

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

кафедра Аналитической химии имени Алимарина И.П.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Преподаватель
Юрьевич

ассистент, Мартынов Леонид

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 законом Фарадея:

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

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 $\Rightarrow E=const$*
- *гальваностатические (амперостатические) $\Rightarrow I=const$*

Условия проведения кулонометрического анализа

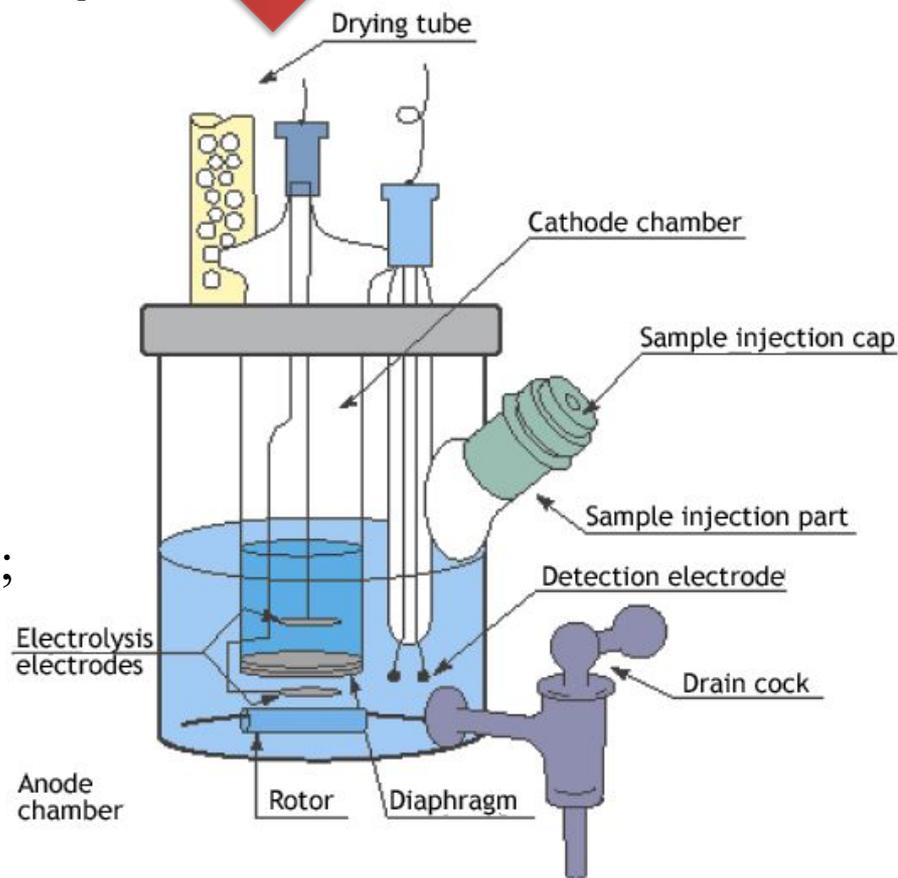
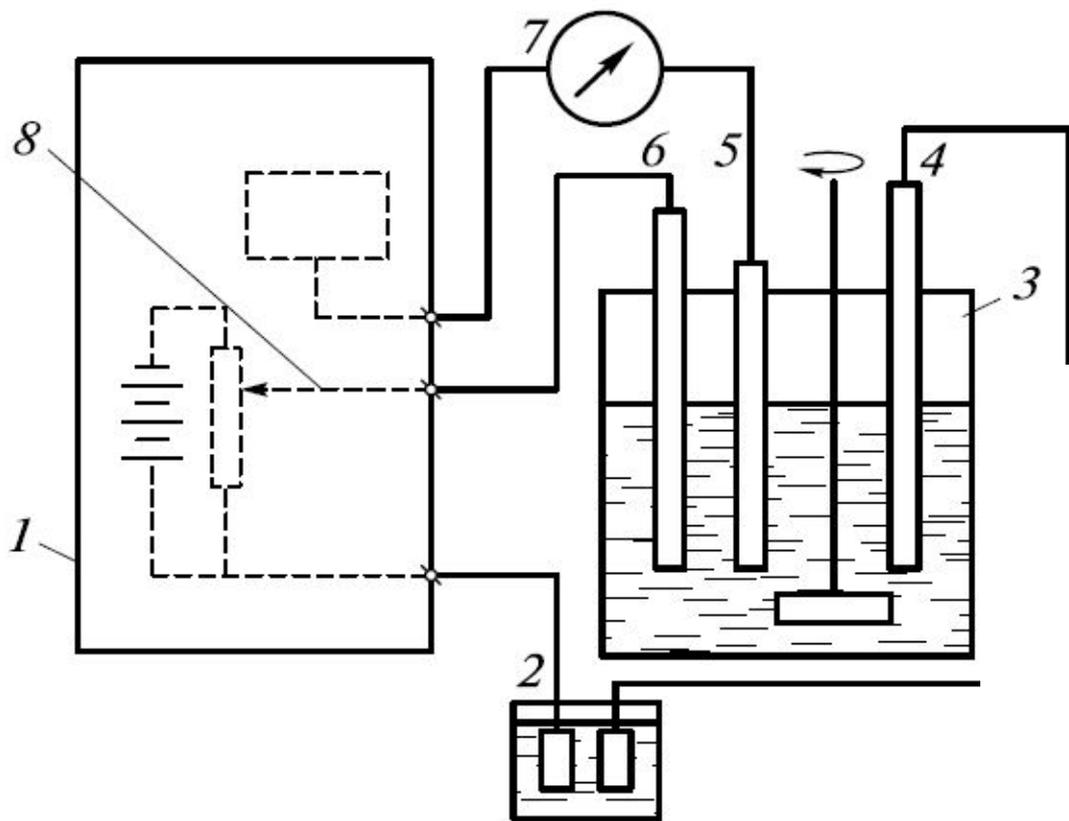
- **100 %-й выход по току B_m** . Выход по току дает ту часть количества протекшего электричества, которая приходится на долю данной электродной реакции

