Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

кафедра Аналитической химии имени Алимарина И.П.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Преподаватель **ассистент,** ***Мартынов Леонид Юрьевич***

Москва, 2018 г.

Лекция 4

Кулонометрия. Кулонометрическое титрование

Кулонометрия. Кулонометрическое титрование

Кулонометрия - электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества ***Q***, необходимого для ***электролиза*** определяемого вещества.

Связь между количеством вещества ***n***, подвергнутого электропревращению (электролизу), и затраченным при этом количеством электричества ***Q*** определяется ***закономФарадея:***

$$n = \frac{Q}{zF} \qquad m = \frac{M \cdot Q}{zF},$$

где ***m*** - масса вещества, г; ***M*** - молярная масса, г/моль; ***Q*** - количество электричества, Кл; ***z*** - число электронов, участвующих в электродной реакции; ***F*** - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль).

Майкл Фарадей
(1791-1867,
Лондон)

Разновидности Кулонометрии

В зависимости от происходящих электродных процессов кулонометрические методы подразделяют на:

- ***прямую кулонометрию***
- ***косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование)***

В соответствии с контролируемым параметром кулонометрические методы разделяют на две группы:

- ***потенциостатические => E=const***
- ***гальваностатические (амперостатические) => I=const***

Условия проведения кулонометрического анализа

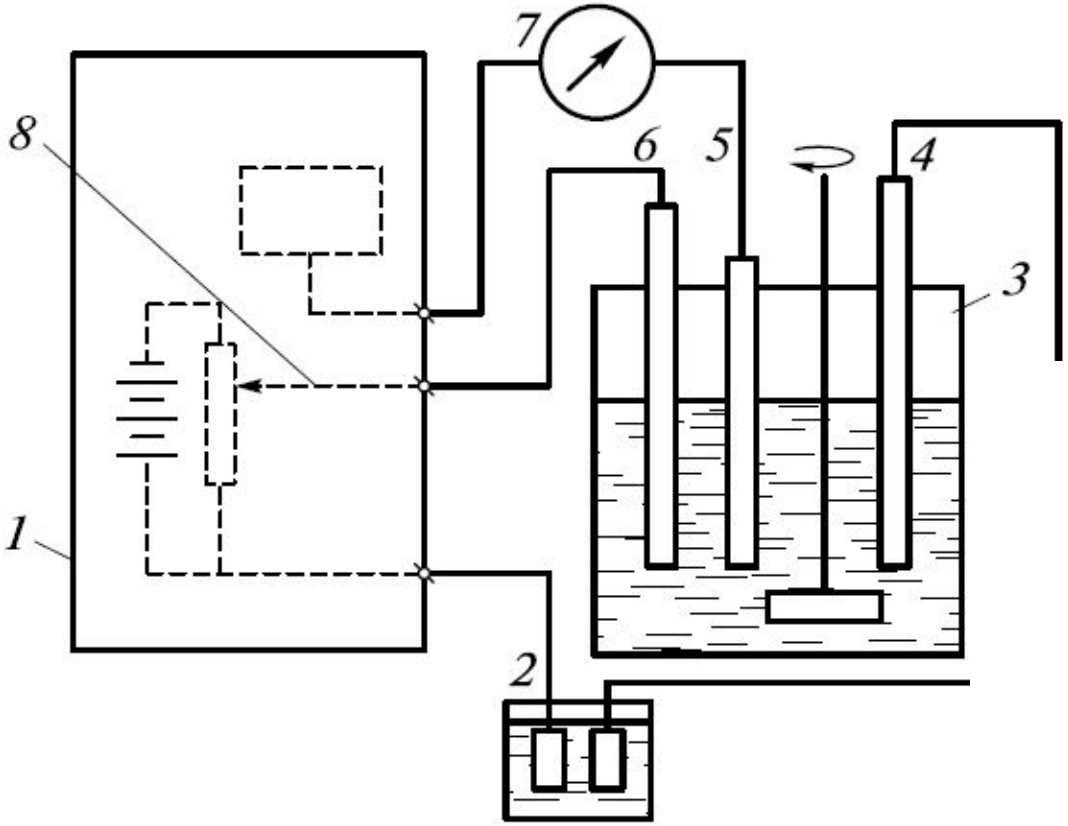
- **100 %-й выход по току** B_m**.** Выход по току дает ту часть количества протекшего электричества, которая приходится на долю данной электродной реакции

