Методы аналитической химии

П. К. Агасян
Т. К. Хамракулов

Кулонометрический метод анализа

УДК 543.25

Агасян П. К., Хамракулов Т. К.

Кулонометрический метод анализа. — М.: Химия, 1984. — 168 с., ил. (Методы аналитической химии).

В книге рассмотрены теоретические основы различных вариантов кулонометрии, дано описание аппаратуры и приведены наиболее важные методики определения неорганических и органических веществ. Даны некоторые примеры не аналитического применения кулонометрического метода (определение толщины металлических покрытий, приготовление стандартных растворов и газовых смесей).

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, служб здравоохранения и санитарии, метрологии и стандартизации, может быть полезна преподавателям, а также студентам и аспирантам, специализирующимся в области электроаналитической химии.

168 с., 16 табл., 31 рис., 742 литературных ссылки.

Редакционная коллегия: *Н. Э. Гельман, И. Ф. Долманова, Ю. А. Золотов (председатель), Ю. А. Карпов, Ю. А. Клячко, Н. М. Кузьмин, Л. Н. Овсянникова (ученый секретарь), Н. А. Филиппова.*

Рецензенты: докт. хим. наук **А. П. Зозуля**, канд. хим. наук **О. Л. Кабанова.**

А $\frac{1804000000\text{-}019}{050\ (01)\text{-}84}$ 19-84

© Издательство «Химия», 1984 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения и сокращения 5

Предисловие 6

Введение 7

Глава 1. **Кулонометрический метод анализа** 8

1.1. Классификация кулонометрических методов анализа 8
1.2. Теоретические основы кулонометрического метода анализа 10

Глава 2. **Прямая кулонометрия. Условия и техника выполнения анализа методом прямой кулонометрии** 20

2.1. Прямая кулонометрия с контролируемым потенциалом 21
2.2. Прямая кулонометрия с контролируемым током 24
2.3. Некоторые современные варианты прямой кулонометрии 25
2.4. Аппаратура, ячейки и электроды, используемые в прямой кулонометрии 29

Глава 3. **Косвенная кулонометрия, условия и техника выполнения анализа методом косвенной кулонометрии** 39

3.1. Косвенная кулонометрия с контролируемым потенциалом 41
3.2. Косвенная кулонометрия с контролируемым током 42
3.3. Методы определения конечной точки титрования 46
3.4. Аппаратура, ячейки и электроды, используемые в косвенной кулонометрии 49

Глава 4. **Аналитическое применение прямой кулонометрии** 58

4.1. Определение *s*-элементов 58
4.2. Определение *p*-элементов 58
4.3. Определение *d*-элементов 60
4.4. Определение *f*-элементов 65

Глава 5. **Аналитическое применение косвенной кулонометрии** 67

5.1. Определение *s*-элементов 68
5.2. Определение *p*-элементов 69
5.3. Определение *d*-элементов 75
5.4. Определение *f*-элементов 78
5.5. Определение органических веществ 79

Глава 6. Применение кулонометрического метода для анализа газов 84

6.1. Определение водорода 95
6.2. Определение оксидов углерода 96
6.3. Определение оксидов азота 99
6.4. Определение кислорода и озона 102
6.5. Определение диоксида серы и сероводорода 105
6.6. Определение галогенов 107

Глава 7. Некоторые другие прикладные аспекты кулонометрического метода 108

7.1. Определение толщины металлических покрытий. Анализ микрообразцов 109
7.2. Определение растворимости и приготовление стандартных растворов неорганических деполяризаторов в органических растворителях . . . 111
7.3. Приготовление стандартных газовых смесей 112

Приложения 116

Литература 150

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Обозначение	Значение	Единицы измерения
a	активность вещества в растворе	
a	активность вещества на поверхности электрода	
c	концентрация вещества	моль/л
$c_э$ (0)	концентрация деполяризатора в момент времени $\tau = 0$	моль/л
$c_э$ (τ)	концентрация деполяризатора в момент времени τ	моль/л
D	коэффициент диффузии	$см^2/с$
δ_0	средняя толщина пленки	см
δ	толщина диффузионного слоя	см
E	потенциал окислительно-восстановительной системы	В, мВ
$E_р$	реальный потенциал, соответствующий электропревращению деполяризатора	В, мВ
$E_{р.э}$	потенциал рабочего электрода	В, мВ
$E_а$	потенциал анода	В, мВ
$E_к$	потенциал катода	В, мВ
f	коэффициент активности	
F	постоянная Фарадея	96 487 (~96 500) Кл
I	сила тока	А, мА
I_0	ток электролиза в момент времени $\tau = 0$	А, мА
I_τ	ток электролиза в момент времени τ	А, мА
$I_{пр}$	предельный ток	А, мА
$I_ф$	фоновый (остаточный) ток	мА, мкА
$I_э$	ток электролиза	мА
i	плотность тока	А $(мА)/см^2$
M	формульная масса окисляющегося или восстанавливающегося компонента	г
n	число электронов, принимающих участие в электропревращении одного атома, иона или молекулы вещества	
m	масса вещества	г
N_0	число Авогадро	
N_X	число молей в системе вещества (где X = A, B, ...)	
Q	количество электричества, равное $I\tau$	Кл
S	площадь поверхности электрода	$см^2$
t	температура	°С
τ	время	с
$\tau_э$	продолжительность электролиза	с
V	объем раствора	$см^3$, мл
V_{Hg}	объем ртутного электрода	$см^3$, мл
W_0	скорость перемешивания	см/с, мл
э. т. г.	эффективиость тока генерации (выход по току)	
э. к. т.	эффективность кулонометрического титрования	
к. т. т.	конечная точка титрования	
э. ч. п.	электрод, частично погруженный в раствор	
ПИП	первичный измерительный преобразователь	
ППК	прямая потенциостатическая кулонометрия	
ПГК	прямая гальваностатическая (амперостатическая) кулонометрия	
КПК	косвенная потенциостатическая кулонометрия	
КГК	косвенная гальваностатическая (амперостатическая) кулонометрия	

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1968 г. издательством «Химия» опубликована книга А. П. Зозули «Кулонометрический анализ». Это была первая в отечественной литературе попытка изложить теоретические основы кулонометрического метода анализа и технику работы. В этой книге были описаны работы, выполненные в нашей стране и за рубежом в основном до 1966 г., имевшиеся в то время в литературе.

Более 40 лет назад Шебеледи и Сомоги впервые опубликовали серию статей под заглавием «Кулонометрический анализ как прецизионный метод», вызвавшую большой интерес у химиков. Этот интерес был обусловлен возможностью измерения количества электричества в кулонах (Кл, А·с) с высокой точностью для стандартизации кислот, оснований и оценки полноты протекания окислительно-восстановительных реакций. Кроме того, возможность генерации кулонометрических титрантов при прохождении электрического тока непосредственно в ходе определения заметно уменьшала погрешности и трудности, связанные с приготовлением и устойчивостью во времени стандартных растворов.

В настоящее время область применения кулонометрического метода и его различных вариантов значительно расширилась вследствие развития теоретических основ электрохимии, аналитического приборостроения, использования новых электродных материалов, получения новых титрантов, в том числе в смешанных и неводных растворителях. Число научных публикаций в периодической печати по кулонометрии с момента появления метода превышает несколько тысяч. Во многих странах серийно производится научное оборудование, предназначенное для выполнения анализа кулонометрическим методом. В связи с этим появилась необходимость дополнить и обобщить данные, опубликованные как в нашей стране, так и за рубежом с 1966 г. до настоящего времени в области теории и практики кулонометрического метода анализа. Учитывая небольшой объем книги и множество методик, появившихся в указанный период, мы вынуждены ограничиться их кратким изложением. Методики (гл. 4 и 5) сгруппированы в соответствии с электронной конфигурацией основного элемента. В сводных таблицах для облегчения поиска информации материал расположен согласно порядковым номерам элементов Периодической системы Д. И. Менделеева, которые являются основной частью определяемых веществ.

Авторы благодарят сотрудников, участвовавших в выполнении экспериментальных работ и в подготовке рукописи книги, а также рецензентов за большой труд и ценные советы.

Авторами с благодарностью будут приняты замечания и пожелания читателей.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Кулонометрический метод анализа благодаря высокой прецизионности возможности автоматизации процесса определения как основного компонента веществ, так и примесей в них, часто без предварительного отделения, завоевал широкое признание. Практическое развитие кулонометрии, особенно при контролируемом потенциале рабочего электрода началось в начале 50-х годов после создания соответствующих приборов для автоматического поддержания и контроля $E_{р.э}$.