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

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

- **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

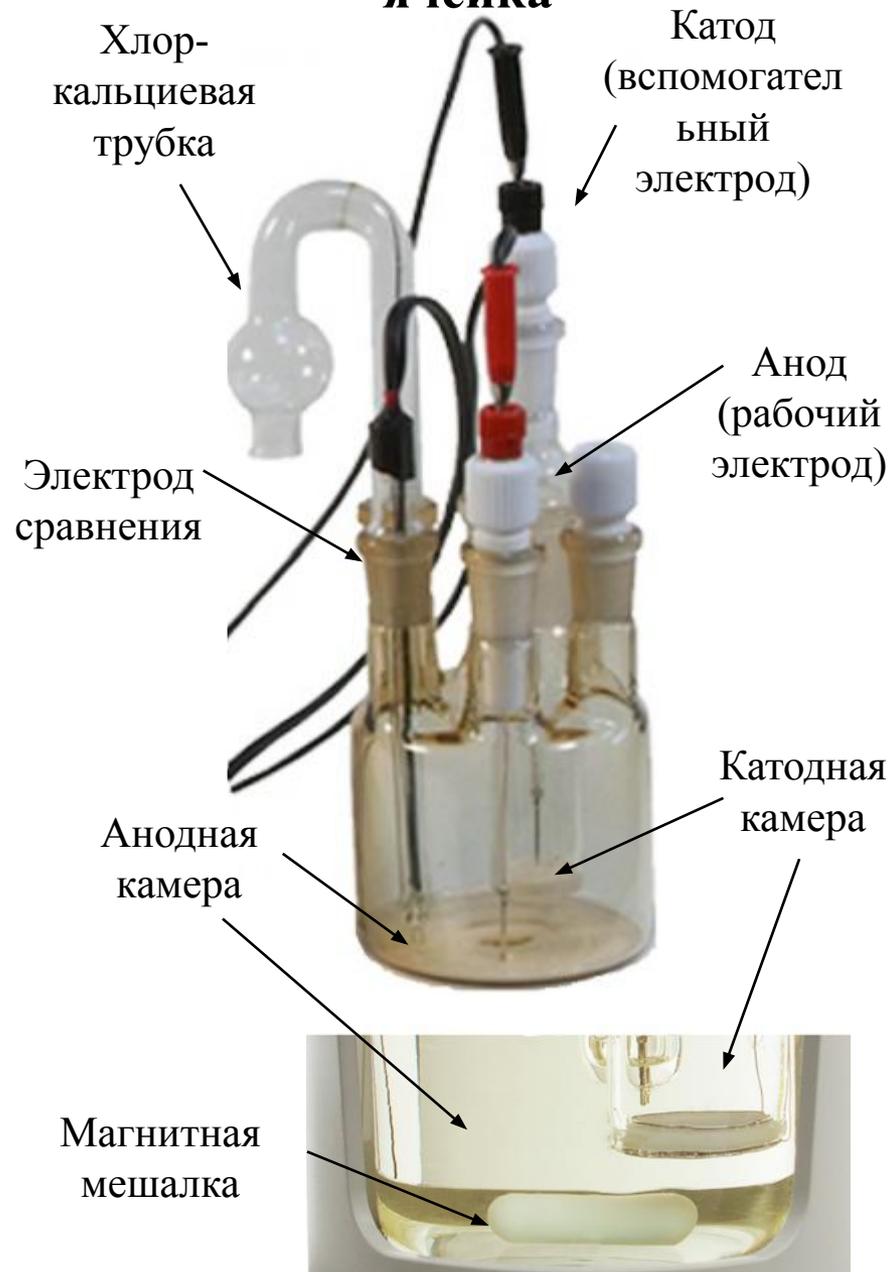


1 - потенциостат; 2 - кулонометр; 3 - ячейка;
4 - вспомогательный электрод; 5 - рабочий электрод; 6 - электрод сравнения; 7 - миллиамперметр; 8 - потенциометр

