

# **Кулонометрический метод анализа**

**Доц. Е.А. Осипова**

# **Особенность: абсолютный (безэталонный) метод**

## **анализа**

### **Области применения метода:**

**Количественный анализ (точное установление содержания компонента в образце);**

**Фундаментальные научные исследования (изучение механизма, кинетики и стехиометрии реакций, протекающих в жидкой, твердой и газовой фазах, оценка величин констант равновесия реакций, идентификация продуктов реакций, установление состава малорастворимых и комплексных соединений, установление числа электронов) ;**

**Фазовый анализ;**

**Различные отрасли промышленности (например, изучение коррозии металлов).**

### **Достоинства метода:**

**Прецизионность ( $Sr \cong 0,005$ );**

**Возможность определения как основных компонентов вещества, так и примесей, часто без предварительного разделения и концентрирования;**

**Возможность автоматизации.**

# История возникновения метода

Первые сведения об использовании электролиза в химическом анализе относятся еще к началу 19 века.

В 1801 году *У. Круйкшенк (Англия)*: электролитическое осаждение Ag и Cu с целью их *идентификации*



**Уильям Круйкшенк  
(1745-1810)**



1807 - 1808 гг *Г. Дэви (Англия)*: открыл *новых элементов*: K, Na, Ba, Ca, Sr, Mg и В

**Гемфри Дэви  
(1778-1829)**

1864 году *У. Гиббс (США), К. Луков (Германия)*: электролитическое восстановление металлов для их *количественного определения*. Они взвешивали электрод, на котором осаждался металл. Так возник *электрогравиметрический метод анализа*

В 1881 году *А. Классен и М. Райс (Германия)*: теоретические основы *количественного электрогравиметрического анализа*

В 1908 году *Г. Сэнд (Германия)* : селективное осаждение металлов *при контролируемом потенциале рабочего электрода*.

В 1938 году *Л. Себелледи и З. Шомодьи (Венгрия)* ввели *кулонометрию* в аналитическую практику.



## Теоретические основы метода - законы электролиза ( М.Фарадей (Англия), 1833-1834 гг)

### Объединенный закон Фарадея:

М. Фарадей  
(1791-1867 гг)

$$m = QM/nF$$

$m$  - масса, г;  $M$  - молярная масса, г/моль;  $Q$  - количество электричества, Кл;  $n$  - число электронов;  $F$  - число Фарадея,  $F=96487$  Кл/моль.

Применение в анализе и нахождение параметров:  $n$ ,  $Q$ ,  $M$  или  $F$ .

Первый закон Фарадея :

$$\Delta m = k_{\text{э}} Q$$

$k_{\text{э}}$  - электрохимический эквивалент - количество вещества, прореагировавшего при прохождении единицы количества электричества.

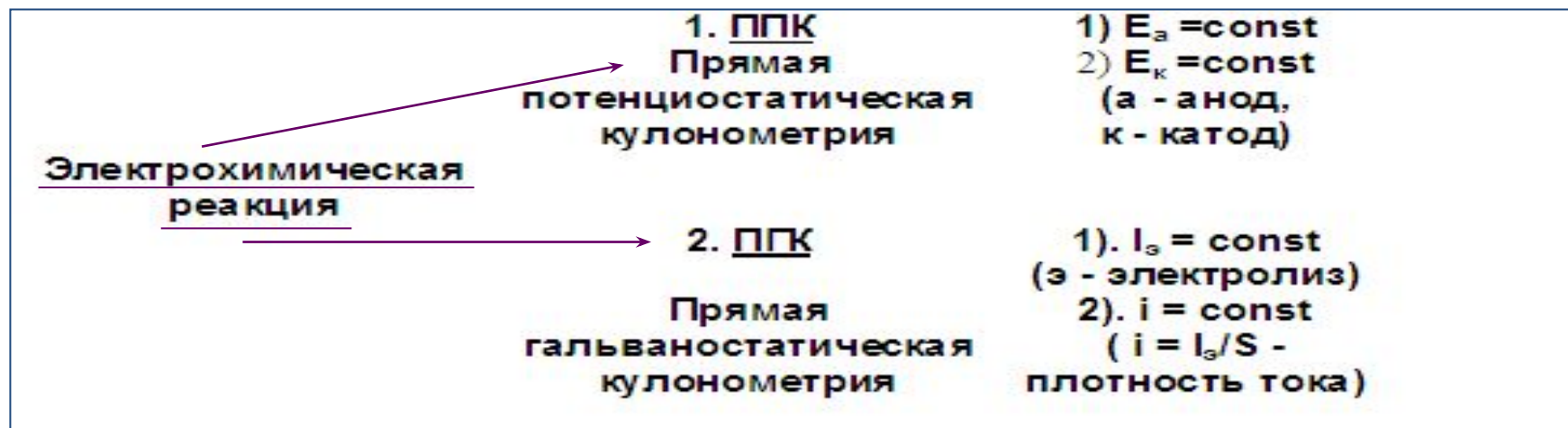
Второй закон Фарадея:

$$\Delta m_1/k_{\text{э}1} = \Delta m_2/k_{\text{э}2} = \dots \text{const.}$$

# Классификация кулонометрических методов анализа

Прямая

Косвенная (кулонометрическое титрование)



## Кулонометрическое титрование

электрохимическая реакция - генерирование титранта (Т)

1). КГК :

$I_s = \text{const}$  (э - электролиз)

2). КПК:

$E_a = \text{const}$ ,

$E_k = \text{const}$  (а - анод, к - катод)

и химическая реакция  $B + T$

## $m$ определяют по затраченному $Q$

на электропревращение  
определяемого  
вещества  
(электроактивного) –

прямая кулонометрия

на электропревращение  
вспомогательного вещества  
(ВР), из которого генерируют  
титрант – кулонометрическое

титрование

### Условия кулонометрического анализа:

1. Электропревращение вещества должно протекать со *100%-ным выходом по току*;
2. Должны отсутствовать *побочные электрохимические и химические процессы* (ток должен расходоваться только на основную электрохимическую реакцию);
3. Нужны *надежные способы определения количества электричества и установления момента завершения электрохимической (в прямой кулонометрии) или химической реакции (в кулонометрическом титровании)*.

## Прямая кулонометрия с контролируемым потенциалом (ППК)

При наложении  $E_{\text{внеш}}$  на ЭЯ в цепи возникает  $I_z$ , а электроды приобретают  $E_a$  и  $E_k$  (анод - окисление, катод - восстановление).

Концентрация растворителя  $c_{\text{H}_2\text{O}} \gg c_{\text{электроакт. в-ва}}$   
Реакции разложения (окисления:  $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$   
или восстановления:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ )  
ограничивают рабочую область потенциалов и, следовательно, число электроактивных веществ.

Электроактивность зависит не только от природы растворителя и вещества, но и от состояния поверхности электрода (материала электрода).

