

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

Санкт-Петербургский государственный технологический  
университет растительных полимеров

# **Кулонометрические методы анализа**

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург  
2009



## ВВЕДЕНИЕ

Кулонометрия – электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического превращения определяемого вещества. Это простой, надежный, высокочувствительный метод, позволяющий проводить анализ с достаточно высокой точностью (погрешность измерений в прямой кулонометрии составляет 0,05-0,1%, а в кулонометрическом титровании - 0,1-0,3 %) и экспрессностью, что позволяет автоматизировать процесс аналитического контроля и дает возможность управлять им дистанционно. В настоящее время, несмотря на вышеперечисленные достоинства, данный метод не нашел широкого применения в аналитической практике, что объясняется прежде всего отсутствием методологической базы. Поэтому в настоящем пособии наряду с изложением теоретических основ кулонометрии значительное внимание уделяется практическому использованию данного метода. Предлагаемый перечень лабораторных работ составлен с учетом возможного применения указанных методик кулонометрического анализа в аналитическом контроле отдельных компонентов лесопромышленного производства и промышленных выбросов ЦБП.

Настоящее учебно-методическое пособие адресовано студентам всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов СПбГТУРП. Знание и навыки, приобретенные при изучении данного пособия и выполнении лабораторных работ, могут быть впоследствии использованы специалистами – технологами и экологами - при разработке новых методик контроля за содержанием отдельных компонентов лесопромышленного комплекса.

Все наименования физических величин, термины и обозначения, приводимые в пособии, даны в соответствии с требованиями международной системы единиц (СИ) и рекомендацией ИЮПАК.

В конце пособия представлен полный список литературы, рекомендуемой для изучения кулонометрического метода анализа.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КУЛОНОМЕТРИИ

В основе кулонометрического метода анализа лежит процесс электролиза, при котором на поверхности электрода, опущенного в анализируемый раствор, под действием электрического тока происходит окисление или восстановление определяемого вещества. При этом электрическая энергия переходит в энергию окислительно-восстановительной реакции.

Кулонометрический метод имеет определенную аналогию с электрогравиметрическим анализом, в котором также происходит электрохимическое превращение анализируемого вещества. В электрогравиметрии количество вещества рассчитывается по увеличению массы электрода после полного выделения на нем продуктов электролиза.

В кулонометрии расчеты базируются на основных законах электролиза, сформулированных Фарадеем:

1. Масса вещества, образующегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества вызывают электрохимическое превращение одинаковых количеств молей эквивалентов различных веществ.

Установлено, что для электрохимического превращения одного моля эквивалентов любого вещества требуется всегда одно и то же количество электричества – 96500 Кл. Это число называется постоянной Фарадея (F).

Зная количество электричества (Q) и число Фарадея, можно рассчитать количество молей эквивалентов вещества В, участвующего в электрохимическом превращении:

$$n\left(\frac{1}{Z}B\right) = \frac{Q}{F}.$$

Выражая  $n\left(\frac{1}{Z}B\right)$  через массу вещества  $m(B)$  и молярную массу эквивалентов  $M\left(\frac{1}{Z}B\right)$

$$n\left(\frac{1}{Z}B\right) = \frac{m(B)}{M\left(\frac{1}{Z}B\right)},$$

находим массу электропревращенного вещества В:

$$m(B) = \frac{QM\left(\frac{1}{Z}B\right)}{F} = \frac{QM(B)}{FZ},$$

где Q- количество электричества, Кл;

M(B) – молярная масса вещества В, г/моль;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль);

Z – число эквивалентности, равное числу электронов, участвующих в электрохимической реакции окисления или восстановления одного атома, молекулы или иона вещества В.

Выражение  $\frac{M}{FZ}$  называется электрохимическим эквивалентом ( $\underline{\text{Э}\bar{e}}$ ) и характеризует массу электропревращенного вещества при прохождении через раствор электролита 1 Кл электричества.

Количество электричества (Q) рассчитывается по формуле:

$$Q=It,$$

где I- сила тока, А;

t – время,с.

Подставив это выражение в формулу для расчета массы вещества, получаем математическое выражение объединенного закона электролиза Фарадея:

$$m(B) = \frac{ItM(B)}{ZF}.$$

Таким образом, расчет массы анализируемого вещества основан на максимально точном измерении количества электричества, затраченного на электролиз, что и определило название метода – кулонометрия.

Для обеспечения правильности кулонометрических измерений необходимо соблюдать следующие условия:

1. Электрохимическое превращение должно проходить со 100 % выходом по току, т.е. реальное количество электропревращенного вещества должно быть максимально приближено к теоретическому значению, рассчитанному по закону Фарадея. Для этого необходимо полностью исключить возможность протекания побочных реакций.

2. Необходимо с максимальной точностью определять количество электричества, затраченного на электролиз.

3. Следует обеспечить надежный способ фиксации момента завершения электрохимической или вызываемой ею химической реакции.

Различают два основных вида кулонометрических определений – прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование.

В прямой кулонометрии электрохимическому превращению подвергается непосредственно анализируемое вещество. В кулонометрическом титровании, независимо от электрохимической активности определяемого вещества, в испытуемый раствор вводят электрохимически активный вспомогательный реагент, продукт электрохимического превращения которого (кулонометрический титрант) количественно взаимодействует с определяемым веществом.

Кулонометрию можно проводить при постоянном потенциале рабочего электрода (потенциостатический режим) или при постоянной силе тока электролиза (амперостатический режим).

## 2. ПРЯМАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ

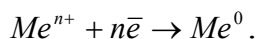
Метод прямой кулонометрии используется только для определения электроактивных веществ, которые претерпевают электрохимическое превращение (окисление или восстановление) на рабочем индикаторном электроде или в растворе.

В отличие от электрогравиметрии, в прямой кулонометрии может быть использовано несколько электрохимических реакций.

### 2.1. Электрохимические реакции, применяемые в прямой кулонометрии

В прямой кулонометрии различают три вида электрохимических реакций: электроосаждение на катоде, электроокисление на аноде и электрохимическое превращение в растворе.

К первой группе относятся реакции электровосстановления и выделения металлов на катоде:

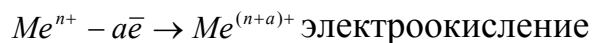


Этот метод позволяет проводить количественный анализ растворов, содержащих не только отдельные катионы, но и их смеси. Последовательность выделения металлов определяется величиной их стандартного электродного потенциала. При этом в соответствии с электрохимическим рядом напряжений первыми выделяются на катоде наиболее электроположительные элементы, последними – наиболее электроотрицательные. Например, при кулонометрическом анализе раствора смеси  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  поочередно электровосстанавливаются медь ( $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,345V$ ), свинец ( $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126V$ ), кадмий ( $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,403V$ ) и цинк ( $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,764V$ ).

Реакции электроокисления на аноде используются для окисления галогенид-анионов (хлорид-, бромид-, иодид- ионов) до молекулярного состояния, а также для окисления металлов, предварительно выделенных электролизом из раствора:

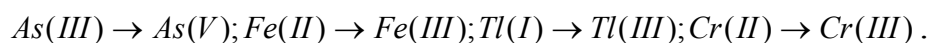


Реакции электролитического восстановления или окисления ионов в растворе:

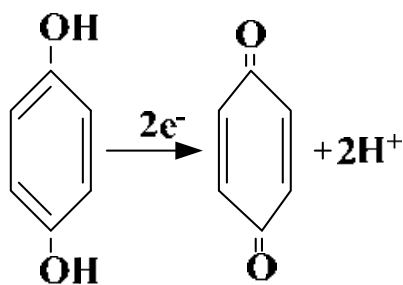


- применяются для определения ионов с переменной валентностью.

Например, кулонометрический анализ растворов  $As^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Te^+$ ,  $Cr^{2+}$  основан на электрохимическом окислении их по схеме:



Метод применим и для определения органических соединений. Особый интерес представляет опыт электрохимического окисления гидрохинона до хинона:



и электровосстановления нитробензола ( $C_6H_5NO_2$ ) до фенилгидроксиламина ( $C_6H_5NHOH$ ), который может быть использован для контроля содержания этих веществ в промышленных стоках, в том числе и в сточных водах лесопромышленного комплекса.



## 2.2. Прямая кулонометрия при постоянном потенциале

В аналитической практике наибольшее распространение получил метод прямой потенциостатической кулонометрии как более точный и надежный, чем амперостатическая кулонометрия.

Метод основан на контроле и поддержании постоянного значения потенциала рабочего электрода.

### 2.2.1. Выбор потенциала рабочего электрода

Основным условием количественного протекания электрохимической реакции при проведении кулонометрических измерений в потенциостатическом режиме является правильный выбор величины потенциала рабочего электрода, при котором будет осуществляться электрохимическое превращение определяемого вещества.

Практический опыт показывает, что для протекания электрохимической реакции с заметной скоростью необходимо более высокое напряжение, чем рассчитанное теоретически на основе уравнения Нернста. Отклонение потенциала рабочего электрода от равновесного значения может быть обусловлено электрохимической поляризацией электрода и перенапряжением на электроде.

Сущность электрохимической поляризации состоит в том, что в ходе электролиза на поверхности электрода образуется новая окислительно-восстановительная пара из ионов раствора и продуктов электролиза. Вследствие этого между электродами возникает поляризационная ЭДС, обратная ЭДС источника тока, которая компенсирует внешнее напряжение, что вызывает необходимость увеличения внешнего напряжения, налагаемого на кулонометрическую ячейку.