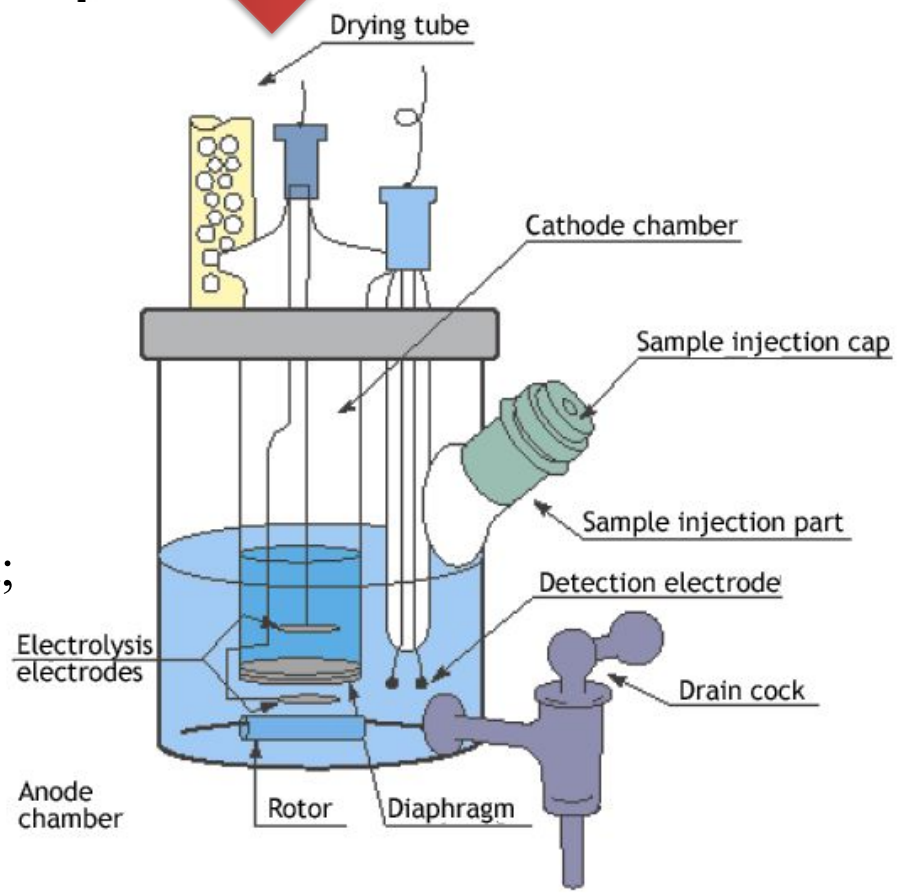
$$B_\tau = \frac{\Delta m_{пр}}{\sum \Delta m_{теор}} 100\%$$

$$B_\tau = \frac{Q_{теор}}{\sum Q_{пр}} 100\%$$

- **стехиометричность** электродной реакции
- отсутствие **побочных** электрохимических реакций
- наличие надежного способа определения **момента завершения** процесса электрохимической или химической реакций
- **точное определение количества электричества**, прошедшего через ячейку до момента завершения контролируемой реакции