В качестве электроактивного вещества может выступать как сам материал электрода - Ag, Cu, Hg, так и находящаяся (выделенная) на электроде твердая фаза.

$$U_{\text{внеш}} > \text{ЭДС} = E_k - E_a - (\text{условие электролиза})$$

$$U_{\text{внеш}} = \text{ЭДС} + IR + \eta_c + \eta_t$$

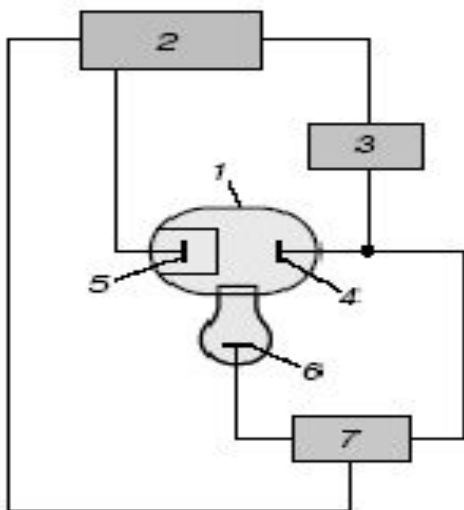


Схема установки для прямой кулонометрии при постоянном  $E$ :

1. Электролизер;
2. Потенциостат;
3. Прибор для определения  $Q$ ;
4. Рабочий электрод (РЭ);
5. Вспомогательный электрод (ВЭ);
6. Электрод сравнения (ЭС);
7. Устройство для измерения  $\Delta E$ .

**В ППК 100%-ный выход по току обеспечивается правильным выбором значения потенциала рабочего электрода и сохранением его постоянства.**

## Выбор потенциала РЭ



$$\Delta E \geq 0,2 \text{ В} (n=2)$$

## Устранение мешающего влияния примесей:

- Электролиз
- Маскирование
- Варьирование материала РЭ
- Варьирование состава и рН фона.



# Определение количества электричества

1. Электронные интеграторы тока
2. Кулонометры
3. Планиметрический способ
4. Расчетный способ

$$I_{\tau} \rightarrow I_{\phi}$$

$$Q = Q_{\infty} - Q_{\phi}$$

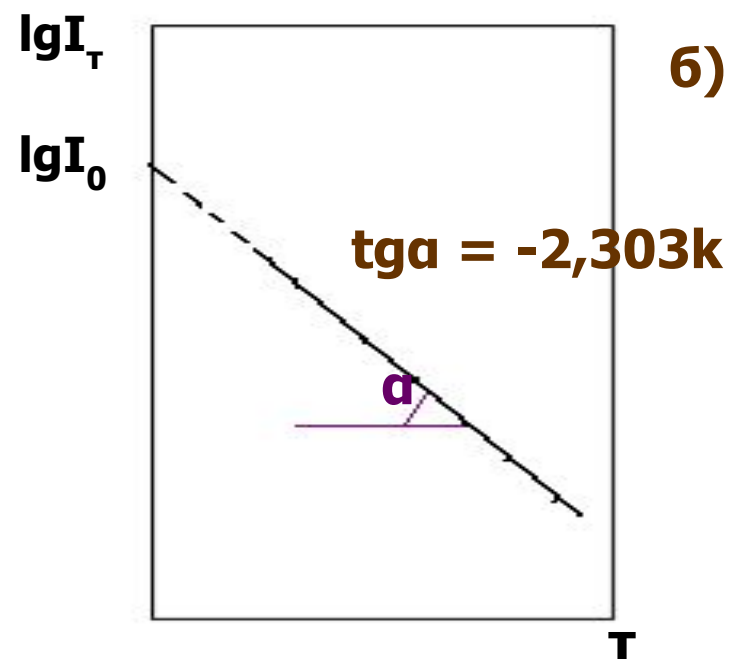
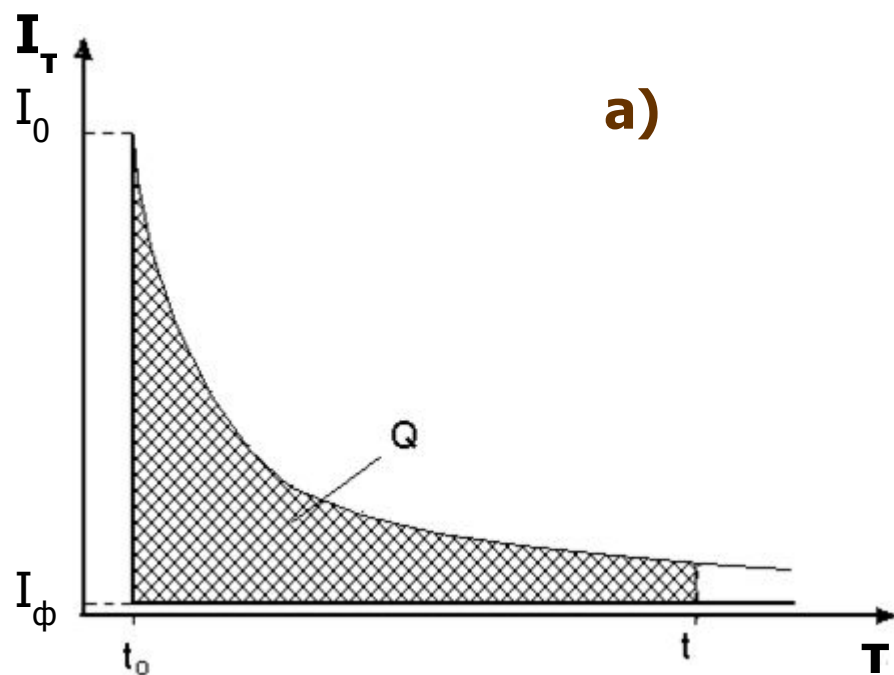
**Электрохимическая реакция первого порядка:**

$$I_{\tau} = I_0 * e^{-K'\tau} = I_0 * 10^{-K\tau} \quad (1)$$

$$K' = 2,303K = DS/V\delta \quad (K = 0,43 DS/V\delta)$$

$I_{\tau}$  и  $I_0$  - ток электролиза в момент времени  $\tau$  и при  $\tau=0$ ,  
 $S$  - площадь поверхности электрода,  
 $D$  - коэф. диффузии электрохимически активного в-ва,  
 $\delta$  - толщина диффузионного слоя,  
 $V$  - объем р-ра в ячейке.

В планиметрическом способе (а) для установления  $Q$  измеряют площадь под кривой  $I_{\tau} - \tau$ , т. к.  $Q = \int_0^t I dt$  (2).



В расчетном способе (б) решают уравнение (2), подставляя в него выражение для  $I_{\tau}$  (1). После интегрирования получают  $Q = I_0/K' = I_0/2,303K$ .

$$\lg I_{\tau} = \lg I_0 - 2,303kt$$

Находят  $I_0$  и  $k$  графически.

## Кулонометры:

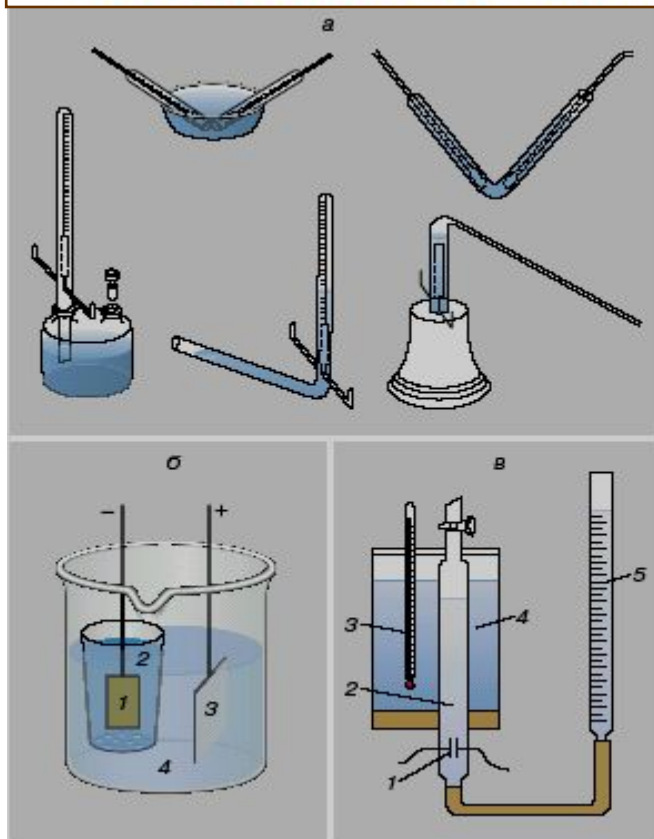
1. Газовые кулонометры

2. Электрогравиметрические кулонометры

3. Титрационные кулонометры

4. Спектрофотометрические кулонометры

5. Кулонометрические кулонометры



Примеры химических кулонометров:

а) – первые кулонометры М. Фарадея;

б) – серебряный кулонометр

(1 – платиновый катод,

2 – стеклянный тигель с пористым дном,

3 – серебряный анод, 4 – раствор  $\text{AgNO}_3$ );

в) – газовый кислородно-водородный кулонометр

(1 – платиновые электроды, 2 – раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,

3 – термометр, 4 – вода,

5 – бюретка для измерения объема газа).