Понятие «перенапряжение на электроде» характеризует влияние на величину потенциала природы электрода, состояния его поверхности и условий проведения электролиза (плотность тока, температура).

Влияние этих факторов приобретает особое значение при образовании газообразных продуктов электролиза.

Например, выделение газообразного водорода на электродах, изготовленных из гладкой платины, меди или ртути, происходит при более низких значениях потенциала (соответственно – 0,07В; - 0,5В; -1,04В), чем для стандартного водородного электрода, изготовленного из платинированной пластины ( $E^0_{2H^+/H_2}=0$ ). Поэтому в реальных условиях для электрохимического восстановления водорода на электродах из гладкой платины или стали требуется увеличение внешнего ЭДС по сравнению с теоретически рассчитанным значением. Это явление получило название «перенапряжение водорода на электроде». Перенапряжение кислорода на платиновом аноде при плотности тока  $0,01 \text{ Асм}^{-2}$  составляет 0,84В.

Описанные закономерности объясняют тот факт, что выбор значения потенциала в потенциостатической кулонометрии проводится экспериментально на основе изучения зависимости силы тока (I) от потенциала рабочего электрода (E) в тех же условиях, при которых проводится электролиз.

На рис.1 представлены вольтамперные (поляризационные) кривые восстановления окислителя на катоде в зависимости от концентрации определяемого вещества.

Начало непрерывного электролиза соответствует крутому подъему вольт-амперной кривой и характеризуется величиной потенциала выделения ( $E_B$ ), который, как видно на рис.1, изменяется с ростом концентрации исследуемого раствора. Потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ), в отличие от потенциала выделения, не зависит от концентрации раствора. ( $E_{1/2}$  соответствует половине предельного (диффузионного) тока ( $I_{пр}$ )).

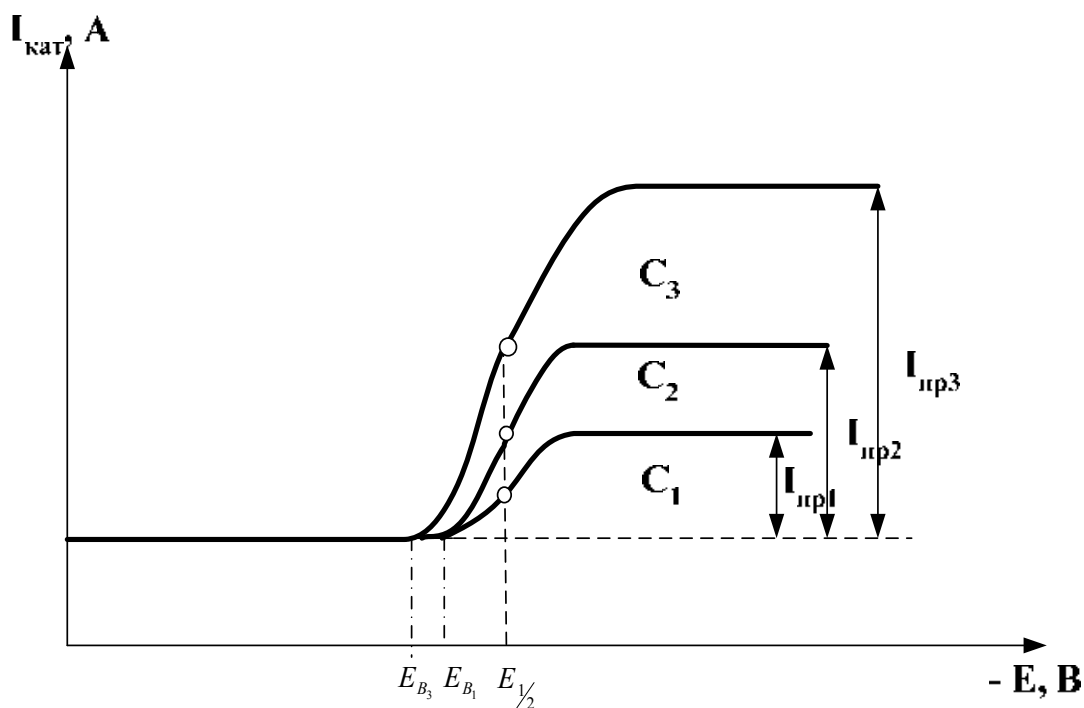


Рис.1 Вольт-амперные кривые катодного восстановления окислителя в зависимости от концентрации. ( $C_3 > C_2 > C_1$ )

Поэтому в прямой потенциостатической кулонометрии потенциал рабочего электрода ( $E_{p.э}$ ) для катодного восстановления выбирается так, чтобы он находился в области предельного тока и был на 0,05 – 0,2 В отрицательнее потенциала вольт-амперной полуволны. Соответственно при анодном окислении потенциал рабочего электрода должен быть на ту же величину положительнее  $E_{1/2}$ .

Выбранное значение потенциала должно гарантировать полное электропревращение определяемого вещества, но в то же время должно быть недостаточным для возникновения побочных реакций, нарушающих 100 % -й выход по току. Поэтому в качестве фонового (индифферентного) электролита, который увеличивает электропроводность раствора и устраняет миграционный ток, как правило, используются соли, не способные окисляться или восстанавливаться при потенциале определяемого иона ( $KCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$  и т.д.).

Также при выборе потенциала рабочего электрода необходимо учитывать возможность участия в электрохимических процессах растворителя (воды). На рис.2 представлены вольт-амперные кривые катодного восстановления ионов  $Fe^{3+}$  (1) и анодного окисления  $Fe^{2+}$  (1') с учетом электролиза воды. Согласно изложенным требованиям по выбору потенциала рабочего электрода ( $E_{p.э}$ ), в данных условиях определение соединений  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  должно проводиться соответственно при потенциале катода от -0,2 В до -0,6 В и потенциале анода от 0,3 В до 0,9 В, что гарантирует качественное протекание основной электрохимической реакции и исключает выделение водорода и кислорода при электролизе воды. В отдельных случаях, чтобы избежать побочной реакции электрохимического разложения воды, потенциал определяемого иона регулируется с помощью рН и комплексообразующих добавок.

Этот же способ эффективно используется при потенциостатическом анализе раствора смеси катионов, когда для последовательного определения компонентов потенциалы полуволн должны отличаться не менее чем на 0,2-0,3 В.

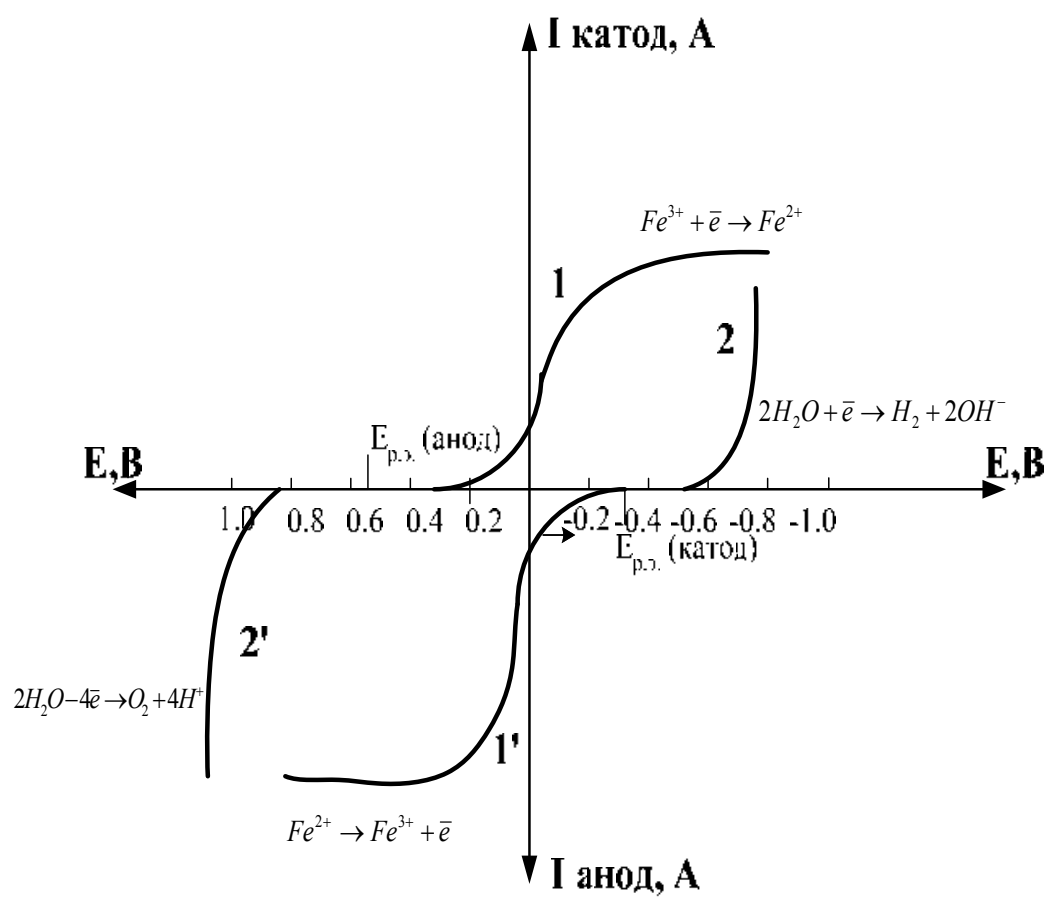


Рис.2. Вольт-амперные кривые катодного восстановления  $Fe^{3+}$ (1) и воды (2); и анодного окисления  $Fe^{2+}$  (1') и воды (2') на платиновом электроде относительно насыщенного каломелевого электрода

## 2.2.2. Определение количества электричества в прямой потенциостатической кулонометрии

Правильность кулонометрического анализа определяется точностью измерения количества электричества. В потенциостатической кулонометрии это определение затруднено изменением силы тока в кулонометрической ячейке с понижением концентрации электроактивного вещества.

