

# ***ЛЕКЦИЯ № 2***

*«Электрометрические методы  
анализа ЛВ  
Термографические методы»*

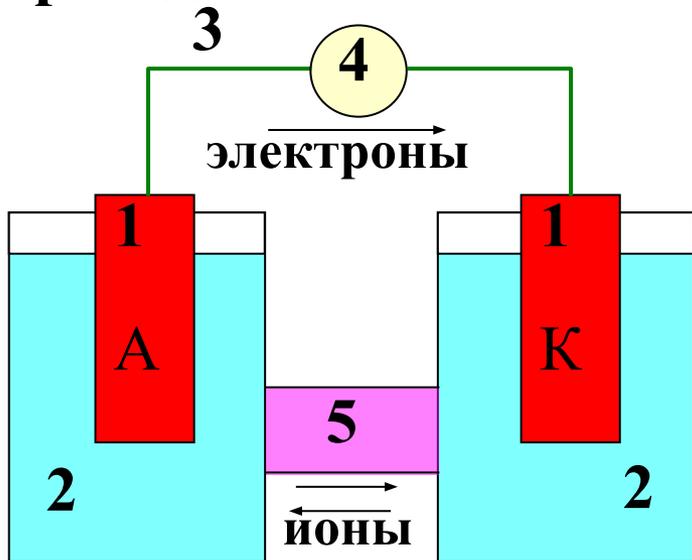
**Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на использовании процессов, которые протекают на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве.**

**Аналитическим сигналом в ЭХМА может служить любой электрический параметр, связанный с составом раствора и концентрацией вещества в нём, например, потенциал ( $E$ ), сила тока ( $I$ ), сопротивление ( $R$ ), электрическая проводимость ( $W$ ), количество электричества ( $Q$ ).**

**Названия конкретных методов чаще всего связаны с измеряемыми электрическими параметрами: потенциометрия, амперометрия, кондуктометрия и т. д.**

# Основные узлы приборов электрохимических методов анализа

Приборы электрохимических методов анализа, несмотря на всё их многообразие, содержат одни и те же *основные узлы*: электрохимическую ячейку, устройство для измерения электрического параметра и внешние металлические проводники.



*Электрохимическая ячейка* - это сосуд с раствором электролита, в который погружены 2-3 электрода.

**Электрохимические  
ячейки**

**Гальванический элемент:**

**2 электрода - индикаторный и  
сравнения**

**Электролитическая ячейка:**

**2 идентичных электрода**

**Кондуктометрическая ячейка:**

**3 электрода - рабочий,  
сравнения, вспомогательный**

*Гальванические элементы* используются в потенциометрии, *кондуктометрические ячейки*, в которых электроды выполняют одинаковую функцию, - в кондуктометрии. В методах, основанных на протекании электролиза, применяются *электролитические ячейки*.

В качестве устройств для измерения электрических параметров служат микроамперметры (измерение силы тока  $I$ ), милливольтметры (измерение разности потенциалов  $E$ ), мосты переменного тока (измерение сопротивления  $R$ ), кондуктометры (измерение электрической проводимости  $W$ ) и др.

*Внешние металлические проводники* осуществляют связь электрохимической ячейки с устройством для измерения электрического параметра.

Электрохимические методы классифицируют в зависимости от типа явлений, измеряемых в процессе анализа.

По природе источника электрической энергии различают две группы электрохимических методов:

- ▣ 1. Методы без наложения постороннего (внешнего) потенциала, основанные на измерении разности потенциалов, который возникает в электрохимической ячейке, состоящей из электрода и сосуда с исследуемым раствором. Эту группу методов называют *потенциометрическими*. В потенциометрических методах используют зависимость ЭДС и равновесного потенциала электродов от концентрации ионов, участвующих в электрохимической реакции на электродах.
- ▣ 2. Методы с наложением постороннего (внешнего) потенциала, основанные на измерении: а) электрической проводимости растворов – *кондуктометрия*; б) количества электричества, прошедшего через раствор – *кулонометрия*; в) зависимости величины тока от приложенного потенциала – *вольтамперометрия*; г) *электрогравиметрия* – основана на измерении массы продукта электрохимической реакции.

- ▣ В методах без наложения постороннего потенциала электрохимическая ячейка представляет собой *гальванический элемент*, в котором вследствие протекания химических окислительно-восстановительных реакций возникает электрический ток.
- ▣ В ячейке типа гальванического элемента в контакте с анализируемым раствором находятся два электрода – индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации вещества, и электрод с постоянным потенциалом – электрод сравнения, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода.
- ▣ Измерение разности потенциалов производят специальными приборами – потенциометрами.

## II. По способу применения электрохимических методов, различают **прямые** и **косвенные** методы

- ▣ **прямые**, в которых концентрацию веществ измеряют по показанию прибора,
- ▣ **косвенные**, электрохимическое титрование, где индикацию точки эквивалентности фиксируют с помощью электрохимических измерений.

# КОНДУКТОМЕТРИЯ

*Кондуктометрический метод анализа основан на измерении*

электропроводности раствора:

$$W = \frac{1}{R},$$

где  $W$  - электропроводность раствора;  $R$  - сопротивление раствора.