# Нахождение момента завершения электрохимической реакции

1.  $I_{\tau} \rightarrow I_{\phi}$  ( $I_{\phi}$  находят заранее)
2.  $I_{\tau} > I_{\phi}$  ( $I_{\text{ост}}$ ), тогда  $\Delta I_{\tau} / \Delta \tau = \text{const}$
3.  $I_{\tau} = 0,001 I_0$  (99,9%);  $I_{\tau} = 0,0001 I_0$  (99,99%)

Из уравнения (1) :

$$\lg I_0 / I_{\tau} = K \tau_{\text{Э}}$$

Можно оценить:

1. Степень электропревращения определяемого компонента (СЭ) при заданном значении  $\tau_{\text{Э}}$
2. Продолжительность электролиза ( $\tau_{\text{Э}}$ ) для заданной СЭ

$I_{\tau}$	$0,01 I_0$	$0,001 I_0$	
СЭ	99%	99,9%	
$K \tau_{\text{Э}}$	2	3	
K	0,1	0,1	0,2
$\tau_{\text{Э}}$	20 мин	30 мин	15 мин

# Выбор условий проведения электролиза

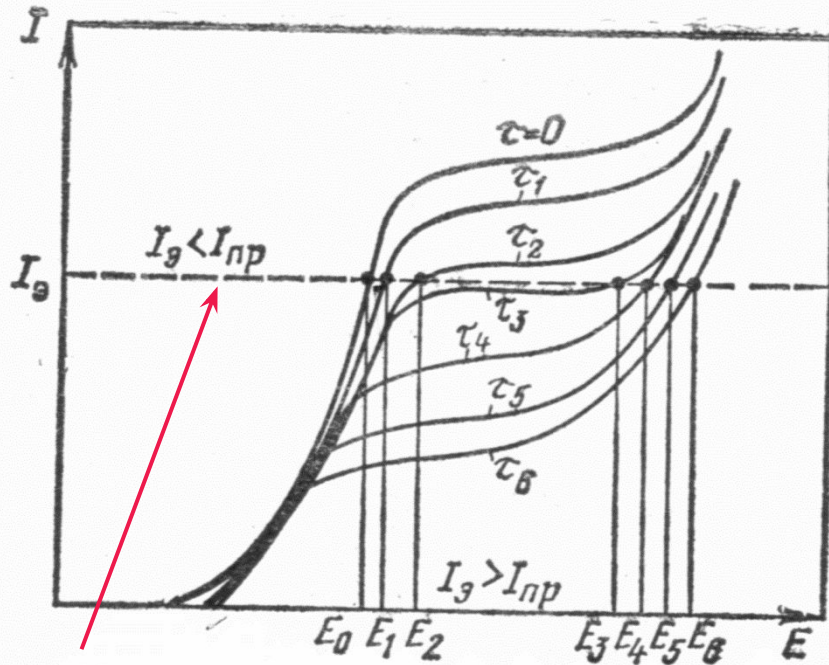
<p><u><math>I_{\tau} = nF(dN_X/d\tau)</math></u></p> <p>По закону диффузии Фика: <u><math>dN_X/d\tau = DS(dc/dx)</math></u></p> <p>Диффузия линейна в <math>\delta</math>: <u><math>dc/dx = (c-c_X)/\delta</math></u></p> <p><u><math>I_{\tau} = nFDS(c-c_X)/\delta</math></u></p> <p><u><math>I_{\tau} = nFDS c/\delta</math></u> ←</p> <p>При достижении стационарного состояния диффузионного режима <u><math>I_{\tau} = nFV(dc/d\tau)</math></u> ←</p>	<p><math>dN_X/d\tau</math> - число молей деполяризатора, реагирующего в единицу времени на ПВ Э</p> <p><math>dc/dx</math> - градиент концентрации деполяризатора у ПВ РЭ</p> <p><math>c_X</math> - концентрация деполяризатора на ПВ Э</p> <p><math>c_X \ll c</math>; величина <math>nFDS/\delta</math> постоянна при каждом заданных условиях</p> <p><u><math>N_X = cV</math></u> <u><math>dc/d\tau = -DSc/V\delta</math></u></p> <p>Интегрируя от 0 до <math>\tau</math>: <math>\ln(c_{\tau}/c_{\tau=0}) = -DS\tau/V\delta</math></p> <p><u><math>c_{\tau} = ce^{-DS\tau/V\delta}</math></u></p>
<p><u><math>I_{\tau} = I_0 * e^{-DS\tau/V\delta}</math></u> ←</p> <p><u><math>I_{\tau} = I_0 * 10^{-0,43DS\tau/V\delta}</math></u> ←</p>	

$$K = 0,43DS/V\delta$$

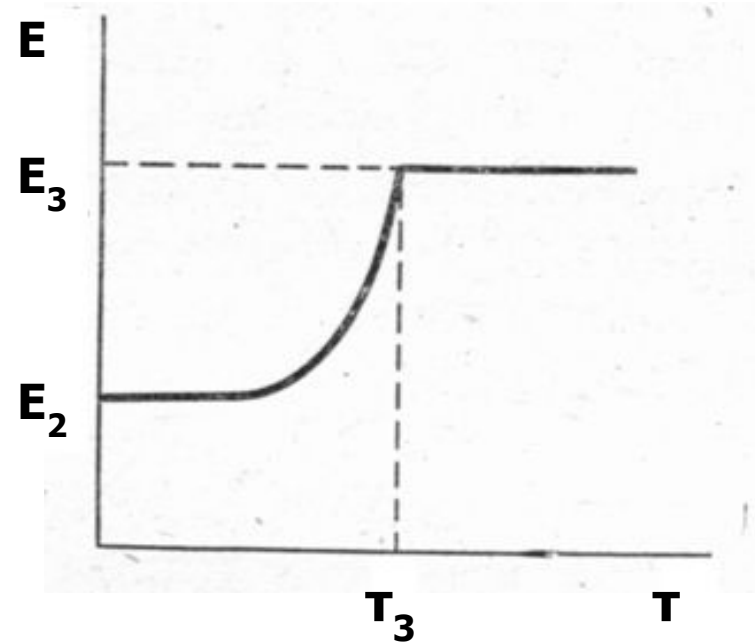
**Время электролиза сокращается:**

- 1. Увеличение  $S/V$**
- 2. Перемешивание раствора**
- 3. Нагревание раствора**
- 4. Замена растворителя**

