

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.

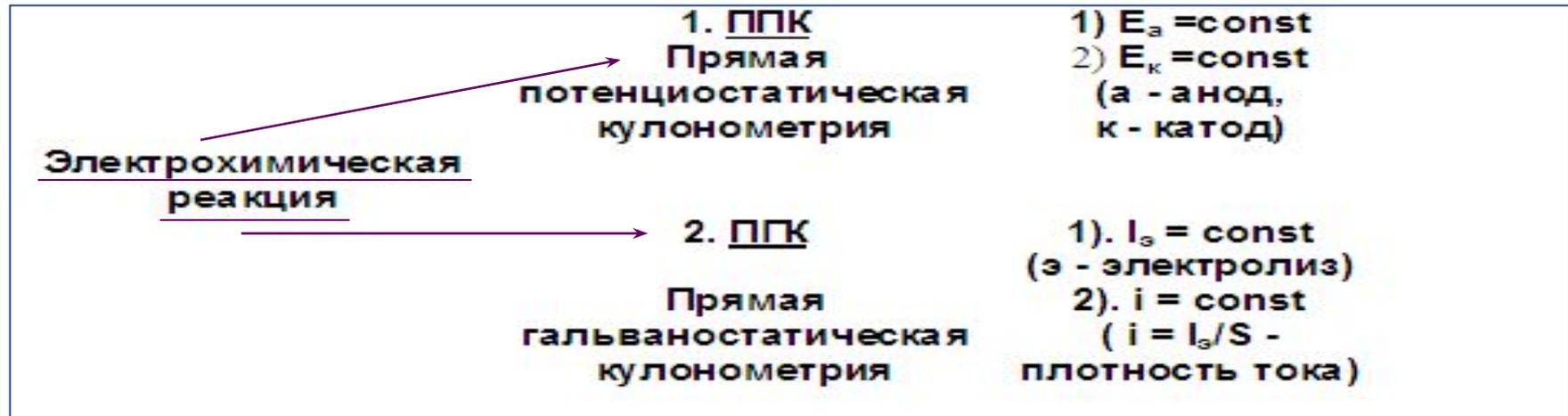
Второй закон Фарадея:

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

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.

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

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

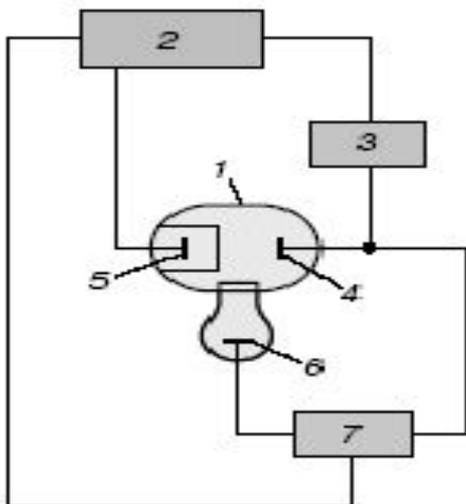


Схема установки для прямой кулонометрии при постоянном E :

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 ΔE .

