

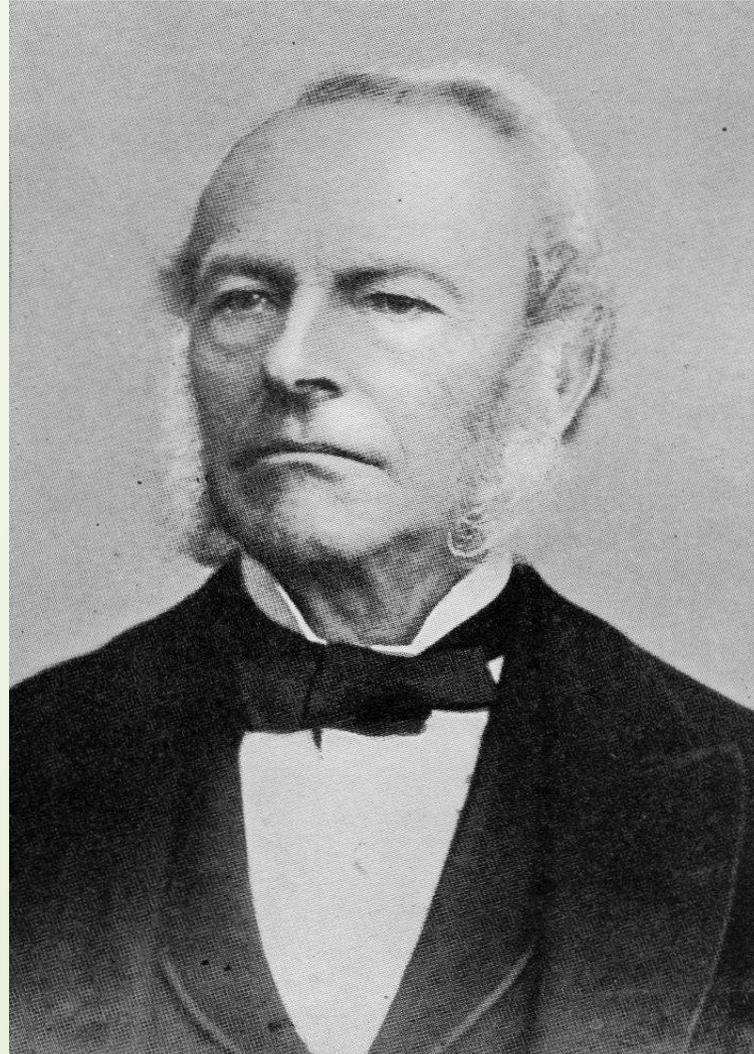
Титрование с применением флюоресцентных индикаторов



Термин «флуоресценция» происходит от названия минерала флуорит, у которого она впервые была обнаружена



Впервые флуоресценцию наблюдал физик Джордж Стокс в 1852 году.