## Метод ПГК

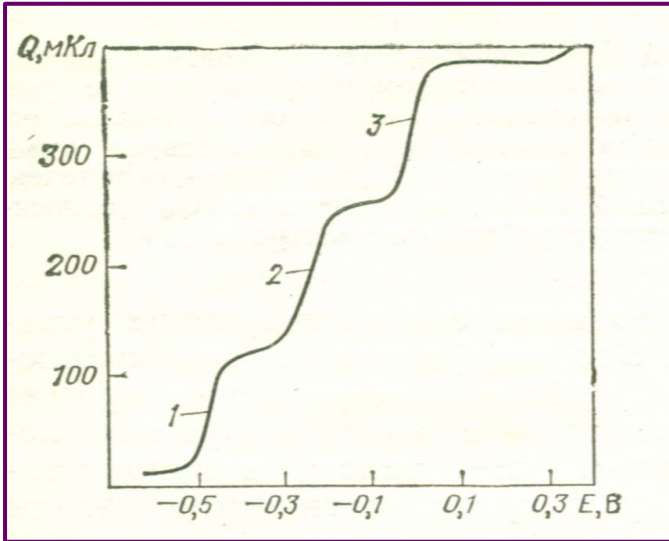


$$c = \frac{I_0}{nFkV}$$

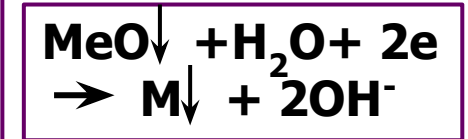
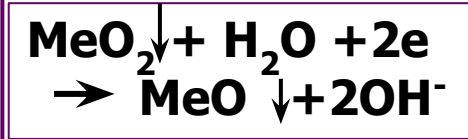
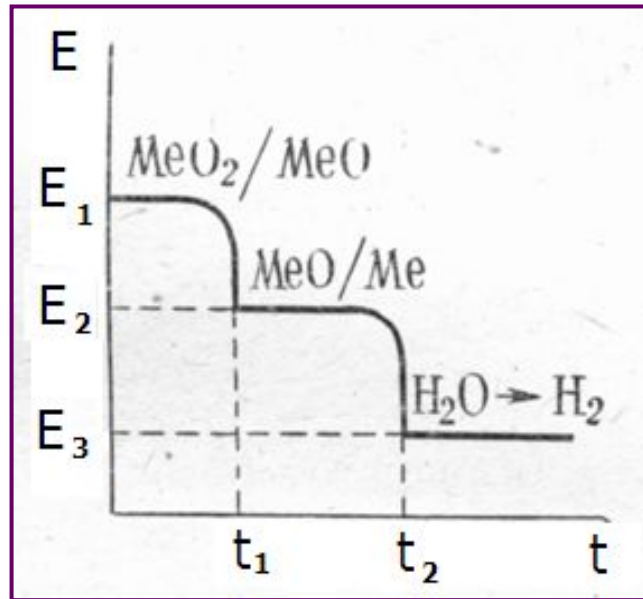
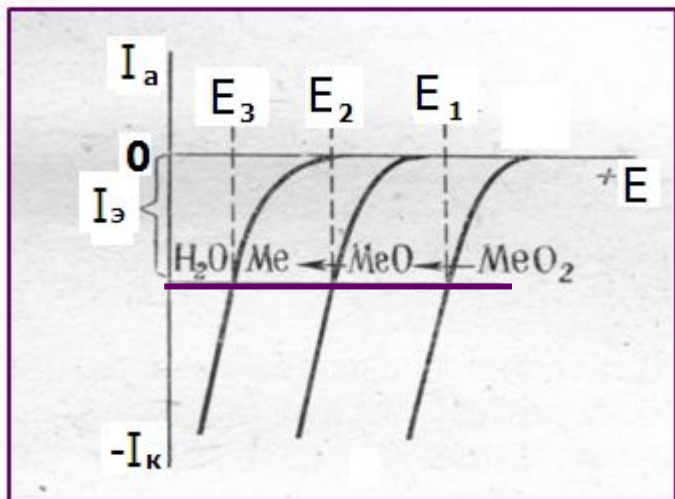


**Метод ПГК:** определяемое вещество находится (предварительно выделено) на РЭ в виде твердой фазы (металла или оксида металла).

**Твердая фаза содержит смесь нескольких металлов: на кривой электрорастворения несколько скачков потенциала, соответствующих завершению процесса электроокисления каждого из металлов в отдельности**



**Кривая анодного растворения Vi (1), Cu (2) и Ag (3), выделенных на Pt – электроде**



$$I_3 = \text{const}$$



# Сравнительные характеристики методов прямой кулонометрии

<i>Характеристика</i>	<i><math>E = const</math></i>	<i><math>I = const</math></i>
m	5 – 20 мг	n мкг
Погрешность %	0,01 - 3	0,01 - 0,1
t	n мин – 1 час	< 30 мин
Селективность	Высокая	Низкая
<i>Область применения</i>	<b>Смеси ионов металлов (Sb, As, Bi, Cd, Sn, Pb, Cu); органические соедин.; газы</b>	<b>Ограничена (пленки металлов, их оксидов)</b>

**Безэталонный;**

**Высокочувствительный** ( $10^{-9}$  г при  $I = 1$  мкА,  $t = 1$  с).

**Высокоточный** - до 0,01% погрешности

## Проблема обеспечения 100%-ного выхода по току

$$Q = It$$

$$Q = \int_0^t Idt$$

$$Q = mnF/M$$

$$\eta = m_{\text{эксп}}/m_F * 100\%$$

$$\eta = Q_F/Q_{\Sigma} * 100\%$$

$$\eta = mnF/ItM * 100\%$$

Для достижения 100%-ного выхода по току должны быть исключены:

первичные реакции:

- \* разложение растворителя (вода  $\rightarrow$  O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>)
- \* восстановление (окисление) примесей (O<sub>2</sub>)
- \* окисление материала электрода,

вторичные реакции:

например, Cr(III)  $\rightarrow$  Cr(II) *основная реакция,*

возможна *вторичная реакция*



# Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование)

## Основное требование:

Обеспечение 100%-ного выхода по току при генерации T (из воды, раствора вспомогательного реагента, твердого электроактивного электрода, амальгамы металла).

## Достоинства:

1. Не требуются стандартные растворы;
2. В качестве титрантов можно использовать неустойчивые (Ti(III), Cr(II)) и летучие соединения ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ );
3. Возможно определение широкого круга веществ (в том числе радиоактивных и ядовитых);
4. Простота аппаратного оформления;
5. Легкость автоматизации.

## Косвенная кулонометрия с контролируемым потенциалом (КПК)

Титрант получают при  $E_{pЭ} = \text{const}$ .

100%-ный выход по току обеспечивается выбором  $E_{pЭ}$ , исключающего протекание побочных реакций.

Преимущества КПК:

1. Селективность электродной реакции,
2. Возможность последовательного генерирования нескольких титрантов,
3. Небольшие концентрации вспомогательного реагента.

Область применения: автоматическое непрерывное определение газообразных веществ в проточных системах.

$$I = Kc_T,$$

где  $K = \text{const}$  (зависит от коэффициента абсорбции анализируемого газа раствором электролита, температурного коэффициента и др. параметров),  $c_T$  - концентрация определяемого компонента в газовом потоке.

# Косвенная кулонометрия с контролируемым током (КГК)

Можно определять и электроактивные, и электронеактивные вещества.