Схема установки для прямой кулонометрии



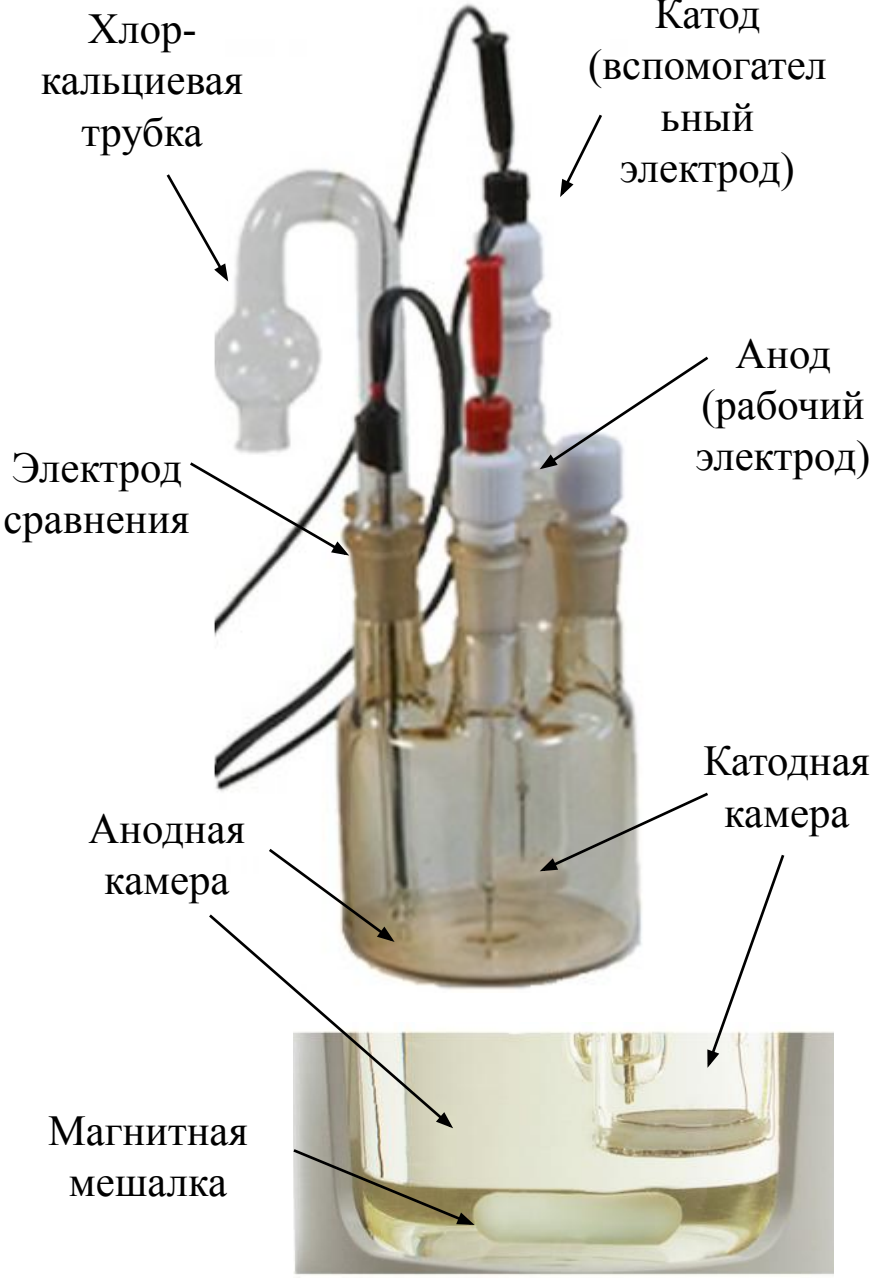


1 - потенциостат; *2* - кулонометр; *3* - ячейка; *4* - вспомогательный электрод; *5* - рабочий электрод; *6* - электрод сравнения; *7* - миллиамперметр; *8* - потенциометр

Кулонометр Эксперт 006 (ООО «Эконикс-эксперт», Россия)

