

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



«Методы аналитического контроля производств материалов современной энергетики»

ЛЕКЦИЯ 21

Кулонометрические методы анализа. Кулонометрическое определение урана и плутония

Лектор:
профессор каф. ХТРЭ ФТИ
Жерин И.И.

Томск 2016 г.

КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрия (К.) – методы анализа, основанные на измерении количества электричества, израсходованного на Э-Х реакции, приводящие к количественному электроокислению или электровосстановлению определяемого вещества, или же к получению промежуточного реагента, который количественно взаимодействует с определяемым веществом.

Объединенный з-н Фарадея:

$$m = N \cdot Q = (Q \cdot M) / (z \cdot F)$$

где m – масса выделившегося на электроде вещества; N – число молей вещества; M – молярная или атомная масса продукта электрохимической реакции; Q – количество электричества в кулонах; z – число электронов, участвующих в электрохимических реакциях; F – число Фарадея.

$$Q = \int_0^t I dt$$

Условия:

- 100 %-й выход по току;
- стехиометричность реакции;
- отсутствие побочных Э-Х реакций.

Подбор условий электролиза: рН раствора, материал электрода, растворитель, фоновый электролит и т. п.).

По методике выполнения различают:

- ✓ **прямую и**
- ✓ **косвенную кулонометрию (кулонометрич. титрование).**

В прямой К. Э-Х превращению подвергается определяемое вещество,

а в методах косвенной К. опр-е количества вещества складывается из Э-Х и химич. реакции. В последнем случае в ходе электролиза генерируется титрант, который вз-ет с определяемым компонентом в объеме р-ра.

По технике выполнения различают:

- ✓ **потенциостатическую К. (П.К.)** – электролиз проводят при постоянном потенциале;
- ✓ **гальваностатическую К. (Г.К.)** – при постоянной силе тока (или **амперостатическая К.**).

Прямая кулонометрия

Метод пригоден для опр-я только электроактивных веществ.

Поддерживают постоянным либо потенциал рабочего электрода (*П.К.*), либо силу тока (*Г.К.*).

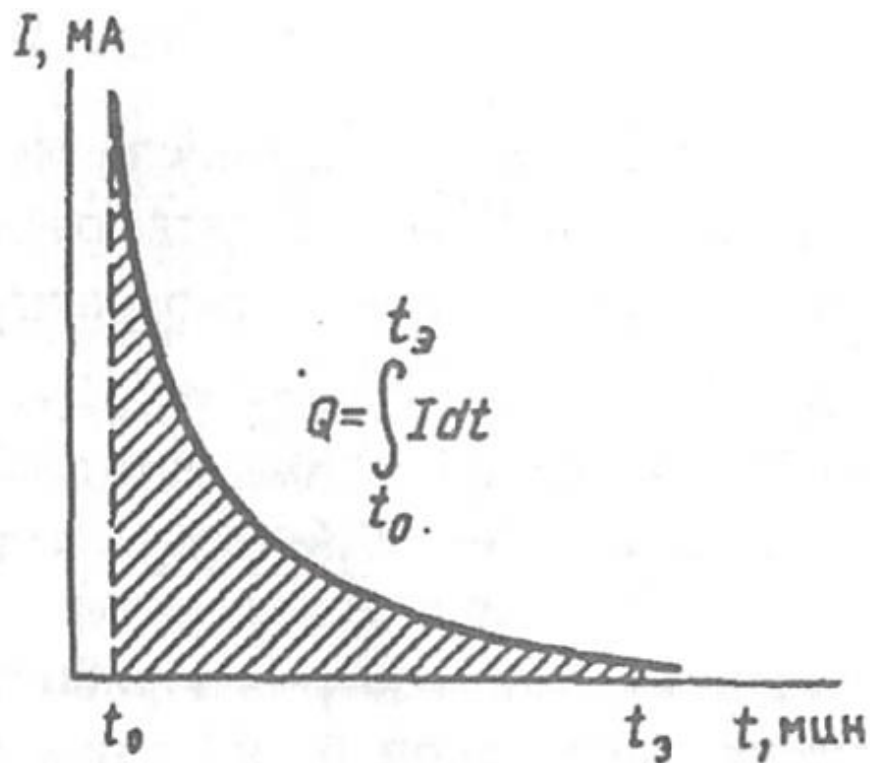
В первом случае нужен потенциостат, во втором – гальваностат.

Прямая потенциостатическая кулонометрия

Потенциал рабочего Э поддерживается постоянным в течение всего электролиза.