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



Кулонометрическая ячейка



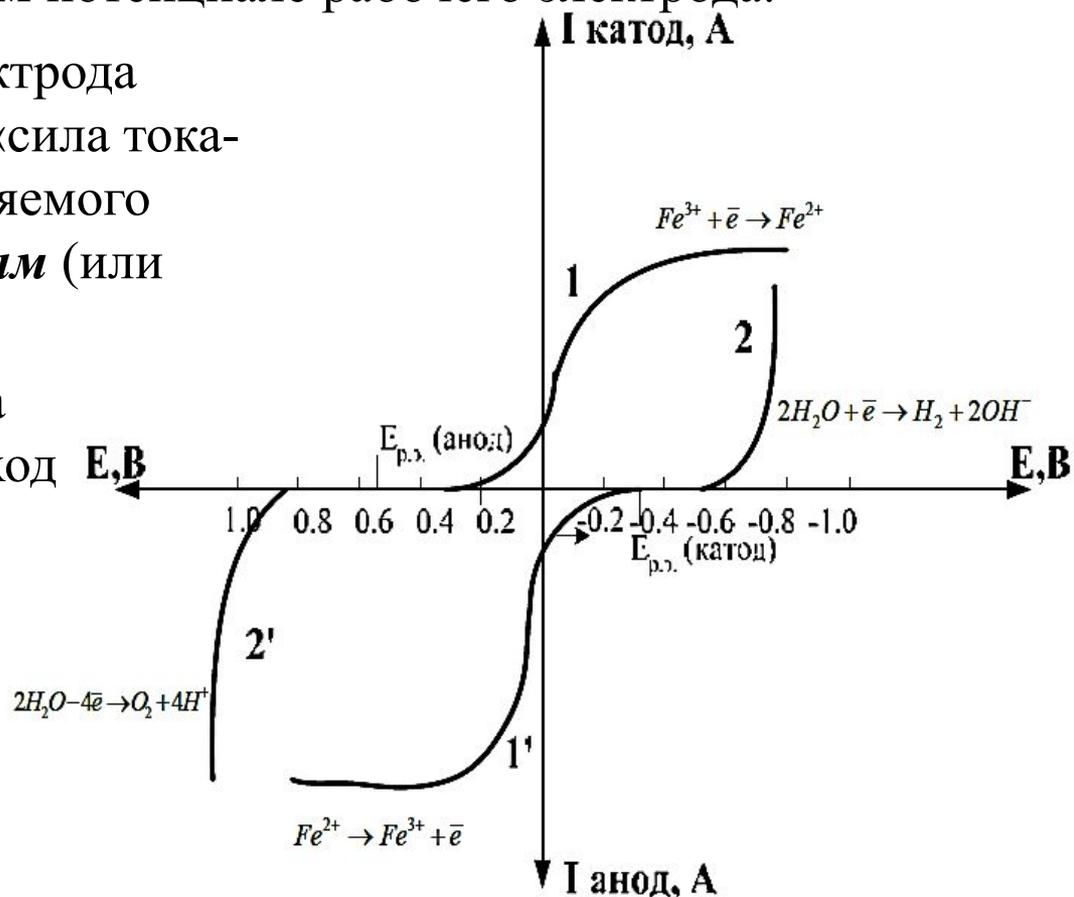
Электроды для кулонометрии



Прямая потенциостатическая кулонометрия

$$E = \text{const}$$

- 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.



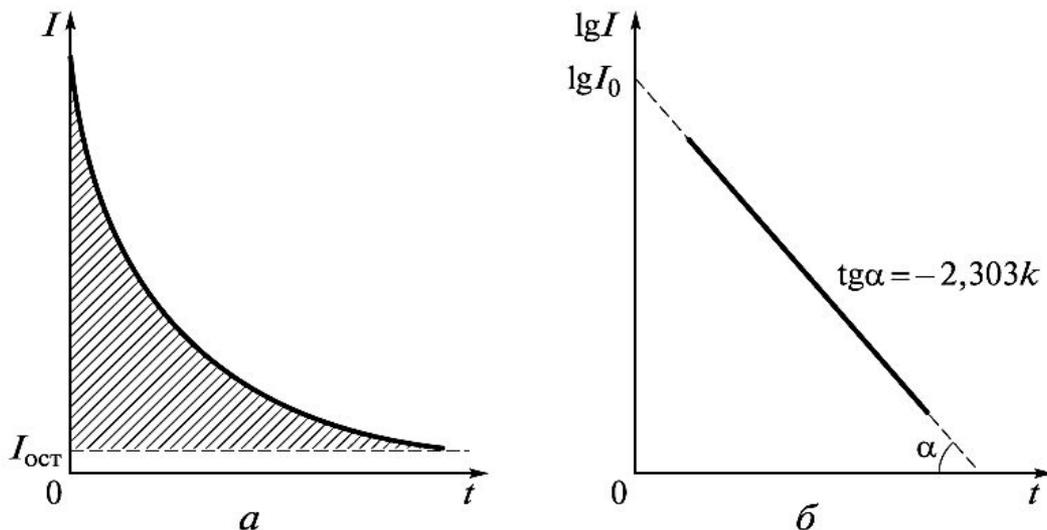
Вольтамперные кривые катодного восстановления Fe^{3+} (1) и воды(2); и анодного окисления Fe^{2+} (1') и воды (2') на платиновом электроде

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 :