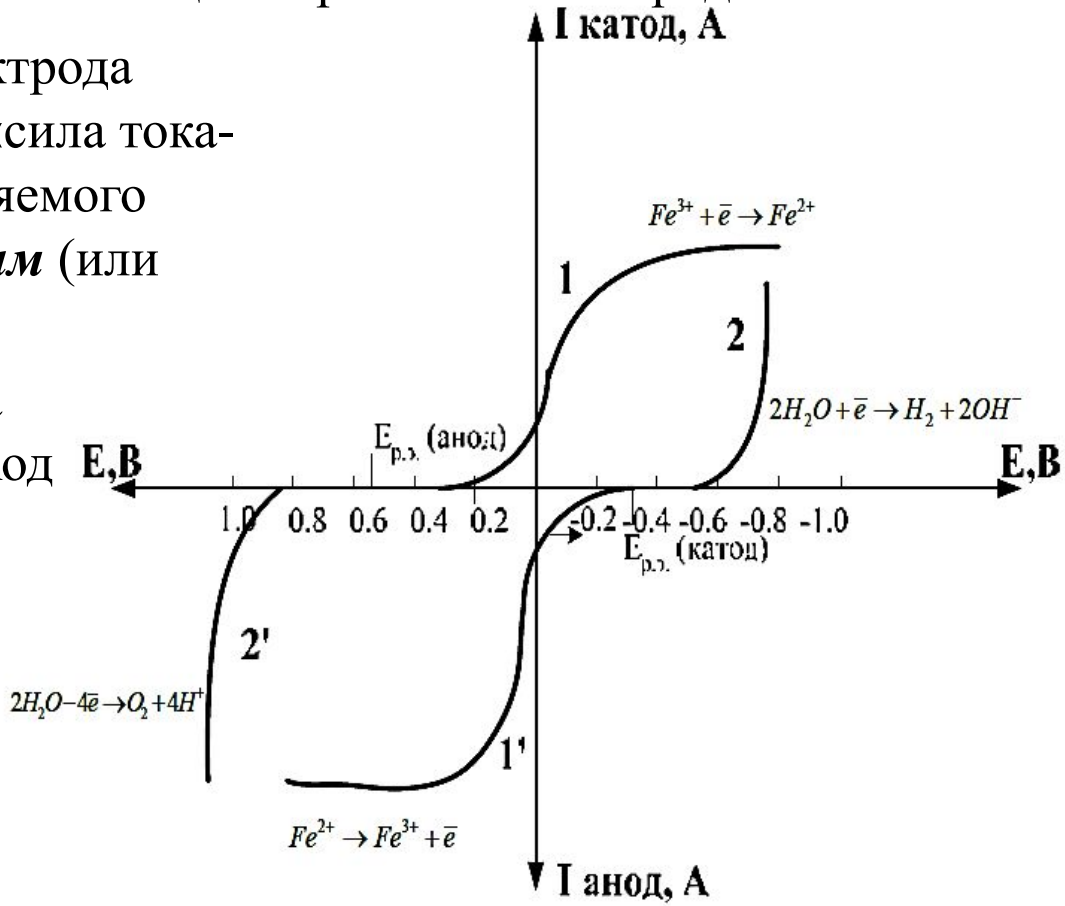
Электроды для кулонометрии

Кулонометрическая ячейка



Прямая потенциостатическая кулонометрия E = const

- Метод основан на проведении электродной реакции определяемого вещества при контролируемом **постоянном** потенциале рабочего электрода.
- Выбор потенциала рабочего электрода проводят на основании кривых «сила тока-потенциал» $I = f(E)$ для определяемого вещества, т. е. по ***вольтамперным*** (или поляризационным) кривым.
- Выбранное значение потенциала должно гарантировать 100% выход по току.



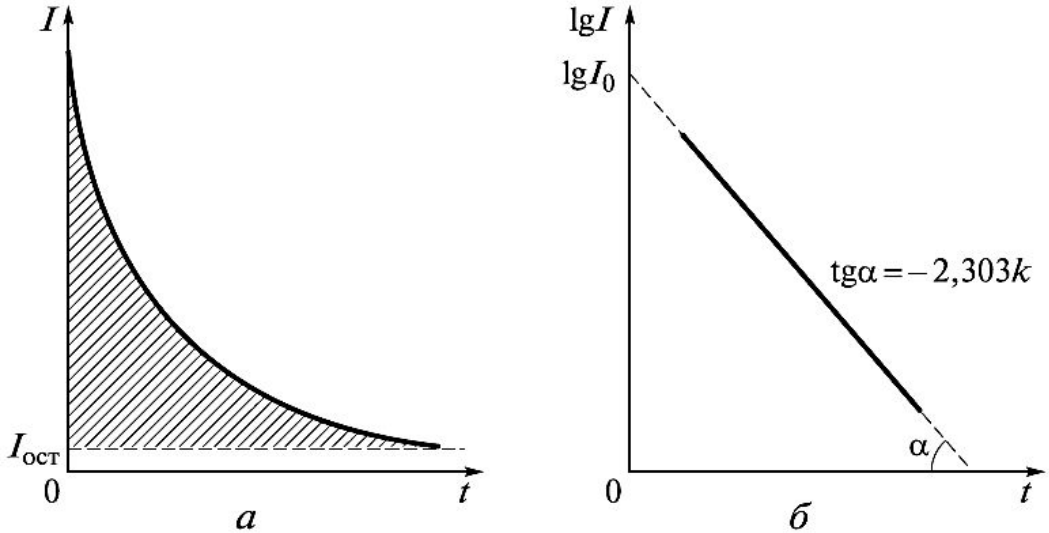
Вольт-амперные кривые катодного восстановления Fe^{3+}(1) и воды(2); и анодного окисления Fe^{2+}(1') и воды (2') на платиновом электроде

Определение количества электричества в прямой потенциостатической кулонометрии

Экспериментальная зависимость силы тока от времени электролиза выражается экспоненциальной кривой и описывается уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-kt} = I_0 \exp\left[-\frac{DS}{\delta V} t\right],$$

где I_t - сила тока в момент времени t; I_0 - сила тока в начальный момент электролиза; D - коэффициент диффузии определяемого вещества; S - площадь электрода; δ - толщина диффузионного слоя; V - объем анализируемого раствора; t - время электролиза.