Эта зависимость подчиняется экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 e^{-kt},$$

где  $I_0$  – сила тока в начале электролиза, А;

$I_t$  – сила тока в момент времени  $t$ , А;

$t$  – время электролиза, с;

$K$  – коэффициент, который зависит от природы реакции, геометрии электрохимической ячейки, площади рабочего электрода ( $S$ ), коэффициента диффузии ( $D$ ) электроактивного вещества, скорости перемешивания, определяющей толщину диффузионного слоя ( $\delta$ ) и объема раствора ( $V$ )

Зависимость  $K$  от указанных параметров выражается формулой:

$$K = \frac{SD}{V\delta}.$$

На рис.3 приведено графическое изображение изменения силы тока во времени в процессе электролиза.

Выход по току при проведении электрохимической реакции будет количественным, когда ток уменьшится до нуля, т.е. при бесконечно большом значении времени  $t$ . На практике электролиз считают законченным, когда ток достигает примерно 0,1 % от значения  $I_0$ . При этом погрешность анализа составляет примерно 0,1 %.

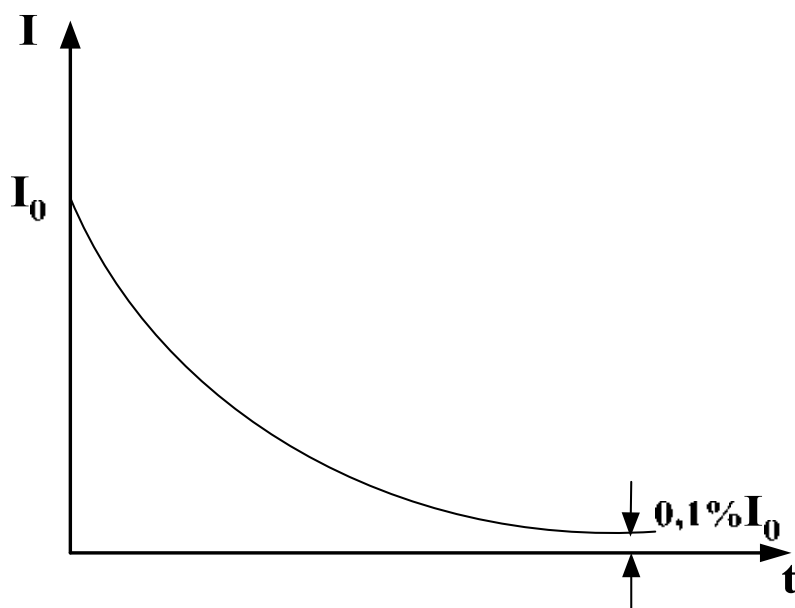


Рис.3. Зависимость силы тока от времени электролиза в прямой потенциостатической кулонометрии

Так как количество электричества определяется как произведение силы тока на время электролиза, то очевидно, общее количество электричества, затраченное на электролиз в потенциостатическом режиме, равно

$$Q = \int_0^{\infty} I dt$$

и определяется площадью, ограниченной осями координат и экспонентой на рис.3.

Величина  $Q$  может быть найдена расчетными методами или определена экспериментально с помощью химического кулонометра.

#### **Расчет количества электричества на основе зависимости $\lg I$ от $t$**

Логарифмируя экспоненциальную функцию  $I$  от  $t$ , получаем прямолинейную зависимость  $\lg I$  от  $t$ :

$$\ln I = \ln I_0 - Kt$$

$$\text{или } \lg I = \lg I_0 - \frac{K}{2,3}t,$$

которая графически изображена на рис.4.

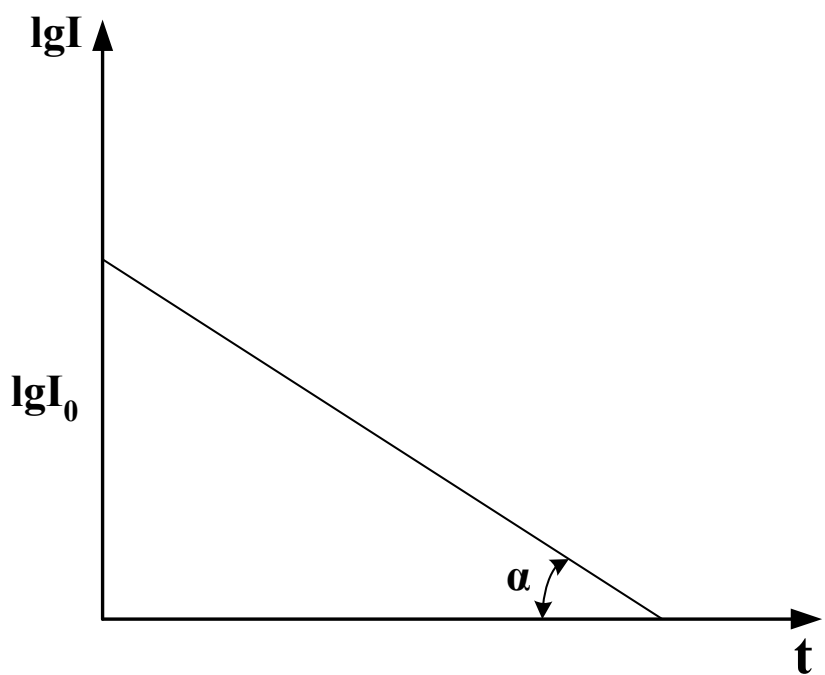


Рис.4. Полулогарифмическая зависимость силы тока от времени электролиза в прямой потенциостатической кулонометрии

Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, соответствует  $\lg I_0$ , а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс ( $\operatorname{tg}\alpha$ ) равен  $K/2,3$ .

Тогда

$$K = 2,3 \operatorname{tg}\alpha$$

Количество электричества может быть рассчитано

$$Q = \int_0^{\infty} I dt = I_0 \int_0^{\infty} e^{-kt} dt = \frac{I_0}{K} .$$

Выражая  $K$  через  $\operatorname{tg}\alpha$  , получаем конечную формулу для расчета  $Q$ :

$$Q = \frac{I_0}{2,3 \operatorname{tg}\alpha} ,$$

где,  $\operatorname{tg}\alpha$  - тангенс угла наклона прямой, измеренный по графику;  
 $I_0$  – сила тока в начальный момент, которая определяется экстраполяцией прямой до пересечения с осью ординат.



## **Расчет количества электричества по площади под кривой, отображающей зависимость $I$ от $t$**

В этом случае изменение силы тока во времени регистрируется с помощью ленточного самописца. Расчет площади участка под кривой ток-время проводится планометрически - сравнением массы изучаемого участка диаграммы с массой кусочка диаграммы известной площади.

## **Определение количества электричества с помощью химического кулометра**

Чтобы измерить количество электричества опытным путем, в электрическую цепь последовательно с электрохимической ячейкой включают химический кулометр. При этом за определенный промежуток времени через анализируемый раствор и кулометр, в котором протекает хорошо известная электрохимическая реакция, проходит одно и то же количество электричества. Поэтому измерение количества электричества сводится к определению количества вещества, участвующего в электрохимической реакции в кулометре. В электрогравиметрических кулометрах (серебряный, медный) определяется масса металла, осаждающегося на катоде. В газовых кулометрах измеряется объем газа, выделившегося в результате электрохимического процесса.

Кулометры позволяют определить количество электричества с высокой точностью, однако работа с ними довольно трудоемка и продолжительна.

Принципиальная схема простейшего прибора для прямой потенциостатической кулометрии показана на рис.5. В электродные пространства кулометрической ячейки 9, разделенные полунепроницаемой мембраной, помещаются платиновые электроды 3 и 4, выполняющие соответственно функцию анода и катода. Электрохимическое превращение анализируемого вещества происходит в анодном пространстве ячейки на рабочем электроде 3. Разность потенциалов между рабочим электродом и

стандартным каломелевым электродом 5 измеряется потенциометром 7 и поддерживается постоянной с помощью реохорда 2.

Количество электричества, затраченное на электролиз, измеряется кулонометром 8. Сила тока в цепи контролируется амперметром 6. Конец электролиза фиксируется при уменьшении силы тока почти до нуля ( $0,1 \% I_0$ ) и не требует специальных физико-химических способов индикации, что является одним из достоинств данного метода.