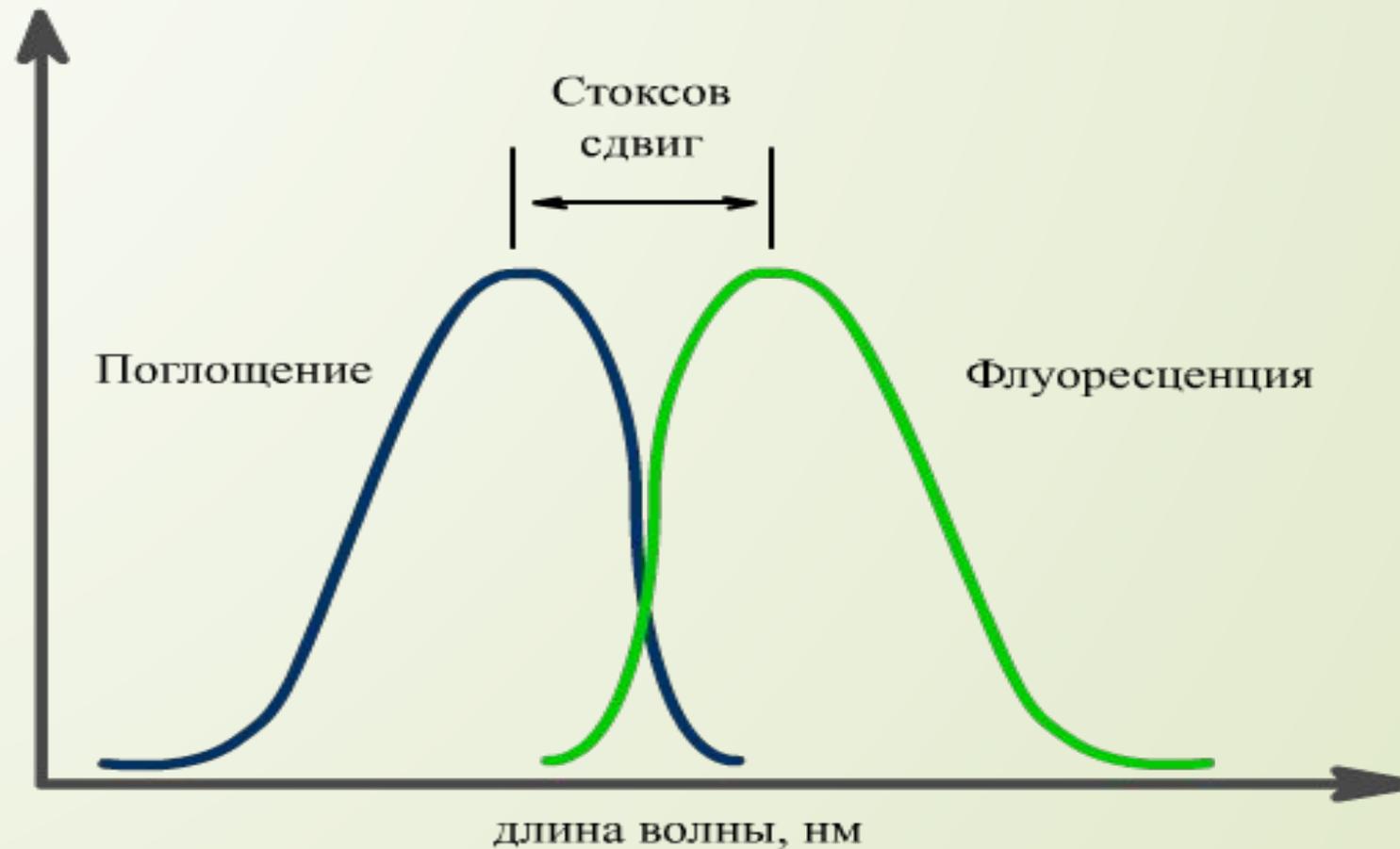
Титрование с использованием флуоресцентных индикаторов - это метод основанный на установлении конечной точки титрования по изменению цвета, появления или исчезновения флуоресценции.



Для того, чтобы заметить эти изменения нужны особые условия: темное помещение или специальная камера и дуговая/ртутная/кварцевая лампы.



Спектр флуоресценции сдвинут относительно спектра поглощения в сторону длинных волн. Это явление получило название «Стоксов сдвиг». Его причиной являются безизлучательные релаксационные процессы. В результате часть энергии поглощенного фотона теряется, а испускаемый фотон имеет меньшую энергию, и, соответственно, большую длину волны.



