

УДК 543.257:681.142.2

В. А. Кропотов

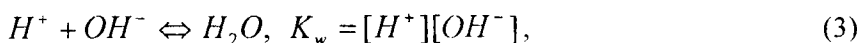
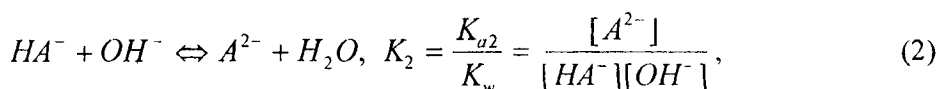
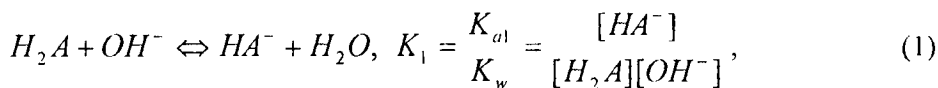
## АППРОКСИМАЦИЯ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЛОГАРИФМИЧЕСКИМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ. ОБРАБОТКА ТИТРОВАНИЯ ДВУХОСНОВНОЙ КИСЛОТЫ

Для прецизионной оценки точек эквивалентности в потенциометрическом титровании многоосновной и, в частности, двухосновной кислоты применяют методы (см., например, [1-8]), базирующиеся на соотношениях материального баланса и закона действия масс. Наибольшее распространение из них получили методы [5-8], в которых физико-химические характеристики кривой титрования определяют одновременно с точками эквивалентности. Недостатком методов [5-8] является их низкая эффективность и возможность получения неадекватных результатов при обработке титрований кислот средней силы или кислот, имеющих близкие последовательные константы диссоциации. Потенциально лучшими в этом отношении свойствами обладает аппроксимация кривой титрования логарифмическими зависимостями [9]. В связи с этим представлялось целесообразным выяснить возможность использования этого метода для оценки точек эквивалентности в титрованиях, когда методы [5-8] могут привести к не имеющим физического смысла результатам.

В данной работе представлены результаты обработки кривых титрования различных двухосновных кислот с помощью логарифмической аппроксимации. При этом предполагали, что ионная сила титруемого раствора при добавлении титранта остается практически неизменной.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

При титровании кислоты  $H_2A$ , слабой по обеим ступеням диссоциации, в растворе устанавливаются равновесия:



где  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  -- последовательные константы диссоциации кислоты  $H_2A$ ;  $K_w$  – ионное произведение воды.

Если предположить, что титруемый раствор изначально содержит некоторое количество сильной кислоты или основания, то для равновесных концентраций компонентов до первой точки эквивалентности из уравнений (1) – (3) и условий материального баланса будем иметь:

$$[H_2A] = \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \quad (4)$$

$$[HA^-] = \frac{c_t(V + V')}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \quad (5)$$

$$[A^{2-}] = y_1 = \frac{K_2}{K_1} \frac{\left[ \frac{c_t(V + V')}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \right]^2}{\left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right]} \quad (6)$$

$$[OH^-] = x_1 - y_1 + z_1 = \frac{\left[ \frac{c_t(V + V')}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \right]}{\left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] K_1} \quad (7)$$

$$[H^+] = z_1 = \frac{K_w K_1 \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right]}{\left[ \frac{c_t(V + V')}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \right]} \quad (8)$$

где  $V_0$  – начальный объем титруемого раствора;  $V$  – добавленный объем титранта;  $V_{e1}$ ,  $V_{e2}$  – объемы титранта, соответствующие первой и второй точкам эквивалентности;  $V'$  – объем титранта, отвечающий содержанию в титруемом растворе примеси сильной кислоты или кислой соли (в первом случае  $V'$  имеет отрицательное значение);  $c_t$  – концентрация титранта;  $x_1$  – изменение концентрации кислоты  $H_2A$  вследствие неполного протекания реакции (1). Значения поправок  $y_1$  и  $z_1$  здесь и далее определяется с помощью соответствующих математических выражений.

