

## *Кулонометрия*

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества (прямая кулонометрия) или на получение титранта (косвенная кулонометрия).

*Кулонометрический анализ основан на явлении электролиза.* Измеряют количество электричества, затраченного на электрохимическое восстановление (окисление) определяемого иона. В основе определения лежат законы Фарадея. Метод широко применяется в аналитической химии с 40-х гг. XX в.

*Основное условие кулонометрии:* все затраченное на определение количество электричества должно расходоваться только на основную электрохимическую реакцию. Важная характеристика – выход по току должен быть 100%-м, т.е. входной ток равен выходному току.

*Преимущества кулонометрии:*

- исключительная точность метода (погрешность 0,002%);
- воспроизводимость результатов;
- низкие пределы обнаружения – до  $10^{-10}$  моль/л;
- высокая избирательность;
- возможность анализа органических и неорганических объектов исследования;
- возможность анализа малоустойчивых веществ.

*Недостатки кулонометрии:*

- в отличие от электрогравиметрии в кулонометрии необходимо строго фиксировать время конца химической реакции;
- необходимым условием проведения анализа является 100%-й выход по току.

*Классификация кулонометрии в зависимости от условий проведения:*

- гальваностатическая (кулонометрическое титрование);
- потенциостатическая (прямая кулонометрия).

**1. Законы Фарадея. Варианты кулонометрии.** Законы Фарадея формулируются следующим образом.

1. Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2. Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

*Электрохимический эквивалент* – это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, т.е. 1 Кл.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моля любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое *числом Фарадея* ( $F$ ): 
$$F = \frac{QM}{tn},$$

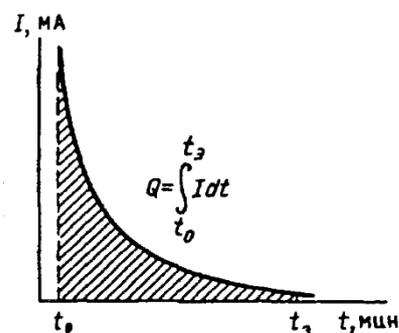
где  $Q$  – количество электричества ( $It$ ), необходимое для выделения на электроде  $t$  граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной  $M/n$  ( $M$  – молярная масса определяемого вещества;  $n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции). Ясно, что применение формулы (1) требует, чтобы электролиз протекал со 100%-ной эффективностью тока (или со 100%-ным выходом по току), что возможно только в отсутствие конкурирующих реакций.

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия), либо при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия). По методике выполнения кулонометрических определений различают прямую и косвенную кулонометрию, или кулонометрическое титрование.

Непременными условиями проведения и прямых и косвенных кулонометрических определений являются наличие надежного способа измерения количества электричества, способа установления конца

электрохимической (в прямой кулонометрии) или химической (в косвенной кулонометрии) реакции.

Единицами количества электричества служат *кулон* (Кл) и *фарадей* (Ф). Кулон – это количество электричества, переносимое за 1 с при постоянном токе в 1 А, т.е.  $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$ . Фарадей – это количество электричества, вызывающее электрохимическое превращение 1 моль эквивалентов вещества. Фарадей равен  $6,02 \cdot 10^{23}$  электронов, или 96487 Кл ( $9,65 \cdot 10^4$ ). Если электролиз проводят при постоянной силе тока, то количество электричества ( $Q$ ) за время электролиза  $t$ , при постоянном токе  $I$  равно  $Q = It$ , так как интеграл постоянного тока по времени представляет собой произведение величины тока на отрезок времени. Погрешность измерения количества электричества зависит от точности измерения времени, поскольку современные приборы позволяют очень точно измерять даже небольшие токи.



Если в процессе электролиза ток меняется во времени (прямая потенциостатическая кулонометрия), то количество прошедшего электричества определяют интегрированием

Можно самописцем записать  $Q = \int_0^t I dt$ . изменение силы тока как функцию времени (рис.) и найти количество электричества, измерив, площадь под кривой планиметром (графическое интегрирование). Это просто, но не очень точно и не годится для количественного анализа.

Эффективнее использовать химические интеграторы, или *кулонометры*. *Кулонометр* – это электролитическая ячейка, в которой при замыкании цепи со 100%-ным выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Кулонометр включают последовательно с кулонометрической ячейкой, поэтому за время электролиза через обе ячейки протекает одинаковое количество электричества. Если по окончании

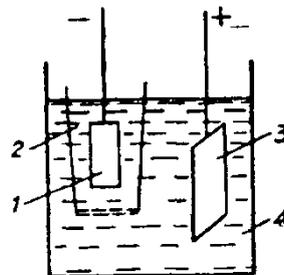
$$Q = \frac{mnF}{M}$$

электролиза измерить массу образовавшегося в кулонометре вещества, то по формуле Фарадея (1) можно рассчитать количество электричества:

## 2. Кулонометры.

Наиболее известными являются: серебряный, медный и водородно-кислородный газовый кулонометры. Рассмотрим их принципы работы:

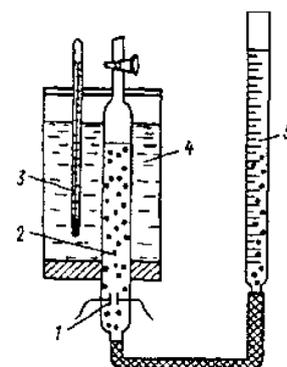
У **серебряного** кулонометра есть электролитическая ячейка, которая состоит из платинового катода и серебряного анода, погруженных в раствор нитрата серебра. При прохождении тока на катоде осаждается металлическое серебро  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{ТВ})}$ .