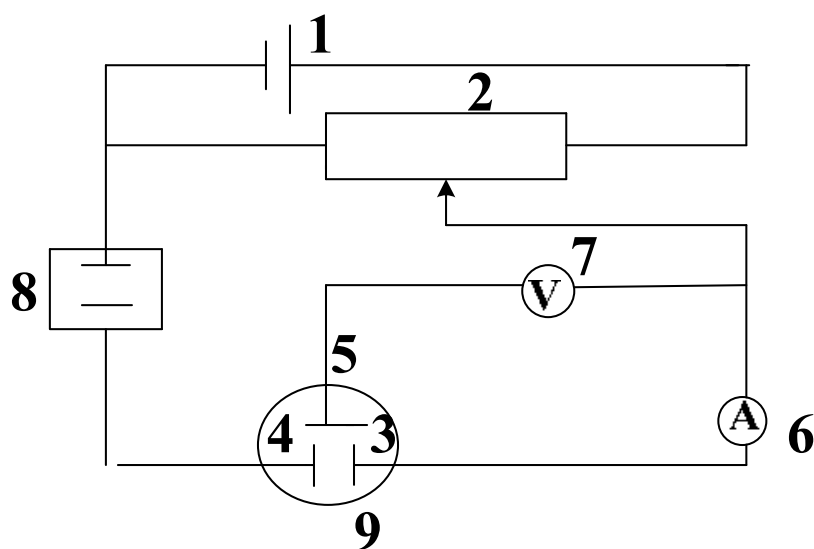


Рис.5. Схема прибора прямой потенциостатической кулонометрии:

- 1- источник тока; 2- реохорд; 3- платиновый анод;
- 4- платиновый катод; 5- стандартный электрод сравнения;
- 6- амперметр; 7- вольтметр; 8- кулонометр; 9- кулонометрическая ячейка

Уникальность прямой потенциостатической кулонометрии также состоит в том, что это единственный безэталонный электрохимический метод, обладающий высокой селективностью и точностью, что позволяет использовать его для анализа препаратов высокой чистоты.

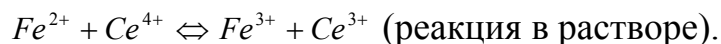
В настоящее время на базе этого метода разработаны методики определения более 50 элементов. Однако из-за трудоемкости и длительности выполнения потенциостатического анализа на практике чаще используется кулонометрическое титрование.

### 3. КОСВЕННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ ПРИ ПОСТОЯННОЙ СИЛЕ ТОКА (КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ)

Сущность косвенной амперостатической кулонометрии или кулонометрического титрования состоит в том, что определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде. Такой титрант называется электрогенерированным кулонометрическим титрантом, а электрод, на котором его получают – генераторным.

Таким образом, в амперостатической кулонометрии параллельно с электрохимической реакцией, протекающей на электроде под действием электрического тока, в растворе происходит химическая реакция между продуктами электродной реакции и определяемым веществом.

Например, в основе кулонометрического титрования церия (IV) раствором железа (II) лежит такая же химическая реакция, как и в классическом методе объемного титрования:



Однако раствор соли двухвалентного железа не готовят и не прибавляют из бюретки к анализируемому раствору, а генерируют из ионов трехвалентного железа в процессе электролиза:



Поэтому этот метод получил название «кулонометрическое титрование».

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.

### 3.1. Условия проведения кулонометрического титрования

Основное условие косвенной кулонометрии, обеспечивающее 100 % -й выход по току, - это приблизительно тысячекратный избыток вещества, из которого электрогенерируется титрант. Значительный избыток этого вещества нивелирует уменьшение его концентрации в процессе электролиза, что позволяет сохранить постоянное значение потенциала рабочего электрода и соответственно исключить протекание побочных реакций электрохимического превращения фонового электролита или воды. Важно, что в этих условиях реакция между определяемым веществом и электрогенерированным титрантом протекает стехиометрично и быстро. При получении титранта из материала электрода или воды избыток создается естественно условиями эксперимента, в то время как при введении вспомогательного реагента соблюдение этого условия должно контролироваться особо. Например, ранее описанная методика кулонометрического титрования  $\text{Ce}^{4+}$  предусматривает введение большого избытка ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , что позволяет избежать выделения на рабочем электроде газообразного водорода в результате электрохимического разложения воды.

Правильность результатов кулонометрического титрования во многом определяется надежностью полупроницаемой мембраны на границе анодного и катодного пространств. Мембрана должна селективно пропускать электрический ток и ионы электролитов, но при этом должна быть непроницаемой для продуктов электролиза. Несоблюдение этого условия может также стать причиной побочных реакций.

При проведении кулонометрического титрования, как правило, в кулонометрическую ячейку добавляется фоновый электролит ( $\text{KCl}$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.), что позволяет повысить силу тока в цепи и значительно сократить время анализа. При этом чтобы исключить участие фонового электролита в электрохимических процессах на рабочем электроде, сила тока должна поддерживаться на уровне диффузионного тока вещества, из которого генерируется титрант.

Важным условием успешного проведения косвенной кулонометрии является надежная фиксация момента завершения реакции между анализируемым раствором и электрогенерируемым титрантом, что обеспечивает высокую точность определения количества электричества и, соответственно, массы анализируемого вещества.

### **3.2. Определение конечной точки титрования в косвенной кулонометрии**

Конечная точка титрования (КТТ) в косвенной кулонометрии может фиксироваться визуально-индикаторно или инструментально на основе фотометрического, потенциометрического и биамперометрического методов.

При визуальном определении момента завершения реакции используются индикаторы классического объемного анализа. Например, крахмал в иодометрии или фенолфталеин в кислотном титровании.

При электрохимической индикации КТТ в исследуемый раствор помещают дополнительную пару электродов, входящих в индикаторную электрическую цепь. В потенциометрическом методе дополнительная пара электродов состоит из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона, и электрода сравнения. Индикаторная цепь позволяет контролировать значения потенциала индикаторного электрода в процессе электролиза. В момент завершения реакции значение потенциала скачкообразно изменяется за счет резкого изменения соотношения окисленной и восстановленной формы определяемого вещества, когда концентрация одной из них практически становится равной нулю. Например, при рН-метрической индикации точки эквивалентности показателем конца титрования служит резкий скачок рН.

На рис.6 представлена электрическая схема прибора для кулонометрического титрования с рН-метрической индикацией конечной точки титрования.

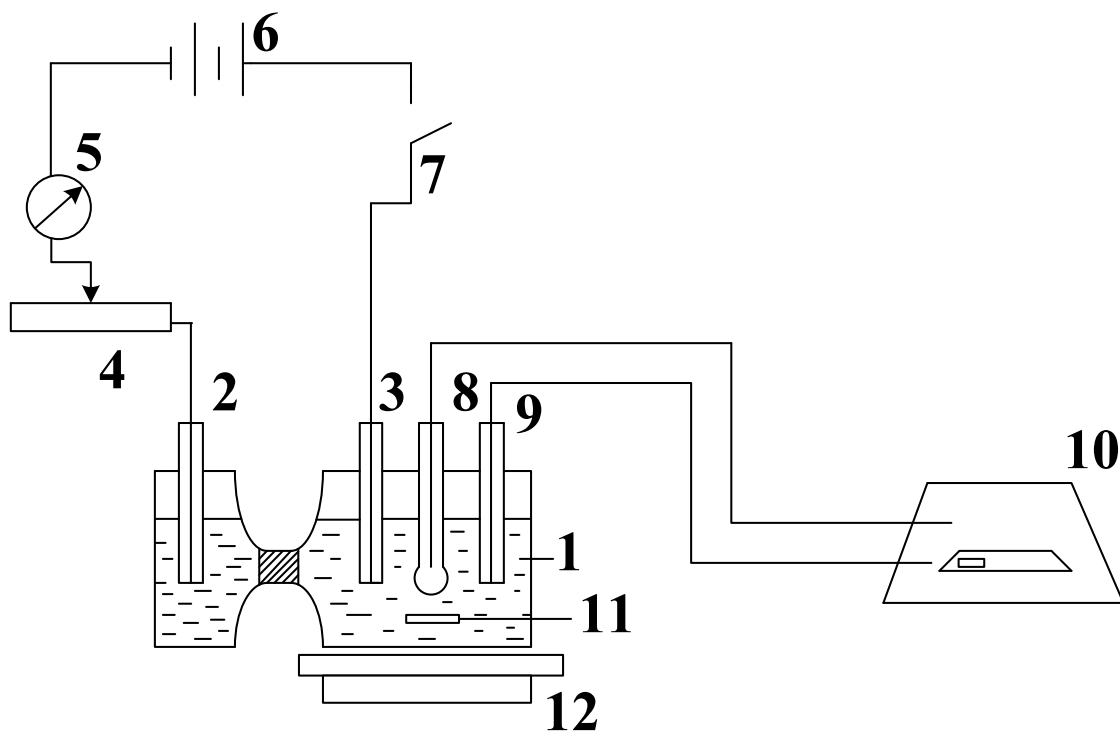


Рис.6. Электрическая схема прибора кулонометрического титрования с рН-метрической индикацией КТТ:

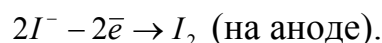
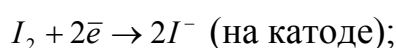
- |                               |                             |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 1-электрохимическая ячейка;   | 7- ключ;                    |
| 2- платиновый анод;           | 8 – стеклянный электрод;    |
| 3- платиновый катод;          | 9- хлорсеребряный электрод; |
| 4- сопротивление;             | 10- рН-метр;                |
| 5- миллиамперметр;            | 11- магнетик;               |
| 6- источник постоянного тока; | 12 – магнитная мешалка      |

В катодную и анодную части электрохимической ячейки, соединенные агар-агаровой пробкой, погружены платиновые электроды 2 и 3. Последовательно с электродами в электрогенерирующую цепь включены источник тока 6, миллиамперметр 5, сопротивление 4.

Определение момента завершения реакции производится с помощью дополнительной индикаторной цепи, состоящей из индикаторного стеклянного электрода 8, хлорсеребряного электрода сравнения 9 и рН-метра 10. Перемешивание раствора осуществляется магнетиком 11 с помощью магнитной мешалки 12.