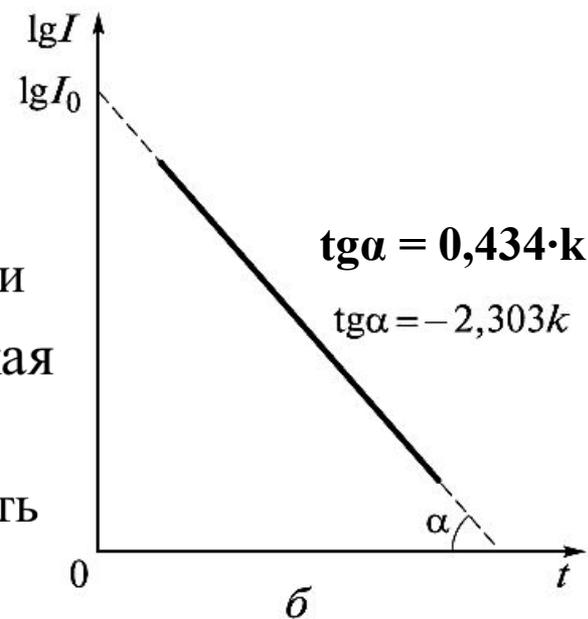
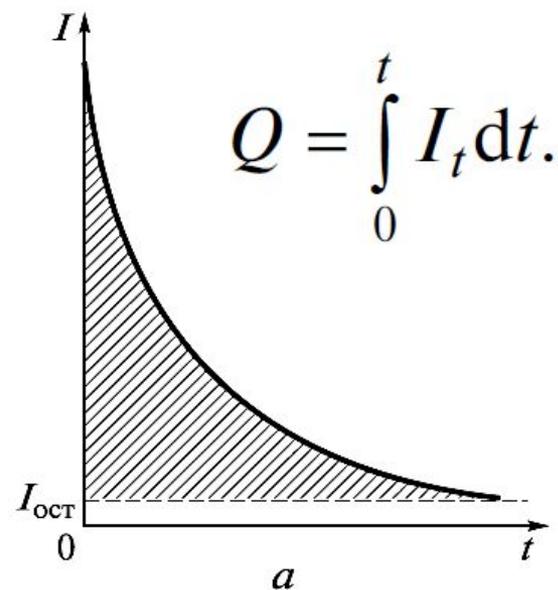
$$I_t = I_0 \cdot e^{-kt}$$

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

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

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

- с помощью **электрохимического кулометра** - 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

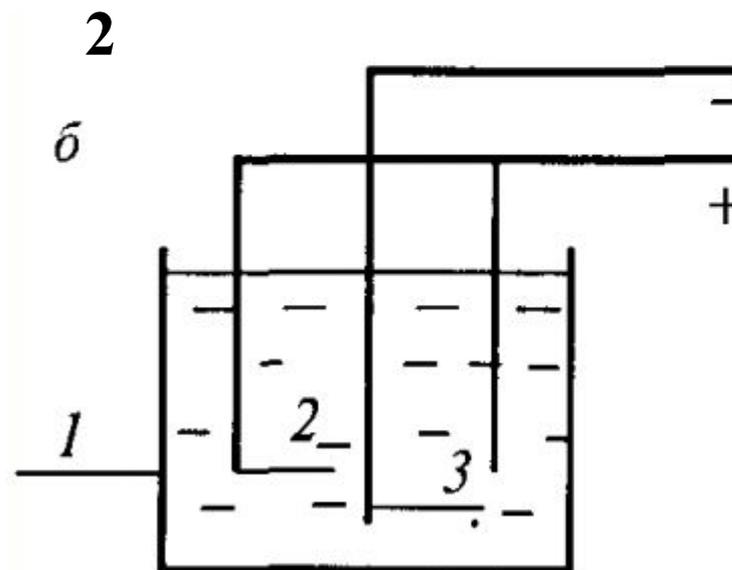
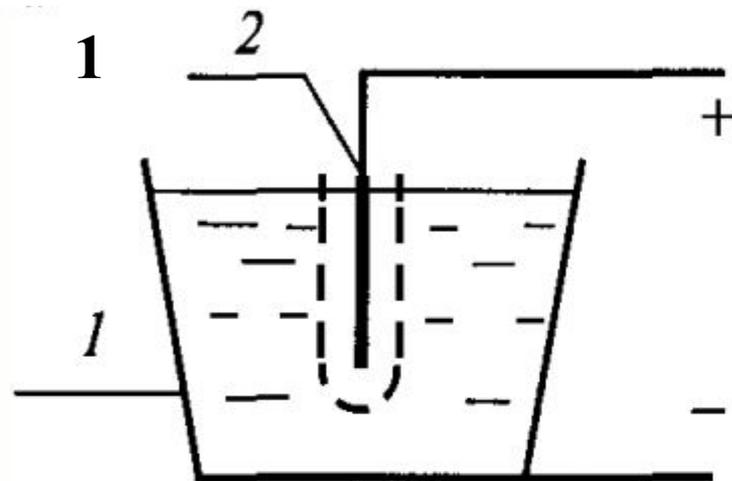
Применяются для определения точного количества электричества, прошедшего через электрическую цепь.