Изменение силы тока электролиза во времени при проведении потенциостатической кулонометрии

Способы определения Q в прямой потенциостатической кулонометрии

- вычислить «вручную» площадь фигуры под кривой I = f(t)
- провести логарифмирование и рассчитать Q:

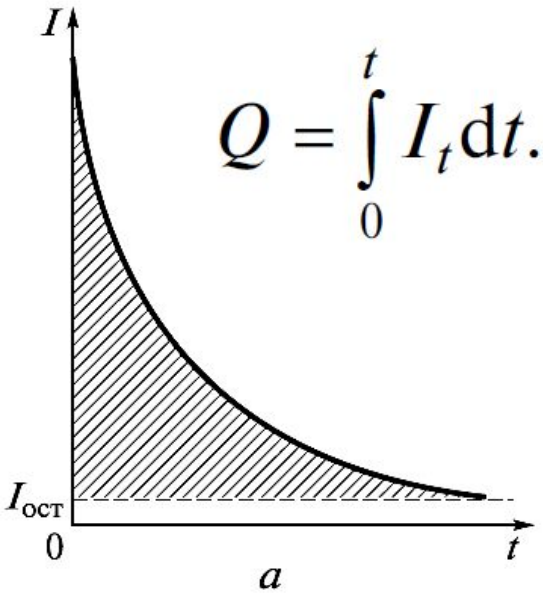
$$I_t = I_0 \cdot e^{-kt}$$

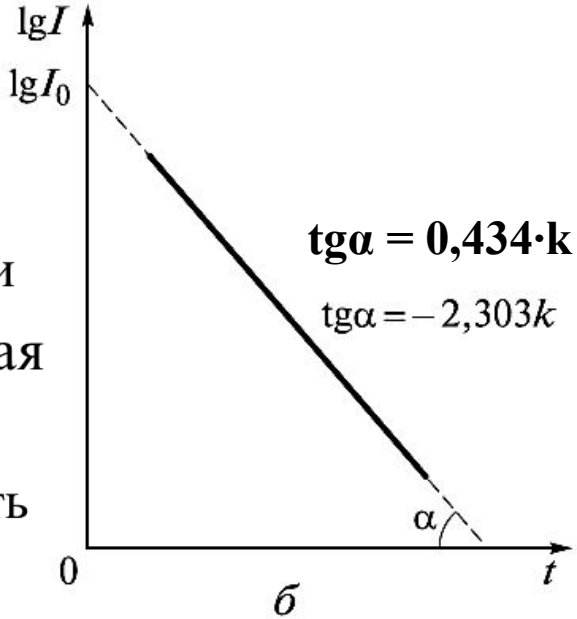
$$\lg I_t = \lg I_0 - 0{,}434\, k \cdot t$$

$$\mathrm{tg}\alpha = 0{,}434 \cdot k \;\Rightarrow\; k = \frac{\mathrm{tg}\alpha}{0{,}434} = 2{,}303 \cdot \mathrm{tg}\alpha$$

$$Q = \int_0^\infty I dt = I_0 \int_0^\infty e^{-kt} dt = \frac{I_0}{K}. \;\Rightarrow\; Q = \frac{I_0}{2{,}3 tg\alpha}$$

- с помощью **электрохимического кулонометра** - электролизеры, в котором протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии
- с помощью **электронного интегратора** (высокая точность, до 0,01 %)
- «old school» - вырезать фигуру под кривой и взвесить её на весах





Электрохимические кулонометры

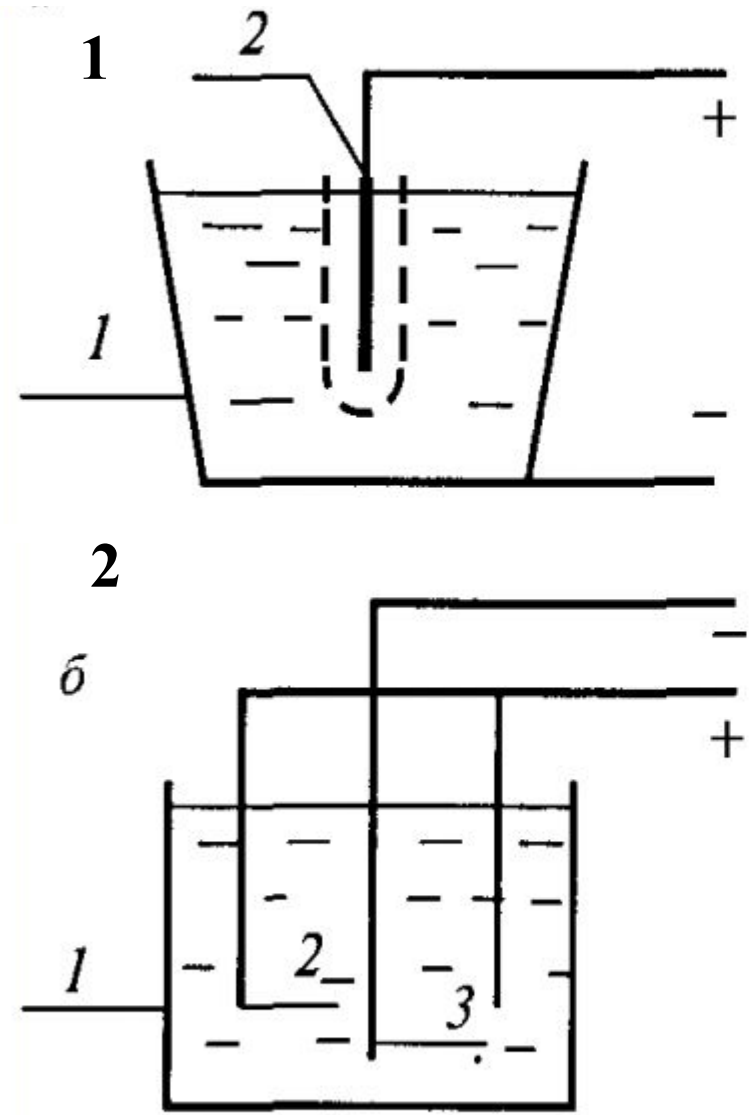
Применяются для определения точного количества электричества, прошедшего через электрическую цепь.