Объем  $V'$  связан с объемами  $V_{e1}$  и  $V_{e2}$  формулой

$$V' = V_{e2} - 2V_{e1} \quad (9)$$

Между первой и второй точками эквивалентности будут справедливы равенства:

$$[H_2A] = y_2 = \frac{K_2}{K_1} \frac{\left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 - y_2 \right]^2}{\left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right]} \quad (10)$$

$$[HA^-] = \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 - y_2 \quad (11)$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \quad (12)$$

$$[OH^-] = x_2 + y_2 + z_2 = \frac{\left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right]}{\left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 - y_2 \right] K_2} \quad (13)$$

$$[H^+] = z_2 = \frac{K_w K_2 \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 - y_2 \right]}{\left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right]} \quad (14)$$

где  $x_2$  — изменение концентрации аниона  $A^{2-}$  вследствие неполного протекания реакции (2).

За второй точкой эквивалентности, где присутствует избыток щелочи, для равновесных концентраций можно записать:

$$[H_2A] = y_3 = \frac{\left[ \frac{c_t(V_{e1} + V')}{V_0 + V} - x_3 + y_3 + z_3 \right]}{\left[ \frac{c_t(V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right]^2 K_1 K_2} \quad (15)$$

$$[HA^-] = x_3 - 2y_3 - z_3 = \frac{\left[ \frac{c_t(V_{e2} - V_{e1})}{V_0 + V} - x_3 + y_3 + z_3 \right]}{\left[ \frac{c_t(V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right] K_2} \quad (16)$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_t(V_{e2} - V_{e1})}{V_0 + V} - x_3 + y_3 + z_3 \quad (17)$$

$$[OH^-] = \frac{c_t(V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \quad (18)$$

$$[H^+] = z_3 = \frac{K_w}{\left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_3 \right]} \quad (19)$$

где  $x_3$  – изменение концентрации аниона  $OH^-$  вследствие неполного протекания реакций (1) - (3).

Если теперь в эмпирическое уравнение Нернста

$$E = E^{01} + S \lg[H^+] \quad (20)$$

(где  $E^{01}$  – реальный потенциал индикаторного электрода;  $S$  – крутизна его электродной функции) подставить значения равновесных концентраций ионов водорода на различных участках кривой титрования и принять форму записи [9], то можно получить следующие логарифмические зависимости:

$$E = L_1 = a_1 + b_1 \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 b_1 \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \right], \quad (21)$$

$$E = L_2 = a_2 + b_2 \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 + w_1 y_2 \right] + w_2 b_2 \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (22)$$

$$E = L_3 = a_3 + b_3 \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right] + w_3 b_3 \lg \left[ \frac{c_t V_{e2}}{V_0 + V} - x_3 \right], \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} a_1 &= E^{01} + S \lg(K_w K_1); \quad b_1 = S; \quad w_1 = -1; \\ a_2 &= E^{01} + S \lg(K_w K_2); \quad b_2 = S; \quad w_2 = -1; \\ a_3 &= E^{01} + S \lg K_w; \quad b_3 = -S; \quad w_3 = 0. \end{aligned}$$

При измерении pH значения параметров будут следующими:

$$\begin{aligned} a_1 &= -\lg(K_w K_1); \quad b_1 = -1; \quad w_1 = -1; \\ a_2 &= -\lg(K_w K_2); \quad b_2 = -1; \quad w_2 = -1; \\ a_3 &= -\lg K_w; \quad b_3 = 1; \quad w_3 = 0 \end{aligned}$$

Уравнение (21) предназначено для описания кривой титрования до 1-й точки эквивалентности, уравнение (22) – между 1-й и 2-й точками эквивалентности, а уравнение (23) – за 2-й точкой эквивалентности. Точками сопряжения зависимостей  $L_i$  служат соответственно первая и вторая точки эквивалентности.

В том случае, когда кислота по 1-ой ступени диссоциации является сильной, множитель  $w_1$  равен нулю.

Значения констант равновесий (1) и (2) можно рассчитать по формулам

$$\lg K_1 = \frac{a_1 - a_3}{b_1} = \frac{a_3 - a_1}{b_3} \quad (24)$$

$$\lg K_2 = \frac{a_2 - a_3}{b_2} = \frac{a_3 - a_2}{b_3} \quad (25)$$

Поправки  $x_i$ ,  $y_i$  и  $z_i$  на обратимость реакций (1) – (3) можно вычислить с помощью выражений:

а) До 1-ой точки эквивалентности

$$\begin{aligned} \lg(x_1 - y_1 - w_1 z_1) &= \frac{a_1 - a_3}{b_3} + \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + \\ &+ \left( w_1 \frac{b_1}{b_3} - w_3 \right) \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \right] \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \lg y_1 &= \frac{a_1 - a_2}{w_2 b_2} + \frac{b_1}{w_2 b_2} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + \\ &2 \frac{w_1 b_1}{w_2 b_2} \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \right] - \frac{1 + w_1}{w_2} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V_{e1})}{V_0 + V} - y_1 \right] \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \lg z_1 &= \lg K_w - \frac{a_1 - a_3}{b_3} - \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] - \\ &- \left( w_1 \frac{b_1}{b_3} - w_3 \right) \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 - y_1 \right] \end{aligned} \quad (28)$$

б) Между 1-ой и 2-ой точками эквивалентности

$$\lg(x_2 - y_2 - w_1 z_2) = \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 + w_1 y_2 \right] +$$

$$\left( w_2 \frac{b_2}{b_3} - w_3 \right) \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right] \quad (29)$$

$$\lg y_2 = \frac{a_2 - a_1}{b_1} + (1 - w_1) \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 + w_1 y_2 \right] +$$

$$+ w_2 \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right] \quad (30)$$

$$\lg z_2 = \lg K_w - \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 + w_1 y_2 \right] -$$

$$- \left( w_2 \frac{b_2}{b_3} - w_3 \right) \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right] \quad (31)$$

в) За второй точкой эквивалентности

$$\lg(x_3 - (1 - w_1)y_3 + w_1 z_3) = \frac{a_3 - a_2}{b_2} + \frac{b_3}{b_2} \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right] +$$

$$+ \left( w_3 \frac{b_3}{b_2} - w_2 \right) \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V_{e1})}{V_0 + V} - x_3 + y_3 - w_1 z_3 \right] \quad (32)$$

$$\lg y_3 = \frac{a_3 - a_1}{b_1} + \frac{b_3}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right] - w_1 \lg [x_3 - (1 - w_1) + w_1 z_3] \quad (33)$$

$$\lg z_3 = \lg K_w - \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right] \quad (34)$$

Структура приведенных выше соотношений остается точно такой же и при обработке титрования двухкислотного основания

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы двухосновных кислот на фоне 0,5 М КСl готовили растворением точных навесок реактивов марки х.ч. и о.с.ч. в свободной от  $\text{CO}_2$  воде. Раствор титранта – NaOH, не содержащий карбонатов, получали по методике [10], стандартизовали по бифталату калия и в последующем хранили в полиэтиленовом сосуде, снабженном поглотительной трубкой с натронной известью. Концентрация титранта была равна 0,07543 М. рН растворов с точностью 0,001 ед. рН измеряли стеклянным электродом (ЭСЛ 43-07) в паре с хлорид серебряным электродом сравнения с помощью иономера И-120М. Титрование проводили в закрытом сосуде, связанном с атмосферой поглотительной трубкой с натронной известью, при 25 °С микробюреткой с микрометрическим винтом ( $\sigma_v \leq 0,001$  мл). Перед вводом в сосуд для титрования растворов из него предварительно вытесняли воздух азотом. Общее число точек на кривых титрования равнялось 33; инкремент объема титранта был равен 0,15 мл,  $V_0=99,755$  мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из трех оцениваемых объемов  $V_{e1}$ ,  $V_{e2}$  и  $V^1$  в случае титрования двухосновной кислоты (или двухкислотного основания) только два являются независимыми, выбор которых является произвольным. В данной работе в качестве независимых объемов принимали  $V_{e1}$  и  $V_{e2}$ , а значение  $V^1$  рассчитывали формуле (9).

Грубую оценку точек эквивалентности проводили методом Грана [4, 11]. Затем, полагая поправки  $x_i$ ,  $y_i$  и  $z_i$  пренебрежимо малыми, с помощью этих оценок по средним точкам соответствующих участков и зависимостям  $L_i$  вычисляли начальные приближения  $a_i$ . В дальнейшем значения искомым параметров уточняли минимизацией остаточной суммы квадратов

$$Q = \sum_{j=1}^M \phi_j (E_j - L_{1,j})^2 + \sum_{j=M+1}^P \phi_j (E_j - L_{2,j})^2 + \sum_{j=P+1}^N \phi_j (E_j - L_{3,j})^2 \quad (35)$$

(где  $M, P, N$  – число точек до 1-й, 2-й точек эквивалентности и общее число точек на кривой титрования соответственно;  $\phi_j$  – весовая функция) модифицированным методом Пауэлла [12].