Таким образом, аналитическим сигналом могут служить либо электропроводность раствора, либо его сопротивление. Сигнал формируется в межэлектродном пространстве и возникает за счёт:

Диссоциации молекул на ионы;

Эмиграции ионов под действием внешнего источника напряжения.

По этой причине методом кондуктометрии можно анализировать только растворы электролитов.

*По способу выполнения различают прямую кондуктометрию и косвенную (кондуктометрическое титрование).*

## Основные узлы приборов

В кондуктометрии используется кондуктометрическая ячейка.

*Кондуктометрическая ячейка* - это стеклянный сосуд с двумя идентичными электродами, выполняющими одинаковые функции, между которыми находится раствор электролита.

Электроды изготавливают из платины, платинированной платины (платина, покрытая платиновой чернью) или нержавеющей стали. Они должны быть одинаковыми, инертными, параллельно расположенными, жёстко закреплёнными ( $l = \text{const}$ ), с одинаковой площадью поверхности ( $S = \text{const}$ ).



**В качестве измерительных приборов используют кондуктометры (измерение электропроводности) или мосты переменного тока (измерение сопротивления).**

**В зависимости от частоты переменного тока различают низкочастотную (50 Гц) и высокочастотную (> 1 МГц) кондуктометрию.**

**Удельная электропроводность как аналитический сигнал**

**Удельная электропроводность ( $\chi$ ) - это электропроводность 1 см<sup>3</sup> раствора, находящегося между электродами с площадью  $S = 1$  см и расстоянием между ними  $l=1$  см.**

**Единица измерения  $\chi$  - См/см.**

**$\chi$  - аддитивная величина, она определяется наличием всех ионов в растворе:**

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot (z_+ \lambda_+ + z_- \lambda_-),$$

**где  $\alpha$  - степень диссоциации;**

**$C$  - концентрация, моль экв/см<sup>3</sup>;**

**$z_+$  и  $z_-$  - заряды ионов;**

**$\lambda_+$  и  $\lambda_-$  - подвижности ионов.**

## Факторы, влияющие на АС:

### 1. *Природа электролита:*

Д степень диссоциации ( $\alpha$ ): чем больше  $\alpha$ , тем больше  $\chi$ ;

Д подвижности ионов электролита ( $\lambda_+$  и  $\lambda_-$ ): чем больше  $\lambda_{\pm}$ , тем больше  $\chi$ ;

### 2. *Природа растворителя:*

Д диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ): чем больше  $\epsilon$ , тем больше  $\chi$  (т. к. увеличивается  $\alpha$ );

Д вязкость ( $\eta$ ): чем больше  $\eta$ , тем меньше  $\chi$  (т.к. уменьшаются подвижности ионов  $\lambda_{\pm}$ );

3. *Температура ( $t^\circ$ ):* чем больше  $t^\circ$ , тем больше  $\chi$  (т.к. увеличиваются скорость теплового движения и степень диссоциации  $\alpha$ , а также уменьшается  $\eta$ ).

Следовательно, измерения надо проводить при *постоянной температуре*.

### 4. *Концентрация электролита (С):*

Д в разбавленных растворах зависимость  $\chi = f(C)$  - линейная;

Д в концентрированных - наблюдаются отклонения от линейности.

## ***Эквивалентная электропроводность и подвижность ионов***

***Эквивалентная электропроводность ( $\lambda$ ) - это электропроводность раствора, содержащего 1 моль-экв электролита, измеренная при расстоянии между электродами  $l=1$  см.***

***Единица измерения  $\lambda$ - См-см<sup>2</sup> /моль- экв.***

***$\lambda$  нельзя измерить, её рассчитывают:***

$$\lambda = \frac{1000\chi}{C},$$

***где  $C$  - молярная концентрация эквивалента.***

# Прямая кондуктометрия

Сущность метода прямой кондуктометрии заключается в том, что концентрацию вещества определяют по результатам измерения электрической проводимости (или сопротивления). При этом используют два приёма нахождения неизвестной концентрации:

1. Метод градуировочного графика. График строят в координатах  $\chi$  -  $C$ . Он линеен в небольшом диапазоне концентраций.
2. Расчётный метод. Метод используют для очень разбавленных растворов. В этом случае при  $C \rightarrow 0$ :

$$C = \frac{1000\chi}{\lambda^{\circ}} = \frac{1000\chi}{\lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}}$$

Таким образом, неизвестную концентрацию можно рассчитать по измеренной величине  $\chi$  и табличным значениям предельных подвижностей ионов.

**Прямая кондуктометрия используется в качестве метода аналитического контроля растворов электролитов. Поскольку в величину аналитического сигнала вносят вклад все ионы, присутствующие в растворе, то применение метода ограничено из-за малой селективности. Чаще всего его привлекают для решения следующих задач:**

- анализ бинарных смесей вода - электролит;**
- определение общего содержания электролитов в растворе;**
- контроль качества дистиллированной воды (наиболее эффективный метод !);**
- контроль качества жидких ЛВ;**
- контроль качества технической воды, используемой в ряде производств;**
- оценка чистоты органических растворителей (после экстракции примесей водой);**

**Поопределение жёсткости воды;**

**Поопределение влаги в техническом сырье;**

**Поанализ сложных газовых смесей (по изменению электрической проводимости раствора поглотителя, который селективно реагирует с определяемым газом).**

**Преимущества** метода являются простота, высокая чувствительность (до  $10^{-4}$  моль/л) и достаточная точность (2 %), а недостатком - малая селективность.