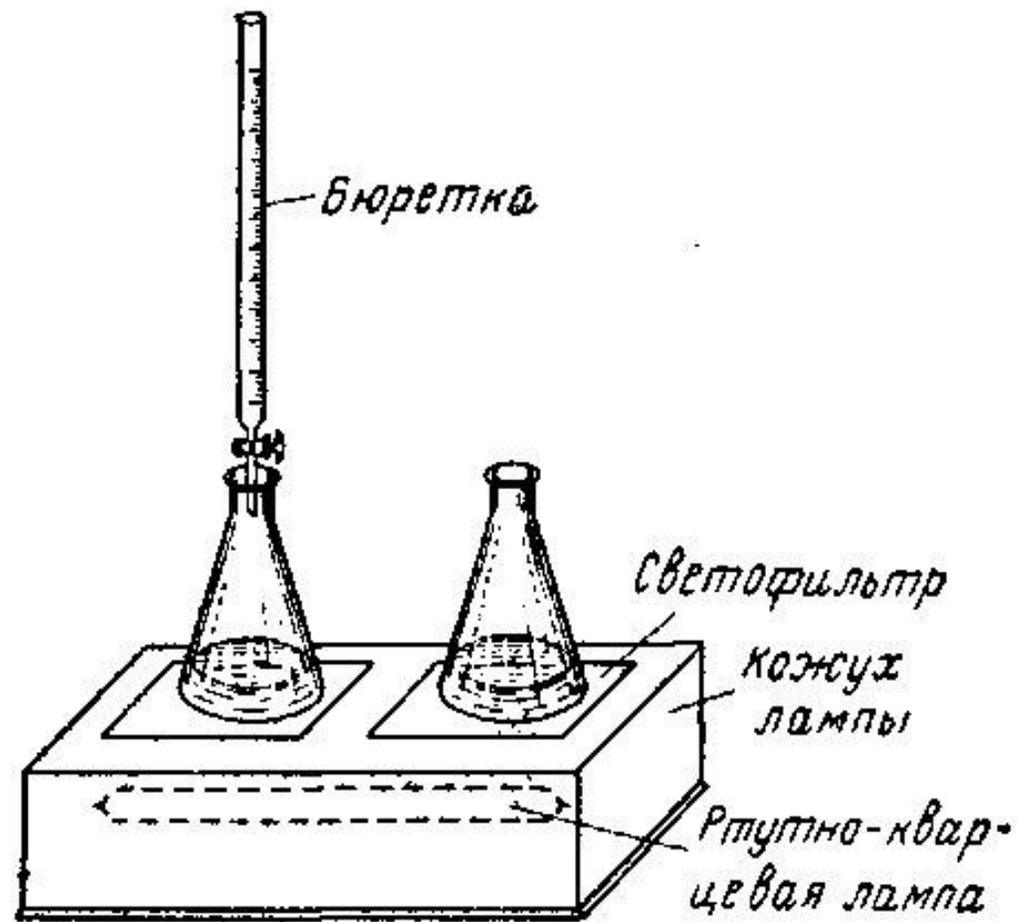


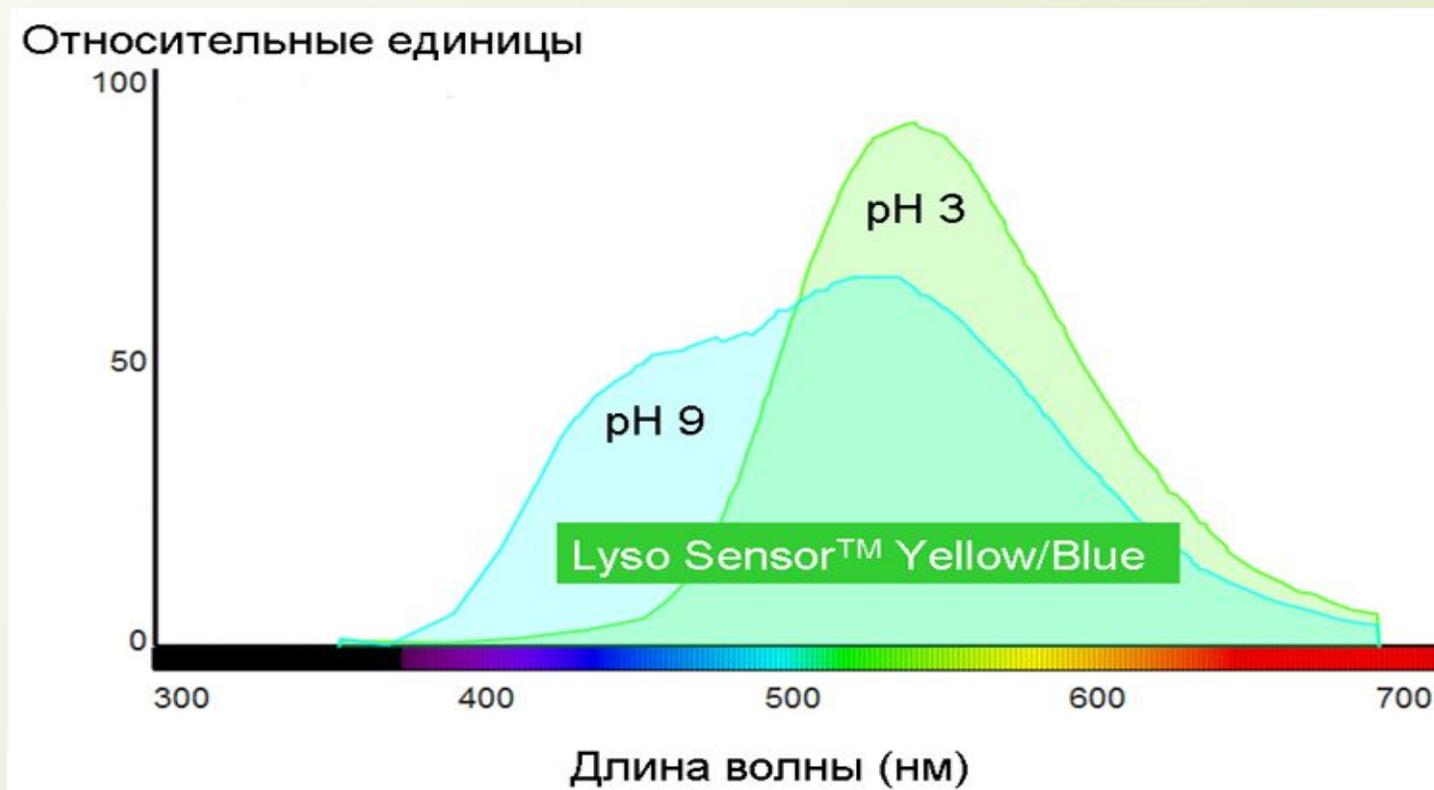
Рис. V-3. Прибор для титрования с флуоресцентными индикаторами.

□ Выбор индикатора

Индикаторы выбирают исходя из pH исследуемого раствора, определяемого вещества, цвета (чтобы не было перекрывания спектров) и в растворе не содержалось ионов, гасящих флюоресценцию.



Надо выбирать индикатор так, чтобы спектр флуоресценции индикатора и спектр абсорбции среды полностью или частично не перекрывались.



Необходимо учитывать тушащее действие компонентов раствора. Например, Cl^- -ионы ослабляют (тушат) флуоресценцию хинина



Надо учитывать pH раствора т.к. может случиться следующее: поскольку сама среда, в которой ведется титрование, окрашена, может оказаться, что и ее цвет изменяется с повышением или понижением кислотности