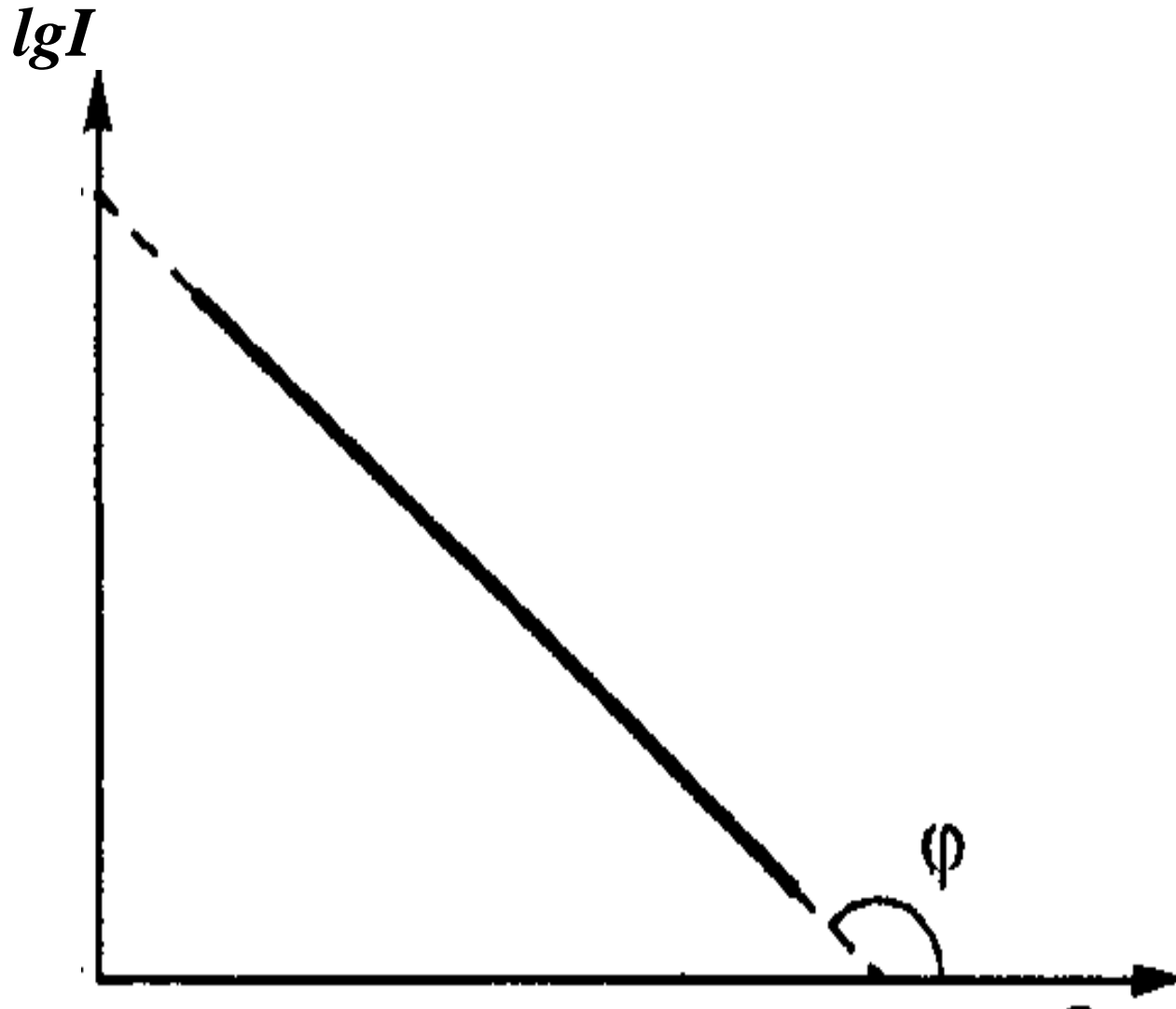
$$Q = \int_0^t I dt.$$

$$I = I_0 \exp(-K \cdot t),$$



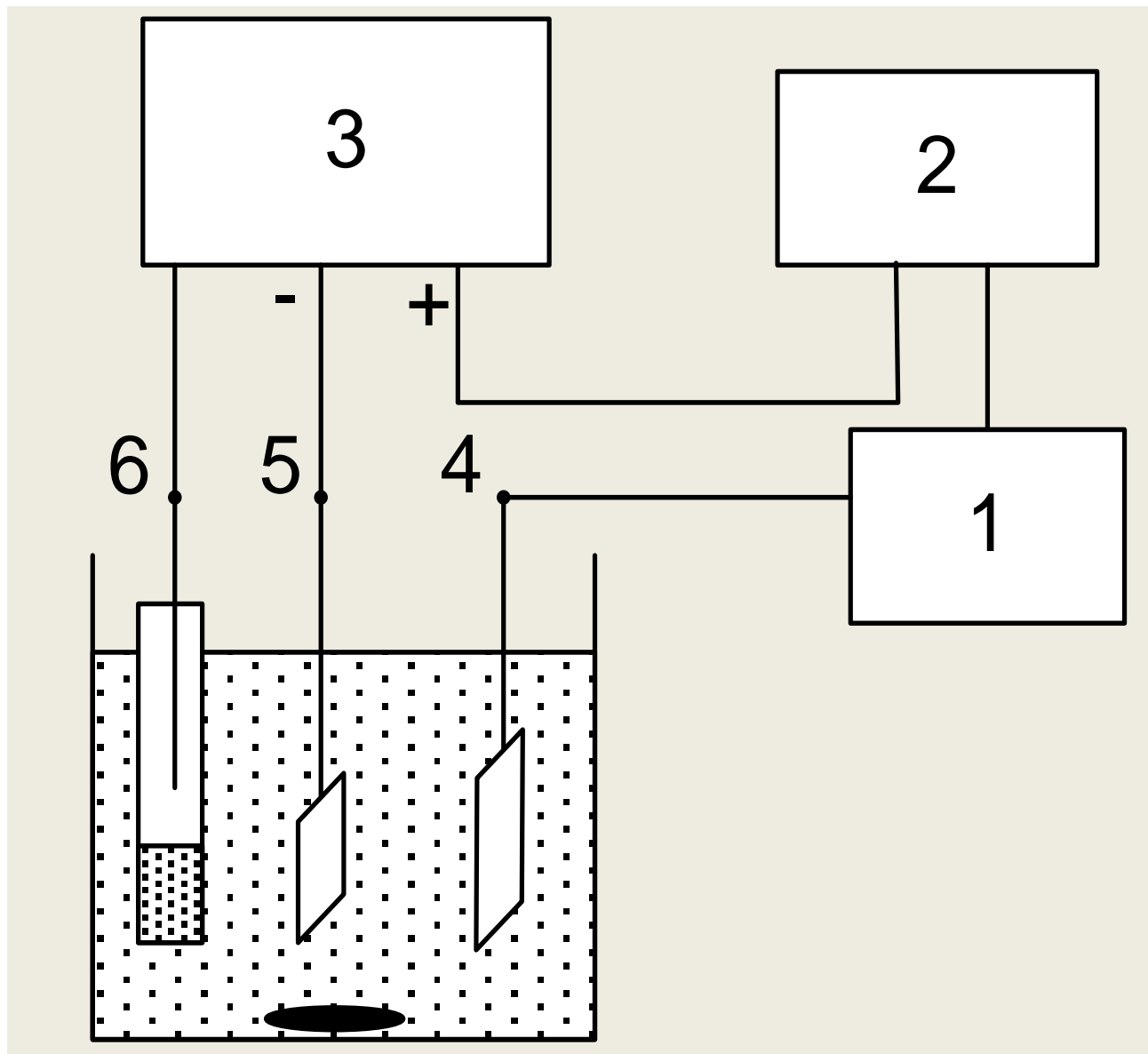
Определение количества электричества в методе прямой потенциостатической кулонометрии

$$Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot K}$$



Зависимость тока
от времени электролиза
(в безразмерных
координатах)

Для измерения Q применяют химические интеграторы (кулонометры) или электронные интеграторы.



Блок – схема установки для прямого кулонометрического анализа:

- 1 – кулонометр,
- 2 – регистрирующее устройство,
- 3 – потенциостат,
- 4 – вспомогательный электрод,
- 5 – рабочий электрод,
- 6 – электрод сравнения,
- 7 – мешалка

- ✦ Избирательность опр-я зависит от выбора потенциала рабочего электрода.
- ✦ Оптимальные условия определяют из кривых ток – потенциал.
- ✦ Потенциал Р.Э. д/б в области предельного диффузионного тока.
- ✦ П.К. более точна, чем Г.К., т.к. можно исключить побочные реакции.
- ✦ Точность кулонометрических определений в П.К. опр-ся оч. высокой точностью измерения количества электричества.