Различают:

- **весовые** (гравиметрические)
- **объемные** (газовые)
- **титрационные** кулонометры.

1. Весовой серебряный кулонометр – наиболее точен. Катод – Pt-чашка 1. Анод — Ag-пластинка или проволока 2 На рабочем электроде (катоде) происходит процесс $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$. Точность измерения ~0,005%.

2. Весовой медный кулонометр – электролизер 1 с двумя медными анодами 2 и катодом 3 также из меди. Реакция на рабочем электроде (катоде): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Точность ~ 0,1%.



Преимущества и области применения прямой потенциостатической кулонометрии

- Безэталонный (абсолютный) метод!
- Используется для определения **растворенных веществ**.
- Нижняя граница определяемых концентраций для этого метода составляет **10^{-6} моль/л** и обусловлена величиной остаточного тока. Абсолютные количества определяемых компонентов составляют **10^{-8} - 10^{-7} г.**
- Высокая точность (S_r = 0,002— 0,005).
- Высокая селективность (при правильном подборе потенциала электролиза, материала электрода и состава фонового раствора)
- При помощи катодных реакций можно определять многие ионы металлов - Bi(III), Co(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II) и другие - путем их восстановления до металла или до низших степеней окисления (Cr(VI) до Cr(III), Fe(III) до Fe(II) и др.).
- Анодные реакции на твердых электродах (платина, материалы на основе углерода) можно использовать для определения галогенидионов и SCN^-, а также As(III) (окисление до As(V)), Cr(II) (окисление до Cr(III)) и др.

Кулонометрическое титрование

- **КТ** - основано на взаимодействии определяемого вещества с титрантом, который получают электролизом; титрант в этом случае называют ***электрогенерированным***, а электрод, на котором его получают – ***генераторным***

титриметрическая реакция: $A + C \leftrightarrow AC\downarrow$

генераторная реакция: $D + ne^- \rightarrow C$

- Титрант в косвенной кулонометрии может быть электрогенерирован из материала электрода (серебро, медь, хром), из растворителя (H^+ и OH^- при электролизе воды) или из дополнительно вводимого **вспомогательного реагента**.

- Генерацию титранта можно проводить непосредственно в исследуемом растворе или вне его (кулонометрическое титрование **с внешней генерацией**).

Примеры генераторных реакций титранта в кулонометрическом титровании

Определяемое вещество	Генераторная электродная реакция	Химическая реакция
Кислоты сильные (H_3O^+) и слабые (HA)	$H_2O + e^- = {}^1/_2H_2 + OH^-$	$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$ $HA + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O$
Основания сильные (OH^-) и слабые (MOH)	$3H_2O - 2e^- = {}^1/_2O_2 + 2H_3O^+$	$OH^- + H_3O^+ \rightleftarrows 2H_2O$ $MOH + H_3O^+ \rightleftarrows M^+ + 2H_2O$
Ионы $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$; меркаптаны RSH	$Ag(тв.) - e^- = Ag^+$	$X^- + Ag^+ \rightleftarrows AgX\downarrow$ $RSH + Ag^+ \rightleftarrows AgSR\downarrow + H^+$
Ионы Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} и др.	$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e^- =$ $= Hg(ж.) + 2NH_3 + HY^{3-}$ (Y^{4-} — ион ЭДТА)	$HY^{3-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaY^{2-} + H^+$

Требования осуществления Кулонометрического титрования

- 100%-й выход по току при электрогенерации титранта
- быстрое колич. протекание химической реакции с определяемым компонентом.
- вспомогательный реагент должен разряжаться на электроде при сравнительно низких потенциалах, а его концентрация должна быть сравнительно высокой (в 1000 и более раз превышать концентрацию определяемого вещества).