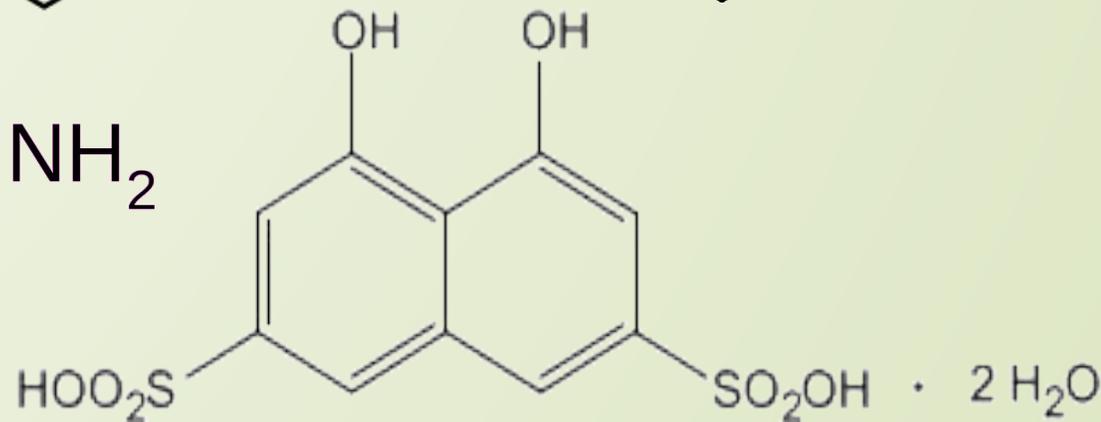
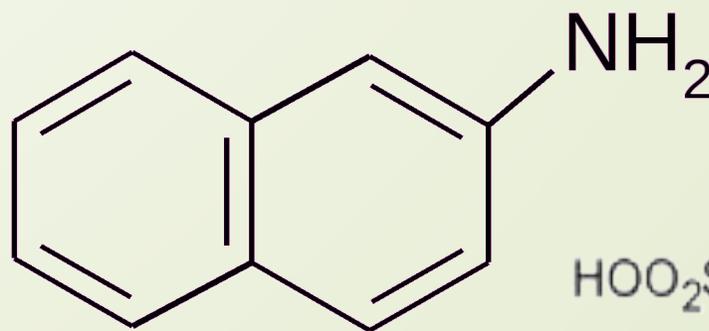
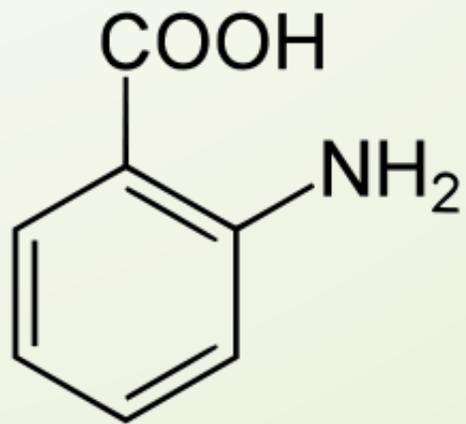