**Особенность** метода: при проведении прямых кондуктометрических измерений необходимо предварительно определять константу ячейки  $\theta$ , поскольку удельная электрическая проводимость ( $\chi$ ) даже при  $l = 1$  см и  $S = 1$  см<sup>2</sup> не равна электрической проводимости ( $W$ ), а лишь пропорциональна ей:

$$\chi = \theta \cdot W = \theta / R,$$

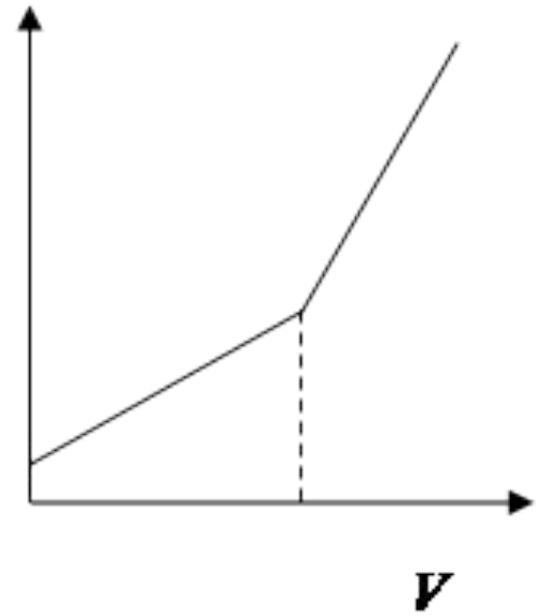
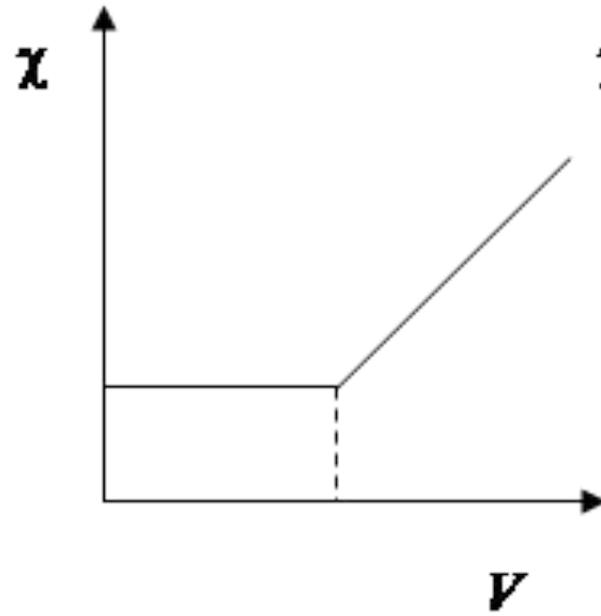
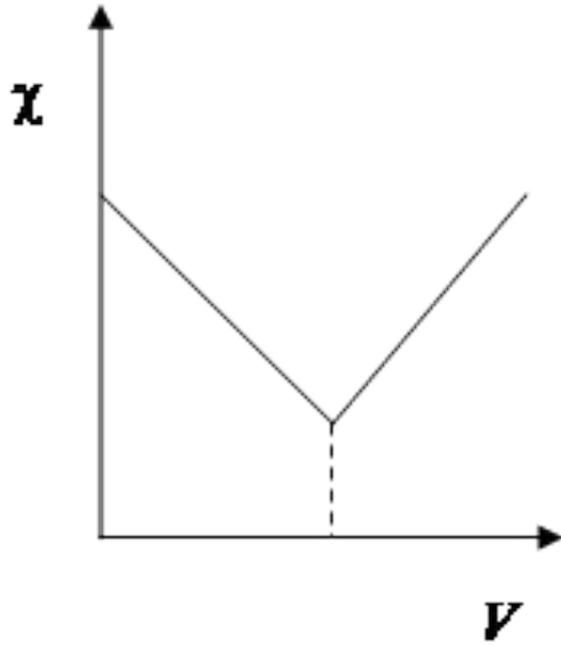
вследствие того, что электричество проводят не только ионы, заключённые в объёме между электродами с площадью 1 см<sup>2</sup> и расстоянием между ними 1 см.

# Кондуктометрическое титрование

Сущность метода заключается в том, что измеряют электрическую проводимость раствора в ходе титрования и строят кривую титрования. Кривая титрования является линейной. По её излому определяют объём титранта в т.э. и проводят расчёт результатов анализа по закону эквивалентов.

В кондуктометрическом титровании используют реакции осаждения, комплексообразования и кислотно-основные реакции в водных и неводных растворах.