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 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$. Точность измерения $\sim 0,005\%$.

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



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 ₃ O ⁺) и слабые (НА)	$\text{H}_2\text{O} + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$
Основания сильные (OH ⁻) и слабые (МОН)	$3\text{H}_2\text{O} - 2e^- = \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
Ионы X ⁻ = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ ; меркаптаны RSH	$\text{Ag(тв.)} - e^- = \text{Ag}^+$	$\text{X}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgX}\downarrow$ $\text{RSH} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgSR}\downarrow + \text{H}^+$
Ионы Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ и др.	$\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-} + \text{NH}_4^+ + 2e^- =$ $= \text{Hg(ж.)} + 2\text{NH}_3 + \text{HY}^{3-}$ <p style="text-align: center;">(Y⁴⁻ — ион ЭДТА)</p>	$\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$

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

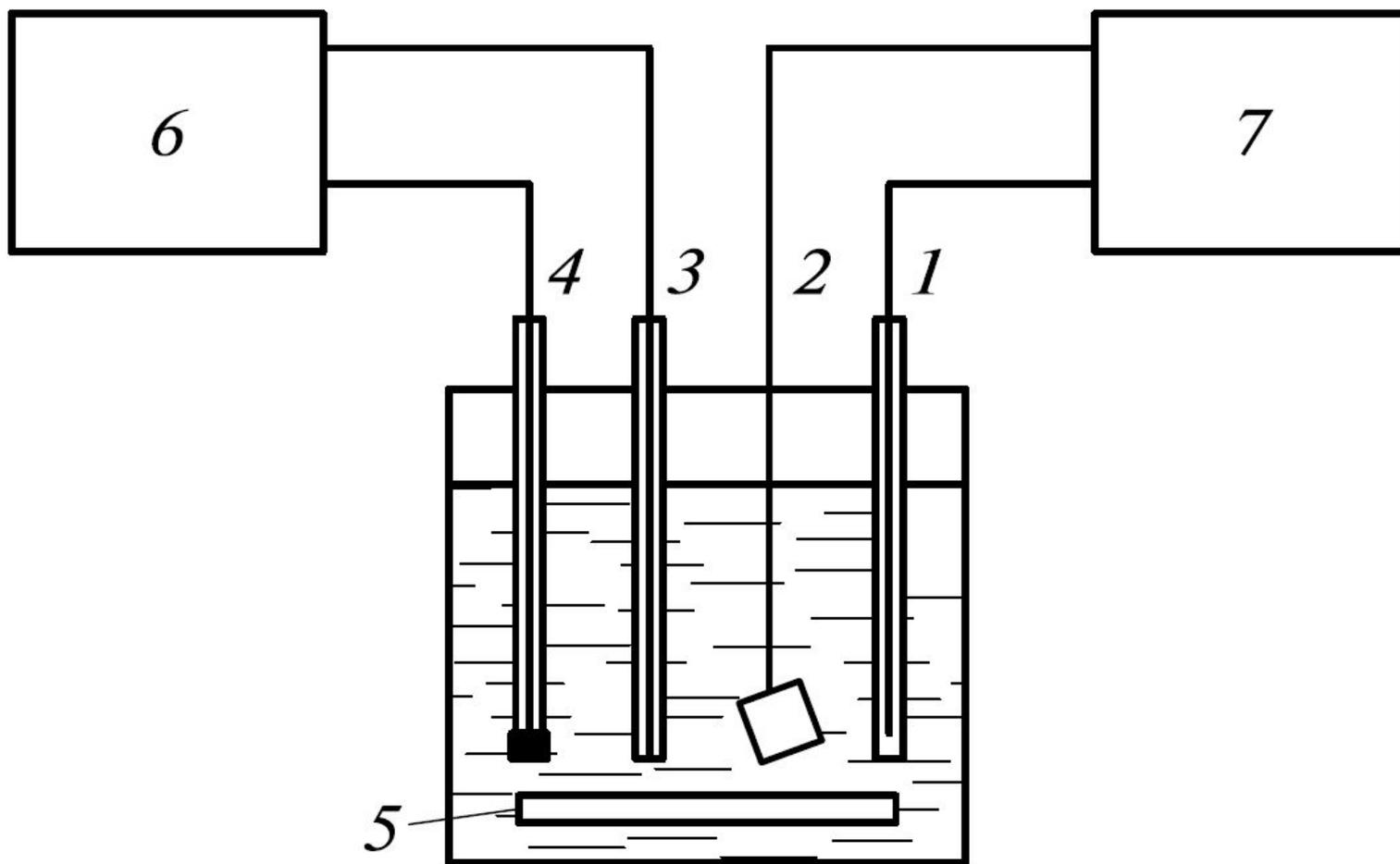


Схема установки для кулонометрического титрования с электрохимической индикацией конечной точки титрования:

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 титрования

- **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 рН 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 ($\text{Sr} = 0.5-1\%$)
- Легко автоматизировать.
- Метод – безэталонный, то есть **абсолютный!**

Примеры аналитического применения кулонометрического титрования

Титрант	Генераторная электродная реакция	Определяемое вещество
