически можно определять большинство неорганических катионов, анионов, нейтральных молекул. Для осаждения применяют неорганические и органические реагенты. Органические реагенты, как правило, более селективны; осадки с органическими лигандами легко фильтруются и очищаются при промывании; гравиметрические факторы обычно малы, поскольку органические молекулы имеют большую молекулярную массу; осадки негигроскопичны.

Наиболее эффективны хелатообразующие реагенты, например, 8-оксихинолин для Mg, Zn, Cd, Co, Mn, Ni, Fe, Bi; реактив Ильинского для Co, Cu, Pd.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Гравиметрический анализ. Сущность метода.
2. Классификация гравиметрических методов.
3. Этапы гравиметрического анализа.
4. Осаждаемая форма, требования, предъявляемые к ней.
5. Гравиметрическая форма, требования, предъявляемые к ней.
6. Выбор осадителя.
7. Теория образования осадков.
8. Аморфные осадки.
9. Соосаждение. Виды соосаждения: адсорбция, окклюзия, изоморфизм. Способы уменьшения соосаждения.
10. Условия получения кристаллических осадков.
11. Условия получения аморфных осадков.
12. Вычисление результатов анализа. Гравиметрический фактор.
13. Применение гравиметрических методов.
14. Достоинства и недостатки гравиметрии.

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Навеску алюминиевого сплава массой 0,1425 г растворили в колбе вместимостью 200,0 мл. Из 20,00 мл этого раствора получили осадок оксихинолината алюминия $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ массой 0,2012 г. Вычислить массовую долю (в %) алюминия в сплаве.

Задача 2. Из навески каменного угля массой 2,6248 г после соответствующей обработки получили 0,3248 г BaSO_4 . Вычислить массовую долю (в %) серы в каменном угле. Пересчитать массовую долю серы на сухое вещество, если содержание влаги составило 2,58%.

Задача 3. Рассчитайте оптимальную массу исходной навески сульфата натрия Na_2SO_4 для гравиметрического определения сульфат-ионов в виде BaSO_4 (гравиметрическая форма) с относительной ошибкой определения не выше $\pm 0,2\%$. Осаждаемая форма – кристаллический осадок.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 65-119.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 281-311.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – С. 5-29.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 131-140.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 38-60.