При биамперометрической индикации КТТ определяется по результатам измерения силы тока в дополнительной индикаторной цепи в процессе электролиза. Например, для определения конца реакции по электрогенерируемому иоду ( $I_2$ ) в анодное пространство ячейки в анализируемый раствор дополнительно погружают два платиновых (индикаторных) электрода и за счет внешней поляризационной цепи задают между ними небольшую разность потенциалов ( $<50$  мВ). При этом должно соблюдаться условие, что при заданной разности потенциалов определяемое вещество не может участвовать в электрохимических процессах на индикаторных электродах. Для контроля силы тока последовательно в индикаторную цепь включается микроамперметр.

До достижения точки эквивалентности ток между индикаторными электродами практически не фиксируется или соответствует фоновому значению. Это объясняется тем, что в растворе находится только восстановленная форма ( $I^-$ ) обратимой окислительно-восстановительной системы  $I_2 / 2 I^-$ . После достижения точки эквивалентности и появления в анализируемом растворе даже небольших количеств молекулярного иода, ток в системе резко возрастает за счет протекания на индикаторных катоде и аноде двух сопряженных реакций:



Этот эффект регистрируется с помощью микроамперметра и служит признаком достижения конечной точки титрования (рис.7).

Основным достоинством биамперометрической индикации КТТ является возможность автоматизировать контроль за аналитическим процессом за счет передачи сигнала о завершении реакции от микроамперметра индикаторной цепи на генерирующую цепь с последующим автоматическим отключением электросекундомера.

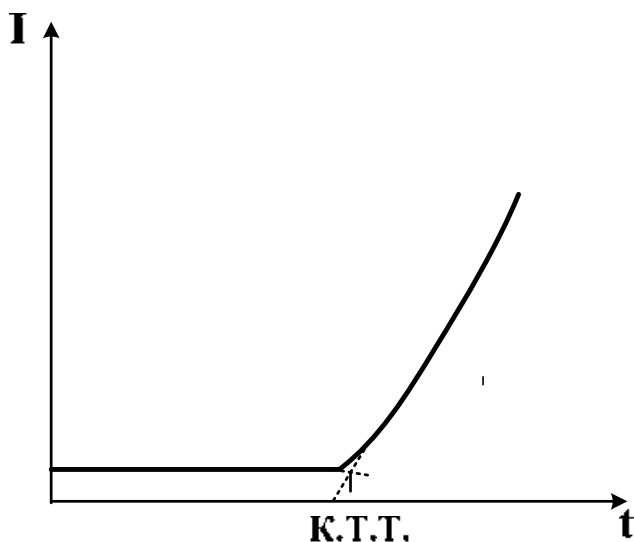


Рис.7. Кривая титрования при биамперометрической индикации по электрогенерируемому иоду

Так как в кулонометрическом титровании определяемый ион непосредственно не участвует в электрохимической реакции на электроде, то этот метод, в отличие от прямой кулонометрии, может быть использован для анализа электрохимически активных и неактивных веществ. При этом в зависимости от природы электрогенерированного титранта в кулонометрическом титровании можно использовать различные типы реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, реакции комплексообразования.

В таблице 1 приведены примеры электрогенерированных титрантов для различных типов аналитических реакций.



## Электрогенерированные кулонометрические титранты

Титрант	Вспомогательный реагент	Реакция на генераторном электроде	Применение
Кислотно – основное титрование			
ОН <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	Титрование кислот
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}$	Титрование оснований
Осадительное титрование			
Ag <sup>+</sup>	Ag	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$	Титрование Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , органических серосодержащих
Окислительно-восстановительное титрование			
Mn <sup>3+</sup>	MnSO <sub>4</sub>	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{e}$	Титрование Fe (II), H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Br <sub>2</sub>	KBr	$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}$	Титрование I <sup>-</sup> , As (III), фенолов
CuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CuCl <sub>2</sub>	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{e} \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$	Титрование Cr (VI), IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cl <sub>2</sub>	KCl	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	Титрование I <sup>-</sup> , As (III)
I <sub>2</sub>	KI	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}$	Титрование S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , As (III)

Кулонометрическое титрование имеет значительные преимущества не только перед прямой кулонометрией (быстрота выполнения, нетрудоемкость анализа, отсутствие дорогостоящей аппаратуры, возможность анализа электронеактивных веществ), но и перед объемным титрованием:

а) в амперостатическом титровании не надо заранее готовить рабочие растворы и устанавливать их точную концентрацию;

б) в качестве электрогенерированных титрантов можно применять вещества малоустойчивые в обычных условиях и поэтому непригодные для приготовления рабочих растворов, например,  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и другие;

в) кулонометрический метод можно автоматизировать и управлять им дистанционно, что имеет большое значение для определения радиоактивных элементов;

г) кулонометрия при постоянной силе тока пригодна для определения малых количеств препарата (до  $10^{-6}$  моль/л) с небольшой погрешностью. Регулируя силу тока, можно легко и с высокой точностью вводить в раствор небольшие порции реагента, тогда как в классическом титриметрическом анализе дозировка малых объемов даже сильно разбавленных растворов приводит к значительным ошибкам;

д) так как современные приборы позволяют определить силу тока и время с погрешностью не более 0,01 %, поэтому точность кулонометрического титрования лимитируется только величиной индикаторной погрешности составляет, как правило, от 0,05 до 0,1 %;

е) подбирая соответствующие индикаторные системы для установления конца электролиза, можно определить два и более веществ, если их потенциалы восстановления различны.

По совокупности характеристик амперостатическая косвенная кулонометрия является точным, чувствительным, простым и надежным методом.

Благодаря этому он находит широкое применение для определения малых количеств токсичных веществ и микроэлементов в различных объектах окружающей среды (почве, воздухе, воде). Например, путем кулонометрического титрования электрогенерированным бромом ( $\text{Br}_2$ ) определяется содержание фенола в очищенных промышленных стоках. Разработаны методики иод-иодидного кулонометрического титрования ионов тяжелых металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ), хлора ( $\text{Cl}_2$ ), сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и его производных (метилмеркаптанов и др.). Причем данный метод позволяет проводить контроль за содержанием указанных веществ не только в жидких, но и в газообразных средах.

В связи с этим представляет интерес возможность использования косвенной кулонометрии для определения отдельных компонентов лесохимического производства (сероводорода и диметилсульфида в сульфатном производстве,  $\text{SO}_2$  при сульфитном и бисульфитном способах варки целлюлозы и др.)

В соответствии с этим в главе 4 при описании лабораторных работ даны рекомендации по возможному применению указанных методик в аналитическом контроле лесохимического производства и промышленных выбросов ЦБП.

## 4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### 4.1. Требования, предъявляемые к оформлению отчета о выполнении лабораторной работы

Отчет о выполнении лабораторной работы оформляется в тетради. Использование разрозненных листов бумаги недопустимо. При составлении отчета рекомендуется соблюдать следующий порядок:

#### Дата

Число, месяц и год проведения лабораторной работы указывается в правом верхнем углу отчета.

#### Заголовок

Заголовок содержит порядковый номер лабораторной работы и полное название.

#### Цель работы

Формулируется основная цель работы и пути ее достижения.

#### Ход работы

Приводится краткое описание хода лабораторной работы, расчетные формулы, уравнения реакций, общая схема установки для кулонометрического титрования с указанием основных узлов. Здесь же дается ссылка на методическое пособие в соответствии с которым проводится лабораторная работа.

#### Техника безопасности

Студент подписью подтверждает ознакомление с правилами техники безопасности при выполнении работы.

#### Вариант задачи

Номер варианта лабораторной работы выдается преподавателем, что подтверждается его подписью.

### Условия проведения опыта

Приводятся сведения о приборах, на которых проводятся измерения (тип, модель), а также указываются условия, при которых осуществляется кулонометрическое титрование (сила тока, pH).

### Таблица экспериментальных данных

В таблицу вносятся все результаты измерения времени электролиза. Расчет среднего арифметического значения ( $\bar{\tau}$ ) и погрешности определений проводится без учета «случайных» результатов, для которых расхождение между параллельными опытами превышает 5-8 с.

В таблице приводятся результаты расчета отклонения экспериментальной величины времени электролиза  $\tau_i$  от среднего значения  $\bar{\tau}$  и квадрат отклонения от среднего, например:

№ опыта	Отдельный результат определений $\tau_i, \text{с}$	Среднее арифметическое ( $\bar{\tau}$ ), с	Отклонение от среднего $\tau_i - \bar{\tau}, \text{с}$	Квадрат отклонения от среднего $(\tau_i - \bar{\tau})^2$
1	304	301	3	9
2	295		6	36
3	300		1	1
4	307		6	36
5	198*		-	-
6	303		2	4
				$\Sigma(\tau_i - \bar{\tau})^2 = 86$

\* Случайное значение, при расчете ( $\bar{\tau}$ ) не учитывалось.

### Расчет погрешности определений

Расчет погрешности проводится на основании статистической обработки результатов измерения времени электролиза и предполагает определение доверительного интервала ( $\xi$ ), внутри которого с данной степенью надежности находится истинное среднее значение массы определяемого вещества.

## Оценка преподавателем правильности выполнения работы

Правильность полученных результатов подтверждается подписью преподавателя .

### **4.2. Лабораторная работа №1**

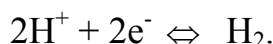
#### **Определение кислот методом кулонометрического титрования с рН-метрической индикацией конечной точки титрования (КТТ)**

В данном методе определение кислот основано на титровании их электрогенерированными из воды ионами гидроксида с рН-метрической индикацией КТТ. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять очень небольшие количества как сильных, так и слабых кислот (до  $10^{-4} - 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>).

Инструментальный контроль за завершением реакции дает возможность значительно повысить точность измерений при работе с окрашенными растворами. В связи с этим представляется перспективным использование данной методики для определения органических кислот (уксусной, муравьиной и др.) в окрашенных сточных водах гидролизного производства на стадии спиртодрожжевой переработки сульфитного щелока.