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

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

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

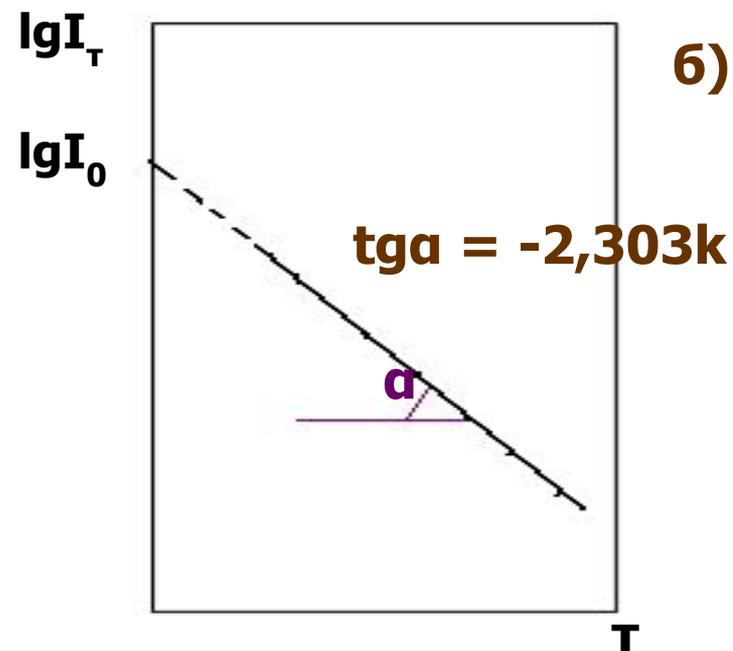
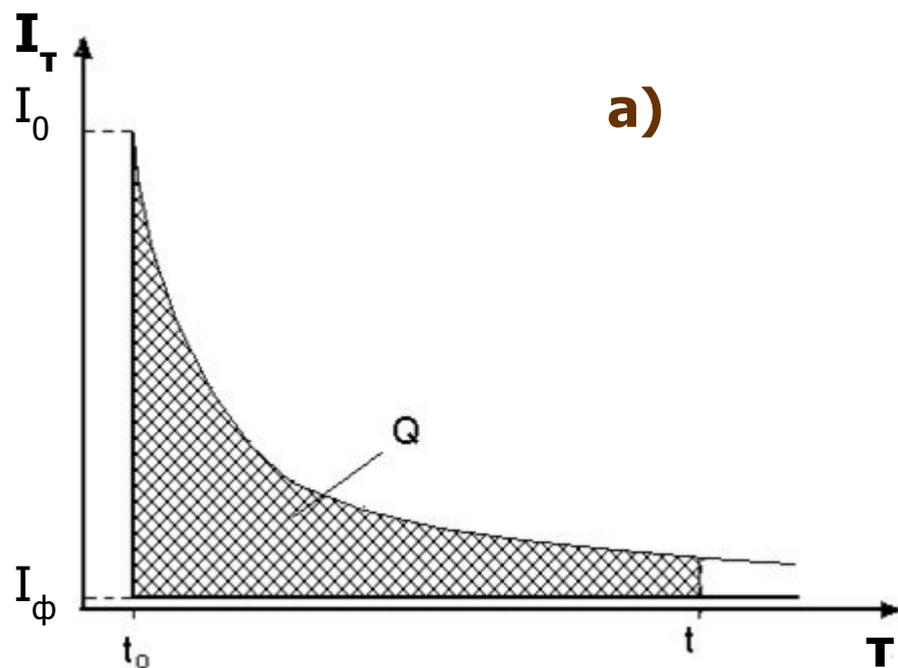
Электрохимическая реакция первого порядка:

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

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

I_{τ} и I_0 – ток электролиза в момент времени τ и при $\tau=0$,
 S – площадь поверхности электрода,
 D – коэф. диффузии электрохимически активного в-ва,
 δ – 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_{τ} (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:

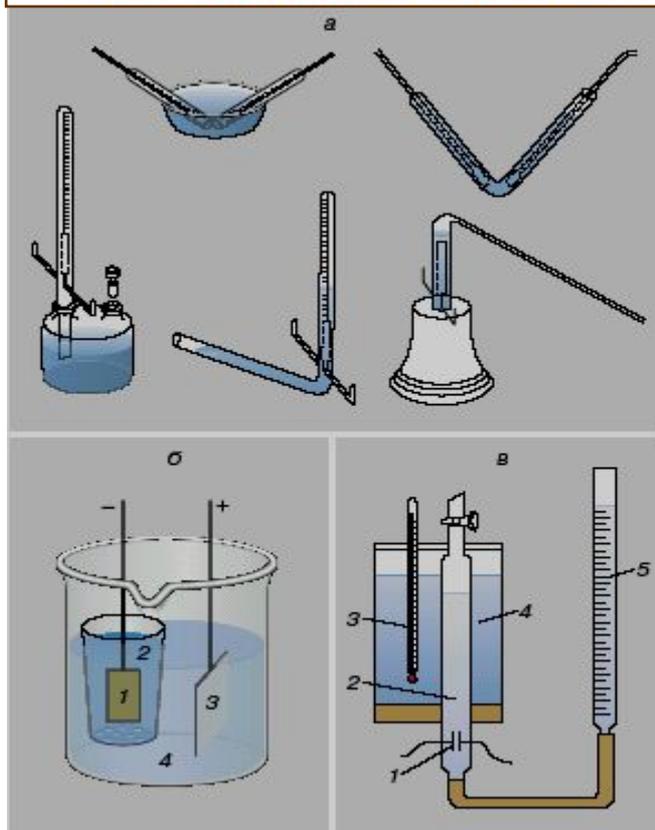
1. Газовые кулонометры

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 AgNO_3);

в) – газовый кислородно-водородный кулонометр

(1 – платиновые электроды, 2 – раствор K_2SO_4 ,

3 – термометр, 4 – вода,

5 – бюретка для измерения объема газа).