В последние годы развитие теории и практики метода, появление отечественных гальваностатов (амперостатов) и потенциостатов значительно способствовало внедрению кулонометрического метода исследования и анализа в основном в научно-исследовательских лабораториях. Однако данный метод еще недостаточно используют в аналитической практике заводских лабораторий при стандартизации реактивов и контроле промежуточных и конечных продуктов производств.

Быстрое развитие кулонометрии вызвано ее преимуществами по сравнению с гравиметрией и обычной титриметрией: отсутствие необходимости применения стандартных растворов, сокращение затрат и времени на подготовительные операции, возможность выполнения анализа без предварительной градуировки прибора по стандартным образцам и проведения разнообразных и многократных определений, во многих случаях даже в одной и той же порции испытуемого раствора. Всем видам кулонометрического метода свойственны высокие метрологические характеристики (малая погрешность анализа, высокая правильность, воспроизводимость, селективность и др.). Эти характеристики метода главным образом зависят от точности определения момента завершения основной контролируемой электрохимической и химической реакции, а также способа измерения количества электричества.

Глава 1

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Кулонометрия является абсолютным методом, ее применяют не только для определения массы вещества, участвующего в электрохимической и химической реакциях, но и для решения других задач. Например, для исследования стехиометрии, кинетики реакций, протекающих в жидкой, твердой, газовой фазах, идентификации образующихся при этом продуктов, а также для изучения состава малорастворимых, комплексных соединений, разделения металлов и, наконец, в фазовом анализе. Особо важным является использование этого метода в различных отраслях промышленности, например, для изучения коррозии металлов или изделий из них.

В основе кулонометрического метода использован объединенный закон Фарадея, устанавливающий связь между массой m (г) электропревращенного (окисленного или восстановленного) вещества и количеством электричества Q (Кл).

$$m = QM/nF \tag{1.1}$$

Уравнение (1.1) помимо аналитических целей — вычисления m, может быть использовано для установления n, Q, M или F, если известны все остальные параметры.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Различают прямой (первичный) кулонометрический метод анализа и косвенный (вторичный). Последний более известен как «кулонометрическое титрование». Каждый из этих методов имеет свои ограничения, преимущества, недостатки. Однако для всех кулонометрических методов обязательны следующие условия: электропревращение анализируемого вещества должно протекать практически со 100 %-ной э. т. г.; наличие надежного способа определения момента завершения процесса электрохимической или химической (в косвенной кулонометрии) реакций; точное определение количества электричества (Q), прошедшего через ячейку до момента завершения контролируемой реакции [1—3].

По технике выполнения анализа в обоих вариантах кулонометрического метода электролиз может быть осуществлен как в потенциостатическом (электролиз при контролируемом потенциале рабочего электрода $E_{р.э}$), так и в амперостатическом, гальваностатическом режиме (электролиз при контролируемом токе $I_э$).

Анализ методом прямой кулонометрии можно проводить либо при контролируемом потенциале рабочего электрода — анода $E_а$ или катода $E_к$ (прямая потенциостатическая кулонометрия — ППК), либо при контролируемом токе электролиза —

$I_э$ (плотности тока — t) (прямая гальваностатическая кулонометрия — ПГК).

Процесс определения методом косвенной кулонометрии складывается из электрохимической и химической реакций, тогда как для определения методом прямой кулонометрии используют только электрохимическую реакцию.

Содержание вещества в анализируемом растворе рассчитывают по Q, затраченному на электропревращение определяемого вещества (если определяемое вещество электроактивно), либо на электропревращение соответствующего вспомогательного реагента, заведомо внесенного в электролизер в больших концентрациях, из которого генерируют кулонометрический титрант. Титрант в соответствующих количествах можно получить электрогенерированием со 100 %-ной эффективностью тока из воды, растворов вспомогательных реагентов, твердых электроактивных (рабочих) электродов или амальгам металлов при контролируемом $I_э$ (косвенная гальваностатическая или амперостатическая кулонометрия — КГК), либо при контролируемом $E_{р.э}$ (косвенная потенциостатическая кулонометрия — КПК). Большая концентрация вспомогательного реагента в электролизере обеспечивает высокую максимально близкую к 100 % э. т. г. и служит своего рода кулонометрическим буфером, препятствующим сдвигу $E_{р.э}$ до значений, при которых возможны побочные электрохимические реакции. Преимущества КПК — селективность электродной реакции и возможность последовательного генерирования нескольких титрантов. В данном методе 100 %-ная э. т. г. обеспечивается автоматически за счет правильного выбора $E_{р.э}$.

Задавать значение $E_{р.э}$ и поддерживать его на определенном уровне можно с помощью либо потенциостатов, либо гальванических элементов.

В КГК и КПК электрогенерация титранта может быть осуществлена непосредственно в анализируемом растворе (кулонометрическое титрование с внутренней генерацией) и вне его (кулонометрическое титрование с внешней генерацией).

В последние годы основное внимание исследователей направлено на расширение области приложения кулонометрического титрования к анализу различных объектов, изучению механизма электрохимических реакций и оценке природы ошибок.

В последние годы появились новые варианты кулонометрии. Они в основном обеспечивают улучшение аналитических характеристик (например, уменьшают погрешность определения, снижают продолжительность анализа). К новым вариантам рассматриваемого метода можно отнести дифференциальную кулонометрию [4, 5], субстехиометрическую (инверсионную) кулонометрию [6], хронокулонометрию [7], кулонопотенциографию [8], кулоностатическую [9, 10] и импульсную гальваностатическую кулонометрию [11], дифференциальную кулонометрию с использованием принципов субстехиометрии [12] и пр.

Для всех вариантов кулонометрического метода характерен процесс электролиза, когда в электролизере происходит на аноде окисление, а на катоде — восстановление какого-то вещества.

Электролиз, и соответственно кулонометрическое определение, можно проводить не только в растворах, но и в расплавах и газах. В растворах электролиз возникает при наложении извне определенного напряжения на оба электрода, вследствие чего в цепи возникает ток $I_э$. При этом электроды приобретают соответствующие потенциалы — $E_а$ и $E_к$, характерные для участвующих в электролизе веществ. Поскольку концентрация растворителя (обычно воды) всегда намного больше, чем концентрация растворенных в нем веществ, то его разложение (окисление и восстановление) ограничивает число растворенных веществ, способных окисляться и восстанавливаться. Таким образом, электроактивными (деполяризаторами) являются те растворенные вещества, потенциалы начала разложения которых находятся в рабочей области, ограниченной началом разложения данного растворителя. Отметим, что электроактивность зависит не только от природы растворителя и растворенного вещества, но и в немалой степени от состояния поверхности материала и электродов, что следует принимать во внимание при кулонометрическом анализе. Деполяризаторами могут быть как сами материалы электродов, например, Ag, Cu, Hg, так и находящиеся (или выделенные) на электродах твердые фазы.

Электролиз при контролируемом потенциале. Для непрерывного течения электролиза в растворах, т. е. чтобы в цепи протекал ток, необходимо, чтобы налагаемое извне на электроды напряжение (U) было больше, чем возникающая за счет анодных и катодных процессов в электролизере обратно направленная электродвижущая сила ($U > \text{эдс} = E_а - E_к$). Эти процессы обеспечиваются массопереносом: диффузией, миграцией и конвекцией к поверхности электродов участвующих в электролизе компонентов. Однако при этом электролиз не может с достаточной строгостью обеспечить селективность электропревращения контролируемого компонента со 100 %-ным выходом по току, так как в зависимости от U в электродных процессах могут участвовать другие компоненты раствора (в том числе растворитель) с самого начала, либо же после некоторого уменьшения концентрации контролируемого компонента.

При линейной развертке $E_{р.э}$ и диффузионном режиме в соответствии с теорией вольтамперометрии на кривых ток — потенциал (I—E), называемых также вольтамперными, или поляризационными, появляются волны с площадками, параллельными оси E, в пределах которых ток практически постоянен и представляет собой предельный диффузионный ток $I_{пр}$,

пропорциональный концентрации электроактивного вещества:

$$I_{пр} = Kc \qquad (1.2)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

При $E_{р.э}$ меньшем потенциала начала электропревращения или большем области потенциала предельного тока контролируемого компонента в электродной реакции могут участвовать и другие электроактивные компоненты раствора, либо при их отсутствии сам растворитель, например вода, восстанавливаясь:

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2\uparrow \qquad (1.3)$$

и окисляясь:

$$2H_2O - 4e^- \longrightarrow 4H^+ + O_2\uparrow \qquad (1.4)$$

Ток в отсутствие электроактивных веществ в растворах никогда не бывает равным нулю из-за присутствия неучтенных примесей и медленного разряда самого растворителя, поэтому этот ток называют фоновым ($I_ф$), он непостоянен (флуктуирует) и имеет весьма малые значения.