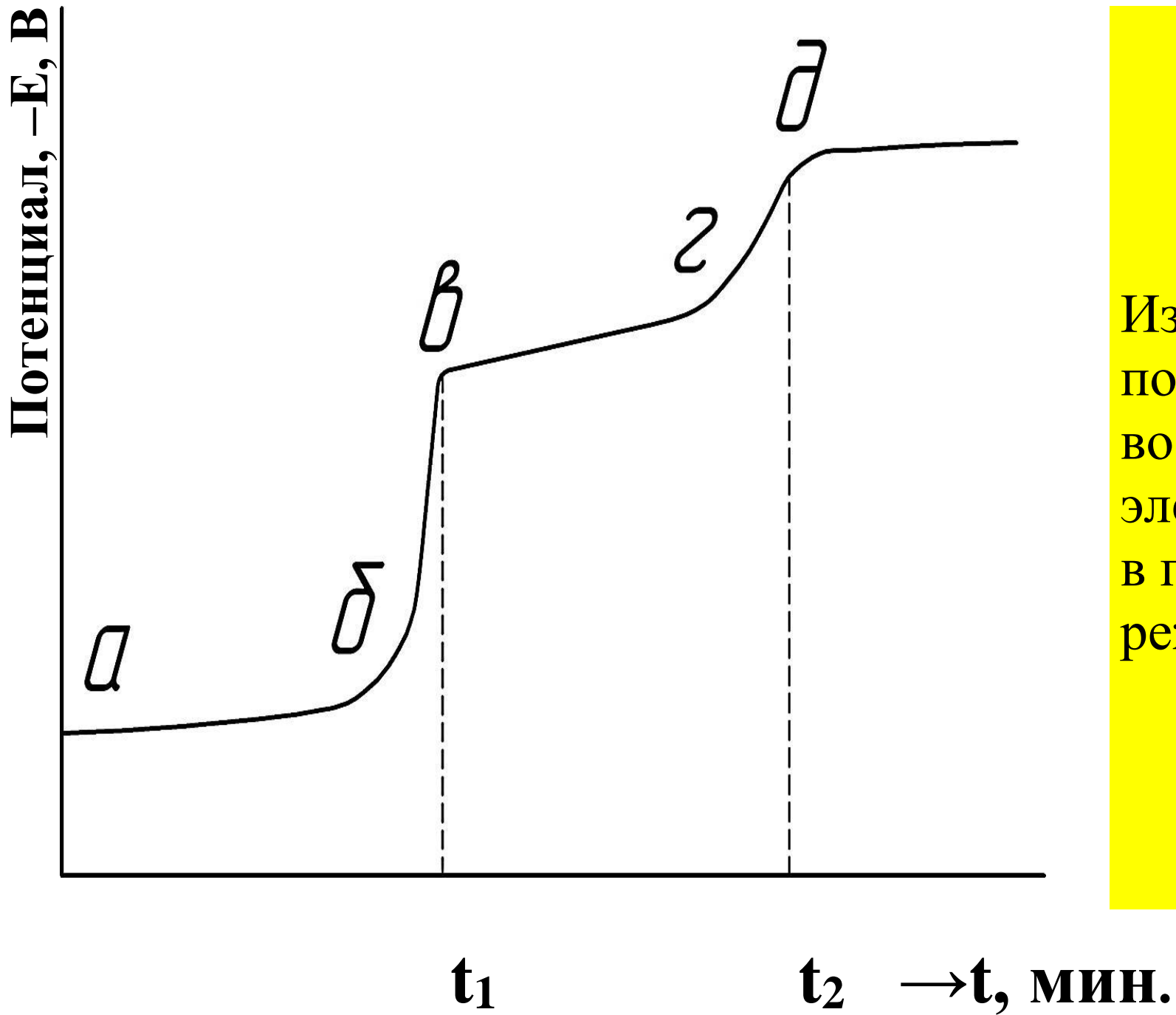
Прямая гальваностатическая кулонометрия

- ✓ П. Г.К. проще, чем П.К., но менее селективна.
- ✓ Контролируется сила тока, которая поддерживается постоянной (с точностью до $\pm 0,1\%$) в течение всего процесса электролиза.
- ✓ Продолжительность электролиза измеряют с помощью хронометра с точностью до 0,001 с.
- ✓ Количество электричества (Q) за время электролиза t при постоянном токе I :

$$Q = I \cdot t$$

В ходе электролиза конц. вещества непрерывно уменьшается и для поддержания **$I = \text{const}$** потенциал электрода сдвигается к более отрицательным значениям \longrightarrow

\longrightarrow может протекать другая Э-Х реакция.



Изменение
потенциала
во время
электролиза
в гальваностатич.
режиме

- ✓ Точка δ соотв-ет окончанию выделения 1-го металла, а время t_1 характеризует его количество.
- ✓ Участок δ_2 соответствует выделению 2-го металла,
- ✓ после т. δ идет электролиз фона.
- ✓ Время $(t_1 - t_2)$ характеризует содержание в растворе второго металла.
- ✓ Г.К. имеет меньшую селективность, чем П.К.

Кулонометрическое титрование (К.Т.)

(косвенная кулонометрия)

Определяемое в-во не участвует в Э-Х реакции на Э. На нём генерируется титрант, стехиометрически реагирующий с определяемым в-вом.

Такой титрант называют *электрогенерированным кулонометрическим титрантом*, а электрод, на котором его получают, – *генераторным*.

Реакции титранта с определяемым веществом: редокс-реакции, но это могут быть и кислотно-основные взаимодействия.

Требования к К.Т.:

- ✓ 100%-й выход по току при электрогенерации титранта;
- ✓ быстрое колич. протекание химической реакции с определяемым компонентом.