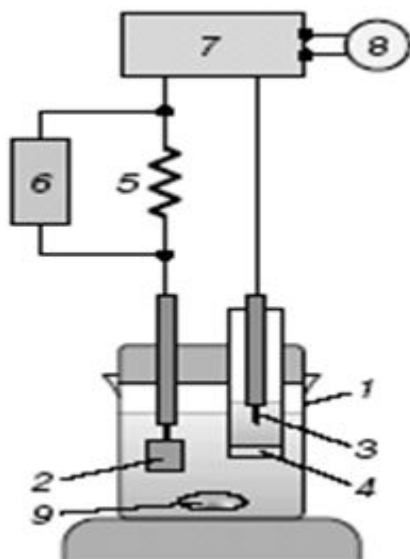


Схема установки:

- 1 – электролизер,
- 2 – генераторный электрод,
- 3 - вспомогательный электрод, ,
- 4 – пористое стекло,
- 5 - сопротивление,
- 6 – устройство для измерения разности потенциалов,
- 7 – гальваностат,
- 8 –хронометр,
- 9- магнитная мешалка.

**Определение электронеактивных веществ:** *сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, хлорид-ионы, фосфиты,  $SO_2$ ,  $H_2S$ .*

- 1.Получение титранта со 100%-ной э.т.г.,
- 2.Установления момента завершения химической реакции
- 3.Нахождение  $Q$ , затраченного на генерацию титранта.

**Исходное в-во В электронеактивно:**

добавляют **С** - вспомогательный реагент

Генераторный Э:  $C + e \rightarrow T$  (электрохимическая реакция)

Раствор:  $B + T \rightarrow P$  (химическая реакция)

# Определение электроактивных веществ: церия(IV), железа(II)

1. Электрохимическая реакция с участием определяемого вещества В
2. Генерирование титранта Т
3. Химическая реакция Т с В.

Исходное вещество В - электроактивно:

Генераторный Э:  $V + e \rightarrow V'$ ,  $C + e \rightarrow T$  (Электрохимические реакции)

Раствор:  $T + V \rightarrow V' + C$  (Химическая реакция)

Условия:  $I_{\text{Э}} > I_{\text{пр}}(V)$ , но  $I_{\text{Э}} < I_{\text{пр}}(C)$

Пример: Титрование Fe(II) + Ce(IV)

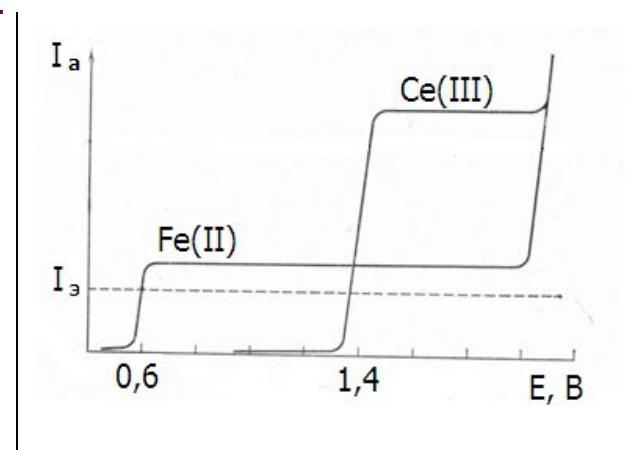
Генераторный Э:  $Fe(II) \leftrightarrow Fe(III) + e$

При уменьшении концентрации Fe(II) возможно:



но в присутствии Ce(III):  $Ce(III) \leftrightarrow Ce(IV) + e$

Раствор:  $Fe(II) + Ce(IV) \leftrightarrow Fe(III) + Ce(III)$



Электролиз в КГК: большая концентрация вспомогательного реагента (ВР).

ВР - электрохимический буфер, препятствующий сдвигу  $E_{\text{рЭ}}$  до значений, где возможны побочные электрохимические реакции.

$\sim 1000$ -ный избыток ВР:  $\eta \cong 100\%$ .

В кулонометрическом титровании применяют химические реакции всех типов: окислительно-восстановительные, кислотно-основные, осаждения и комплексообразования:

Кислотно-основные: определение  $O_2$  в сплавах ( $O_2 \rightarrow CO \rightarrow CO_2 + OH^-$ ).

Окислительно-восстановительные: амины +  $X_2$  ( $X_2 = Br_2$ )

Осаждения: Ag-Э; X, S-содержащие соединения (титрант  $Ag^+$ )

Комплексообразования (компексонометрия): генерация  $H_4Y$  из  $CdY^{2-}$ ,  $HgY^{2-}$ .

### Современные направления

1. Получение титрантов путем электрорастворения активных металлических электродов. Преимущества: а) не нужен ВР;

б) уменьшение погрешности анализа;

в) повышение точности индикации к.т.т. (потенциометрия и кондуктометрия),

г) увеличения Q:  $V(IV) \rightarrow V(V) \quad 1 e$   
 $V \rightarrow V(V) \quad 5 e$

Электрогенерированные титранты – окислители: Cr(VI), Co(III), V(V)

Восстановители: Cr(II), Ti(III), Fe(II), Cu(I).

2. Применение амальгам металлов.

3. Замена воды на смешанные и неводные растворы (расширение рабочей области потенциалов)

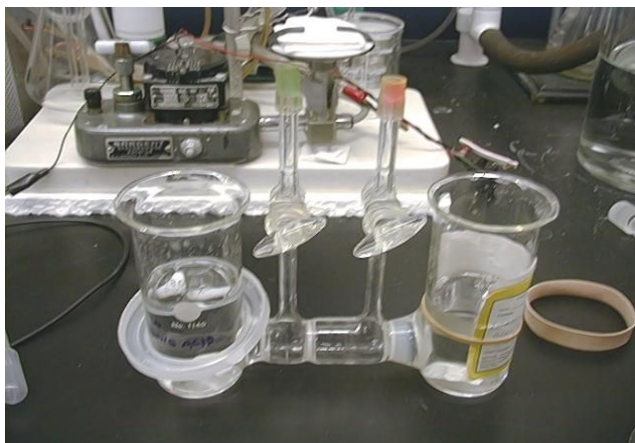
### Требования к активному аноду:

- 1) Должен иметь высокую коррозионную устойчивость по отношению к фоновым растворам;
- 2) Должен легко депассивироваться;
- 3) Должно быть высокое перенапряжение выделения  $H_2$ ;
- 4) Не должен содержать примесей  $> 0,01\%$ .