- Кондуктометрическое титрование обладает рядом преимуществ:
  - 1) его можно проводить в мутных и окрашенных средах, в отсутствии химических индикаторов,
  - 2) метод обладает повышенной чувствительностью и позволяет анализировать разбавленные растворы веществ (до  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>).
  - 3) кондуктометрическим титрованием анализируют смеси веществ, т.к. различия в подвижности различных ионов существенны и их можно дифференцированно оттитровывать в присутствии друг друга.



**Кривые кондуктометрического титрования**

## **Кривые кондуктометрического титрования**

**В ходе титрования электропроводность будет заметно меняться, если вводить или удалять ионы с высокой подвижностью.**

**Чаще всего продуктом реакции является слабый электролит (кислотно-основное взаимодействие, комплексообразование) или малорастворимое соединение (реакция осаждения). Если принять это во внимание и воспользоваться табличными величинами  $\lambda_{\pm}^{\circ}$ , то можно спрогнозировать вид кривой титрования.**

**Вид кривых кондуктометрического титрования может быть различным. Он обусловлен следующими факторами.**

***1. Изменение числа ионов в титруемом растворе и числа зарядов в нём в ходе титрования.***

***2. Подвижность ионов, вступающих в реакцию и образующихся в ходе реакции.***

# Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.

Потенциометрия основана на измерении разности электрических потенциалов, возникающих между разнородными электродами, опущенными в раствор с определяемым веществом. Электрический потенциал возникает на электродах при прохождении на них окислительно-восстановительной (электрохимической) реакции.

Окислительно-восстановительные реакции протекают между окислителем и восстановителем с образованием окислительно-восстановительных пар, потенциал  $E$  которых определяется по уравнению Нернста концентрациями компонентов пар [ок] и [вос]:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]^a}{[\text{вос}]^b}$$

**Электрод предназначен для измерения величины рН в лабораторных условиях (без использования электродов сравнения).**



**Потенциометрические измерения проводят, опуская в раствор два электрода – *индикаторный*, реагирующий на концентрацию определяемых ионов, и стандартный электрод или *электрод сравнения*, относительно которого измеряется потенциал индикаторного. Применяют несколько видов индикаторных и стандартных электродов.**

**В потенциометрии используют электроды следующих типов: электроды первого, второго рода, окислительно-восстановительные и мембранные электроды.**

- ▣ Потенциометрия основана на измерении разности электрических потенциалов, возникающих между разнородными электродами, опущенными в раствор с определяемым веществом. Электрический потенциал возникает на электродах при прохождении на них окислительно-восстановительной (электрохимической) реакции.

Окислительно-восстановительные реакции протекают между окислителем и восстановителем с образованием окислительно-восстановительных пар, потенциал  $E$  которых определяется по уравнению Нернста концентрациями компонентов пар [ок] и [вос]:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]^a}{[\text{вос}]^b}$$

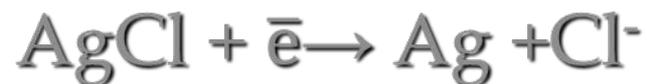
▣ *Электроды второго рода*

чувствительны к анионам (обратимы по аниону).  
Различают следующие виды электродов II рода: а) металл М, покрытый слоем нерастворимой его соли МА с анионом  $A^-$ , к которому чувствителен электрод. При контакте такого электрода с раствором, содержащим указанный анион  $A^-$ , возникает потенциал Е, величина которого зависит от произведения растворимости соли  $ПР_{МА}$  и концентрации аниона  $[A^-]$  в растворе.

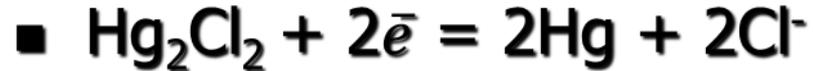
Электроды второго рода являются хлорсеребряный и каломельный.

Насыщенные хлорсеребряный и каломельный электроды поддерживают постоянный потенциал их применяют в качестве электродов сравнения, по отношению к которым измеряется потенциал индикаторного электрода.

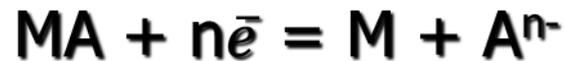
Например, хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую солью  $\text{AgCl}$  и опущенную в р-р  $\text{KCl}$ .



- Каломельный электрод состоит из металлической ртути, покрытой пастой малорастворимого хлорида ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – каломели, контактирующей с водным р-ром  $\text{KCl}$ .



- Реальный потенциал электродов II рода зависит от активности катионов и для обратимо работающего электрода, на котором протекает реакция



- Описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C(\text{A}^{n-})$$

- б) газовые электроды второго рода, например, хлорный электрод  $\text{Pt}, \text{Cl}_2 / \text{KCl}$ . ( применяются редко).

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ** состоят из инертного материала (платина, золото, титан, вольфрам, графит и др.), погруженного в р-р, содержащий окисленную Ox и восстановленную Red формы данного в-ва. Существует две разновидности ОВ электродов:

а) электроды потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, например, Pt/FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, Pt/K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и т.д.

б) электроды потенциал которых зависит от активности ионов водорода, например, хингидронный электрод.