Электрохимические реакции протекают в кулонометрической ячейке на платиновых электродах в присутствии фонового электролита – насыщенного раствора КСl. Общая схема прибора для кулонометрического титрования с рН-метрической индикацией КТТ представлена на рис.6.

При прохождении тока через кулонометрическую ячейку на платиновом катоде сначала восстанавливаются ионы водорода кислоты:



Но по мере уменьшения их концентрации в растворе и увеличения рН, электродный потенциал катода постепенно понижается до потенциала восстановления воды ( $E = -0,41\text{В}$ ). Начинается электролиз воды в соответствии с реакцией:



Генерируемый гидроксид ион реагирует с протоном кислоты:



Скорость титрования резко возрастает. Одновременно в анодной части кулонометрической ячейки на платиновом электроде происходит окисление хлорид-ионов фонового электролита:



### **Порядок выполнения работы**

Включают рН-метр в режим «Измерение», нажав клавишу «Ввод».

Анализируемый раствор соляной кислоты в соответствии с вариантом помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки дистиллированной водой.

Электролитическую ячейку и электроды тщательно промывают дистиллированной водой, после чего в катодное и анодное пространство наливают 5 см<sup>3</sup> фонового электролита – насыщенного раствора КСl. В катодное пространство добавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Ячейку устанавливают на магнитную мешалку, помещая катодную часть в центре. В катодное пространство опускают магнитный стержень, индикаторный комбинированный стеклянный электрод (или обычный стеклянный электрод в паре с хлорсеребряным) и платиновый генерирующий электрод. При этом необходимо следить, чтобы шарик стеклянного электрода был полностью погружен в раствор. В анодное пространство ячейки опускают второй платиновый электрод. Включают магнитную мешалку и после установления постоянного значения рН измеряют рН<sub>1</sub>.

Затем в катодное пространство пипеткой приливают 10 см<sup>3</sup> анализируемого раствора НСl и вновь фиксируют значение рН<sub>2</sub>.

Включают миллиамперметр устанавливают постоянное значение силы тока в пределах 10-15 мА и одновременно с этим включают секундомер.

Отсчет времени проводится до тех пор, пока рН<sub>2</sub> не достигнет значения рН<sub>1</sub>. После чего последовательно выключают секундомер, ток и останавливают

магнитную мешалку. Титрование выполняют 4-5 раз, чтобы разница во времени между опытами была не более 5 секунд.

После окончания работы кулонометрическую ячейку промывают дистиллированной водой, заполняют ее насыщенным раствором хлористого калия выше уровня агар-агаровой перегородки и выключают рН-метр нажатием клавиши «Выход».

**Расчет количества соляной кислоты в анализируемом растворе проводится по формуле:**

$$m(HCl) = \frac{ItM(HCl)V_k}{FzV_n},$$

где  $m(HCl)$  – масса определяемого вещества, мг;

$M(HCl)$  – молярная масса определяемого вещества, г/моль;

$z$  – число эквивалентности, определяемое числом протонов соляной кислоты, участвующих в реакции нейтрализации;

$I$  – сила тока, мА;

$t$  – время электролиза, с;

$V_k$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

$V_n$  – объем пипетки, см<sup>3</sup>;

$F$  – число Фарадея (96 500 Кл/моль).

Погрешность результатов определения массы соляной кислоты, при условии, что все опыты проводились при одном значении силы тока, рассчитывается по формуле:

$$\zeta_{m(HCl)} = \frac{\zeta_t IM(HCl)V_k}{FzV_n},$$

где  $\zeta_t$  – наиболее вероятная погрешность при определении времени электролиза, которая вычисляется по формуле:

$$\zeta_t = t_{ок} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n(n-1)}},$$

где  $n$  – число определений;



$t_{\alpha k}$  - коэффициент Стьюдента для числа степеней свободы  $k = n - 1$  (коэффициент надежности  $\alpha = 0,95$ ).

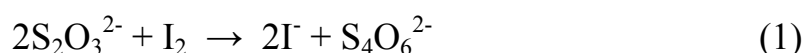
Коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента) при  $\alpha = 0,95$  – доверительной вероятности

Число степеней свободы $k = n - 1$	$t_{\alpha k}$
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365

### 4.3. Лабораторная работа №2

**Определение тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования.**

Кулонометрическое титрование тиосульфата натрия проводится иодом в соответствии с реакцией:



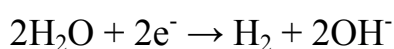
Молекулярный иод электрогенерируется окислением иодид-иона на платиновом аноде по реакции:



Для этого в анализируемый раствор в качестве вспомогательного реагента вводится иодид-ион в количестве, тысячекратно превышающем концентрацию KI, необходимую для получения иода стехиометрично взаимодействующего с тиосульфатом натрия (реакция 1). Это позволяет поддерживать постоянное значение потенциала генерирующего анода и исключает протекание на нем побочных реакций. Определение КТТ проводится визуально по изменению

окраски крахмала, образующего в момент завершения основной реакции (1) иод-крахмальный комплекс синего цвета со свободным иодом.

Катодное пространство отделяется от анодного полупроницаемой мембраной из агар-агара с насыщенным раствором хлористого калия. Для предотвращения перетекания раствора через мембрану уровень жидкости в катодном и анодном пространствах устанавливается одинаковым. С целью увеличения электропроводности раствора в катодное пространство добавляется фоновый электролит – насыщенный раствор KCl. При этом на платиновом катоде выделяется газообразный водород за счет восстановления воды.



### Порядок выполнения работы

1. Платиновые электроды подготавливают к работе, погружая их в раствор азотной кислоты (1:1) на 3-5 мин. Затем электроды промывают водопроводной и дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой.

2. В анодное пространство ячейки наливают 10 см<sup>3</sup> насыщенного раствора KCl.

3. В катодное пространство отмеряют пипеткой 5 см<sup>3</sup> исследуемого раствора, приливают 10 см<sup>3</sup> 10 % KI, 1 см<sup>3</sup> крахмала и 20-25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, так чтобы уровень жидкости в катодном и анодном пространствах ячейки был одинаковым.

4. Опускают электроды в раствор, включают магнитную мешалку.

5. Начинают титрование, одновременно включая напряжение и секундомер. В процессе электролиза сила тока поддерживается постоянной в пределах от 6 до 12 мА. Момент завершения реакции определяется по появлению сине-фиолетовой окраски раствора.

6. Титрование повторяют несколько раз, так чтобы расхождение в определении времени не превышало 5 секунд.

7. *После каждого титрования электроды и ячейку промывают дистиллированной водой.*

8. После полного завершения работы *промытые электроды погружаются в кулонометрическую ячейку, заполненную дистиллированной водой.*

В соответствии с вариантом в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> отбирают исследуемый раствор тиосульфата натрия. В катодную часть ячейки помещают 10 см<sup>3</sup> насыщенного раствора KCl. В анодную часть наливают 30 см<sup>3</sup> 10 % раствора KI, 1 см<sup>3</sup> 1 % раствора крахмала, аликвотную часть приготовленного раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 см<sup>3</sup>) и дистиллированной воды (5 см<sup>3</sup>) так, чтобы уровень жидкостей в анодном и катодном пространствах были приблизительно одинаковым. Затем туда же помещают магнитный стержень и устанавливают ячейку на магнитную мешалку. В обе части ячейки погружают платиновые электроды и начинают перемешивание.

Включают одновременно миллиамперметр и секундомер. Значение силы тока поддерживают постоянным, в пределах от 6 до 10 мА. Титрование завершают при первом появлении слабой сине-фиолетовой окраски раствора. Эксперимент повторяют несколько раз до тех пор пока расхождение в определении времени электролиза не будет превышать 5 секунд.

После каждого титрования ячейка промывается дистиллированной водой, а после полного завершения работы заполняется насыщенным раствором хлористого калия выше уровня агар-агаровой перегородки.

### **Расчет количества определяемого вещества:**

Расчет массы тиосульфата натрия проводится по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{ItM_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}V_k}{FzV_n},$$

где,  $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – масса тиосульфата натрия, мг;

$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – молярная масса определяемого вещества, г/моль;

$Z$  – число эквивалентности, определяемое числом электронов, участвующих в полуреакции окисления одного иона тиосульфата;

$I$  – сила тока, мА;

- $t$  – время электролиза, с;  
 $V_k$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup> ;  
 $V_{п}$  – объем пипетки, см<sup>3</sup>;  
 $F$  – число Фарадея (96 500 Кл/моль).

#### 4.4. Лабораторная работа №3

##### Определение меди методом косвенной кулонометрии.

Медь является тяжелым металлом, поэтому содержание ионов меди в природных и сточных водах нормируется величиной ПДК (0,001 мг/дм<sup>3</sup> ) и относится к числу основных показателей, контролируемых органами санитарно-эпидемиологического надзора.

Важное значение имеет аналитический контроль за содержанием меди в целлюлозно-бумажном производстве на стадии отбеливания целлюлозы озоном или пероксидом водорода. Выполняя роль катализатора разложения отбеливающих реагентов, ионы меди способствуют окислительной деструкции целлюлозы, что отрицательно влияет на качество беленого полуфабриката и значительно увеличивает расход дорогостоящих отбеливающих реагентов.