### Требования к электрохимическим ячейкам в КГК

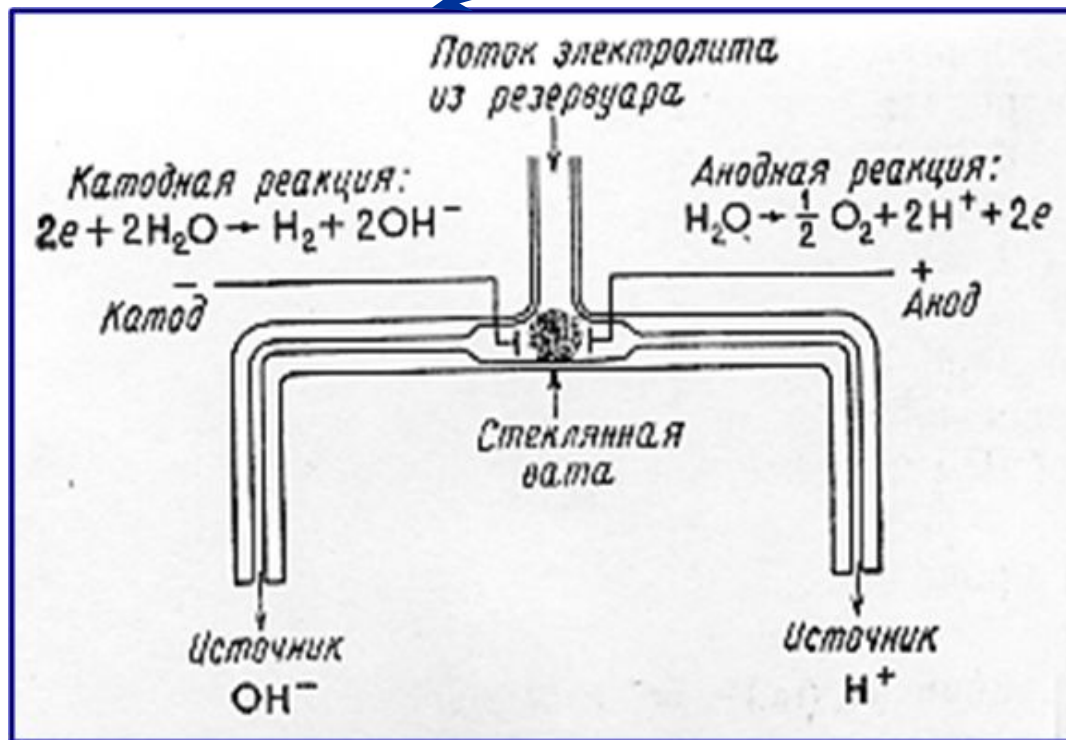
*Должны обеспечивать :*

- электролитический контакт;
- несмешиваемость растворов в анодной и катодной камерах;
- тщательное перемешивание раствора в камере РЭ
- если нужно, титрование в инертной атмосфере





## Электрогенерация титранта: Внешняя и внутренняя



### Достоинства внешней генерации титранта:

- Отсутствие влияния электроактивных примесей;
- Простота выбора оптимальных условий генераторной и титрационной систем;
- Исключение помех в индикаторной цепи при работе генераторной системы

## **Способы индикации конечной точки титрования**

- 1. Потенциометрия (ИСЭ, неполяризованные и поляризованные Э)**
- 2. Амперометрия (с одним и двумя ИЭ)**
- 3. Спектрофотометрия**
- 4. Кондуктометрия**
- 5. Визуальная индикация (применение индикаторов)**

## Кулонометрия с контролируемым потенциалом

ППК: ~ 70 элементов Периодической системы

Возможности: 1) Содержание основных компонентов образца (до 100 %)

2) Содержание примесей с погрешностью от 0,1 до 0,5 %

Объекты анализа:

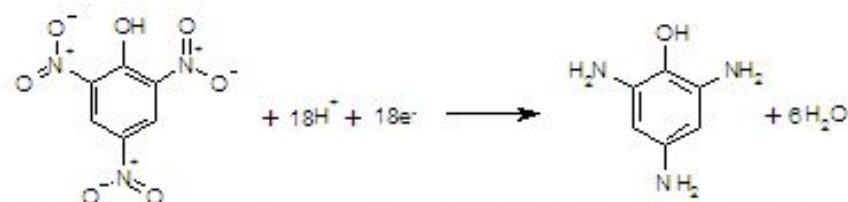
- 1) полупроводниковые и сверхпроводящие материалы,
- 2) жаропрочные сплавы,
- 3) конструкционные материалы,
- 4) ювелирные изделия
- 5) материалы электронной техники.

Определяемые вещества:

- 1) уран и трансураниевые элементы (U, Pu, Np, Am),
- 2) благородные и драгоценные металлы (Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os),
- 3) тяжелые и цветные металлы (например, Cd, In, Hg, Cu, Tl, Pb, Bi),
- 4) анализ смесей (раздельное определение Cd и Zn, Cu и Bi в сплавах, определение Pb в присутствии Cd, Cu в присутствии Pb, Cd, Zn, Sn),

**5) ионы одного и того же элемента в разных степенях окисления: As(III) и As(V), Pu(IV) и Pu(III), V(V) и V(IV), Tl(III) и Tl(I), Pb(IV) и Pb(II), Cu(II) и Cu(I), Bi(V) и Bi(III) в соединениях сложного состава. Особенно актуально при анализе керамик типа Tl-Ba-Cu-O, Bi-V-Cu-O, Bi-Pb-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O (высокотемпературная сверхпроводимость);**

**6) органические соединения:  $\text{Cl}_3\text{CCOO}^- + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2\text{HCCOO}^- + \text{Cl}^-$**



**Кулонометрические детекторы в проточных системах (например, при определении U, Pu и Np; Ag, Pt и Cu; Pt и Re; Cr(VI) и Cu(II) при совместном присутствии), а также в высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии.**

**ПГК: Стехиометрический состав полупроводниковых соединений  $\text{Ag}_3\text{SBr}$ ,  $\text{Ag}_3\text{SI}$ . Электродом служит анализируемый образец.**

## **Метод кулонометрического титрования:**

**~ 65 элементов и их соединений**

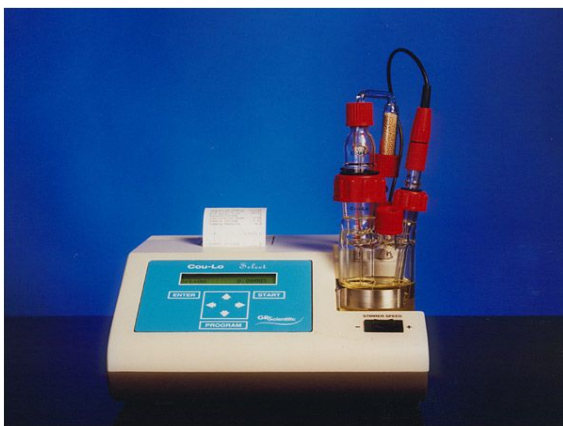
### **Наиболее важные области применения:**

- 1) контроль качества природных, питьевых, сточных и особо чистых вод;**
- 2) контроль качества пищевых продуктов и лекарственных препаратов;**
- 3) определение воды в органических веществах;**
- 4) определение констант равновесия реакций.**

### **Современные тенденции развития:**

- 1) создание автоматических установок,**
- 2) миниатюризация конструкций электрохимических ячеек (значительное уменьшение объема анализируемого раствора, сокращение времени проведения анализа ~ в 100 раз и определение нанограммовых количеств вещества).**