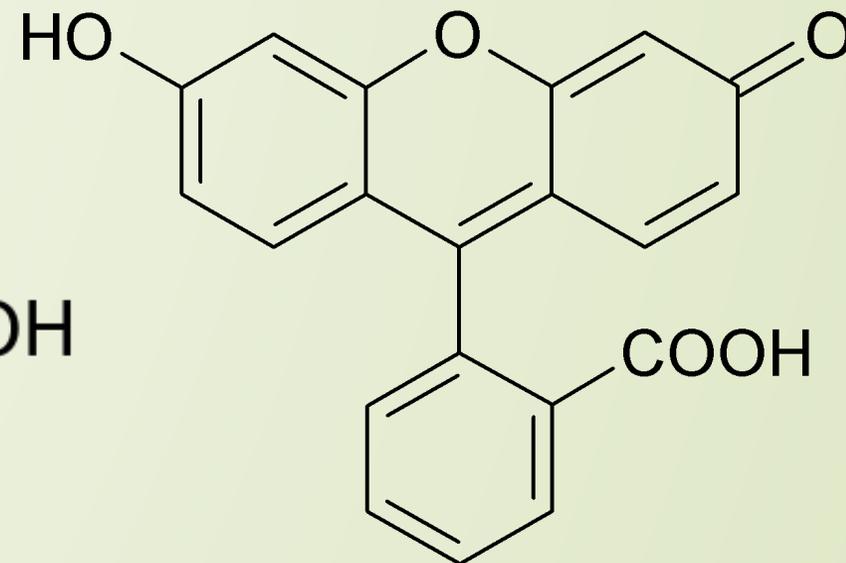
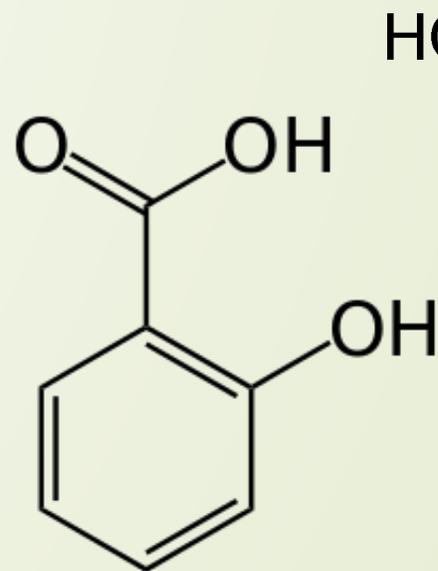
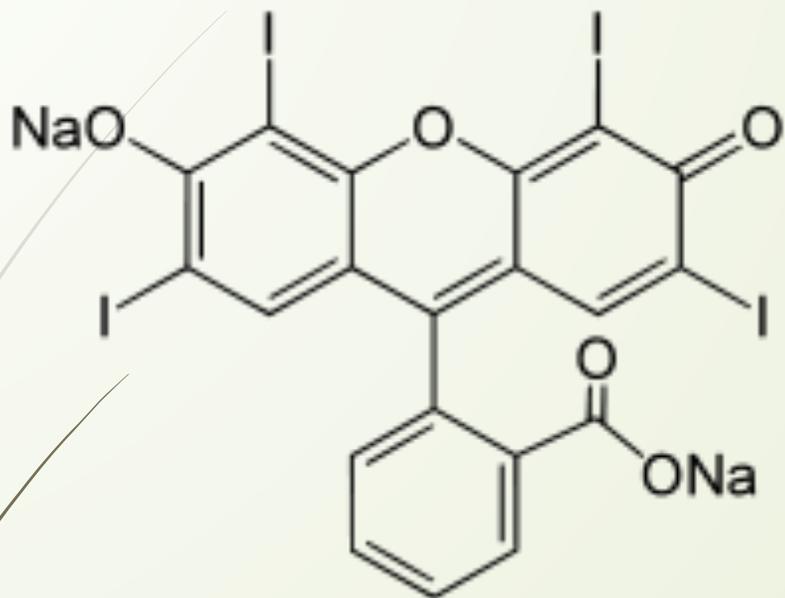