Нахождение момента завершения электрохимической реакции

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

Из уравнения (1) :

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

Можно оценить:

1. Степень электропревращения определяемого компонента (СЭ) при заданном значении τ_{Σ}
2. Продолжительность электролиза (τ_{Σ}) для заданной СЭ

I_{τ}	$0,01 I_0$	$0,001 I_0$	
СЭ	99%	99,9%	
$K \tau_{\Sigma}$	2	3	
K	0,1	0,1	0,2
τ_{Σ}	20 мин	30 мин	15 мин

Выбор условий проведения электролиза

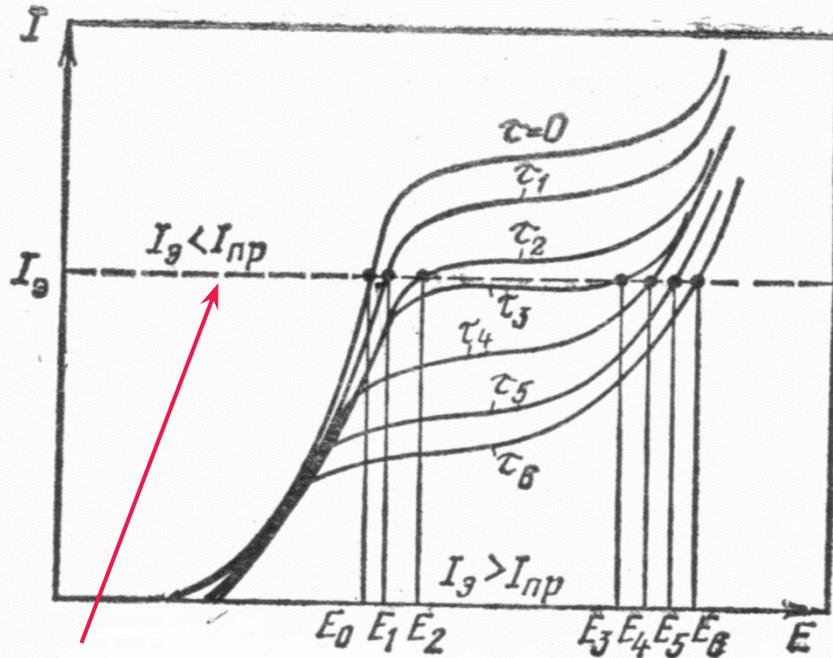
<p><u>$I_{\tau} = nF(dN_X/d\tau)$</u></p> <p>По закону диффузии Фика: <u>$dN_X/d\tau = DS(dc/dx)$</u></p> <p>Диффузия линейна в δ: <u>$dc/dx = (c-c_X)/\delta$</u></p> <p><u>$I_{\tau} = nFDS(c-c_X)/\delta$</u></p> <p><u>$I_{\tau} = nFDS c/\delta$</u> ←</p> <p>При достижении стационарного состояния диффузионного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

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

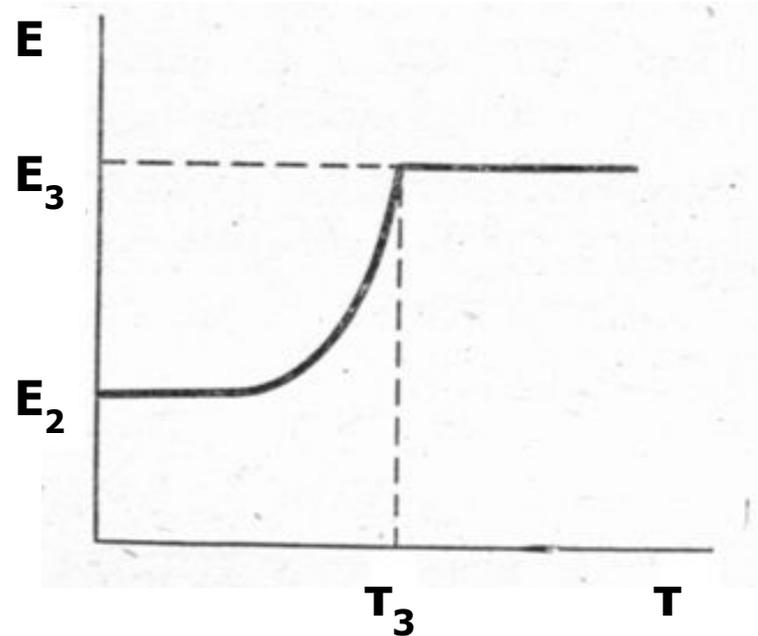
Время электролиза сокращается:

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

Метод ПГК

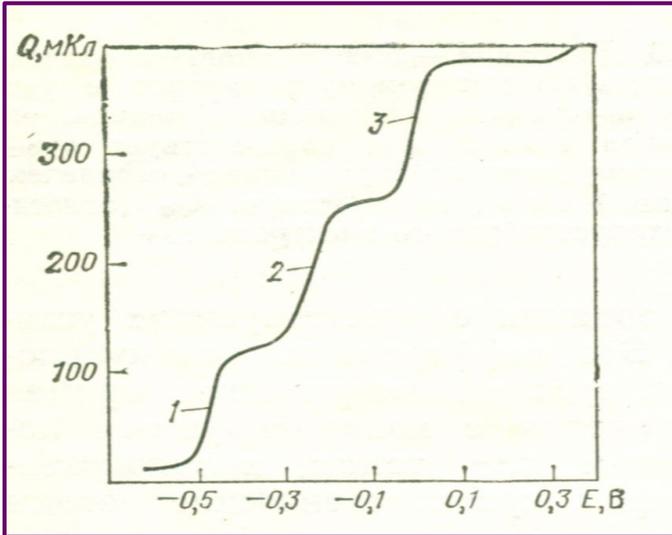


$$c = \frac{I_0}{nFkV}$$

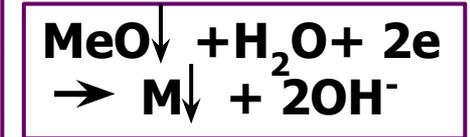
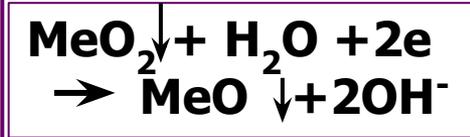
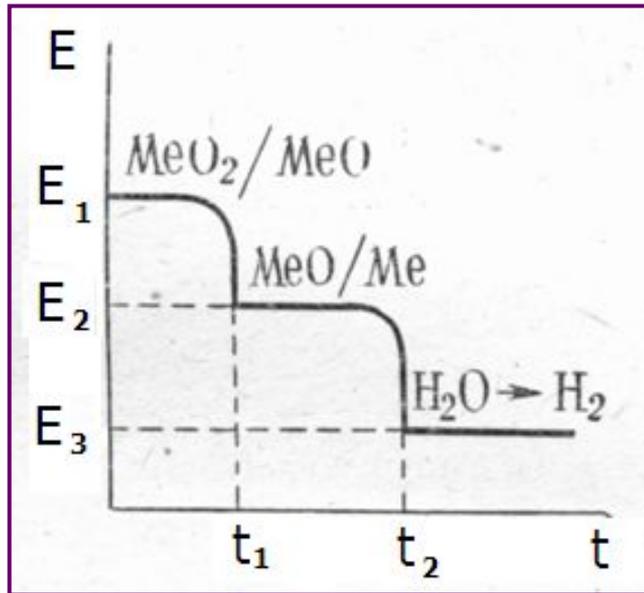
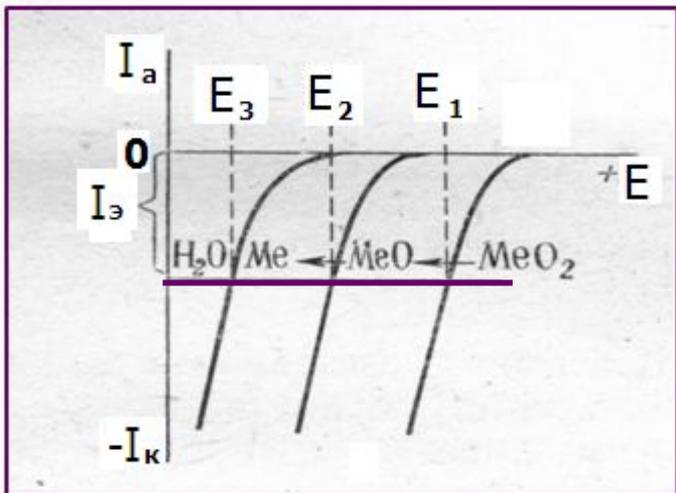


Метод ПГК: определяемое вещество находится (предварительно выделено) на РЭ в виде твердой фазы (металла или оксида металла).