Установка для кулонометрического титрования

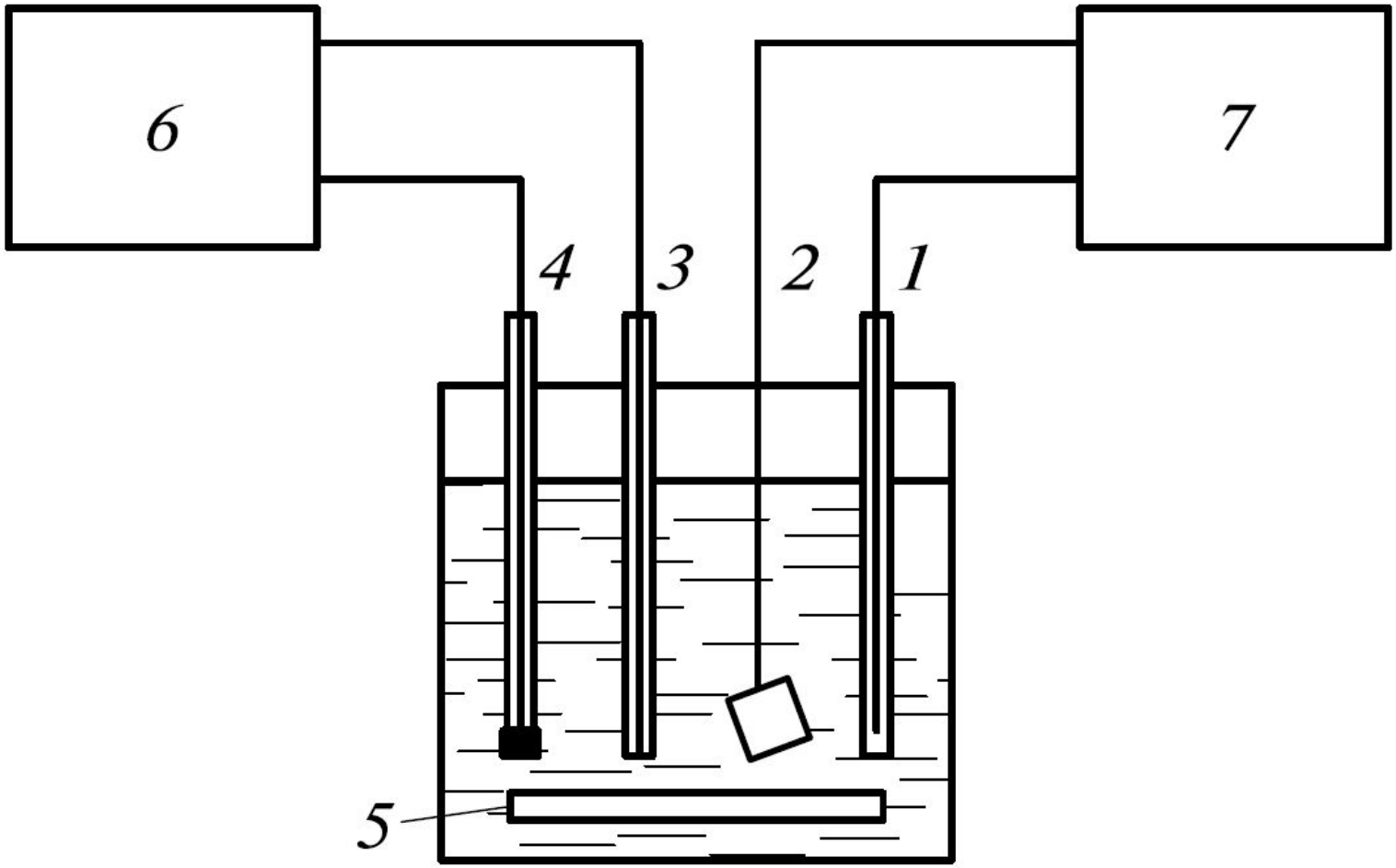


Схема установки для кулонометрического титрования с электрохимической индикацией конечной точки титрования:

1 - вспомогательный электрод; *2* - рабочий (генераторный) электрод; *3* - индикаторный электрод; *4* - электрод сравнения; *5* - мешалка; *6* - контур индикаторной системы; *7* - контур генераторной системы