Расчеты проводили как с единичным, так и с инструментальным взвешиванием. Выбор весовой функции почти не влиял на получаемые оценки параметров и их воспроизводимость, но при инструментальном взвешивании число итераций увеличивался примерно в 1,5–2 раза. Число итераций при единичном взвешивании обычно было равно 6–8.

Результаты обработки данных титрования представлены в таблицах 1 и 2. Значение  $pK_w$  принимали равным 13,849, что соответствует ионной силе 0,5. Средние значения оценок параметров и их стандартных отклонений (приведены в круглых скобках) находили по 5 титрованиям. Действительные значения точек эквивалентности для различных кислот приведены в таблице 3.

Таблица 1.  
Результаты обработки титрования двухосновных кислот

Кислота	$\hat{V}_{e1}$ , мл	$\hat{V}_{e2}$ , мл	$\hat{V}'$ , мл	$\lg K_1$	$\lg K_2$
С расчетом $V^1$					
Глутаминовая	1,7656 (0,0009)	3,533 (0,011)	0,001 (0,011)	9,666 (0,010)	4,083 (0,011)
Щавелевая	1,7522 (0,0060)	3,5027 (0,0013)	-0,002 (0,012)	13,79 (0,95)	9,8814 (0,0052)
	1,7546* (0,0098)	3,5024* (0,0013)	-0,007* (0,019)	13,8422* (0,0046)	9,8805* (0,0071)
Янтарная	1,7335 (0,0055)	3,4850 (0,0019)	0,018 (0,012)	9,219 (0,010)	8,4999 (0,0056)
По определению $V^1=0$					
Глутаминовая	1,7656 (0,0010)	3,5313 (0,0020)	-	9,666 (0,011)	4,083 (0,010)
Щавелевая	1,7513 (0,0004)	3,5026 (0,0009)	-	14,433 (0,060)	9,8827 (0,0028)
	1,7512* (0,0005)	3,5025* (0,0010)	-	13,8436* (0,0034)	9,8816* (0,0042)
Янтарная	1,7426 (0,0009)	3,4853 (0,0017)	-	9,2041 (0,0051)	8,5006 (0,0054)

Согласно таблицам 1 и 3, все конечные точки титрования согласуются с соответствующими теоретическими величинами, но имеют различную воспроизводимость. Чем больше скачок, тем лучше воспроизводимость конечной точки, отвечающей ему. Для щавелевой кислоты расчет с  $w_1=0$ , когда кислота считается я по 1-й ступени диссоциации сильной (данные для  $w_1=0$  помечены в таблицах х звездочкой), почти не влияет на оценки  $\hat{V}_{e1}$ , но заметно улучшает воспроизводимость константы  $K_1$ . Для двух других кислот при таком расчете наблюдаются значительные систематические погрешности в конечных точках титрования. Значения объемов  $\hat{V}'$  в пределах погрешности измерения равны нулю. Если обработку данных проводить с использованием формулы  $V_{e2}=2V_{e1}$  (в этом случае по определению  $V^1=0$ ), точность определения конечных точек титрования с малым скачком заметно улучшается, а в остальных случаях – остается почти без изменения.

При обработке данных титрования растворов кислот с добавками небольших известных количеств сильной кислоты или соответствующей кислой соли в основном наблюдаются те же закономерности (см. таблицу 2), но есть и некоторые отличия. Так, полученные для янтарной кислоты оценки  $V_{e1}$ ,  $V_{e2}$  и  $V^1$  содержат систематическую погрешность, относительно небольшую в присутствии сильной кислоты и значительную в присутствии ее кислой соли. В последнем случае систематическая погрешность наблюдается и у объемов  $\hat{V}_{e1}$  и  $\hat{V}'$  при обработке щавелевой кислоты с  $w_1=-1$ .