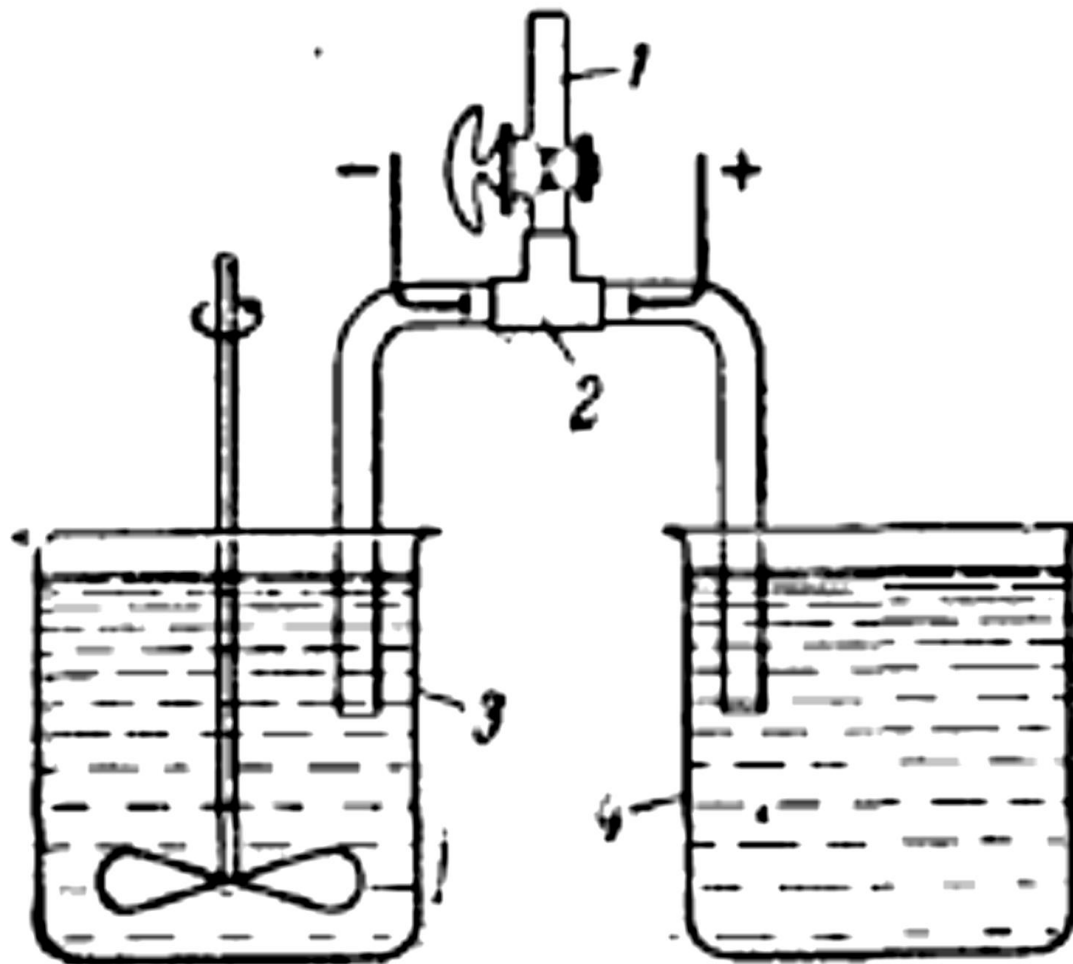
✓

Для выбора условий электролиза при электрогенерации титранта и получения сведений о характере электродного процесса используют вольтамперные кривые.

По кривым поляризации находят значения плотности тока в отсутствии и в присутствии вспомогательного реагента, из которого генерируется титрант.

Достоинства К.Т.:

- К.Т. можно использ. для опр. тех в-в, которые электрохимически неактивны, но количественно вступают в химическую реакцию с окислителями или восстановителями в растворе.
- В этом способе не требуются стандартные растворы, а титрантом фактически является электрон.
- К.Т имеет гораздо большее распространение по сравнению с прямой кулонометрией.



Кулонометрическая ячейка с **внешней** генерацией:

1 – трубка; 2 – реакционное пространство;

3 – реакционная ячейка;

4 – вспомогательный сосуд

Генерацию титранта можно проводить непосредственно в исследуемом растворе или вне его (кулонометрическое титрование с внешней генерацией).

При внутренней генерации титрант получают в том же растворе, который содержит определяемое вещество.

При внешней генерации р-р для генерации подаётся в реакционное пространство 2, где на катоде происходит образование нужного для титрования иона, который потоком жидкости переносится в реакционную ячейку 3, где и реагирует с определяемым веществом. Продукты окисления, получающиеся на аноде, потоком жидкости уносятся в сосуд 4 и удаляются.

Электрогенерация кулонометрических титрантов позволяет использовать *неустойчивые* реагенты с высокой реакционной способностью.

Это исключает необходимость их приготовления заранее, а также позволяет контролировать их концентрацию в растворе и проводить стандартизацию, что в итоге повышает точность определений.