На ОВ электроде, потенциал которого не зависит от активности ионов водорода, протекает обратимая реакция



Реальный потенциал такого ОВ электрода зависит от активности окисленной и восстановленной форм данного в-ва и описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} C(A^{n-})$$

## *Инертные электроды*

– пластина или проволока, изготовленная из трудноокисляемых металлов – платины, золота, палладия. Применяются они для измерения  $E$  в растворах, содержащих окислительно-восстановительную пару (например,  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ).

*Мембранные или ион-селективные электроды* – электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемым твердой или жидкой мембраной, на которой возникает мембранный потенциал  $E$ .

Величина  $E$  зависит от разности концентраций одного и того же иона по разным сторонам мембраны. Простейшим и наиболее употребляемым мембранным электродом является стеклянный электрод.

Определение ионов с применением мембранных электродов называется ионометрией.

- ▣ Смешивание нерастворимых солей типа  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$  и других с некоторыми пластмассами (каучуки, полиэтилен, полистирол) привело к созданию *ион-селективных электродов* на  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  избирательно адсорбирующих из раствора указанные ионы вследствие правила Панета – Фаянса – Гана. Так как концентрация определяемых ионов вне электрода отличается от таковой внутри электрода, равновесия на поверхностях мембраны отличаются, что приводит к возникновению мембранного потенциала.

**Для проведения потенциометрических определений собирают электрохимическую ячейку из индикаторного электрода и электрода сравнения, опускают в анализируемый раствор и подсоединяют к потенциометру. Величина ЭДС в ячейке равна разности потенциалов этих 2 электродов.**

**Т.к. потенциал электрода сравнения постоянный, то ЭДС зависит только от потенциала индикаторного электрода т. е. от  $C$  или  $a$  тех или иных ионов в растворе.**

**Применяемые в потенциометрии электроды имеют большое внутреннее сопротивление (500-1000 МОм), поэтому существуют типы потенциометров представляющие собой сложные электронные высокоомные вольтметры.**

- ▣ Наиболее часто потенциометры применяют для прямых измерений рН, показатели концентраций других ионов рNa, рК, рNH<sub>4</sub>, рСl и мВ. Измерения проводят, используя соответствующие ион-селективные электроды.
- ▣ Для измерения рН применяют стеклянный электрод и электрод сравнения – хлорсеребряный. Перед проведением анализов необходимо проверить калибровку рН-метров по стандартным буферным растворам, фиксаналы которых прикладываются к прибору.
- ▣ рН-метры помимо прямых определений рН, рNa, рК, рNH<sub>4</sub>, рСl и других позволяют проводить потенциометрическое титрование определяемого иона.

# Потенциометрическое титрование

- ▣ **Потенциометрическое титрование проводят в тех случаях, когда химические индикаторы использовать нельзя или при отсутствии подходящего индикатора.**
- ▣ **В потенциометрическом титровании в качестве индикаторов используют электроды потенциометра, опущенные в титруемый раствор. При этом применяют электроды, чувствительные к титруемым ионам. В процессе титрования изменяется концентрация ионов, что регистрируется на шкале измерительного пробора потенциометра. Записав показания потенциометра в единицах рН или мВ, строят график их зависимости от объема титранта (кривую титрования), определяют точку эквивалентности и объем титранта, израсходованный на титрование. По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования.**

- ▣ *Потенциометрическое титрование применяют во всех случаях титриметрического анализа.*
- ▣ **При кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод и электрод сравнения. Поскольку стеклянный электрод чувствителен к изменениям рН среды, при их титровании на потенциометре регистрируются изменения рН среды. Кислотно-основное потенциометрическое титрование с успехом применяют при титровании слабых кислот и оснований ( $pK \leq 8$ ). При титровании смесей кислот необходимо, чтобы их  $pK$  отличались больше, чем на 4 единицы, в противном случае часть более слабой кислоты оттитровывается вместе с сильной, и скачок титрования выражен нечетко.**
- ▣ **Это позволяет использовать потенциометрию для построения экспериментальных кривых титрования, подбор индикаторов для титрования и определения констант кислотности и основности.**

**При осадительном потенциометрическом титровании** применяют в качестве индикатора электрод из металла, составляющего с определяемыми ионами электродную пару.

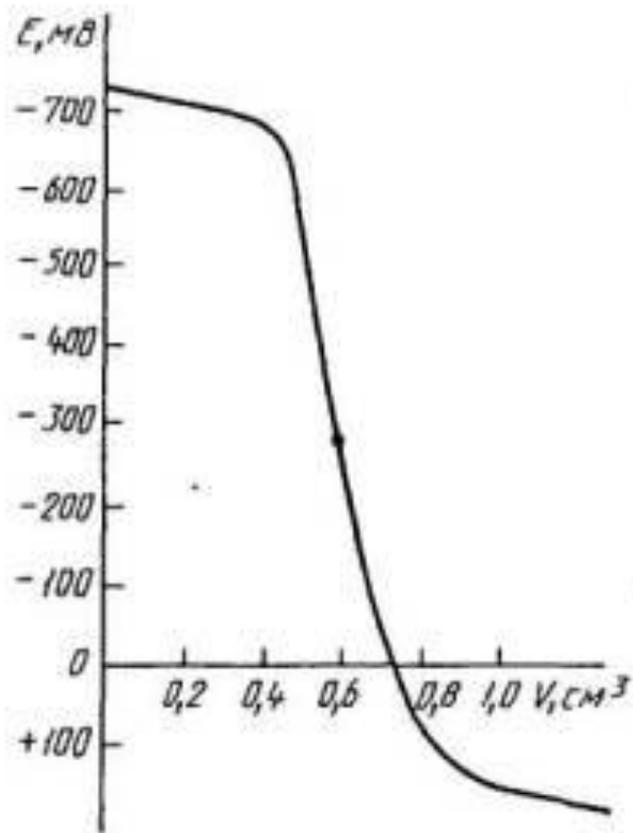
**При комплексометрическом титровании используют:**