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



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



$$I_3 = \text{const}$$

Сравнительные характеристики методов прямой кулонометрии

<i>Характеристика</i>	<i>$E = const$</i>	<i>$I = const$</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>	Смеси ионов металлов (Sb, As, Bi, Cd, Sn, Pb, Cu); органические соедин.; газы	Ограничена (пленки металлов, их оксидов)

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 O₂, H₂)
- * восстановление (окисление) примесей (O₂)
- * 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 (Cl_2 , 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.

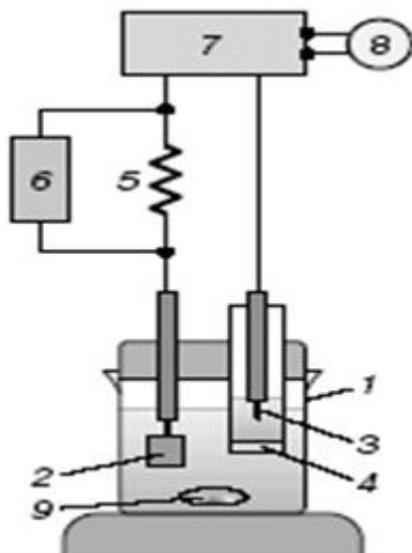


Схема установки:

- 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)

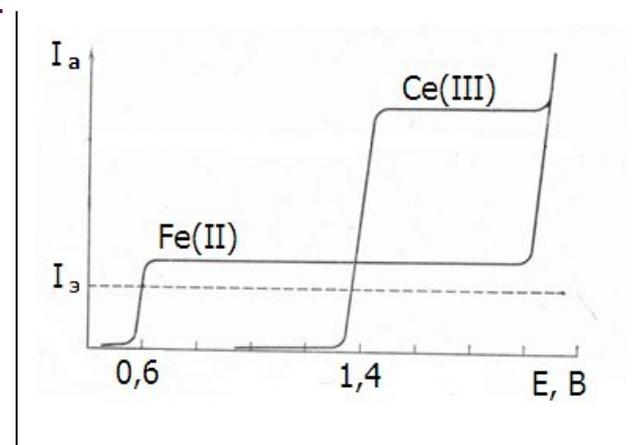
Генераторный Э: $Fe(II) \leftrightarrow Fe(III) + e$

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.

~ 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: $V(IV) \rightarrow V(V)$ 1 e
 $V \rightarrow V(V)$ 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 $> 0,01\%$.

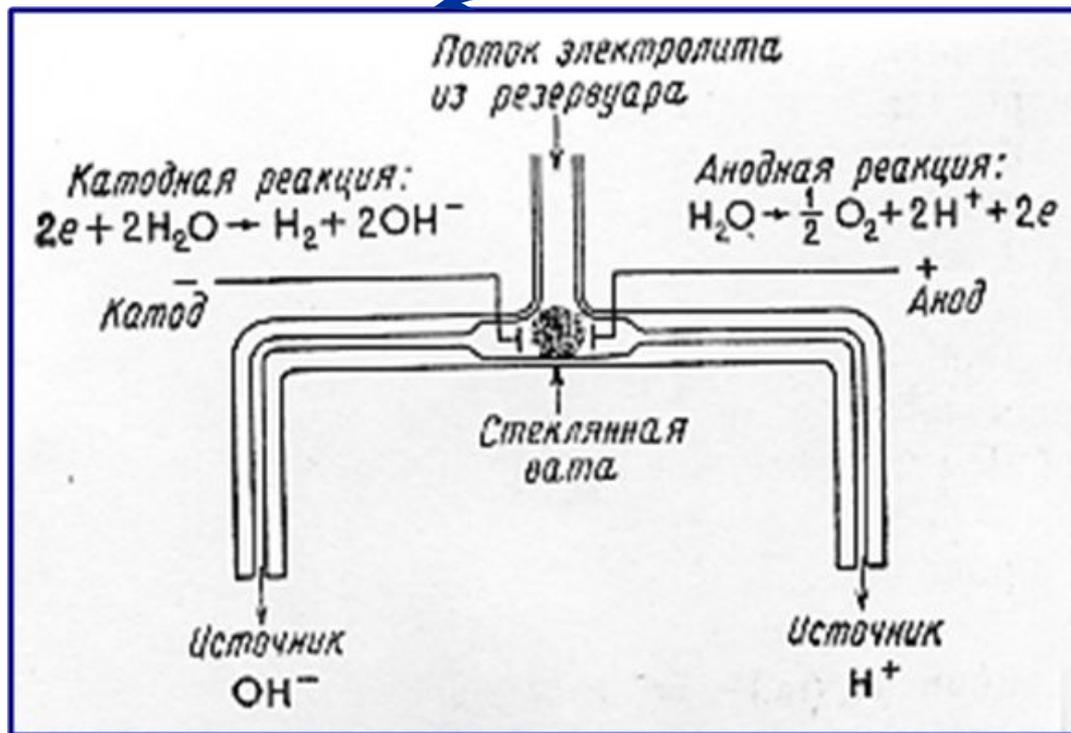
Требования к электрохимическим ячейкам в КГК