Cl_2	$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$	Ионы As(III), I^-
Br_2	$2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$	Фенол, анилин, δ -гидроксихинолин, гидразин, ионы As(III), Sb(III), U(IV) и др.
I_2	$2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$	H_2S , ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, As(III), Sb(III), H_2O и др.
Ce(IV)	$\text{Ce}^{3+} - e^- = \text{Ce}^{4+}$	Ионы Sn(II), Fe(II), Ti(III) и др.
Ag(II)	$\text{Ag}^+ - e^- = \text{Ag}^{2+}$	Ионы Ce(III), U(IV) и др.
Fe(II)	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	Ионы Cr(VI), Mn(VII), U(V) и др.
Ti(III)	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	Ионы Fe(II), U(VI) и др.

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



Реактив Фишера:

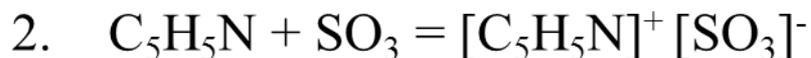
Спирт – ROH (метанол или в н.в. моноэтиловый или диэтиленгликолевый эфир)

Основание - пиридин, но чаще имидазол или первичные амины.

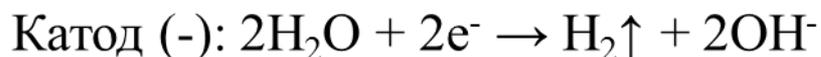
Диоксид серы – SO₂

Йод – I₂ (для проведения кулонометрического титрования используют KI)

Титрование представляет собой трехстадийный процесс:

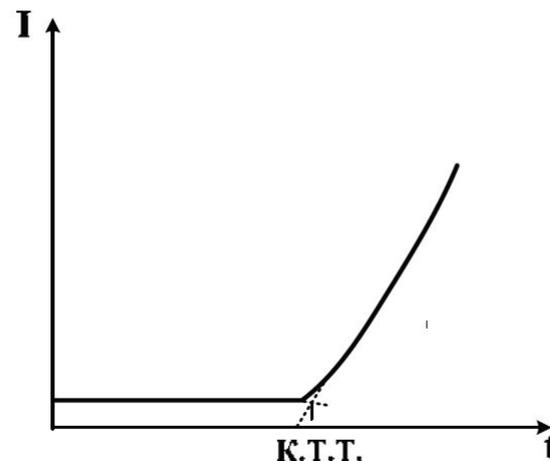


Генераторная реакция титранта (I₂)



По закону Фарадея

$$n(\text{I}_2) = \frac{I \cdot t}{2F} = n(\text{H}_2\text{O})$$



Кривая титрования при
биамперометрической индикации по
электрогенерируемому йоду

Некоторые другие прикладные аспекты кулонометрии

Контроль содержания и концентрации различных элементов

Определение толщины металлических покрытий

Анализ оксидных и коррозионных пленок

Приготовление стандартных растворов и газовых смесей

Разработка и оценка емкости ионообменных мембран

Определения числа электронов, принимающих участие в ОВР