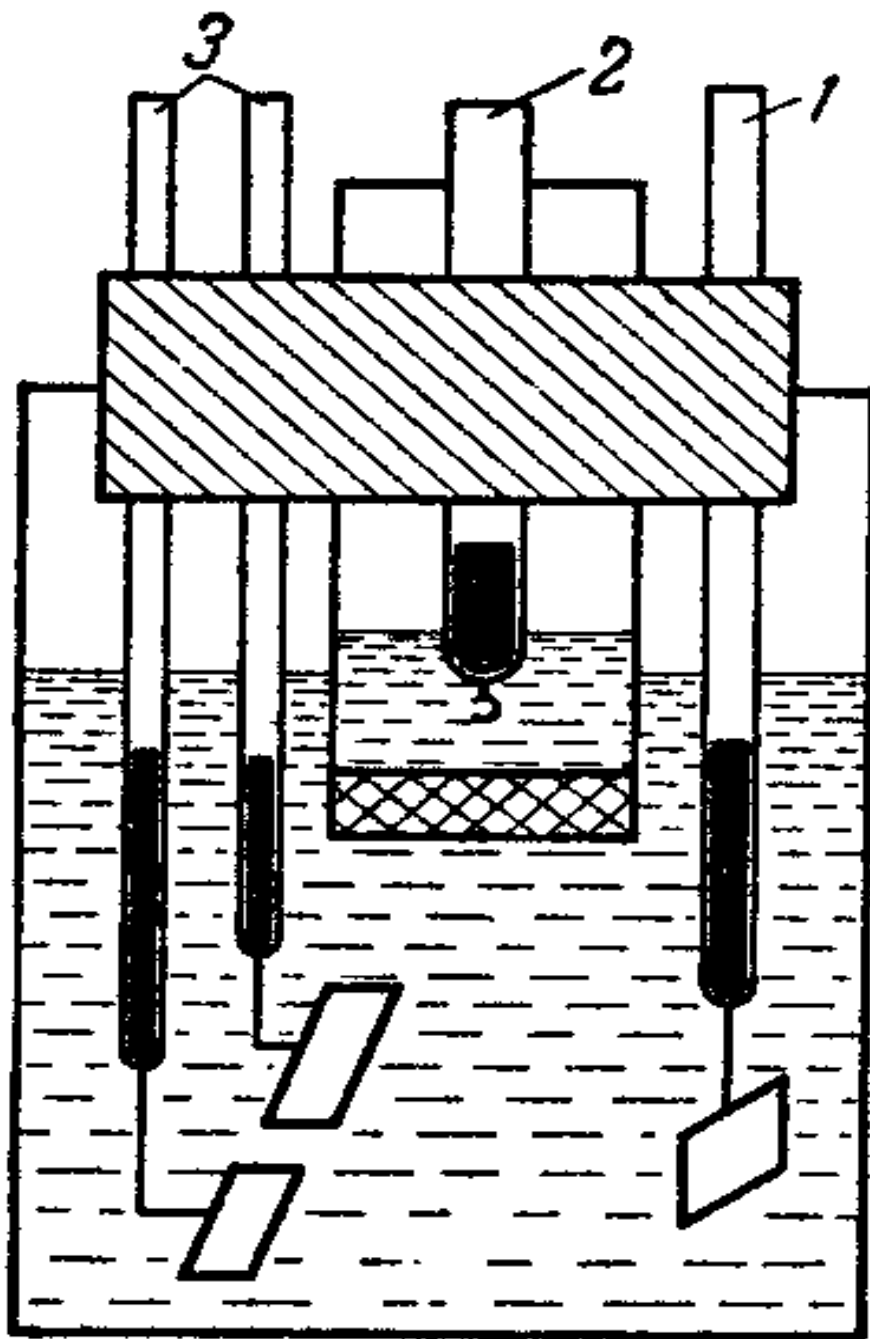
Оптимальные условия генерации находят по вольтамперным кривым, исходя из значений выходов по току.

Электрохимическое генерирование окислителей – $Mn(III)$, $V(V)$, $Ce(IV)$, $Co(III)$ – проводят в ледяной уксусной кислоте или в ацетонитриле, а также в водных растворах кислот. Высокие значения потенциалов этих ионов не позволяют использовать другие растворители.

Индикация конечной точки титрования.

Применяют амперометрические, потенциометрические, фотометрические способы; часто – биамперометрический.

Биамперометрический метод с двумя поляризованными индикаторными электродами. В этом случае на два одинаковых платиновых электрода, помещенных в исследуемый раствор, подается определенное напряжение, достаточное для обеспечения электродной реакции с избытком титранта. Электрод, на котором протекает реакция с избытком титранта, является индикаторным, а второй – играет роль электрода сравнения. Преимущество – простота индикаторной схемы.



Электролизёр для
кулонометрического
титрования с
биамперометрической
индикацией завершения
химической реакции:

- 1 – рабочий электрод
(платина);
- 2 – вспомогательный
электрод (платина);
- 3 – индикаторные электроды
(платина) для
амперометрического
титрования

Кулонометры

Это электролизеры, на рабочих электродах которых происходят электрохимические реакции известной стехиометрии с выходом по току 100%.