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:

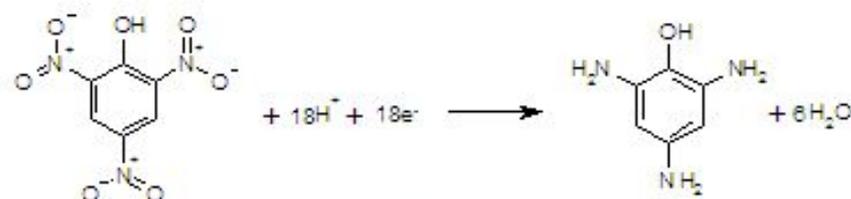
- 1) полупроводниковые и сверхпроводящие материалы,
- 2) жаропрочные сплавы,
- 3) конструкционные материалы,
- 4) ювелирные изделия
- 5) материалы электронной техники.

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 Ag_3SBr , Ag_3SI . Электродом служит анализируемый образец.

Метод кулонометрического титрования:

~ 65 элементов и их соединений

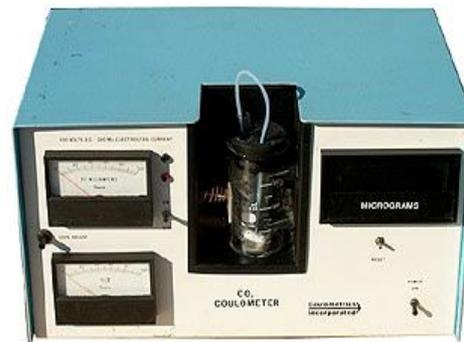
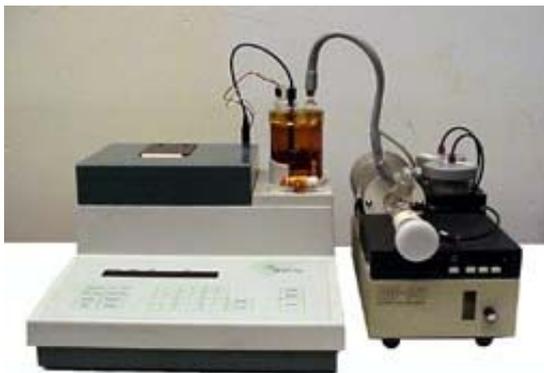
Наиболее важные области применения:

- 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 наногаммовых количеств вещества).**