- а) металлический электрод, обратимый к иону определяемого металла;**
- б) платиновый электрод при наличии в растворе окислительно-восстановительной пары.**

**При связывании титрантом одного из компонентов редокс-пары** меняется его концентрация, что вызывает изменения потенциала индикаторного платинового электрода.

**Применяются также обратное титрование избытка раствора ЭДТА, добавленного к соли металла, раствором соли железа (III).**

**При окислительно-восстановительном титровании** применяют электрод сравнения и платиновый индикаторный электрод, чувствительный к окислительно-восстановительным парам.



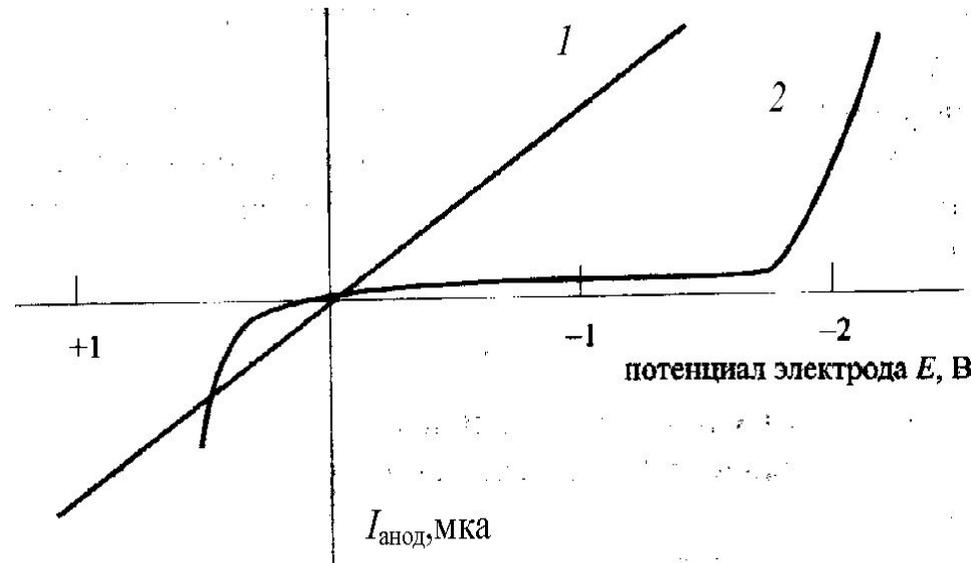
# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

## *Сущность и особенности вольтамперометрии*

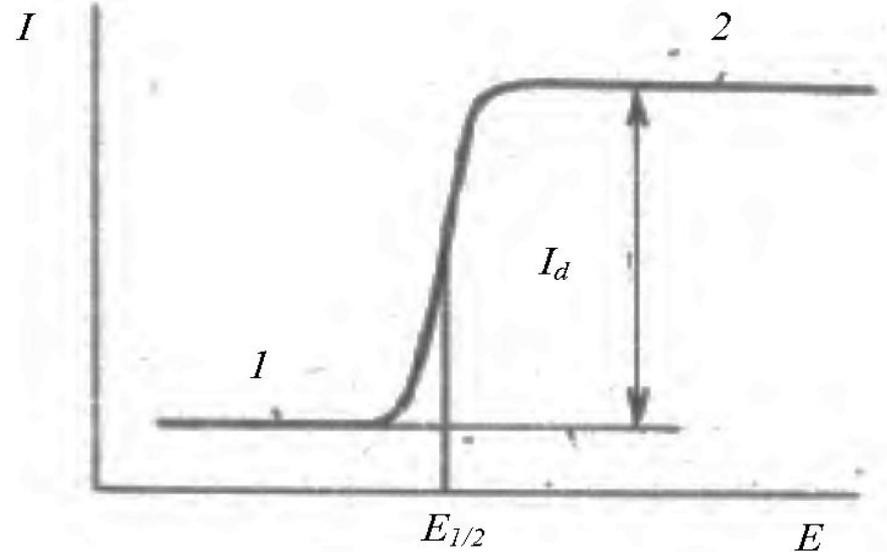
Вольтамперометрия это совокупность электрохимических методов анализа, основанных на использовании вольтамперных зависимостей  $I=f(E)$ , которые получают в процессе электролиза на поляризуемом электроде.