# Современная аппаратура для кулонометрического титрования

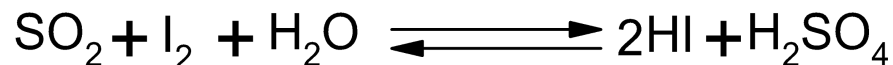


**Примеры кулонометрического титрования неорганических и органических веществ**

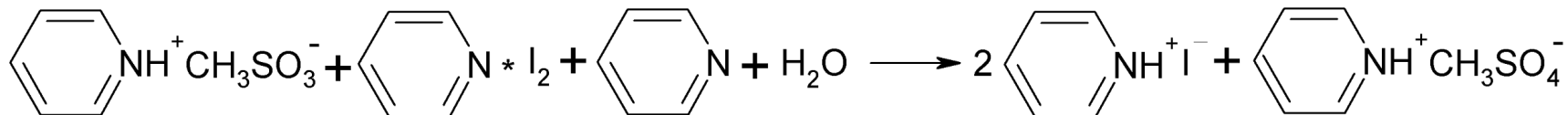
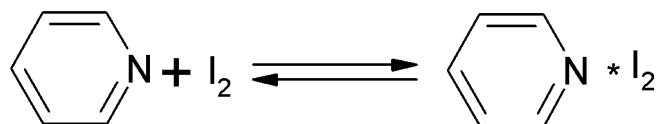
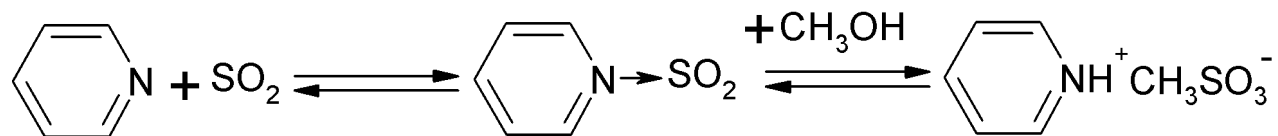
<b>Титрант</b>	<b>ВР</b>	<b>Реакция на генераторном электроде</b>	<b>Определяемые вещества</b>
<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O + e<sup>-</sup> → 1/2 H<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup></b>	<b>Кислоты (HCl, бензойная, лимонная), CO<sub>2</sub></b>
<b>H<sup>+</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O - 2e<sup>-</sup> → 1/2 O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup></b>	<b>Основания (NaOH, NH<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)</b>
<b>Ag(I)</b>	<b>Ag – анод</b>	<b>Ag (тв.) → Ag(I) + e<sup>-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, меркаптаны</b>
<b>Ag(II)</b>	<b>Ag(I)</b>	<b>Ag (I) → Ag(II) + e<sup>-</sup></b>	<b>Ce(III), V(IV), As(III), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, резорцин</b>
<b>Mn(III)</b>	<b>Mn(II)</b>	<b>Mn(II) → Mn(III) + e<sup>-</sup></b>	<b>As(III), U(IV), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, тиомочевина</b>
<b>Cu(I)</b>	<b>Cu(II)</b>	<b>Cu(II) + e<sup>-</sup> → Cu(I)</b>	<b>V(V), Cr(VI), IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub>, нитрозосоединения</b>
<b>Ce(IV)</b>	<b>Ce(III)</b>	<b>Ce(III) → Ce(IV) + e<sup>-</sup></b>	<b>Fe(II), U(IV), I<sup>-</sup>, п-аминофенол, дисульфиды</b>
<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>KCl</b>	<b>2Cl<sup>-</sup> → Cl<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup></b>	<b>As(III), I<sup>-</sup>, кофенин, теобромин, гидразины</b>
<b>Br<sub>2</sub></b>	<b>KBr</b>	<b>2Br<sup>-</sup> → Br<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup></b>	<b>U(IV), Tl(I), H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, анилин, циклогексен</b>
<b>I<sub>2</sub></b>	<b>KI</b>	<b>2I<sup>-</sup> → I<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup></b>	<b>As(III), Sb(III), H<sub>2</sub>O, S, аскорбиновая к-та</b>
<b>V(V)</b>	<b>V-анод</b>	<b>V(тв.) → V(V) + 5e<sup>-</sup></b>	<b>Пирокатехин, гидрохинон, фенолгидразин</b>
<b>Cr(VI)</b>	<b>Cr-анод</b>	<b>Cr (тв.) → Cr(VI) + 6e<sup>-</sup></b>	<b>Fe(II), J<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, азобензол, тиомочевина</b>
<b>Cr(II)</b>	<b>Cr-анод</b>	<b>Cr (тв.) → Cr(II) + 2e<sup>-</sup></b>	<b>Ag(I), Ti(IV), нитро-, нитрозосоединения</b>
<b>Sn(II)</b>	<b>Sn-анод</b>	<b>Sn (тв.) → Sn(II) + 2e<sup>-</sup></b>	<b>Cu(II), Pt(IV), Mo(VI), Cr(VI), азосоединения</b>

## Определение воды в органических веществах по Карлу Фишеру

Вода вызывает взаимодействие диоксида серы и иода:



Для смещения равновесия реакции вправо используют пиридин. Компоненты, входящие в состав реагента Фишера (диоксид серы, пиридин и безводный метанол) обуславливают протекание следующих реакций:



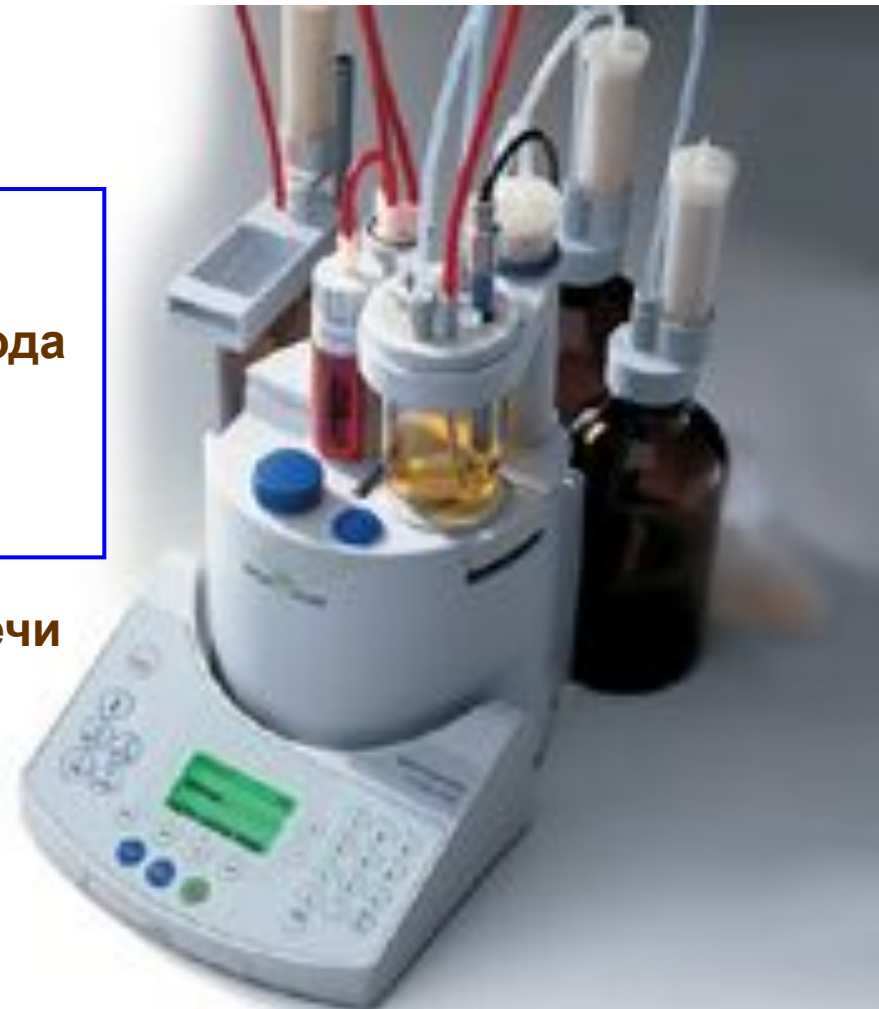
Метанол выступает в роли безводного растворителя и участвует в химических превращениях, образуя промежуточное соединение, которое и титруется иодом. Конечную точку титрования устанавливают по появлению избытка иода в системе (крахмал или изменение силы тока).