Современная аппаратура для кулонометрического титрования



Примеры кулонометрического титрования неорганических и органических веществ

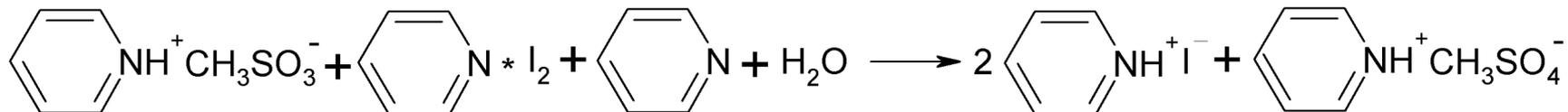
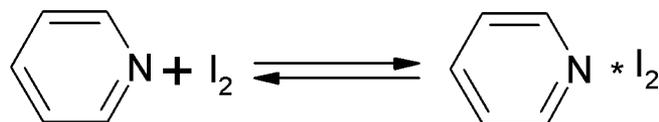
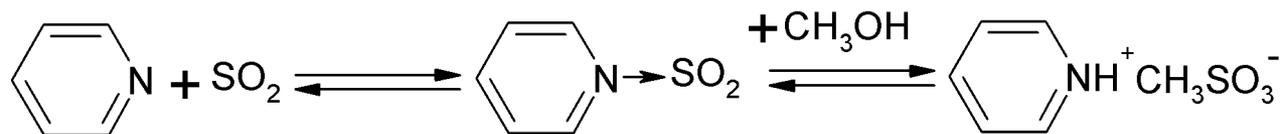
Титрант	ВР	Реакция на генераторном электроде	Определяемые вещества
OH⁻	H₂O	H₂O + e⁻ → 1/2 H₂ + OH⁻	Кислоты (HCl, бензойная, лимонная), CO₂
H⁺	H₂O	H₂O - 2e⁻ → 1/2 O₂ + 2H⁺	Основания (NaOH, NH₃, CO₃²⁻, B₄O₇²⁻)
Ag(I)	Ag – анод	Ag (тв.) → Ag(I) + e⁻	Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻, меркаптаны
Ag(II)	Ag(I)	Ag (I) → Ag(II) + e⁻	Ce(III), V(IV), As(III), H₂C₂O₄, резорцин
Mn(III)	Mn(II)	Mn(II) → Mn(III) + e⁻	As(III), U(IV), H₂C₂O₄, тиомочевина
Cu(I)	Cu(II)	Cu(II) + e⁻ → Cu(I)	V(V), Cr(VI), IO₃⁻, O₂, нитрозосоединения
Ce(IV)	Ce(III)	Ce(III) → Ce(IV) + e⁻	Fe(II), U(IV), I⁻, п-аминофенол, дисульфиды
Cl₂	KCl	2Cl⁻ → Cl₂ + 2e⁻	As(III), I⁻, кофенин, теобромин, гидразины
Br₂	KBr	2Br⁻ → Br₂ + 2e⁻	U(IV), Tl(I), H₂S, SO₂, анилин, циклогексен
I₂	KI	2I⁻ → I₂ + 2e⁻	As(III), Sb(III), H₂O, S, аскорбиновая к-та
V(V)	V-анод	V(тв.) → V(V) + 5e⁻	Пирокатехин, гидрохинон, фенолгидразин
Cr(VI)	Cr-анод	Cr (тв.) → Cr(VI) + 6e⁻	Fe(II), J⁻, S²⁻, SO₃²⁻, азобензол, тиомочевина
Cr(II)	Cr-анод	Cr (тв.) → Cr(II) + 2e⁻	Ag(I), Ti(IV), нитро-, нитрозосоединения
Sn(II)	Sn-анод	Sn (тв.) → Sn(II) + 2e⁻	Cu(II), Pt(IV), Mo(VI), Cr(VI), азосоединения

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

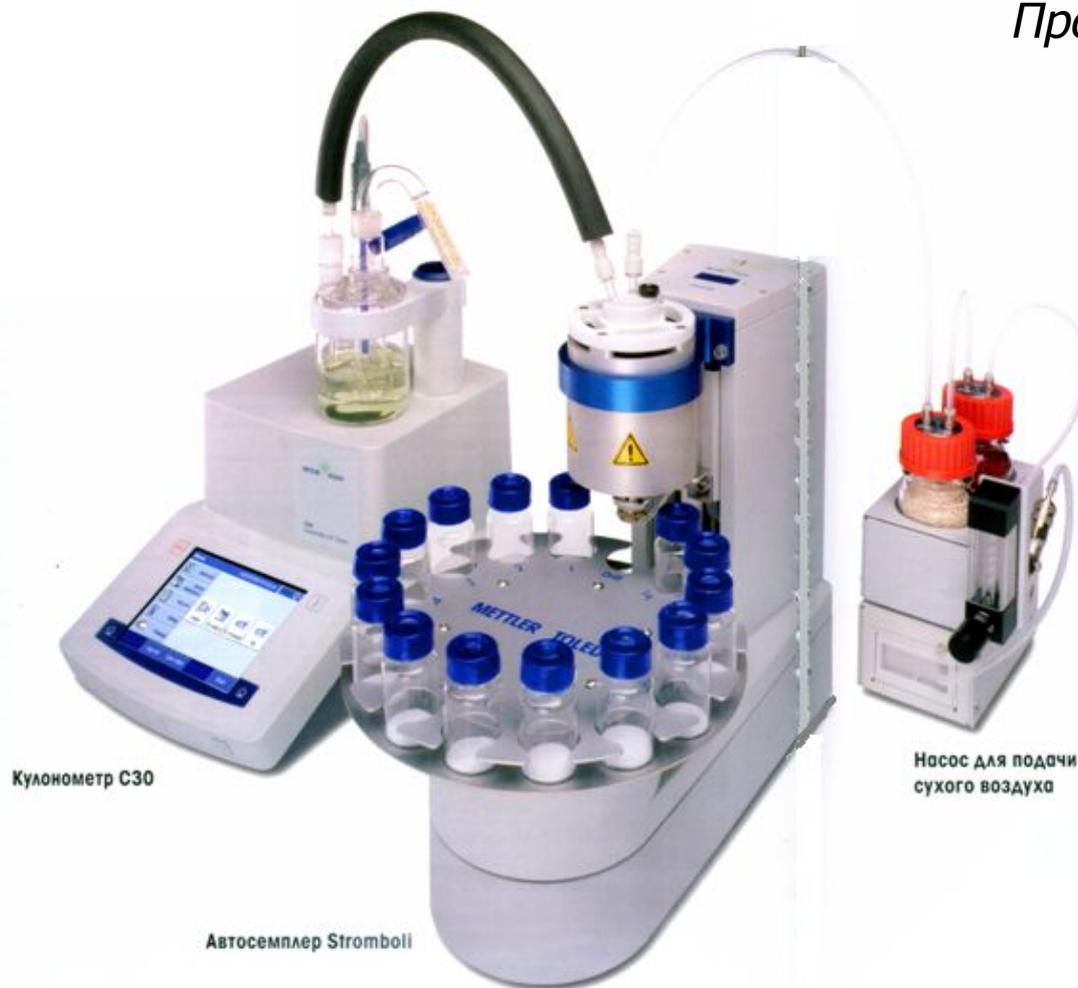
*Производство: Mettler Toledo,
Швейцария*