Электролитическая ячейка состоит из рабочего поляризуемого электрода с малой поверхностью и неполяризуемого электрода сравнения. В качестве материала рабочего электрода могут использоваться вещества, для которых в водном растворе характерна поляризация. Это ртуть, графит, платина, золото. В качестве электрода сравнения используются неполяризуемые электроды, например хлорсеребряный. На электролитическую ячейку подают плавно возрастающее напряжение от внешнего источника и регистрируют протекающий в ней ток.

Если в растворе отсутствуют электрохимически активные ионы, то получается зависимость  $I = f(E)$ , имеющая вид представленной на рис. 1 кривой 2. Если в растворе присутствует электрохимически активное вещество, то наблюдается волна (рис 2).



*Вольтамперные характеристики неполяризуемого медного (1) и поляризуемого ртутного капельного (2) электродов*



*Зависимость  $I = f(E)$*

**На зависимости можно выделить три области.**

**1. Если потенциал рабочего электрода меньше потенциала выделения электрохимически активного компонента, то имеет место кинетическая поляризация электрода и на нём не протекает электрохимическая реакция. Незначительный ток, протекающий через ячейку, связан с образованием на поверхности электрода двойного электрического слоя (ДЭС), который можно уподобить конденсатору. В результате при изменении потенциала электрода протекает ток заряжения конденсатора (конденсаторный ток, ток ДЭС). Чем больше ток ДЭС, тем ниже чувствительность метода.**

**2. При достижении потенциала электрода, равного потенциалу выделения электрохимически активного компонента, происходит деполяризация рабочего электрода. Ионы начинают разряжаться на рабочем электроде с образованием амальгам на ртутном электроде:**



**или металлической плёнки на твердотельных электродах:**



**Через электрод протекает ток электролиза (фарадеев ток), который пропорционален напряжению. В результате электрохимической реакции концентрация ионов в приэлектродном слое уменьшается. Происходит перенос вещества из объёма раствора к поверхности электрода. При этом ток достаточно мал (порядка  $10^{-5}$  А) и практически не влияет на концентрацию ионов в глубине раствора.**

**3. Концентрация ионов у поверхности рабочего электрода становится равной нулю. Перенос вещества из объёма раствора становится лимитирующей стадией и наступает концентрационная поляризация рабочего электрода. Перенос вещества из объёма раствора может происходить за счёт:**

- конвекционного переноса электрохимически активного компонента с потоком растворителя;**
- миграционного переноса ионов под действием электрического поля;**
- диффузионного переноса за счёт разности концентраций у поверхности электрода и в объёме раствора.**



## Вольтамперометрия



## Амперометрическое титрование



## Кондуктометрия



## Потенциометрическое титрование

# **ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Нагревание лекарственных веществ до температуры, не вызывающей термического разложения, приводит к ряду изменений в их физических свойствах. Происходят полиморфные превращения, растворение в кристаллизационной воде, удаление сорбционной и кристаллизационной воды, сублимация, плавление, кипение. В зависимости от природы вещества, температуры и условий нагревания могут происходить химические превращения: структурирование, термическая, окислительная или гидролитическая деструкция. Термическая деструкция веществ сопровождается поглощением или выделением теплоты, а также образованием газообразных продуктов. Поэтому наиболее информативными и экспрессными методами оценки термической стабильности являются термография и термогравиметрия.**

**Термография** позволяет оценить термическую стабильность по температурам термоэффекта, связанного с деструкцией исследуемого вещества.

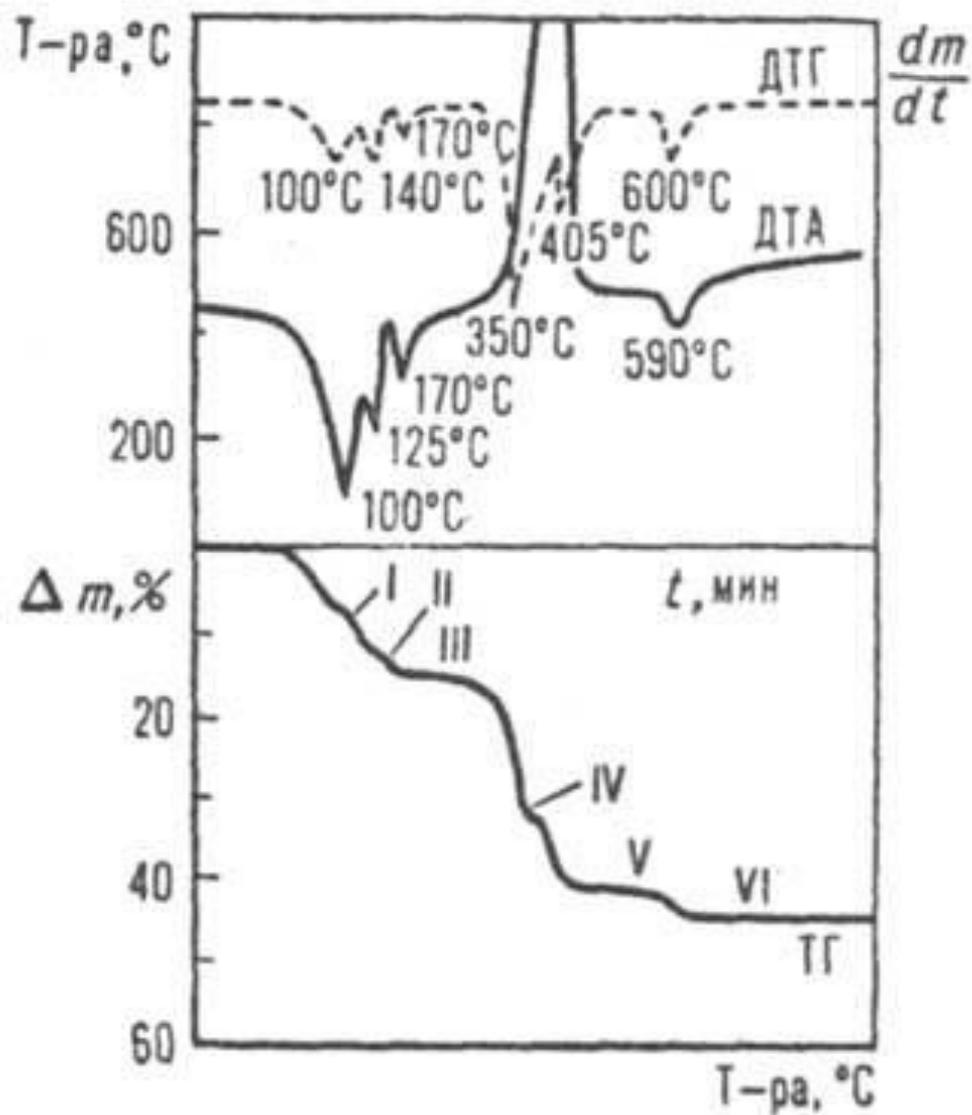
**Термогравиметрия** дает возможность определить термическую стабильность по температуре, при которой наблюдается уменьшение массы вещества.