Обеспечение 100 %-ной эффективности тока электропревращения определяемого вещества. Зависимость $I_{пр}$ от концентрации деполяризатора описывается уравнением (1.2), т. е. эта зависимость прямолинейна, и естественно, что в процессе электролиза c и соответственно $I_{пр}$ уменьшаются. Однако $I_{пр}$, хотя и достигает весьма малых значений, практически никогда не снижается до уровня $I_ф$, этот ток, называемый остаточным, очень часто отождествляют с фоновым.

На основании экспериментальных данных показано, что при $E_{р.э} = E_{пр}$ зависимость $I_{пр}$ от $\tau_э$ носит экспоненциальный характер для электродных реакций первого порядка и описывается уравнением

$$I_\tau = I_0 \cdot 10^{-K\tau_э} \qquad (1.5)$$

Логарифмируя уравнение (1.5) и соответственно преобразуя его получим

$$\lg I_0/I_\tau = K\tau_э \qquad (1.6)$$

Это уравнение позволяет учесть степень электропревращения деполяризатора при заданном значении $\tau_э$, а также продолжительность $\tau_э$ для заданной степени завершения электродного процесса. В соответствии с этим для достижения значения I_τ, равного 0,01 или $0{,}001I_0$, т. е. для того, чтобы произошло электропревращение 99 или 99,9 % количества деполяризатора, $K\tau$ должно быть равно 2 или 3 соответственно. Продолжительность электролиза не зависит от начальной концентрации c деполяризатора, но зависит от K уравнения [(1.2) и (1.6)]. Например при $K = 0{,}1$ или 0,2 для завершения электролиза с 99,9 %-ным выходом потребуется $\tau_э = 3/0{,}01 = 30$ или $3/0{,}02 = 15$ мин соответственно.

В процессе электролиза методом ППК, для которого справедливо уравнение (1.5), I_τ можно представить в следующем

виде:

$$I_\tau = nF\,(dN_X/d\tau) \qquad (1.7)$$

где $dN_X/d\tau$ — число молей деполяризатора, реагирующего на поверхности электрода в единицу времени.

При условии, что скорость диффузии частиц деполяризатора к поверхности электрода лимитирует $I_э$ можно, используя закон Фика, написать:

$$dN_X/d\tau = DS\,(dc/dx) \qquad (1.8)$$

где dc/dx — градиент концентрации деполяризатора у поверхности рабочего электрода.

В процессе электролиза концентрация c деполяризатора в объеме V раствора непрерывно падает, поэтому уменьшаются I_τ и dc/dx. Приняв, что в диффузионном слое (δ) диффузия линейна, градиент dc/dx можно выразить уравнением

$$dc/dx = (c - c_X)/\delta \qquad (1.9)$$

где c_X — концентрация деполяризатора на поверхности электрода.

Решая совместно уравнения (1.7), (1.8) и (1.9), получим:

$$I_\tau = nFDS\,(c - c_X)\,\delta \qquad (1.10)$$

При электролизе с $E_{р.э}$, отвечающем области потенциала предельного тока, значение c_x настолько мало, что им можно пренебречь ($c_x \ll c$), т. е. фактически все диффундирующие через слои частицы полностью электропревращаются, поэтому

$$I_\tau = nFSDc/\delta \qquad (1.11)$$

Так как при каждых заданных условиях величина $nFSD/\delta$ постоянна, уравнение (1.11) уподобляется уравнению (1.2), т. е. при контролируемом $E_{р.э}$, равном $E_{пр}$, значение I_τ пропорционально c деполяризатора в объеме раствора и уменьшается с уменьшением c.

При достижении стационарного состояния диффузионного режима число молей деполяризатора, реагирующих на электроде в единицу времени, равно числу молей, диффундирующих через диффузионный слой, следовательно в уравнении (1.7), заменив N_x на его эквивалент ($N_x = cV$), получим:

$$I_\tau = nFV\,(dc/d\tau) \qquad (1.12)$$

Из уравнений (1.11) и (1.12) следует

$$dc/d\tau = -DSc/V\delta \qquad (1.13)$$

Знак минус введен для пояснения, что $dc/d\tau$ величина отрицательная. Интегрируя уравнение (1.13) от 0 до τ, получим:

$$\ln\,(c\tau/c_{\tau=0}) = -DS\tau/V\delta \qquad (1.14)$$

или

$$c_\tau = ce^{-DS\tau/V\delta} \qquad (1.15)$$

Поскольку ток электролиза I_τ пропорционален с (1.12), уравнение (1.15) можно представить в виде:

$$I_\tau = I_0 e^{-DS\tau/V\delta} \tag{1.16}$$

либо

$$I_\tau = I_0 \cdot 10^{-0{,}43DS\tau/V\delta} \tag{1.17}$$

Сравнив (1.17) с экспериментально полученным уравнением (1.5), получим выражение для K

$$K = 0{,}43DS/V\delta \tag{1.18}$$

Таким образом, K тем больше, чем больше коэффициент диффузии D деполяризатора, площадь поверхности S рабочего электрода и меньше объем V раствора деполяризатора в ячейке и толщина диффузионного слоя δ. Наибольшее влияние на K оказывает увеличение соотношения S/V, это обстоятельство учитывается при определении оптимальных параметров электролиза. Коэффициент D специфичен для каждого деполяризатора, но его вклад в скорости протекания электролиза можно увеличить, уменьшая вязкость раствора, нагреванием и заменой растворителя на менее вязкий (если это допустимо!). Температурный градиент изменения D от t равен приблизительно 2 % на 1 °С. Энергичное, равномерное перемешивание электролизируемого раствора также дает положительный эффект, так как заметно уменьшает толщину диффузионного слоя δ.

При участии в электролизе двух или более деполяризаторов с независимыми электродными реакциями, контролируемыми диффузией при выбранном значении $E_{р.э}$, из-за аддитивности токов общий ток $I_э$ является суммой частных токов отдельных деполяризаторов, которые описываются уравнением (1.17). Значения K [уравнение (1.18)] специфичны, в связи с тем, что D имеет характерные значения для индивидуальных деполяризаторов.

Экспоненциальная зависимость $I_э - \tau$, подобная зависимости (1.16), справедлива и в том случае, когда $I_э$ контролируется только скоростью электродной реакции. При этом K прямо пропорционален специфической константе скорости реакции. Когда же диффузия и скорость электродной реакции одновременно ответственны за значение $I_э$, то K является более сложной функцией обоих факторов — специфической константы скорости электродной реакции и коэффициента диффузии. Следовательно, тот факт, что получаемая экспериментально зависимость описывается уравнением подобным уравнению (1.16), вовсе не дает основания утверждать, что $I_э$ контролируется исключительно диффузией, хотя обычно диффузия и является лимитирующим фактором.

Вычисляя K по соответствующим оптимальным при данном процессе электролиза значениям D, S, V и δ можно рассчитать $\tau_э$ для заданной степени завершения электрохимической

реакции, и наоборот — вычислить степень завершения реакции по заданному значению $\tau_э$.

Однако указанные параметры (кроме V) не всегда известны с достаточной достоверностью, поэтому более надежно установить K по графику, построенному в соответствии с уравнением (1.19):

$$\lg I_\tau = \lg I_0 - K\tau \qquad (1.19)$$

где K — наклон прямой полулогарифмической зависимости $\lg I_\tau - \tau$.

В методе ППК $I_{пр}$ пропорционален концентрации деполяризатора $c_э$, поэтому важен правильный выбор значения $E_{р.э}$ и сохранение его постоянства. Эта пропорциональность соблюдается в отсутствие побочных электродных реакций вплоть до практически полного электропревращения деполяризатора (когда $I_{пр}$ станет равным $I_ф$ или $I_{ост}$), что и обеспечивает 100 %-ную э. т. г. Выбор $E_{р.э}$ наиболее эффективен по вольтамперным кривым, для этого используется любое значение потенциала в области предельного тока. В этих условиях процесс электролиза протекает с максимальной скоростью.

Потенциал рабочего электрода можно также выбрать как любую точку на оси потенциалов, отвечающую волне на вольтамперограмме, до достижения $I_{пр}$ ($I_э < I_{пр}$). Однако при этом $\tau_э$ увеличивается и экспоненциальная зависимость $I_э - \tau_э$ не соблюдается до тех пор, пока не будет достигнуто значение $I_{пр}$, соответствующее неэлектропревращенному количеству деполяризатора. Это обстоятельство, однако, не нарушает 100 %-ной э. т. г. (обязательное условие отсутствие побочных электрохимических реакций).