Табл. 1.- КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

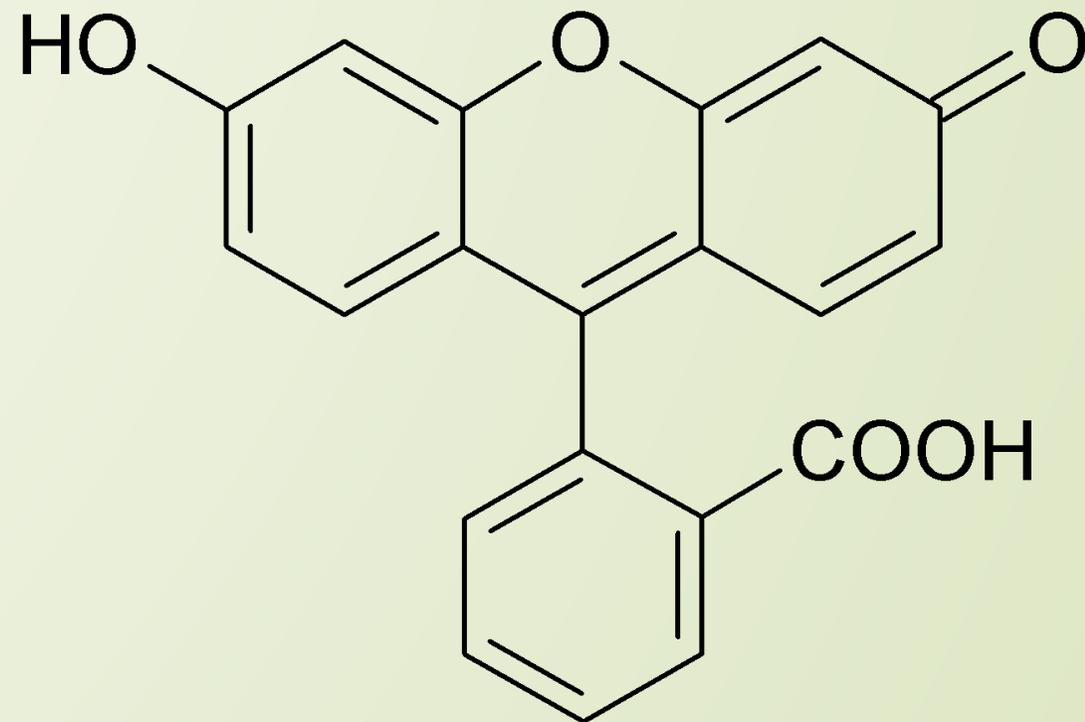
Индикатор	Интервал пере- хода (рН)	Изменение окраски	Концентра- ция р-ра индикатора, % по массе
Эозин (тетра- бромфлюо- ресцеин)	0,0 3,0	Не флуоресцирует - зеленая	1 в водном р-ре*
4-Этоксинакри- дин	1,2-3,2	Зеленая - синяя	1 в этаноле
Антрапиловая к-та	1,5-3,0 4,5-6,0	Не флуоресцирует - голубая Голубая - темно-синяя	0,1 в 50%- ном эта- ноле
Салициловая к-та	12,5-14,0 2,5-4,0	Темно-синяя - не флуоресцирует Не флуоресцирует - темно-синяя	0,5 в водном р-ре*
Эритрозин В (тетрапод- флуоресце- ин)	2,5-4,0	Не флуоресцирует - светло-зе- леная	0,2 в водном р-ре*
2-Нафтиламин	2,8-4,4	Не флуоресцирует - фиолетовая	0,5 в этаноле
Хромотропо- вая к-та	3,1-4,4	Не флуоресцирует - голубая	5 в воде
1-Нафтиламин	3,4-4,8	Не флуоресцирует - синяя	0,5 в этаноле
Хинин	3,0 5,0 9,5-10,0	Синяя светло-фиолетовая Светло-фиолетовая - не флуорес- цирует	0,1 в этаноле
Морин	3,1-4,4 8,0 9,8	Не флуоресцирует - зеленая Зеленая желто-зеленая	0,2 в воде
Флуоресцеин	4,0-4,5/6,0	Розово-зеленая - зеленая	1 в водном р-ре*
Дихлорфлюо- ресцеин	4,0-6,6	Сине-зеленая - зеленая	1 в этаноле
Акридин	5,2-6,6	Зеленая - фиолетовая	0,1 в этаноле
Люминол	6,0-7,0	Не флуоресцирует - синяя	0,1 в воде
Хинолин	6,2-7,2	Синяя - не флуоресцирует	Насыщ. в во- де
Кумарин	9,5-10,5	Не флуоресцирует - светло-зеле- ная	0,1 в этаноле

*Na - соль индикатора.

Структурные формулы некоторых индикаторов

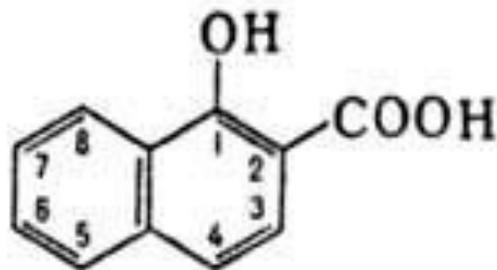


Свечение флуоресцеина в ультрафиолетовых лучах

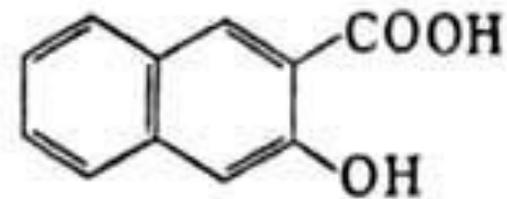


Пример применения титрования с использованием флуоресцентных индикаторов

- Кислые растворы 3-окси-2-нафтойной кислоты имеют зеленую флуоресценцию, которая при добавлении алюминия переходит в синюю; это явление используют для индикации конечной точки титрования ионов алюминия.