Термографический анализ лекарств весьма перспективен. Специфичность термограмм позволила использовать метод для идентификации целого ряда лекарственных веществ.

Характерная особенность термометрического титрования — его универсальность. Один и тот же прибор можно использовать для различных видов определений, для анализа не требуются специфические индикаторы, селективные электроды. Область применения метода — реакции нейтрализации, окисления — восстановления и др.

**Термический анализ основан на точной (до  $0,1^{\circ}\text{C}$ ) регистрации равновесного состояния между кристаллической и жидкой фазами анализируемого вещества. Медленно нагревая или охлаждая сплав, устанавливают температуру, при которой появляются и исчезают кристаллы. Модификацией термического анализа является *термомикроскопический метод*, в котором используется поляризационная микроскопия для установления фазовых равновесий. Основные недостатки этих методов: *невозможность использования для исследования термолабильных веществ, значительные затраты времени на выполнение анализа, отсутствие должной воспроизводимости*. Значительно лучшей воспроизводимостью отличается дифференциальный термический анализ, основанный на регистрации изменения энергии в зависимости от температуры. Дифференциальный термический анализ позволяет определять наличие примесей в лекарственных веществах, прогнозировать сроки их годности, устанавливать однородность каждой партии и т.д.**

**Одной из модификаций дифференциального термического анализа, используемых для получения термических характеристик веществ, является *дериватография*. Сущность дериватографии заключается в регистрации изменений температуры образца, вызванных дегидратацией, плавлением, термической деструкцией и другими процессами, происходящими при его непрерывном нагревании. Метод сочетает экспрессность и информативность. С помощью дериватографов можно одновременно автоматически регистрировать простую и дифференциальную кривые нагревания, кривые и скорости изменения массы как функции времени. Используя указанные характеристики, можно исследовать полиморфные структуры, идентифицировать лекарственные вещества, давать качественную оценку стандартным образцам, изучать кинетику сушки и определять содержание влаги в лекарственных веществах или промежуточных продуктах их получения.**



Дериватограмма  $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ . ТГ – термогравиметрич. кривая; ДТА – кривая дифференциального термич. анализа; ДТГ – дифференциальная термогравиметрич. кривая.

- I –  $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- II –  $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;
- III –  $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3$ ;
- IV –  $\text{Gd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ ;
- V –  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ;
- VI –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

**Дериватография оказалась эффективным методом для определения содержания влаги и общей золы в лекарственном растительном сырье, а также определения сухого остатка в жидких лекарственных формах, получаемых из этого сырья (настойки и экстракты).**

**Один из вариантов дифференциального термического анализа — *дифференциальная сканирующая калориметрия*, применение которой в комплексе с другими физико-химическими методами оказалось эффективным для оценки качества стандартных образцов, отличающихся высокой степенью чистоты.**

**Метод дифференциальной микрокалориметрии, основанный на определении энтальпии плавления, рекомендован для количественного определения термически неустойчивых веществ, установления степени чистоты, стабильности, наличия полиморфных форм.**

***Термофрактография*** — метод, основанный на нагревании сырья в определенном температурном интервале и улавливании образующихся продуктов по фракциям.

В последние годы проводятся исследования по комплексному применению физических и физико-химических методов. Это обеспечивает возможность получения новых характеристик и констант, позволяющих дать всестороннюю оценку лекарственного вещества или группы препаратов сходной химической структуры.