На рис. 1.1 приведены кривые «ток — потенциал», соответствующие изменениям $I_э$ в процессе электролиза при постоянном $E_{пр}$. В каждый момент электролиза τ (τ_0, τ_1 и т. д.) соответствует определенной степени электропревращения вещества.

Нахождение конечной точки электрохимической реакции. Наиболее распространенным и надежным способом обнаружения конечной точки электрохимической реакции с участием определяемого электроактивного вещества в ППК является установление момента достижения $I_э$ значения $I_ф$ ($I_{ост}$). Для этого снимают поляризационные кривые раствора в отсутствие определяемого деполяризатора и находят $I_ф$. Затем проводят электролиз испытуемого раствора до достижения $I_ф$. Если $I_э$ не снижается до $I_ф$, а остается не-

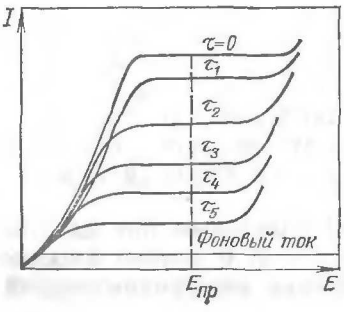


Рис. 1.1. Кривые «ток — потенциал» при различной продолжительности электролиза (τ).

сколько выше (до $I_{ост}$), то электролиз продолжают и считают его завершенным, когда изменение $I_э$ станет постоянным в единицу времени, т. е. $\Delta I_э/\Delta\tau$ станет практически постоянной, однако ни в первом, ни во втором случае $I_ф$ и $I_{ост}$ не имеют постоянного значения, наблюдается заметная флуктуация их значений, и потому учитывают некоторое среднее значение.

Можно также закончить электролиз с заданной систематической погрешностью (1 или 0,1 %), когда ток электролиза $I_э$ станет равным 0,01 I_0 или 0,001 I_0. Однако в этом случае довольно трудно с достаточной надежностью определять I_0 из-за быстрого изменения его в начальный момент электролиза (экспоненциальность зависимости $I - \tau$).

В принципе возможно использовать индикаторную реакцию для деполяризатора, при этом индикатор должен быть специфичным и не участвовать в электродной реакции. Однако в большинстве случаев индикаторы электроактивны, и кроме того, будучи органическими соединениями, они нередко адсорбируются на рабочем электроде, нарушая его нормальную работу.

Можно применять и электрохимические методы индикации, например потенциометрию, когда потенциал индикаторного электрода в конечной точке электрохимической реакции приобретает с достаточно резким скачком некоторое значение, называемое смешанным предельным потенциалом.

Меру или степень завершенности электрохимического процесса можно оценить, контролируя $E_{р.э}$ относительно электрода сравнения.

Рассмотрим обратимую электрохимическую реакцию

$$A + ne^- \rightleftarrows B \qquad (1.20)$$

Пример 1. Оба компонента — А и В — растворимы в электролите. Согласно уравнению Нернста, без учета коэффициента активностей, получим:

$$E_{р.\,э} = E_р + (RT/nF) \ln (c_A/c_B) \qquad (1.21)$$

При $\tau = 0$ в растворе компонент В отсутствует. Часть компонента А, восстановившегося в В при потенциале электрода, равном E, обозначим через x. Тогда число молей компонента А при равновесии будет равно:

$$N_A = Vc_A(1 - x) \qquad (1.22)$$

а количество молей компонента В будет равно:

$$N_B = Vc_B x \qquad (1.23)$$

Из уравнений (1.21)—(1.23) получим

$$E_{р.\,э} = E_р + (RT/nF) \ln [(1 - x)/x] \qquad (1.24)$$

или для части восстановленного компонента А, равной x, можно написать

$$x = 1 + \left[10^{(E - E_р)\, n/0{,}059}\right]^{-1} \text{ при } t = 25\ ^\circ\text{C} \qquad (1.25)$$

Так, для 99 %-ной завершенности процесса восстановления A в B потенциал рабочего электрода будет равен:

$$E_{р.э} = E_р + (0{,}059/n)\ \lg\ (0{,}01/0{,}99) \approx E_р - (0{,}059 \cdot 2/n) \qquad (1.26)$$

т. е. он будет на $118/n$ мВ более отрицателен, чем $E_р$.

Пример 2. Рассмотрим электровосстановление A на поверхности ртутного электрода с образованием амальгамы. Этот процесс выразится уравнением

$$A + Hg + ne^- \rightleftarrows B(Hg) \qquad (1.27)$$

где B(Hg) — амальгама B, т. е. B растворяется в объеме ртутного электрода (V_{Hg}).

Этот пример по форме идентичен рассмотренному выше примеру. Обозначим $E_р$ через $E_{ам}$, концентрацию B в амальгаме обозначим через c_B (при этом c_B меньше значения, соответствующего насыщению B в ртути). Изменение потенциала ртутного рабочего электрода $E_{р.э}$ относительно $E_{ам}$ при 25 °C в процессе восстановления A на поверхности ртутного электрода аналогично описывается уравнением

$$E_{р.э} = E_{ам} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(1-x)}{xV/V_{Hg}}\right] \qquad (1.28)$$

После преобразования получим:

$$E_{р.э} = E_{ам} + (RT/nF) \ln [(1-x)/x] - (RT/nF) \ln (V_{Hg}/V) \qquad (1.29)$$

Пример 3. Компонент A восстанавливается на поверхности твердого электрода с образованием твердой фазы последующей реакции:

$$A + ne^- \rightleftarrows B \downarrow \text{ (твердая фаза)} \qquad (1.30)$$

Тогда активность твердой фазы B можно принять равной единице и потенциал рабочего электрода, покрытого осадком, описывается уравнением в следующей форме:

$$E_{р.э} = E_р + (RT/nF) \ln [f_A c_A (1-x)] \qquad (1.31)$$

где f_A — коэффициент активности A.

Когда же при электровосстановлении A на поверхности инертного электрода образуется слой металла B меньше монослоя, активность B будет меньше единицы и войдет как переменная величина в знаменатель уравнения Нернста.

Надо сказать, что осаждение A на индифферентном электроде происходит при других значениях потенциала по сравнению с электродом, на котором предварительно осаждено B. Это условие, как и некоторые другие (материал, предварительная обработка электрода, адсорбция A на его поверхности и др.), необходимо иметь в виду, так как рабочий электрод (например, платиновый) после образования на его поверхности осадка какого-либо металла (например, меди) будет функционировать как медный. Если электрод имеет однородную поверх-

ность, то предполагают, что образование второго слоя металла на электроде не начинается, пока не закончится формирование первого. Однако часто атомы металла на активных участках поверхности электрода вместо слоя металла образуют дендриты [1, 3].

При необратимых процессах, если кинетика контролируемой электрохимической реакции изучена количественно, то по уравнению Нернста можно вычислить $E_{р.э}$ достаточный для проведения электролиза. В действительности же реальное значение $E_{р.э}$ для рассмотренных процессов целесообразнее выбирать по кривым «ток — потенциал».

В кулонометрическом методе анализа с контролируемым потенциалом (потенциал электрода задается как функция времени или другой величины) рабочего электрода ток в процессе электролиза изменяется экспоненциально (см. уравнение 1.5).

Как показано в работе [13], специфической величиной в уравнении для тока электролиза с разверткой потенциалом с участием растворимых веществ является постоянная времени электролиза (τ_1), которая не зависит от концентрации вещества и определяется лишь заданным потенциалом, диффузионными и кинетическими параметрами. Из кривых «ток — время» можно рассчитать τ_1. Когда значение τ_1 велико ее удобно определить по уравнению $\tau_1 = Q/I_0$. Метод измерения τ_1 в кулонометрическом методе анализа с разверткой потенциала позволяет при известных электрохимических параметрах контролируемой реакции, а также параметрах электрохимической ячейки выбрать условия кулонометрического анализа при контролируемом потенциале. Другие области применения кулонометрии при контролируемом потенциале описаны в работе [1].