Осадок хрупкий, поэтому катод помещают в стеклянный тигель с дном из пористого стекла, чтобы собрать упавшие с катода частички осадка. Тщательно вымытые тигель и платиновый катод высушивают до постоянной массы при  $150^\circ\text{C}$ , погружают в кулонометр и последовательно включают его в цепь кулонометрической ячейки. По окончании электролиза цепь размыкают, тигель с катодом вынимают, тщательно моют, высушивают до постоянной массы и взвешивают. По разности находят массу осадка серебра и рассчитывают количество электричества (по закону Фарадея при прохождении 1 Кл электричества осаждается 1,118 мг серебра).

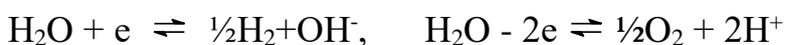
У **медного** кулонометра электролитическая ячейка состоит из платинового катода и платинового анода, погруженных в подкисленный серной кислотой раствор сульфата меди. При прохождении тока на катоде выделяется осадок металлической меди  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{ТВ})}$ . Взвесив катод до и после электролиза, рассчитывают количество прошедшего электричества (при прохождении 1 Кл электричества на катоде осаждается 0,3295 мг меди).

Серебряный и медный кулонометры по точности превосходят все остальные кулонометры, но они неудобны в работе. Более удобными являются газовые



кулонометры, применяемые для измерения малых количеств электричества.

**Водородно-кислородный газовый кулонометр.** В основе работы этого электрода лежит реакция электролитического разложения воды. При электролизе на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород.

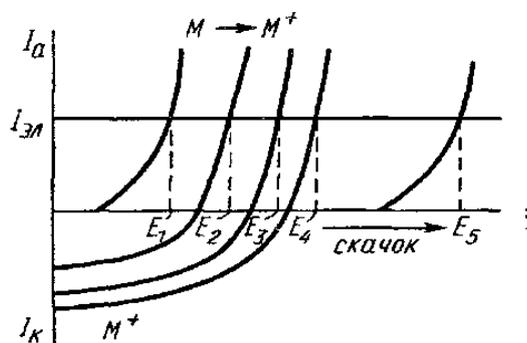


Измерив суммарный объем образовавшегося газа, рассчитывают количество прошедшего электричества (при н. у.  $1 \text{ Кл} = 0,1791 \text{ см}^3$  газа). При плотностях тока  $0,05 \text{ А/см}^2$  водородно-кислородный кулонометр дает заниженные результаты, поэтому для измерения малых количеств электричества используют водородно-азотный кулонометр, основанный на реакции электролитического разложения раствора гидразина.

Современные установки для потенциостатической кулонометрии снабжаются электронными интеграторами. В цепь обратной связи операционного усилителя включают конденсатор, работающий без заметной утечки в течение некоторого времени. Заряд конденсатора, пропорциональный прошедшему за время электролиза току, измеряют по величине напряжения на конденсаторе. Цифровой счетчик показывает количество кулонов электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества.

**3. Прямая кулонометрия.** Метод прямой кулонометрии пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянной либо силу тока, либо потенциал рабочего электрода. В первом случае необходимо иметь гальваностат, во втором – потенциостат.

Прямая кулонометрия *при постоянной силе тока* применяется сравнительно редко. При использовании этого метода определяемое вещество должно быть предварительно выделено на электроде в виде металла или



оксида. Тем не менее, этот метод удобен, например, при определении толщины металлических покрытий. В этом случае рабочим электродом служит изучаемый образец. Суть метода наглядно показана на рис. Как только весь определяемый металл будет удален с электрода в виде ионов  $M^+$ , произойдет скачок потенциала, свидетельствующий об окончании электродной реакции  $M \rightarrow M^+$ . Массу определяемого металла находят, измерив время до скачка потенциала.

Чаще применяют *прямую кулонометрию при постоянном потенциале рабочего электрода*. Очень важно правильно выбрать потенциал электрода, чтобы исключить протекание конкурирующих реакций и обеспечить 100%-ный выход по току. Для этого изучают поляризационные кривые в предполагаемых условиях проведения электролиза.

В процессе электролиза при постоянном потенциале сила тока уменьшается в соответствии с уменьшением концентрации электроактивного

$I_t = I_0 e^{-kt}$ , вещества: где  $I_t$  – сила тока в момент времени  $t$ ;  $I_0$  – сила тока в начальный момент электролиза;  $k$  – коэффициент, пропорциональный площади поверхности электрода  $A$ , коэффициенту диффузии вещества  $D$  и обратно пропорциональный объему раствора  $V$ , толщине диффузионного слоя  $\delta$  и равный  $0,43 AD/V\delta$ .