Также в практике заводских и исследовательских лабораторий лесопромышленного комплекса широко используются медьсодержащие препараты: реактив Фелинга для определения редуцирующих веществ в гидролизатах и медно-аммиачный раствор для определения степени полимеризации целлюлозы. При этом успешность анализа во многом зависит от стабильности используемых реактивов, что определяет необходимость проведения периодического контроля за содержанием в указанных препаратах ионов меди.

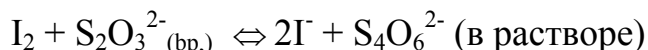
На практике для этого чаще всего применяется классическая методика йодометрического титрования. Однако в целях сокращения длительности и трудоемкости анализов, повышения их точности и оперативности

целесообразно использовать инструментальный метод амперостатической косвенной кулонометрии.

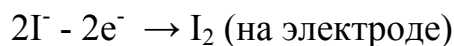
Этот метод основан на обратном кулонометрическом титровании йода, выделившегося при взаимодействии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  со вспомогательным реагентом-йодидом калия:



К выделившемуся йоду добавляют избыток тиосульфата натрия:



Остаток тиосульфата натрия титруется йодом, электрогенерированным на платиновом аноде из вспомогательного реагента.



Конечную точку титрования определяют визуально по появлению фиолетово-синей окраски раствора в присутствии крахмала.

### **Порядок выполнения работы**

Экспериментальная часть работы состоит из двух этапов:

- 1.Предварительное прямое кулонометрическое титрование раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
- 2.Обратное кулонометрическое определение ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### **4.4.1. Предварительное титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

Раствор тиосульфата натрия для предварительного кулонометрического титрования готовят разбавлением  $1 \text{ см}^3$  0,1н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в мерной колбе на  $100 \text{ см}^3$ .

Аликвотную часть приготовленного раствора (  $10 \text{ см}^3$  ) помещают в анодное пространство кулонометрической ячейки. Туда же добавляют  $30 \text{ см}^3$  10 % раствора йодида калия,  $1 \text{ см}^3$  крахмала.

В катодное пространство ячейки помещают 5 см<sup>3</sup> 5 % раствора KCl и добавляют дистиллированную воду в объеме, гарантирующем равенство уровней жидкости в обеих частях ячейки.

Платиновые электроды предварительно погружают в стакан с азотной кислотой (1:1) на 2-3 мин, промывают водопроводной и дистиллированной воды и после этого опускают в кулонометрическую ячейку. Анодную часть ячейки, в которую предварительно помещают магнитный стержень, устанавливают в центре магнитной мешалки. Начинают перемешивание раствора.

Затем приступают к титрованию, одновременно включая секундомер и миллиамперметр. Устанавливают силу тока 5 мА и поддерживают это значение строго постоянным на протяжении всего анализа до момента появления слабой сине-фиолетовой окраски раствора.

Записывают время  $t_1$ , необходимое для титрования тиосульфата натрия. Опыт повторяют несколько раз.

#### 4.4.2. Титрование анализируемого раствора меди

В соответствии с вариантом анализируемый раствор, содержащий ионы меди, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной воды. В анодное пространство ячейки наливают 5 см<sup>3</sup> приготовленного раствора соли Cu<sup>2+</sup>, 30 см<sup>3</sup> 10 % раствора KI, 10 см<sup>3</sup> оттитрованного раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1 см<sup>3</sup> крахмала. Катодное пространство заполняется аналогично п.1.

В ячейку опускают подготовленные к работе платиновые электроды, включают перемешивание и через 2-3 минуты замыкают генерирующую цепь, одновременно включая секундомер. Титрование проводят при силе тока (5 мА) до появления синей окраски раствора. В этот момент выключают секундомер и фиксируют время электролиза  $t_2$ . Титрование повторяют несколько раз. Рассчитывают среднеарифметические значения  $t_1$  и  $t_2$ .

Вычисляют массу  $m$  меди по формуле:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{I(\bar{t}_1 - \bar{t}_2)M(\text{Cu}^{2+})V_k}{nFV_n},$$

где  $I$ - сила тока, мА;

$t_1, t_2$ - время электролиза тиосульфата натрия и анализируемого раствора соответственно, с;

$M(\text{Cu})$ - молярная масса меди, г/моль;

$V_k$  – вместимость колбы, см<sup>3</sup>;

$n$ - число электронов, участвующих в полуреакции восстановления одного иона  $\text{Cu}^{2+}$ ;

$F$ - число Фарадея;

$V_n$  – объем пробы анализируемого раствора, добавляемого в ячейку, см<sup>3</sup>.

Погрешность результатов определения массы меди, при условии, что опыты проводились при одном значении силы тока, рассчитывается по формуле:

$$\zeta_{m(\text{Cu}^{2+})} = \frac{\sqrt{\zeta_{t_1}^2 + \zeta_{t_2}^2} IM(\text{Cu}^{2+})V_k}{FzV_n},$$

где  $\zeta_{t_1}$  и  $\zeta_{t_2}$  – наиболее вероятная погрешность определения времени электролиза тиосульфата натрия ( $t_1$ ) и анализируемого раствора меди ( $t_2$ ), которые рассчитываются по формулам:

$$\zeta_{t_1} = t_{\alpha k} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{i,1} - \bar{t}_1)^2}{n(n-1)}};$$

$$\zeta_{t_2} = t_{\alpha k} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{i,2} - \bar{t}_2)^2}{n(n-1)}};$$

где  $n$  - число определений;

$t_{\alpha k}$ - коэффициент Стьюдента для числа степеней свободы  $k = n-1$ .

## 4.5. Лабораторная работа № 4

### Определение моносахаридов методом кулонометрического титрования

Важным направлением комплексной переработки древесного сырья является получение кормовых дрожжей и этилового спирта при биохимической переработке отработанной сульфитной варочной кислоты (сульфитного щелока) и гидролизата, полученного из отходов деревообработки.

Эффективность процесса сбраживания щелока и гидролизата зависит от концентрации и состава моносахаридов, которые служат питательной средой для микроорганизмов. Основным показателем химико-технологического контроля гидролизного производства, который характеризует содержание моносахаридов в щелоке или гидролизате, является концентрация редуцирующих веществ (РВ), под которыми понимают все органические соединения, обладающие восстанавливающей способностью. К редуцирующим веществам относятся моносахариды (гексозаны, пентозаны, уроновые кислоты) и продукты их распада в процессе гидролиза (фурфурол, метилфурфурол, формальдегид и др.).

Так как эти вещества имеют различную восстанавливающую способность, то в практике гидролизного производства принято определять концентрацию РВ в пересчете на основной моносахарид, состав которого зависит от вида растительного сырья и условий гидролиза. Чаще всего пересчет РВ проводится на Д-глюкозу, которая преобладает в составе моносахаридов при гидролизе целлюлозы. При высоком содержании в исходном сырье легкогидролизуемых полисахаридов, например гемицеллюлоз, пересчет проводится по ксилозе и маннозе.

Определение моносахаридов основано на окислении их избытком медно-щелочного раствора (реактива Фелинга), в котором ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в виде





добавляют 5 см<sup>3</sup> реактива Фелинга, содержащего  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (83 г/дм<sup>3</sup>), сегнетову соль (415 г/дм<sup>3</sup>) и гидроксид натрия (120 г/дм<sup>3</sup>). Смесь нагревают до кипения в течение 3 минут и кипятят ровно 2 минуты. Кипение должно быть умеренным, чтобы объем жидкости в колбе не уменьшился значительно. Для уменьшения испарения в горло колбы вставляют конусообразную стеклянную воронку. После кипячения раствор должен иметь синюю окраску, что свидетельствует об избытке реактива Фелинга.

Полученную смесь без охлаждения переливают в анодное пространство кулонометрической ячейки, туда же добавляют 75 см<sup>3</sup> смеси иодида калия (120 г/дм<sup>3</sup>) и 10 см<sup>3</sup> 0,1н раствора тиосульфата натрия. В раствор опускают магнитный стержень и платиновый электрод.

Катодное пространство ячейки заполняют 5 % - м раствором хлорида калия и опускают в него второй платиновый электрод.

Раствор в анодной ячейке перемешивают с помощью магнитной мешалки. Одновременно включают секундомер и миллиамперметр. Ток генерирования поддерживают постоянным (в пределах 9-10 мА) на протяжении всего анализа до появления слабой сине-фиолетовой окраски и фиксируют время электролиза  $t_1$ .

В аналогичных условиях, но без нагрева, проводят контрольное титрование, заменяя пробу сахара на 10 см<sup>3</sup> воды, и определяют время электролиза  $t_2$ .

Количество  $Cu^{2+}$ , вступившего в реакцию с сахарами, находят по формуле

$$m(Cu^{2+}) = \frac{I(t_1 - t_2)M(Cu^{2+})V_k}{nFV_n},$$

где  $t_1$  и  $t_2$  – время электролиза анализируемого раствора сахара и контрольного раствора реактива Фелинга, с.

Определение моносахаридов в анализируемом растворе проводится по эмпирической таблице 2, которая устанавливает соотношение между содержанием сахаров (мг) и количеством  $Cu^{2+}$ , затраченной на их окисление в процессе кулонометрического титрования.