В методе КПК, т. е. в кулонометрическом титровании при $E_{р.э} = \text{const}$, можно использовать значение $E_{р.э}$, соответствующее $I_{пр}$ для электрогенерации кулонометрического титранта из вспомогательного электроактивного реагента. Титрант количественно химически реагирует с определяемым в растворе компонентом, который может быть и не электроактивным. Оба процесса (электрохимический и химический) можно представить на примере электровосстановления вспомогательного реагента D с образованием титранта B. Соответствующими реакциями при определении Z будут

электрохимическая

$$D + ne^- = B \qquad (1.32)$$

химическая

$$Z + B = K + D \text{ (окисление-восстановление)} \qquad (1.33)$$

или

$$Z + B = BZ \qquad (1.34)$$

Последнее уравнение относится к случаю, когда продуктом реакции является труднорастворимое или комплексное соединение или протекает реакция нейтрализации. Если Z электро-

активно, то оно участвует в электродной реакции, одновременно со вспомогательным реагентом D. Если же Z электроактивно, то ответственен за ток электролиза только вспомогательный реагент D. При этом изменение тока электролиза описывается уравнением (1.5). Электролиз считают завершенным по окончании химической реакции.

Если определяемое вещество Z электроактивно, время электролиза сокращается из-за аддитивности токов.

При протекании химической окислительно-восстановительной реакции (Z электроактивно) вспомогательный реагент D регенерируется (1.33) и доля тока за счет вспомогательного реагента практически не изменяется до тех пор пока не завершится химическая реакция, после чего $I_э$ изменяется экспоненциально [см. уравнение (1.19)]. В обоих случаях концентрация вспомогательного реагента, как правило, больше концентрации определяемого вещества.

Электролиз при контролируемом токе. В прямом кулонометрическом методе при контролируемом токе электролиза в растворах ПГК главным условием является обеспечение 100 %-ной эффективности тока электролиза и надежное определение завершения основной электрохимической реакции.

Выбору тока электролиза должно предшествовать изучение поляризационных кривых I—E. Априори можно утверждать, что до того момента, пока ток электролиза меньше предельного диффузионного тока определяемого деполяризатора электродный процесс будет протекать с 100 %-ной э. т. г. Это положение справедливо, если идет только одна электрохимическая реакция.

Предельный диффузионный ток для электроактивного вещества описывается уравнением (1.11).

В процессе электролиза с контролируемым током, пока ток электролиза ($I_э$) меньше предельного тока $I_{пр}$ деполяризатора ($I_{пр} > I_э$) концентрация последнего постепенно уменьшается, соответственно уменьшается и его предельный ток ($I_{пр}$). В таких случаях электропревращение деполяризатора обеспечивается со 100 %-ной э. т. г. При этом, однако, кривые поляризации деполяризатора постепенно смещаются влево (в процессе электровосстановления) или вправо (в процессе окисления). Как только предельный ток деполяризатора станет меньше тока электролиза ($I_{пр} < I_э$) в электродный процесс вовлекается другое электроактивное вещество, а если оно отсутствует — непосредственно сам растворитель (раствор фона). Именно с момента начала электропрёвращения другого электроактивного вещества, и тем более с момента вовлечения в электродный процесс растворителя, изменение потенциала рабочего электрода ($E_{р.э}$) происходит с заметным скачком. После этого сдвиг $E_{р.э}$ снова замедляется (в случае разряда растворителя сдвиг $E_{р.э}$ практически прекращается). При этом участие контролируемого деполяризатора в общем электродном процессе, хотя

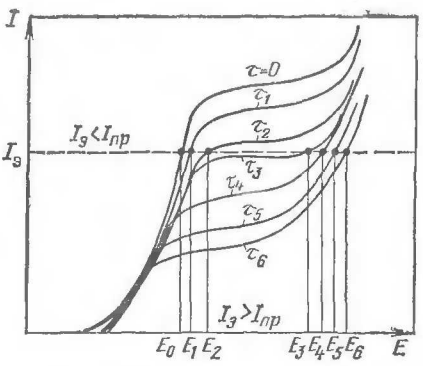


Рис. 1.2. Сдвиг поляризационных кривых (I—E) в зависимости от продолжительности электролиза.

и не прекращается, но постепенно уменьшается, соответственно уменьшается э. т. г. вплоть до практически полного его электропревращения ($I_{пр} \approx \approx I_{ф}$). Сказанное объясняет почему неосуществимо со 100 %-ной э. т. г. полное электропревращение любых деполяризаторов, находящихся в растворенном состоянии. Полное электропревращение со 100 %-ной э. т. г. тем более невозможно, если с самого начала электролиза $I_{пр} < I_{э}$.

На рис. 1.2 схематически показан сдвиг вольтамперограмм контролируемого деполяризатора и уменьшение его $I_{пр}$ в различные моменты электролиза τ. Перпендикуляры, опущенные с точек пересечения этих кривых с горизонтальной линией $I_{э}$(const) на ось абсцисс (ось потенциала) определяют значения $E_{р.э}$, соответствующие различным моментам электролиза $\tau_{э}$, когда $I_{э} < I_{пр}$ и потому э. т. г. равно ~ 100 %, при $I_{э} > I_{пр}$ наступает скачок $E_{р.э}$ и э. т. г. становится < 100 % (наличие побочных электродных процессов). Изменение $E_{р.э}$ теоретически можно описать уравнением Нернста.

Прямая кулонометрия при контролируемом токе электролиза менее селективна, чем кулонометрия с контролируемым потенциалом, и находит применение только для анализа твердой фазы, заранее выделенной (или находящейся) на рабочем электроде.

Теоретические основы (или положения) кулонометрического метода со ступенчатым изменением тока в тонкой пленке электролита рассмотрены в работе [3], а теория электролиза в прямом кулонометрическом методе анализа с регулируемым потенциалом — в работе [4].

В методе КГК электролиз проводят при постоянном значении тока, так же как и в методе ПГК. Отличие заключается в том, что электролиз проводят при большой концентрации электроактивного вспомогательного реагента, т. е. вспомогательный реагент выполняет роль электрохимического буфера, препятствуя сдвигу потенциала рабочего электрода в процессе электролиза. Поскольку концентрация вспомогательного реагента остается практически неизменной, э. т. г. титранта при правильно выбранных условиях остается все время постоянной и близкой к 100 %.

Преимущества этих методов заключаются в возможности определения как электроактивных, так и электронеактивных растворенных веществ.

Глава 2

ПРЯМАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ. УСЛОВИЯ И ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА МЕТОДОМ ПРЯМОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

В данном методе содержание анализируемого вещества рассчитывают по количеству электричества, затраченного на электропревращение (окисление или восстановление) определяемого электроактивного компонента. Электролиз может быть выполнен при контролируемом потенциале рабочего электрода или при контролируемом токе электролиза.

В прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом (ППК) в процессе электролиза концентрация электроактивного вещества уменьшается, и соответственно изменяется ток. Электролиз обычно считают законченным, когда ток становится примерно в 100 или 1000 раз меньше начального. Остановив электролиз при значении тока 0,01 I_0 или 0,001 I_0, можно завершить электрохимическое превращение электроактивного исходного вещества с погрешностью 1,0 или 0,1 % соответственно. Затраченное на процесс электролиза количество электричества определяют интегратором тока или каким-нибудь другим способом.

Практически для определения вещества методом прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом необходимо установить способ обнаружения завершения контролируемой реакции и определить количество электричества, затраченное на процесс электролиза.

В ПГК ток поддерживают постоянным в процессе электролиза до растворения электроактивной твердой фазы с поверхности электрода. При завершении электрорастворения твердой фазы наблюдается резкое изменение потенциала рабочего электрода за счет начала другой электрохимической реакции, например материала основы покрытия, либо за счет разложения фонового раствора. После скачка $E_{р.э}$ прекращают электролиз. Для определения веществ методом прямой кулонометрии с контролируемым током необходимо выбрать ток электролиза и поддерживать его постоянным в процессе всего электролиза, установить способ регистрации завершения растворения с поверхности электрода электроактивного вещества, определить количество электричества, прошедшее через электрохимическую ячейку от начала до завершения растворения электроактивного вещества.

По технике выполнения анализа оба варианта прямой кулонометрии (ПГК и ППК) различаются в основном условиями проведения электролиза, способами регистрации момента завершения контролируемой электрохимической реакции и методами определения Q. В зависимости от того, осуществляется ли процесс электролиза при контролируемом потенциале или контролируемом токе, выбирают аппаратуру для анализа. Для ППК, исходя из техники выполнения анализа, необходимы потенцио-

статы (приборы, автоматически поддерживающие необходимое значение потенциала рабочего электрода) и интеграторы тока, а для ПГК — простые источники тока, позволяющие получать стабилизированный ток в процессе электролиза. ППК по сравнению с ПГК — более селективный метод для анализа растворов. Недостатком его является продолжительность одного определения. Нижний предел определяемых концентраций ППК и ПГК, так же как и погрешность анализа, в основном обусловлен значением фонового тока, погрешностью измерения количества электричества и методом определения завершения контролируемой реакции.