Таблица 2.  
Результаты обработки титрования двухосновных кислот с добавкой сильной кислоты или кислой соли

Кислота	$\hat{V}_{e1}$ , мл	$\hat{V}_{e2}$ , мл	$\hat{V}^I$ , мл	$\lg K_1$	$\lg K_2$
С добавкой сильной кислоты					
Глутаминовая	2,0012 (0,0008)	3,7164 (0,0079)	-0,2860 (0,0090)	9,681 (0,017)	4,087 (0,011)
Щавелевая	1,976 (0,011)	3,6958 (0,0008)	-0,256 (0,021)	14,736 (0,062)	9,8899 (0,0052)
	1,976* (0,014)	3,6958* (0,0007)	-0,256* (0,028)	13,8473* (0,0048)	9,8899* (0,0065)
Янтарная	1,9744 (0,0060)	3,7040 (0,0039)	-0,245 (0,011)	9,268 (0,013)	8,487 (0,011)
С добавкой кислой соли					
Глутаминовая	1,4662 (0,0008)	3,246 (0,017)	0,314 (0,017)	9,674 (0,016)	4,082 (0,012)
Щавелевая	1,7030 (0,0073)	3,2482 (0,0018)	-0,158 (0,016)	11,481 (0,040)	9,7946 (0,0071)
	1,470* (0,023)	3,2463* (0,0018)	0,307* (0,046)	13,838* (0,010)	9,8797* (0,0088)
Янтарная	1,376 (0,010)	3,2943 (0,0035)	0,543 (0,020)	9,394 (0,016)	8,4941 (0,0097)

Таблица 3.  
Теоретические значения точек эквивалентности для различных условий титрования двухосновных кислот.

Кислота	$V_{e1}$	$V_{e2}$	$V^I$
В отсутствие добавок			
Глутаминовая	1,7656	3,5311	≈0
Щавелевая	1,7510	3,5019	
Янтарная	1,7417	3,4835	
В присутствии сильной кислоты			
Глутаминовая	2,0022	3,7043	-0,3002
Щавелевая	1,9983	3,6963	
Янтарная	1,9929	3,6857	
В присутствии кислой соли			
Глутаминовая	1,4653	2,2335	0,3029
Щавелевая	1,4706	3,2467	0,3055
Янтарная	1,4746	3,2599	0,3108

Таким образом, прецизионная оценка концентрации двухосновной кислоты в широком интервале значений последовательных констант диссоциации с помощью

логарифмической зависимостей возможна только при содержании в ней пренебрежимо малых количеств примеси. В общем случае точность определения концентраций компонентов будет зависеть от погрешностей обеих конечных точек и в первую очередь той, которой отвечает наименьший скачок. Если на кривой титрования один из скачков очень слабо выражен или отсутствует совсем, например, промежуточный скачок, как у янтарной кислоты, точность титрования будет мала. При этом, особенно, если в кислоте присутствуют заметные количества кислой соли, могут возникнуть значительные систематические погрешности.

### Список литературы

1. Мигдли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды.-М. -1980. -578 с.
2. Hansson I., Jagner D. Evaluation of the accuracy of Gran plots by means of computer calculations. Application to potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water // Anal. Chim. Acta. 1973. V. 65. P. 363.
3. Керейчук А.С., Чурикова А.А. Определение концентрации слабой кислоты в присутствии сильной методом потенциометрического титрования // Журн. аналит. химии. -1976. -Т.31. -№ 9. -С. 1734.
4. Johansson A., Johansson S., Gran G. Automatic titration by stepwise addition of equal volumes of titrant. Part VIII. Determination of alkalinity and total carbonate in sea water // Analyst. -1983. -V. 108. -P. 1086.
5. Briggs T. N., Stuehr J. E. Simultaneous potentiometric determination of precise equivalence points and pK values of Two- and Three-pK Systems // Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 1916.
6. Seymour M. D., Clayton J. W. Jr., Fernando Q. Determination of pKa values of acid components in atmospheric condensates by linearization of segmented titration curves // Anal. Chem. -1977. -V. 49. -P. 1429.
7. Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсеев А.М. К вопросу определения аналитической концентрации многоосновной кислоты при потенциометрическом титровании // Вестник МГУ. - Серия 2, химия. -1988. -Т.29. -№ 4. -С.354.
8. Кропотов В.А. Обработка данных потенциометрического титрования смеси сильной и слабой двухосновных кислот на ЭВМ // Журн. аналит. химии. -1990. -Т.45. -№.11. -С.2132.
9. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых комплексиметрического и седиметрического титрования логарифмическими зависимостями // Журн. аналит. химии. -1998. -Т.53. -№.6. -С.566.
10. Коростелев В.П. Лабораторная техника химического анализа.-М.: Химия, 1981. -С. 126.
11. Gran G. Determination of the equivalence point in potentiometric titration. Part III // Analyst. -1952. -V.77. -P.661.
12. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование.-М.: Мир. 1975. - 534 с.

*Поступила в редакцию 10.05.2002 г.*