Электролиз ведут до достижения остаточного тока  $I_t$ , величина которого определяется требуемой точностью. Если допустима погрешность порядка 1%, то электролиз можно считать законченным при  $I_t \sim 0,01I_0$ ; для снижения погрешности до 0,1% необходимо добиться, чтобы  $I_t \sim 0,001I_0$ . Время достижения конца электрохимической реакции сокращается при использовании рабочих электродов с большой поверхностью и интенсивном перемешивании раствора. В ряде случаев можно воспользоваться повышением температуры.

Прямая кулонометрия – это высокочувствительный и точный метод анализа. Если погрешность измерения времени не превышает 5 с (а современные электронные хронометры позволяют измерять время с

погрешностью порядка 0,01 с), общая погрешность метода составляет порядка 0,5%. При проведении электролиза в течение  $10^3$  с при силе тока 1 мкА возможно определить до  $10^{-9}$  г вещества. Метод безэталонный и легко поддается автоматизации.

**4. Кулонометрическое титрование.** Кулонометрическое титрование проводят, поддерживая постоянной силу тока. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде. Такой титрант называют *электрогенерированным кулонометрическим титрантом*, а электрод, на котором его получают, - *генераторным*.

Для получения электрогенерированных титрантов можно использовать:

- а) растворитель (например, из воды можно получить  $\text{OH}^-$  при восстановлении ее на катоде или  $\text{H}^+$  при окислении на аноде),
- б) специально введенный в кулонометрическую ячейку реагент (например, при окислении KI можно получить  $\text{I}_2$ )
- в) материал генераторного электрода. Так, на аноде из ванадия (пригодны также электроды из хрома, серебра, меди) можно получить V(V).

Электрогенерированный титрант можно получать непосредственно в ячейке для кулонометрического титрования (*внутренняя генерация*) или в отдельном устройстве (*внешняя генерация*), а затем вводить его в кулонометрическую ячейку. К последнему способу прибегают в том случае, когда по каким-то причинам внутренняя генерация невозможна. Примеры электрогенерированных кулонометрических титрантов приведены в таблице.

Титрант	Реагент	Реакция на генераторном электроде	Применение
<i>Кислотно-основное титрование</i>			
$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	Титрование кислот
$\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$	Титрование оснований
<i>Осадительное титрование</i>			

Ag <sup>+</sup>	Ag-анод	Ag → Ag <sup>+</sup> + e	Титрование Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , органических серосодержащих веществ
<i>Окислительно-восстановительное титрование</i>			
Mn <sup>3+</sup>	MnSO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup> → Mn <sup>3+</sup> + e	Титрование Fe (II), H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Br <sub>2</sub>	KBr	2Br <sup>-</sup> → Br <sub>2</sub> + 2e	Титрование I <sup>-</sup> , As (III), фенолов
CuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CuCl <sub>2</sub>	Cu <sup>2+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> + e → CuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Титрование Cr(VI), IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ;
Cl <sub>2</sub>	KCl	2Cl <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> + 2e	Титрование I <sup>-</sup> , As (III)
I <sub>2</sub>	KI	2I <sup>-</sup> → I <sub>2</sub> + 2e	Титрование S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , As(III)

Для обеспечения 100%-ной эффективности тока необходимо ввести избыток вспомогательного реагента (при генерации титранта из воды или материала электрода эта проблема решается сама собой). В этом случае протекание конкурирующих реакций на электроде исключается, титрант будет генерироваться в количестве, эквивалентном определяемому веществу, и по количеству электричества, затраченного на генерацию титранта, можно будет правильно рассчитать содержание определяемого вещества.

Для определения конца кулонометрического титрования пригодны практически все способы установления конечной точки в титриметрии. Используют и визуальные индикаторы и различные инструментальные методы (рН-метрия, амперометрия, спектрофотометрия). Кулонометрическое титрование применяется для определения как электроактивных, так и электронеактивных веществ.

К числу преимуществ перед другими видами титрования в первую очередь следует отнести то, что нет никаких проблем с приготовлением, стандартизацией и хранением титранта, так как его получают в процессе титрования и тут же расходуют. При электрогенерации можно получать такие титранты, которые обычным способом получить либо достаточно сложно (например, стандартный раствор Fe(II)) или практически невозможно (стандартный раствор Cl<sub>2</sub> или Ag (III)). Важно также, что, контролируя силу тока при генерации титранта, можно «прибавлять» титрант сколь угодно

малыми порциями, причем сделать это намного проще, чем с помощью обычной бюретки.

При проведении кулонометрического титрования необходимо измерять силу тока при генерации титранта и время достижения конца титрования. Качество современных приборов для измерения силы тока и времени позволяет достигать высокой точности определения. Если при этом устранена возможность протекания конкурирующих реакций, то по совокупности характеристик кулонометрическое титрование является простым, удобным и надежным методом анализа.