2.1. ПРЯМАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Рассмотрим определение вещества А в растворе электролита. Предположим, что А электроактивно и единственной протекающей на электроде электрохимической реакцией является восстановление А до В по схеме:

$$A + ne^- \rightleftarrows B \qquad (2.1)$$

Для определения содержания А необходимо правильно выбрать потенциал рабочего электрода, чтобы обеспечить протекание реакции (2.1) со 100 %-ной эффективностью тока. Для этого надо изучить электрохимическое поведение А на инертном твердом электроде путем снятия кривых «ток — потенциал» в растворе электролита без и в присутствии деполяризатора. На рис. 2.1 в качестве примера приведены поляризационные кривые висмута (III) на графитовом электроде. Из этих кривых видно, что при $E_1 = -0{,}3$ В относительно нас. к. э. начинается электровосстановление висмута (III), а при

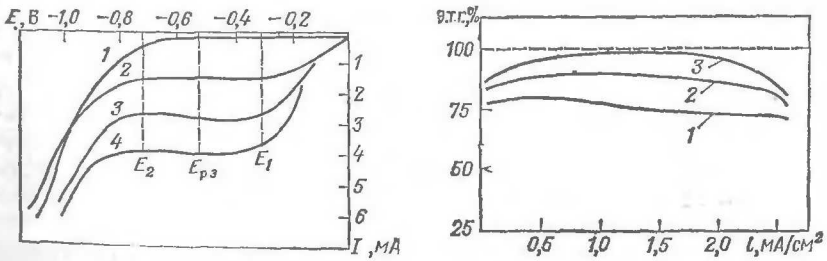


Рис. 2.1. Кривые «ток — потенциал» на графитовом электроде в растворе 0,05 *М* по H_2SO_4 и K_2SO_4 (фон) при pH = 1,5, $S = 2{,}0$ см², электрод сравнения — нас. к. э., содержание Bi^{III} на фоне:

1 — 0; *2* — $1 \cdot 10^{-5}$; *3* — $1 \cdot 10^{-4}$; *4* — $1 \cdot 10^{-3}$; E_1 — потенциал рабочего электрода, соответствующий началу электровосстановления со 100 %-ной э. т. г.; E_2 — потенциал завершения электровосстановления висмута (III).

Рис. 2.2. Зависимость э. т. г. (%) электровосстановления Bi^{III} на графитовом электроде ($S_{геом} = 2{,}0$ см²) от плотности тока электролиза при $c_{Bi^{III}}$ в *М*: *1* — $1 \cdot 10^{-5}$; *2* — $1 \cdot 10^{-4}$; *3* — $1 \cdot 10^{-3}$.

$E_2 = -0{,}7$ В (т. е. $E_1 < E_2$), параллельно начинается другой процесс (в данном примере — разряд фонового электролита) и э. т. г. становится меньше 100 %. Потенциал, который необходимо сообщить рабочему электроду для электроосаждения висмута (III) со 100 %-ной эффективностью тока, целесообразно выбрать между E_1 и E_2, примерно равный —0,50 В.

По поляризационным кривым можно рассчитать э. т. г. электролиза. Эффективность тока для каждой концентрации иона металла рассчитывают по формуле

$$\text{э.т.г.} = (i_э - i_ф)/i_э \qquad (2.2)$$

Рассчитанная по формуле (2.2) э. т. г. восстановления в зависимости от плотности тока электролиза для висмута (III) приведена на рис. 2.2. Подставляя в это уравнение данные из кривых, приведенных на рис. 2.1, можно рассчитать значение э. т. г. для данных условий. Выбранное значение потенциала, равное —0,50 В для электроосаждения висмута (III) при той же э. т. г. будет иметь иное значение при использовании рабочих электродов из других материалов и других фоновых растворов.

После снятия поляризационных кривых с известной концентрацией А необходимо создать модельный раствор, близкий к анализируемому, и повторно снять поляризационные кривые. Повторное снятие кривых позволяет оценить влияние других компонентов на электрохимическое поведение А. В присутствии мешающих ионов, обладающих способностью участвовать в электрохимической реакции в той же области потенциалов, что и А, уменьшается эффективность тока электролиза и искажаются поляризационные кривые. Если $I - E$-кривые А и мешающих примесей отстоят друг от друга более чем на 0,20 В (естественно, если примеси восстанавливаются первыми, т. е. до определяемого компонента), то можно сначала удалить примеси из раствора путем электролиза, затем установить потенциал электрода на значение, соответствующее электроосаждению А, и приступить к определению основного компонента, регистрируя при этом Q, израсходованное на его электровосстановление. Если же примесь восстанавливается после определяемого компонента и разность между потенциалами электропревращения примеси и А больше 0,20 В, то примесь не может оказать влияние на погрешность анализа.

Можно устранить мешающее влияние компонентов путем связывания их в различные малорастворимые осадки и прочные комплексы. Образование комплексных соединений приводит к уменьшению равновесных концентраций примесей в растворе, и их потенциалы электропревращения достаточно смещаются относительно определяемого компонента, создавая необходимую разность потенциалов. Для достижения необходимой разности потенциалов можно использовать также различные по природе рабочие электроды, варьировать pH и состав фонового раствора. При определении момента завершения

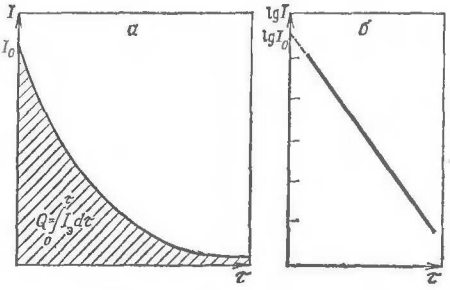


Рис. 2.3. Кривые «ток — время» в процессе электролиза при контролируемом потенциале рабочего электрода:
а — экспоненциальная зависимость; *б* — полулогарифмическая зависимость.

основной контролируемой электрохимической реакции необходимо иметь в виду, что концентрация электроактивного вещества в процессе электролиза экспоненциально падает (рис. 2.3) до некоторого остаточного или фонового тока. Он не имеет однозначной природы и часто приобретает различные значения в зависимости от состава фонового электролита, природы, размера и состояния поверхности рабочего электрода и др. Одной из причин остаточного тока может быть участие в процессе электролиза растворимых в электролите деполяризаторов, например, кислорода. Электролиз считают законченным в том случае, когда ток электролиза достигает некоторого минимального, устойчивого значения, обычно 0,01 или 0,001 I_0.

Остаточный ток может быть уменьшен, если для приготовления фонового электролита использовать очищенные химическими и физическими методами растворы и соли. Посторонние деполяризаторы из фонового электролита до прибавления к нему анализируемого объекта могут быть удалены также электролизом. Электролиз проводят при том же или несколько более отрицательном значении потенциала рабочего электрода до достижения постоянного значения фонового тока во времени. Подобный прием в кулонометрии называют предэлектролизом. После завершения предэлектролиза к фоновому раствору добавляют анализируемый раствор и проводят электролиз в выбранных оптимальных условиях.

Кроме описанного способа определения момента завершения основной контролируемой электрохимической реакции известен расчетный метод. Так, если ток электролиза через определенное время будет равен одной сотой от начального тока электролиза, то в растворе остается 1 % непрореагировавшего электроактивного вещества, при достижении тока электролиза, равном 0,001 от начального (I_0), в растворе остается 0,1 % и т. д. Естественно, это справедливо, если в течение всего процесса электролиза потенциал рабочего электрода поддерживается с допустимой погрешностью на выбранном (необходимом) уровне.

Количество электричества, затраченное на завершение электролиза, можно определить с помощью интегратора тока, а в отдельных случаях вычислить с помощью расчетных способов для всех вариантов кулонометрии. Расчетные способы вычисления Q основаны на периодическом измерении в процессе

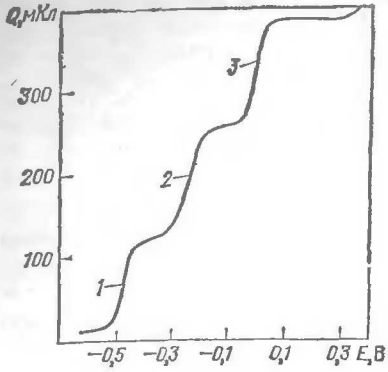
электролиза анализируемого вещества значения тока электролиза, построение $I_э - \tau_э$ кривых, либо планиметрически измерением площади, ограниченной этой кривой и осями координат (см. рис. 2.3, а). С погрешностью не менее 1—2 % можно определить Q в отсутствие вторичных реакций и других усложняющих факторов по графику «логарифм тока — время». Этот график представляет собой прямую линию с наклоном (K) и начальной ординатой, отвечающей I_0. Располагая значениями I_0 можно вычислить Q по уравнению $Q = I_0/(2{,}303\ K)$ [295]. Более удобный и надежный способ нахождения Q — по кривым «ток — время», записанным быстродействующим самопишущим потенциометром.