# Кулонометрический титратор для определения содержания воды по Фишеру

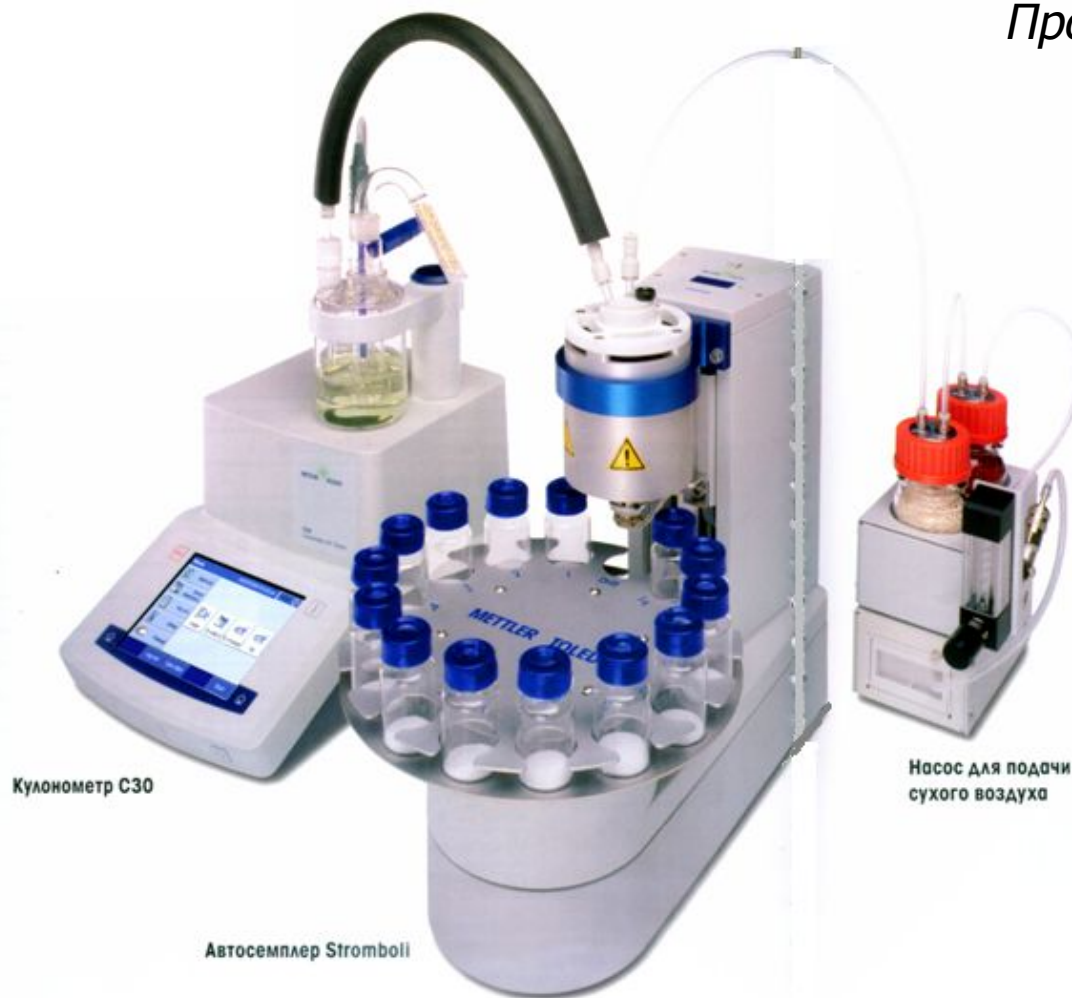
*Производство: Mettler Toledo,  
Швейцария*

- ✓ Анализ образцов с содержанием влаги до 100%
- ✓ Оперативный выбор оптимального метода анализа
- ✓ Запуск анализа простым нажатием клавиши
- ✓ Протоколирование результатов анализа
- ✓ Анализ с использованием сушильной печи



# Автоматическое определение содержания воды по Фишеру

Производство: Mettler Toledo,  
Швейцария



- Примеры применения:**
- ✓ **Содержание воды в полиуретанах**
  - ✓ **Контроль качества полимеров (ПЭТФ)**
  - ✓ **Содержание воды в маслах**

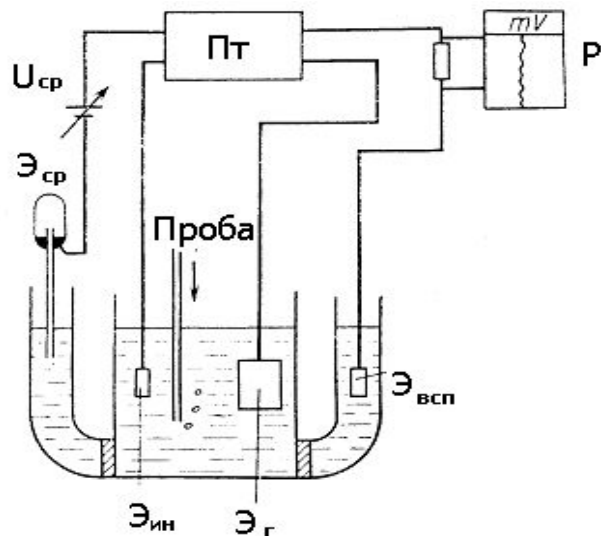
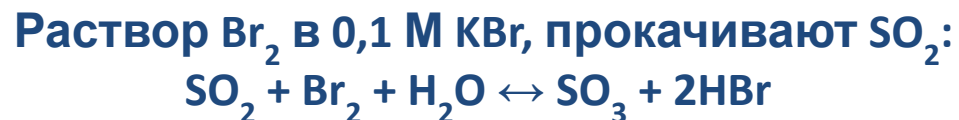


Схема автоматического кулонометрического титратора для определения  $\text{SO}_2$ :

Р – регистратор, Пт – потенциостат, Эг – генераторный электрод, Эин – индикаторный электрод, Эср – электрод сравнения, Эвсп – вспомогательный электрод.



#### Применение кулонометрии в анализе воздуха

Определяемые вещества	Объекты анализа	Определяемые количества	Кулонометрические титранты
$\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , меркаптаны	Атмосферный воздух	$>10^{-4}\%$	$\text{Br}_2$ , $\text{I}_2$
$\text{NO}_2$ , $\text{O}_3$ , $\text{Cl}_2$	Атмосферный воздух	$>2 \cdot 10^{-4}\%$	$\text{I}_2$
$\text{CO}$ , $\text{CO}_2$	Газовые смеси, выхлопные газы автомобилей	$>10^{-3}\%$	$\text{OH}^-$
$\text{CO}$	Воздух рабочей зоны	$>10^{-4}\%$	$\text{I}_2$
$\text{HCN}$	Воздух рабочей зоны	$>10^{-4}\%$	$\text{I}_2$

## Применение кулонометрии в контроле окружающей среды

Определяемые вещества	Объекты анализа	Определяемые количества	Кулонометрические титранты
Cu(II), Mo(VI), Zn(II), Hg(II)	Почвы,  биологические объекты	$>10^{-3}$ мкг,  $>0,1$ мкг	Sn(II), K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , I <sub>2</sub>
Tc(VII)	Технологические растворы	$>5$ мкг	Fe(II)
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, HCN, CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	Воды    Воздух, газовые смеси, воды	$>5$ мкг / л    $>10^{-4}$ о/о, $>10^{-3}$ о/о, $>2$ мг / л	I <sub>2</sub> , Ag(I), Fe(II), Ti(III) Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup> , Ti(III)
Фенолы, физиологически активные вещества (кофеин, теобромин)	Воды	$>1$ мг / л	Cl <sub>2</sub>
Лекарственные препараты (антипирин, новокаин, хинин)	Биологические жидкости	$>1$ мг / л	Br <sub>2</sub>
Лекарственные препараты (сульгин, амидопирин, фурацилин, этазол)	Фармацевтическ ие препараты	$>10^{-5}$ моль / л  $>0,1$ мг	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  BrO <sup>-</sup>
Консерванты (сорбиновая кислота)	Пищевые продукты	$>0,1$ мг	Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
Органические дисульфиды	Технологические растворы	$>50$ мг / л	Ag(I)