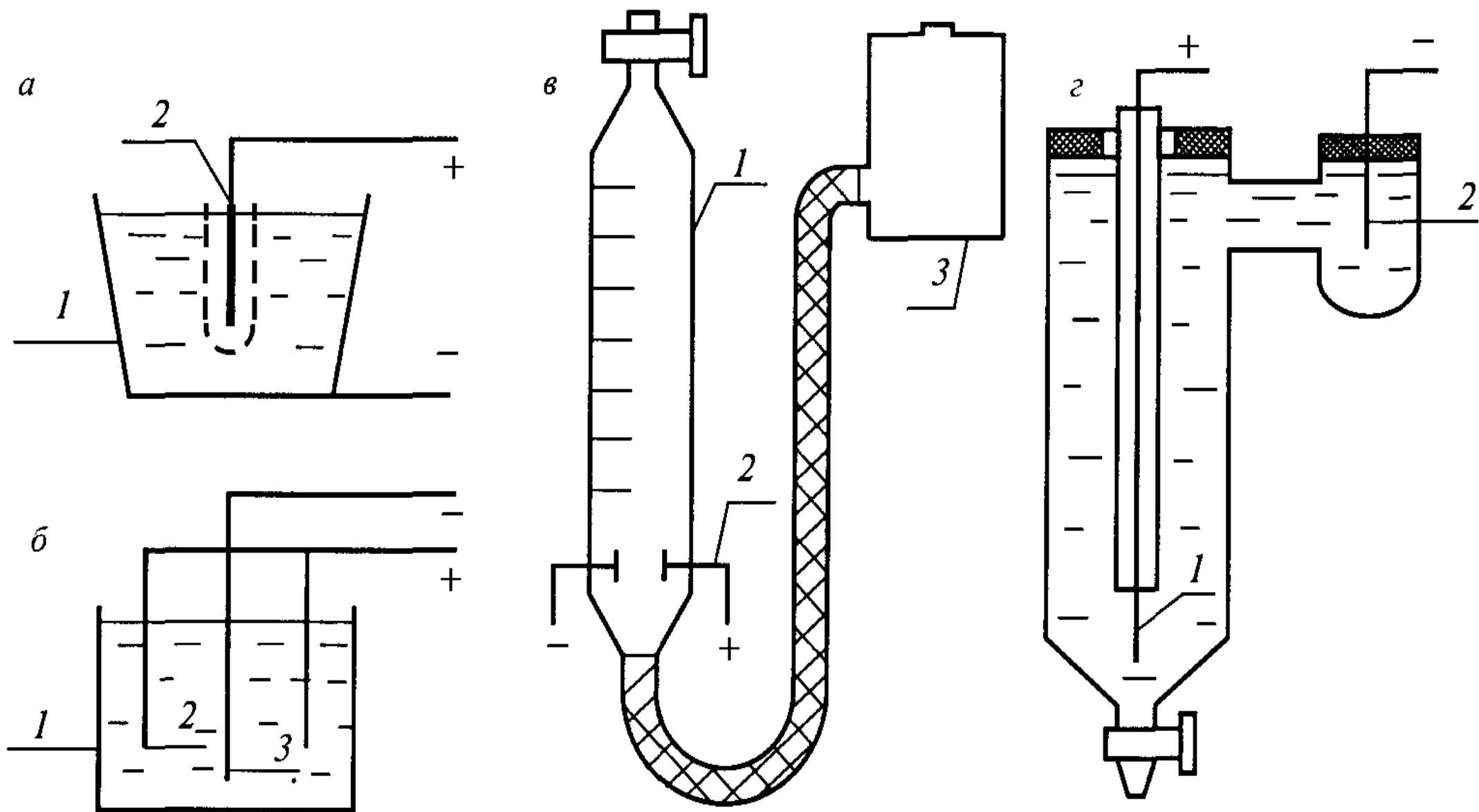
Применяются для определения точного количества электричества, прошедшего через электрическую цепь.

Различают весовые, объемные и титрационные кулонометры.

Весовой серебряный кулонометр – наиболее точен.

Катод – Pt-чашка 1. Анод — Ag-пластинка или проволока 2 На рабочем электроде (катоде) происходит процесс $\text{Ag}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Ag}$. Точность измерения $\sim 0,005\%$.

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



Кулонометры:

а – серебряный, б – медный, в – газовый, г – титрационный

Объемный газовый кулонометр:

Pt-электроды 2 помещены в газовую бюретку, соединенную с уравнительной склянкой 3. Электролит – р-р NaOH. Реакции:



При прохождении 1 Кл электричества суммарный объем газов, измеренный при стандартных условиях, составляет 0,1791 см³.

Точность показаний газовых кулонометров невысока, однако их конструкция позволяет контролировать величину количества электричества в ходе опыта.

Йодный титрационный кулонометр:

это H-образный стеклянный сосуд с Pt-Э.

Реакция на аноде: $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$.

По окончании опыта анолит сливают и титруют образовавшийся иод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; точность $\sim 0,01\%$.

В наст. время все чаще применяются электронные цифровые кулонометрические интеграторы.

Общие замечания о кулонометрии

Со 100 %-ным использованием тока генерируются Br_2 , I_2 , Cl_2 , Fe(III), гипобромит, Ce(IV), MnO_4^- , Cu^+ , Fe(II), Ti(III) и др.

Недостаток: искажение результатов из-за побочных процессов окисления или восстановления др. в-в.

Преимущества:

1. Можно опр. очень малые количества в-в с большой точностью.
2. Можно использ. нестойкие реактивы (Cr(II), Ti(III), Cu(I), Cl₂, Sn(II) и др.), применение которых при обычном анализе связано с большими трудностями.
3. При выполнении К.Т. не нужно предварительно готовить точные стандартные р-ры.
4. Стандарт – единица количества электричества (кулон).
4. При К.Т. раствор не разбавляется, что особенно важно при работе с очень разбавленными растворами.
5. Легко автоматизировать.
6. ! М-д – безэталонный, то есть ***абсолютным!***

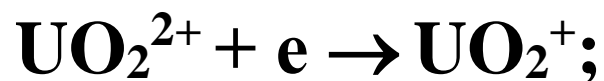
Кулонометрическое определение урана

I. Прямая кулонометрия (наиболее распростран.):

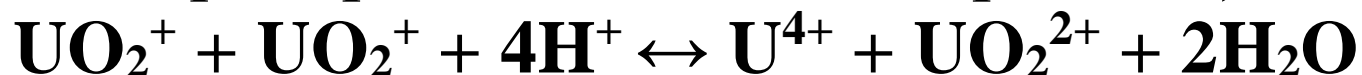
Осн. реакция: $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{U}^{4+}$.

Формальная схема: $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)} \rightarrow \text{U(IV)}$.