Способ измерения Q с помощью химических, гравиметрических и других основан на последовательном включении его с электрохимической ячейкой в электрическую цепь. При этом через кулонометр и электрохимическую ячейку проходит во времени одинаковый по величине ток. При прохождении тока через кулонометр в нем протекает со 100 %-ной э. т. г. электрохимическая реакция. В результате протекающей в кулонометре электрохимической реакции происходит выделение определенного объема газа, изменение цвета раствора электролита за счет присутствия соответствующего индикатора или выделение на одном из электродов кулонометра твердой фазы. Измеряя выделившийся в результате электролиза объем газа и фиксируя изменение окраски раствора электролита или приращение массы рабочего электрода в кулонометре, можно рассчитать количество электричества, прошедшее через него и соответственно через электрохимическую ячейку с анализируемым веществом. Массу металла, выделившегося на электроде кулонометра в виде твердой фазы, можно определить электрорастворением при постоянном токе электролиза. По достижении полного растворения металла с поверхности электрода, которое регистрируют по резкому изменению его потенциала, фиксируют время электролиза. Количество электричества, затраченное на электрорастворение твердой фазы, соответствует Q, прошедшему через электрохимическую ячейку. Подобные кулонометры получили название кулонометрических кулонометров.

В последние годы появились кулонометры с электронными интеграторами, включаемые непосредственно в электрическую цепь. Эти интеграторы тока позволяют автоматически непрерывно измерять количество электричества, прошедшее через электрохимическую ячейку.

2.2. ПРЯМАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ТОКОМ

Прямая кулонометрия с контролируемым током не требует сложного оборудования и находит применение для определения веществ в виде твердой фазы (металла или оксида металла). Ограниченное применение метода вызвано тем, что при



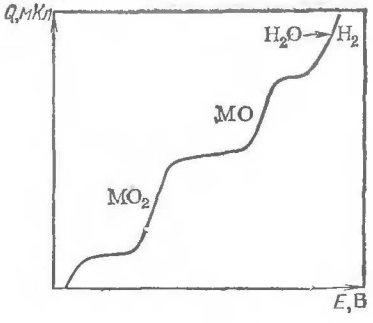


Рис. 2.4. Кривая $Q - E$ при анодном растворении висмута (*1*), меди (*2*) и серебра (*3*), выделенных на платиновом электроде.

Рис. 2.5. Кривая $Q - E$ при катодном растворении с поверхности электрода диоксида металла.

контролируемом токе электролиза неосуществимо электропревращение определяемого компонента в растворе в течение длительного времени со 100 %-ной э. т. г.

Рассмотрим определение вещества А, выделенного в виде твердой фазы на электроде. При прохождении через электрохимическую ячейку контролируемого тока на электроде, погруженном в соответствующий фоновый раствор, протекает реакция

$$A - ne^- \rightleftarrows B \qquad (2.3)$$

Завершение электрорастворителя твердой фазы регистрируют по изменению $E_{р.э}$ (скачок потенциала). Когда твердая фаза содержит смесь нескольких металлов или оксид металла, обладающего способностью переходить из высшей степени окисления в низшую, на кривой электрорастворения наблюдается несколько скачков потенциалов, соответствующих завершению каждого процесса электрорастворения или восстановлению оксида металла через промежуточную степень окисления до металла (рис. 2.4 и 2.5). Продолжительность электрорастворения может быть измерена с точностью 0,01 или 0,001 с помощью электрического секундомера, включенного в электрическую цепь. ПАК теоретически позволяет определить низкие концентрации металлов или их оксидов. Расчет показывает, что при токе 1 мА в течение 1 с с электрода растворяется 10^{-9} г вещества. На погрешность метода оказывает влияние остаточный ток.

2.3. НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ВАРИАНТЫ ПРЯМОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

В последние годы появились новые варианты прямой кулонометрии. Они в основном обеспечивают увеличение экспрессности и точности (вместе взятых или в отдельности) при

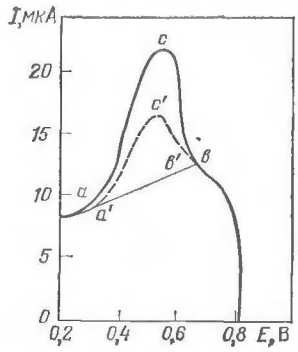


Рис. 2.6. Кривая $I - E$ при анодном окислении железа(II) методом кулонометрии с разверткой потенциала электрода. Площадь, ограниченная кривой *асв*, соответствует $Q_{общ}$, прошедшему через ячейку; площадь, ограниченная кривой $a'c'в'$, соответствует $Q_ф$ (относительно хлорсеребряного электрода).

использовании соответствующих установок. Это дифференциальная кулонометрия, субстехиометрическая прямая кулонометрия с контролируемым потенциалом или током, кулонопотенциография, кулоностатические методы и др.

Общее количество электричества, затраченное на электропревращение определяемого вещества, включает в качестве составного компонента количества электричества $Q_ф = I_ф\tau_э$, которое затрачивается на процесс электролиза, когда ток электролиза достигает некоторого устойчивого, постоянного значения. Влияние $Q_ф$ не сказывается заметно на погрешности анализа, когда определяемое содержание иона металла достаточно велико, при малых содержаниях влияние $Q_ф$ на погрешность анализа становится заметным.

Для учета влияния фонового тока предложена кулонометрия с разверткой потенциала. Техника кулонометрического определения с разверткой потенциала рабочего электрода основана на использовании устройства, изменяющего с постоянной скоростью потенциал, накладываемый на рабочий электрод, погруженный в анализируемый раствор электролита. Обычно для этой цели используют потенциостат.

На рис. 2.6 в качестве примера приведена типичная кривая, полученная при определении 0,4 мкг железа(II). Количество электричества $Q_{общ}$, затраченное на электроокисление железа(II) в железо(III), соответствует площади под кривой *acb*, а $Q_ф - a'c'b'$. При расчете массы вещества (Fe) по $Q_{общ}$ без учета $Q_ф$ погрешность определения составляет до 30 % [14]. Поэтому для определения массы веществ кулонометрией с разверткой потенциала предложено из общего количества электричества $Q_{общ}$ вычитать $Q_ф$.

В другом способе предложено массу веществ рассчитывать по отношению высот пиков, проведенных через основание площадей, ограниченных кривыми *acb* и $a'c'b'$. При установившемся равновесии высоты пиков пропорциональны массам определяемых веществ.

В методе дифференциальной прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом используют последовательно подключенные к обычной кулонометрической схеме две идентичные электрохимические ячейки. Метод дифференциальной кулонометрии при контролируемом потенциале, описанный в работах

[4, 5], сочетает высокую селективность потенциостатической кулонометрии с прецизионностью дифференциальной техники. Как и метод дифференциальной кулонометрии в гальваностатическом режиме, он основан на определении избытка испытуемого образца по сравнению со стандартом. Основное общее требование, предъявляемое к методике определения с использованием дифференциальной техники,— возможно малая разность масс стандартного и испытуемого образцов в ячейках.

Особенность метода дифференциальной кулонометрии при контролируемом потенциале заключается в необходимости последовательного контроля основного электрохимического параметра — потенциала рабочего электрода до завершения электролиза в ячейке *1* со стандартным образцом, затем в ячейке *2* с испытуемым. Для предотвращения смещения потенциала рабочего электрода ячейки *2*, не контролируемого во время электролиза, используют ячейки с возможно более близкими электрохимическими и гидродинамическими параметрами. В процессе первой стадии электролиза контролируют потенциал рабочего электрода в ячейке *1*. Поскольку ячейка *2* включена последовательно, то все процессы, происходящие в ячейке *1*, воспроизводятся в ячейке *2*. В первой стадии электролиза не контролируют количество электричества, прошедшее через электрохимическую ячейку до того момента, пока ток электролиза в первой ячейке не снизится до фонового значения. После завершения процесса электролиза отключают ячейку *1* со стандартным веществом и продолжают электролиз до завершения электрохимической реакции в ячейке *2*, регистрируя количество электричества Q, затраченное на этот процесс. Содержание определяемого компонента устанавливают по сумме $m_1 + m_2$, где m_1 — содержание определяемого компонента в стандарте (ячейка *1*), m_2 — доля определяемого компонента, найденного в ячейке *2* во второй стадии [4].