I



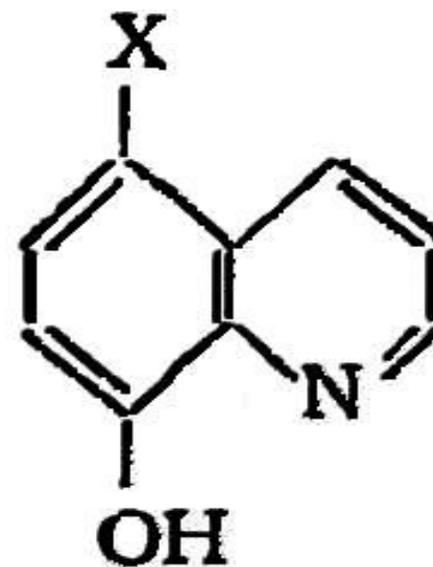
II



С помощью 3-окси-2-нафтойной кислоты можно отдельно определять титрованием раствором ЭДТА железо (III) и алюминий при их совместном присутствии; при этом железо титруют при рН около 2 до исчезновения синей окраски его комплекса с индикатором, а затем при рН = 3 (глициновый буферный раствор) титруют алюминий до перехода синей флуоресценции раствора в зеленую.

В качестве флуоресцентного индикатора применяют также 8-оксихинолин-5-сульфокислоту, которая при взаимодействии с металлами образует растворимые комплексы (а не осадки). Этот реактив в растворе цинка при pH ~ 10 (аммиачный буферный раствор) дает сильную желто-зеленую флуоресценцию, которая исчезает в конечной точке титрования цинка раствором ЭДТА, что позволяет определять катион цинка

□ X - SO₃H



Закон эквивалентов

$$c\left(\frac{1}{Z} X\right) \cdot V_{\Pi}(X) = c\left(\frac{1}{Z} T\right) \cdot V(T).$$

Прямое
титрование

$$c\left(\frac{1}{Z} X\right) = \frac{c\left(\frac{1}{Z} T\right) \cdot V(T)}{V_{\Pi}(X)}.$$

$$\begin{aligned} m(X) &= c\left(\frac{1}{Z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{Z} X\right) \cdot V_{\text{K}}(X) = \\ &= \frac{c\left(\frac{1}{Z} T\right) \cdot V(T)}{V_{\Pi}(X)} \cdot M\left(\frac{1}{Z} X\right) \cdot V_{\text{K}}(X). \end{aligned}$$

Обратное
титрование

$$c\left(\frac{1}{Z} X\right) = \frac{c\left(\frac{1}{Z} T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{Z} T_2\right) \cdot V(T_2)}{V_{\Pi}(X)}.$$

$$\begin{aligned} m(X) &= c\left(\frac{1}{Z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{Z} X\right) \cdot V_{\text{K}}(X) = \\ &= \frac{c\left(\frac{1}{Z} T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{Z} T_2\right) \cdot V(T_2)}{V_{\Pi}(X)} \cdot M\left(\frac{1}{Z} X\right) \cdot V_{\text{K}}(X), \quad (2.20) \end{aligned}$$

Плюсы метода:

- Титрование окрашенных и непрозрачных растворов



□ Восполняют пробелы цветных индикаторов

Индикатор	Интервал перехода pH	Значение pT	Окраска		pK _H Ind
			в кислой среде, молекулярная форма	в щелочной среде, ионная форма	
Тимоловый голубой (1-й переход)	1,2—2,8	2	Красный	Желтый	1,7
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	4	Красный	Желтый	3,7
Метиловый красный	4,4—6,2	5	Красный	Желтый	5,1
Лакмус	5,0—8,0	7	Красный	Синий	—
Феноловый красный	6,4—8,0	7	Желтый	Красный	8,0
Тимоловый голубой (2-й переход)	8,0—9,6	8	Желтый	Голубой	9,2
Фенолфталеин	8,0—10,0	9	Бесцветный	Красный	9,2
Тимолфталеин	9,4—10,6	10	Бесцветный	Синий	9,7
Ализариновый желтый	10,0—12,0	11	Желтый	Сиреневый	10,7

* Более полные сведения об индикаторах приведены в справочниках.

Минусы метода:

- Нужны особые условия (кварцевая лампа, ртутная лампа, электрическая лампа, особая установка для титрования)



□ При наблюдении больше устают глаза



Применение:

- Титрование вин, пива, смол, ПАВ, эфирных масел, растительных экстрактов, растворов технических продуктов и ВИТАМИНОВ



▣ Определение ионов металлов с высокой точностью





Спасибо за внимание!