1-я стадия:



2-я стадия – диспропорц. U(V) (осложн. процесса):



Это чисто ионный проц.; U(VI) вновь восст. до U(V).

II. Кулонометрическое титрование:

II.1. Окисление U(VI) генерируемым бромом:

1. U(VI) предварительно восстанавливают в среде HBr на

свинцовом редуторе,

2. Ок-е U(IV) в атмосфере CO₂ или N₂ при 95°C эл-генерируемым бромом в присут. Fe(III).

II.2. Ок-е U(IV) р-ром Fe(III) при постоянной силе тока

1. Восст-е U(VI) на 20 %-й амальгама Cd/
2. Ок-е U(IV) раствором Fe(III).
3. Обр-ся при этом Fe(II) титруют электролитически генерируемым **Ce(IV)** в атмосфере CO₂ или N₂

II.3. Титрование U(VI) при пост. силе тока генерируемым Ti(III) в присутствии Fe(II) с потенциометрич. или биамперометрич. индикацией .

Точность определения для количеств урана от 10 до 200 мг составляет $\pm 0,03$ % отн.

Кулонометрическое определение плутония

- ❖ Чаще всего – также м-д прямой П.К.
- ❖ Реакция: $\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$
- ❖ Нет осложнения процессами диспропорц.
- ❖ Практич. всегда плутонию сопутствуют U, Fe, Cr, Ga, Mn, Al.

Кулонометрическое (П.К.) определение плутония

Определение плутония в хлорнокислых растворах

Не осложнено процессами комплексообразования плутония

→ нет смещения О-ВП .

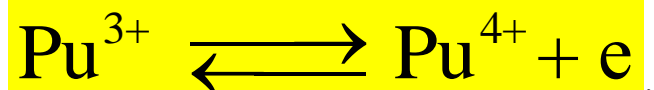
$E^{\circ}_{\text{Pu(IV)/Pu(III)}} = +0,720 \text{ В}$ (нас. к.э.); $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = +0,470 \text{ В}$
(нас. к.э.) → Fe – не мешает.

1. Р-р нагревают с HNO_3 для удаления восстановителей,
2. Добавляют М HClO_4 в качестве электролита
3. Добавл. р-р сульфаминовой кислоты для восст.
4. Полученный Pu(III) окисляют до Pu(IV) при $+0,880 \text{ В}$.

Отн. станд. отклонение: для 1000 мкг – $0,1 \%$; для 250 мкг – $0,3 \%$
и для 50 мкг – $1,5 \%$.

Определение в цитратных, азотнокислых и солякислых р-рах.

Использ. легкообратимая электродная реакция



В этих средах О-ВП уменьшается и **можно работать на Нг !!**

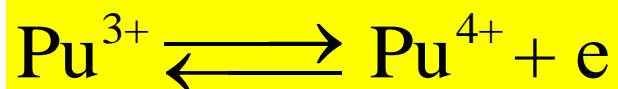
В цитратном р-ре с рН = 4,5

$E^0_{\text{Pu(IV)/Pu(III)}} = -0,19 \text{ В}$ (нас.к.э.).

Восст-е выполняют при потенциале на $0,120 \text{ В}$ ниже формального в данной среде, а окисление – на $0,120 \text{ В}$ выше.

Кулонометрическое титрование при заданной силе тока.

Для К.Т. плутония при контролируемом токе используют как легкообратимую реакцию



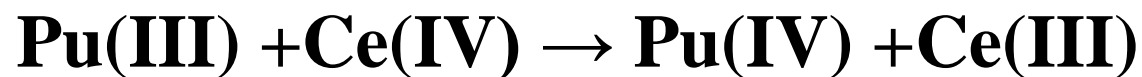
так и малообратимую реакцию



I. Окислительное титрование

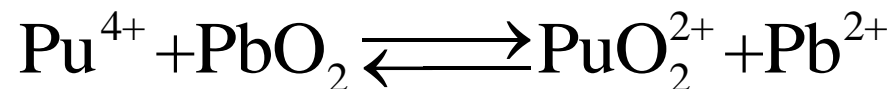
I.1. Плутоний восстанавливают в редукторе на амальгаме Cd или Bi.

II.2. Pu(III) титруют генерируемыми ионами Ce⁴⁺.

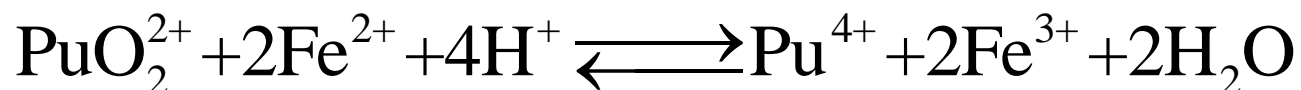


II. Восстановительное титрование плутонила

II.1. Предварительное ок-е в редуторе:



II.2. Кулонометрическое титрование генерированными ионами Fe^{2+} :



- ✚ Конечную точку определяют потенциометрически.
- ✚ Точность опр-я составляет ~ 0,3 % для (1-15) мг.
- ✚ Не мешают U, Mo, Al, Be, Ga, Fe.
- ✚ Кулонометрич. методы применяются для растворов, оксидов, нитридов, карбидов, ОЯТ.