Способы индикации конечной точки тирования

- **Визуальные** индикаторные методы (крахмал, метиловый оранжевый, фенолфталеин и т.д.)
- **Потенциометрический** (Pt электрод, если проводят окислительно-восстановительную реакцию, стеклянный электрод, если происходит реакция с изменением pH раствора, ИСЭ для осадительного или комплексометрического титрования)
- **Амперометрический** (см. тему Амперометрическое титрование)
- **Кондуктометрический**
- **Биамперометрический** (использование двух платиновых электродов, между которыми приложена разность потенциалов 50-200 мВ; преимущество – не нужен электрод сравнения

Преимущества кулонометрического титрования

- Можно опр. очень малые количества в-в с большой точностью.
- Можно использ. нестойкие титранты (Cr(II), Ti(III), Cu(I), Cl_2, Sn(II) и др.), приготовление и хранение которых при обычном анализе связано с большими трудностями.
- При выполнении К.Т. не нужно предварительно готовить точные стандартные р-ры. Стандарт – единица количества электричества (кулон).
- При К.Т. раствор не разбавляется, что особенно важно при работе с очень разбавленными растворами.
- Высокая воспроизводимость и точность (Sr = 0.5-1%)
- Легко автоматизировать.
- Метод – безэталонный, то есть **абсолютный!**

Примеры аналитического применения кулонометрического титрования

Титрант	Генераторная электродная реакция	Определяемое вещество
Cl_2	$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$	Ионы As(III), I^-
Br_2	$2Br^- - 2e^- = Br_2$	Фенол, анилин, 8-гидроксихинолин, гидразин, ионы As(III), Sb(III), U(IV) и др.
I_2	$2I^- - 2e^- = I_2$	H_2S, ионы $S_2O_3^{2-}$, As(III), Sb(III), H_2O и др.
Ce(IV)	$Ce^{3+} - e^- = Ce^{4+}$	Ионы Sn(II), Fe(II), Ti(III) и др.
Ag(II)	$Ag^+ - e^- = Ag^{2+}$	Ионы Ce(III), U(IV) и др.
Fe(II)	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	Ионы Cr(VI), Mn(VII), U(V) и др.
Ti(III)	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ti^{3+} + H_2O$	Ионы Fe(II), U(VI) и др.

Кулонометрическое титрование воды по Фишеру (Карл Фишер, 1935 г.)

Реактив Фишера:

Спирт – ROH (метанол или в н.в. моноэтиловыйиловый эфир диэтиленгликоля

Основание - пиридин, но чаще имидазол или первичные амины.

Диоксид серы – SO_2

Йод – I_2 (для проведения кулонометрического титрования используют KI)

Титрование представляет собой трехстадийный процесс:

1. $SO_2 + I_2 + H_2O = SO_3 + 2HI$
2. $C_5H_5N + SO_3 = [C_5H_5N]^+ [SO_3]^-$
3. $[C_5H_5N]^+ [SO_3]^- + CH_3OH = [C_5H_5NH]^+[CH_3OSO_3]^-$

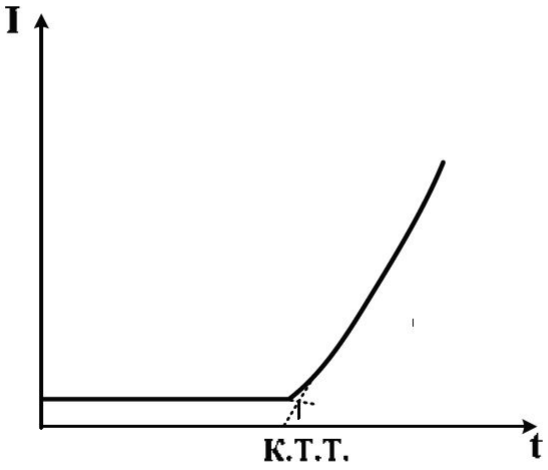
Генераторная реакция титранта (I_2)

Анод (+): $2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$

Катод (-): $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

По закону Фарадея

$$n(I_2) = \frac{I \cdot t}{2F} = n(H_2O)$$



Кривая титрования при биамперометрической индикации по электрогенерируемому иоду

Некоторые другие прикладные аспекты кулонометрии

- Контроль содержания и концентрации различных элементов
- Определение толщины металлических покрытий
- Анализ оксидных и коррозионных пленок
- Приготовления стандартных растворов и газовых смесей
- Разработка и оценка емкости ионообменных мембран
- Определения числа электронов, принимающих участие в ОВР