Соотношение меди, глюкозы, маннозы и ксилозы, мг, для анализа РВ

Медь	Глюкоза	Манноза, ксилоза
6,4	3,2	3,1
12,7	6,3	6,3
19,1	9,4	9,5
25,4	12,6	12,8
31,8	15,9	16,1
38,1	19,2	19,4
44,5	22,4	22,8
50,9	25,6	26,2
57,3	28,9	29,6
63,6	32,3	33,0
70,0	35,7	36,5
76,3	39,0	40,0
82,7	42,4	43,5
89,1	45,8	47,0
95,4	49,3	50,6
101,8	52,8	54,2
114,4	59,8	62,6

#### 4.6. Лабораторная работа №5

##### Количественный анализ водных растворов диоксида серы методом кулонометрического титрования

Диоксид серы входит в состав сульфитной варочной кислоты, используемой для производства сульфитной целлюлозы. Эффективность делигнификации древесины и качество получаемой целлюлозы зависит от общей концентрации диоксида серы и формы, в которой он находится в

варочной кислоте. Последний фактор также определяет возможность регенерации  $\text{SO}_2$  из отработанного щелока.

В зависимости от pH и вида основания варочной кислоты, диоксид серы может существовать в виде сернистой кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), иона гидросульфита ( $\text{HSO}_3^-$ ) и иона сульфита ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).

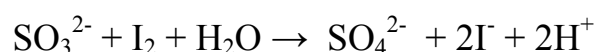
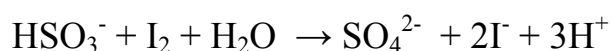
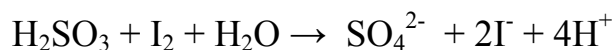
В практике технологического контроля за процессом варки и выпарки отработанных сульфитных щелоков используются следующие характеристики диоксида серы:

Свободный  $\text{SO}_2$  - содержание диоксида серы в форме  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{HSO}_3^-$ , которое соответствует диоксиду серы, выделяемому при нагревании при атмосферном давлении.

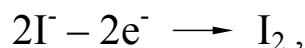
Связанный  $\text{SO}_2$  - содержание диоксида серы в форме  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{HSO}_3^-$ .

Общий  $\text{SO}_2$  - суммарное содержание свободного и связанного диоксида серы.

Иодометрический метод определения диоксида серы основан на окислении различных форм  $\text{SO}_2$  йодом до серной кислоты и сульфат-иона в соответствии с реакциями:



В кулонометрическом титровании молекулярный йод электрогенерируется на аноде окислением избытка иодида калия по реакции:



что позволяет, в отличие от стандартной методики объемного титрования, повысить надежность анализа и снизить его трудоемкость.

Титрование проводится в кислой среде при оптимальном значении pH=3.

В качестве фонового электролита используется насыщенный раствор хлорида калия.

Электрогенерация титранта осуществляется на пластинчатом платиновом электроде. Конечная точка титрования определяется визуально-индикаторно по появлению сине-фиолетовой окраски в результате образования иод-крахмального комплекса.

## **Порядок выполнения работы**

### **4.6.1. Определение общего диоксида серы**

Согласно варианту в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> отбирают модельный раствор сульфитной варочной кислоты.

В катодную часть кулонометрической ячейки наливают 10 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлорида калия и опускают платиновый электрод так, чтобы он был полностью погружен в раствор.

В анодную часть помещают 30 см<sup>3</sup> 0,2н раствора KI, 1 см<sup>3</sup> 1% раствора крахмала, 3 см<sup>3</sup> 10н раствора уксусной кислоты, аликвотную часть анализируемого раствора и дистиллированную воду до уровня, соответствующего высоте жидкости в катодном пространстве. Туда же опускают магнитный стержень и второй платиновый электрод. Помещают ячейку на магнитную мешалку. Начинают перемешивание и одновременно включают микроамперметр и секундомер. Титрование проводят при постоянном значении силы тока (в пределах от 5 до 10 мА) до появления слабой сине – фиолетовой окраски.

Расчет общего SO<sub>2</sub> проводится по формуле:

$$m(SO_{2\text{общ}}) = \frac{ItM_{SO_{2\text{общ}}} V_k}{FzVn}.$$

### **4.6.2. Определение связанного и свободного диоксида серы**

Связанный SO<sub>2</sub> определяют кулонометрическим титрованием после удаления из анализируемого раствора свободного SO<sub>2</sub> путем выпаривания на водяной бане до полного исчезновения запаха диоксида серы.

Содержание свободного SO<sub>2</sub> рассчитывают как разность всего и связанного SO<sub>2</sub>:

$$m(\text{SO}_{2\text{своб}}) = m(\text{SO}_{2\text{общ}}) - m(\text{SO}_{2\text{связ}}).$$

#### **4.7. Инструкция по технике безопасности при выполнении лабораторных работ**

1. Студент допускается к работе в лаборатории только после инструктажа по технике безопасности, что подтверждается росписью студента и лица, проводившего инструктаж, в специальном журнале;

2. Во время лабораторных занятий в помещении лаборатории должна соблюдаться тишина. Прием пищи и курение категорически запрещено;

3. Портфели и сумки не должны находиться на рабочих столах и на полу в проходах между ними;

4. В лаборатории никаких веществ нельзя пробовать на вкус. Нюхать какие-либо вещества следует с осторожностью, не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары и газы движением руки;

5. При всех работах следует соблюдать максимальную осторожность, помня, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство с прибором и свойствами веществ может повлечь за собой несчастный случай;

6. Перед включением электрических приборов (миллиамперметра, рН метра) необходимо убедиться в отсутствии повреждений соединительных проводов и контактов в электрической цепи и в наличии заземления приборов;

7. При поражении электрическим током необходимо отключить рубильники и оказать пострадавшему первую медицинскую помощь:

- следует вызвать «скорую помощь» и позвонить в здравпункт;
- если у пострадавшего сохранено дыхание и пульс, его следует осторожно положить на пол и, расстегнув ворот одежды, дать понюхать нашатырный спирт и обрызгать водой;
- при отсутствии дыхания необходимо провести искусственное дыхание и массаж сердца;

8. В случае попадания кислоты на кожу, надо тотчас же промыть пораженное место холодной водой, затем смочить слабым раствором соды, смазать вазелином и перевязать;

9. При ожоге кожи щелочью промыть пораженное место холодной водой, затем слабым раствором уксусной кислоты, смазать вазелином и перевязать;

10. При попадании брызг кислоты в глаза или на лицо, необходимо опустить лицо в чистую воду, промыть глаза, мигая ими, а затем немедленно обратиться к врачу;

11. Все работы с газообразными ядовитыми веществами (диоксид серы, сероводород и т.д.) должны проводиться в вытяжном шкафу. При этом следует держать открытым лишь самое необходимое пространство шкафа, чтобы исключить попадание газообразных веществ в общее помещение;

12. При отравлении газообразным диоксидом серы пострадавший должен промыть нос и прополоскать полость рта 2 % - м раствором соды;

13. После завершения лабораторной работы каждый студент должен убрать свое рабочее место и сдать его дежурному по группе. Дежурный по группе сдает лабораторию дежурному инженеру или преподавателю.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. -М: Высшая школа, 2002.  
Кн. 2.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. -М: Мир, 1979.
- Васильев В. П. Аналитическая химия. Кн. 2, Физико-химические методы анализа.- М: Дрофа, 2005.
- Васильев В.П., Морозова Р.П. и др. Аналитическая химия: лабораторный практикум. -М: Дрофа, 2006.
- Крешков А.П. Основы аналитической химии.- М: Химия, 1977. т.3.
- Понамарев В.Д. Аналитическая химия. -М: Высшая школа, 1982.ч.2.
- Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия.- СПб: АНОНГО «Мир и Семья», 2002. Ч.1.
- Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. В 3 т.- СПб: СПб-ЛТА, 2002.
- Максимов В.Ф. и др. Очистка и рекуперация промышленных выбросов М: Лесная промышленность, 1989.



## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Теоретические основы кулонометрии.....	4
2. Прямая кулонометрия.....	7
2.1. Электрохимические реакции, применяемые в прямой кулонометрии.....	-
2.2. Прямая кулонометрия при постоянном потенциале.....	9
2.2.1. Выбор потенциала рабочего электрода.....	-
2.2.2. Определение количества электричества в прямой потенциостатической кулонометрии.....	14
3. Косвенная кулонометрия при постоянной силе тока.....	19
3.1. Условия проведения кулонометрического титрования.....	20
3.2. Определение конечной точки титрования в косвенной кулонометрии.....	21
4. Лабораторные работы.....	28
4.1. Требования, предъявляемые к оформлению отчета о выполнении лабораторной работы.....	-
4.2. Лабораторная работа 1. Определение кислот методом кулонометрического титрования с рНметрической индикацией конечной точки титрования.....	30
4.3. Лабораторная работа 2. Определение тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования.....	33
4.4. Лабораторная работа 3. Определение меди методом косвенной кулонометрии.....	36
4.4.1. Предварительное титрование тиосульфата натрия.....	37
4.4.2. Титрование анализируемого раствора меди.....	38
4.5. Лабораторная работа 4. Определение моносахаридов методом кулонометрического титрования.....	40
4.6. Лабораторная работа 5. Количественный анализ водных растворов диоксида серы методом кулонометрического титрования.....	43
4.6.1. Определение общего диоксида серы.....	45

4.6.2. Определение связанного и свободного диоксида серы.....	45
4.7. Инструкция по технике безопасности при выполнении лабораторных работ.....	46
Библиографический список.....	48

Учебное издание

Алексей Алексеевич Комиссаренков  
Ирина Николаевна Дмитриевич  
Олеся Вячеславовна Федорова

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор Басова В. А.

Техн. Редактор Титова Л. Я.

---

Подп. к печати 10.06.2009 г. Формат 60x84/16 Бумага тип №1.

Печать офсетная. Объем 3,0 печ.л, 3,0 уч.-изд.л. Тираж 200 экз.

Изд. № 70 Цена «С» Заказ

---

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного  
технологического университета растительных полимеров, 198095,  
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