- ✓ 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

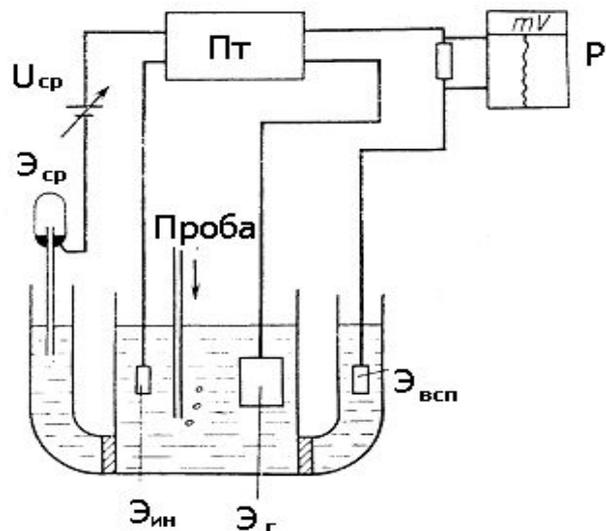
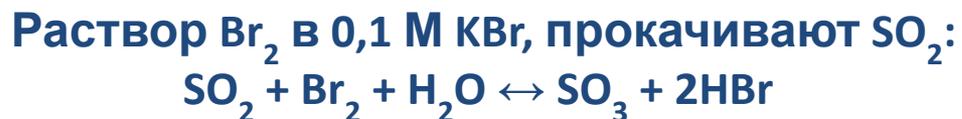


Схема автоматического кулонометрического титратора для определения SO_2 :

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
SO_2 , H_2S , меркаптаны	Атмосферный воздух	$>10^{-4}\%$	Br_2 , I_2
NO_2 , O_3 , Cl_2	Атмосферный воздух	$>2 \cdot 10^{-4}\%$	I_2
CO , CO_2	Газовые смеси, выхлопные газы автомобилей	$>10^{-3}\%$	OH^-
CO	Воздух рабочей зоны	$>10^{-4}\%$	I_2
HCN	Воздух рабочей зоны	$>10^{-4}\%$	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 ₄ Fe(CN) ₆ , I ₂
Tc(VII)	Технологические растворы	>5 мкг	Fe(II)
SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ , S ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₂ , H ₂ S, HCN, CO ₂ , NO ₂	Воды Воздух, газовые смеси, воды	>5 мкг / л $>10^{-4}$ о/о, $>10^{-3}$ о/о, >2 мг / л	I ₂ , Ag(I), Fe(II), Ti(III) Br ₂ , I ₂ , OH ⁻ , Ti(III)
Фенолы, физиологически активные вещества (кофеин, теобромин)	Воды	>1 мг / л	Cl ₂
Лекарственные препараты (антипирин, новокаин, хинин)	Биологические жидкости	>1 мг / л	Br ₂
Лекарственные препараты (сульгин, амидопирин, фурацилин, этазол)	Фармацевтическ ие препараты	$>10^{-5}$ моль / л $>0,1$ мг	H ₃ O ⁺ BrO ⁻
Консерванты (сорбиновая кислота)	Пищевые продукты	$>0,1$ мг	Br ₂ , Cl ₂
Органические дисульфиды	Технологические растворы	>50 мг / л	Ag(I)