В методе дифференциальной субстехиометрической прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом [15] вводят в электрохимические ячейки еще и одинаковое количество вещества с радиоизотопом определяемого элемента. Электролиз проводят в течение постоянного времени, значительно меньшего, чем требуется для полного выделения определямого вещества. Из обеих ячеек одновременно отбирают аликвотные части раствора, измеряют их радиоактивность и рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе с помощью соответствующего градуировочного графика.

Вариантом прямой кулонометрии с контролируемым током является метод субстехиометрической гальваностатической кулонометрии. В этом методе на электрод выделяют часть определяемого вещества в виде твердой фазы металла или оксида металла [6]. Процесс выделения металла (оксида металла) за определенное время проводят при постоянном значении тока электролиза большем $I_{пр}$ деполяризатора. Содержание

выделенного на электроде металла (оксида) устанавливают по Q, затраченному на электрорастворение твердой фазы с поверхности электрода. Количество электричества, затраченное на процесс электрорастворения твердой фазы, может быть установлено либо с помощью интегратора тока, либо как произведение тока на продолжительность растворения.

Метод кулонопотенциографии [9] основан на измерении Q (Кл), прошедшего через электрохимическую ячейку при электропревращении определяемого (определямых) иона. Электролиз ведут при развертке потенциала рабочего электрода в отличие от метода вольтамперометрии, в котором измеряют предельный диффузионый ток.

В инверсионной кулонопотенциографии [16], предложенной также для определения ионов металлов, их выделяют на рабочем электроде при соответствующем потенциале. После завершения процесса накопления проводят электрорастворение твердой фазы с поверхности электрода при развертке потенциала, регистрируя Q. В отличие от кулонопотенциографии кулонопотенциография с накоплением имеет более низкий предел определения (до 10^{-7} M).

Теоретический и практический способы реализации радиокулонометрии прменительно к электролизу с контролируемым потенциалом при наличии последующей химической реакции рассмотрены в работе [17]. Принципиальным преимуществом радиокулонометрических методов является возможность одновременного исследования смеси электроактивных продуктов. При одновременном участии в электродном процессе различных ионов деполяризаторов также можно провести сравнительные кинетические исследования, поскольку измеряемым параметром, является не ток, а концентрация каждого изотопа.

Радиокулонометрию применяют для изучения реакций осаждения, титрования, определения числа электронов, участвующих в электрохимической реакции, изучения кинетики и механизма реакции образования амальгам и др. При определении числа электронов [см. уравнение (1.1)] возникает погрешность, когда концентрация ионов металлов меньше 10^{-7} M. Погрешность определения связана с тем, что измеренное включает количество электричества, эквивалентное фоиовому току. Одним из способов исключения влияния фонового тока при исследовании сильно разбавленных растворов является использование радиоактивных изотопов. Измерение их концентрации проводят на двух разделенных фазах (например, в жидкости и на поверхности электрода).

В радиокулонометрии регистрируют кривые «концентрация — время» при различных контролируемых потенциалах рабочего электрода. По форме кривых «концентрация — время» можно количественно определить константу скорости электродного процесса.

Кулоностатический метод относится к группе методов, в которых на рабочий электрод электрохимической ячейки подается очень короткий импульс тока продолжительностью от 0,1 до 1 нс и записывается изменение потенциала рабочего электрода во времени после поляризации. Продолжительность импульса тока должна быть короткой, достаточной только для заряда двойного электрического слоя электрода. Время, необходимое для заряда двойного слоя, зависит от скорости электрохимической реакции. В результате поляризации рабочего электрода импульсом тока происходит сдвиг потенциала рабочего электрода от первоначального значения. После деполяризации рабочего электрода его потенциал во времени возвращается в исходное состояние. В аналитических целях можно использовать линейную зависимость $E - \tau$. За редким исключением все перечисленные методы не являются абсолютными, так как связаны с использованием градуировочного графика.

2.4. АППАРАТУРА, ЯЧЕЙКИ И ЭЛЕКТРОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРЯМОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Установка для выполнения анализа методом прямой кулонометрии состоит из следующих блоков: потенциостата или гальваностата, кулонометра (интегратора тока) и электрохимической ячейки с электродами.

Потенциостаты. Основной функцией потенциостата является поддержание потенциала, а гальваностата — поддержание поляризующего тока рабочего электрода на заданном уровне независимо от изменений, происходящих в электрохимической ячейке процессов. В настоящее время практически все потенциостаты снабжены и гальваностатами. Потенциостат поддерживает заданный потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения путем изменения тока поляризации независимо от того, какие электрохимические или химические реакции могут протекать на поверхности электродов и в анализируемом растворе электролита. Гальваностат поддерживает ток в цепи электролиза на требуемом уровне за счет включения последовательно к ячейке необходимых высокоомных сопротивлений и изменения налагаемого на электроды напряжения.

Разработаны различные варианты потенциостатов, которые могут служить и гальваностатами: прецизионная установка с погрешностью 0,01 % для кулонометрического анализа с регулируемым потенциалом [18], потенциостат с ячейкой для изучения быстрых электрохимических реакций, характеризующийся высоким быстродействием (1 мс) и малым некомпенсированным омическим сопротивлением, электронный кулоностат, потенциостат с обратной связью по току и потенциостат большой выходной мощности для исследования электрохимических процессов, протекающих в топливных элементах, а также для

изучения коррозионных процессов и электролиза в расплавах солей. Разработано электронное устройство для быстрого переключения ячейки с потенциостатического режима на гальваностатический и обратно [19].

В нашей стране налажен серийный выпуск потенциостатов П-5827 и П-5827М, которые работают и как гальваностаты. Эти потенциостаты позволяют снимать поляризационные кривые потенциодинамическим и гальваностатическим методами при электрохимическом исследовании анодных и катодных процессов, протекающих в растворе электролита. С помощью потенциостата, снимая поляризационные кривые, можно выбрать условия для проведения различных электрохимических процессов, например для получения чистых веществ, для испытания коррозионных свойств металлов и сплавов, для фазового анализа в металлографии, для анализа сплавов, растворов и т. п. Потенциостаты в комплекте с вспомогательным оборудованием обеспечивают: поддержание заданного потенциала рабочего электрода; изменение потенциала или тока рабочего электрода ступенчато и по линейному закону с различной скоростью развертки; поддержание заданного тока поляризации рабочего электрода; изменение потенциала или тока поляризации рабочего электрода в соответствии с напряжением внешнего задающего генератора; регистрацию потенциала рабочего электрода и тока поляризации.

Погрешность поддержания потенциала рабочего электрода зависит от стабильности работы усилителя и коэффициента усиления. При работе потенциостата в режиме поддержания постоянства тока электролиза на один вход усилителя подается задающее напряжение, на другой — падение напряжения, создаваемое током поляризации на градуировочном сопротивлении. Потенциал рабочего электрода по отношению к электроду сравнения при заданном токе поляризации измеряется вольтметром.

Для кулонометрического анализа веществ с контролируемым потенциалом рабочего электрода разработана прецизионная установка ПКУ-101. Она отличается наименьшей инструментальной погрешностью, равной 0,01 %. Установка включает в себя электрохимическую ячейку, цифровой интегратор тока и потенциостат. Потенциостат установки создан на основе серийного потенциостата П-5827М, состоящего из дифференциального усилителя постоянного тока, на входы которого подаются напряжения от электрода сравнения, электрохимической ячейки, эталонного источника и конечного каскада. Схема каскада переработана таким образом, что в цепь заземленного рабочего электрода можно включать резистор, напряжение с которого подается на вход интегратора. К потенциостату можно подключить электрохимическую ячейку по соответствующей схеме, что увеличивает точность поддержания потенциала рабочего электрода до 1 мВ.

Погрешность потенциостата, использованного в установке, связана в основном с ограничением быстродействия и неточностью стабилизации потенциала рабочего электрода и не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ %. Вклад в погрешность всей установки, равную $1 \cdot 10^{-2}$ %, вносят интегратор тока и электрохимическая ячейка. Методическая погрешность анализа на прецизионной кулонометрической установке определяется в основном операциями, связанными с подготовкой пробы к анализу: взвешиванием анализируемой пробы и ее растворением, переносом аликвотной части анализируемого раствора в электрохимическую ячейку. В работах [18, 19] показано, что погрешность при определении основного вещества в железе и меди не превышает 0,02 % при коэффициенте вариации $5 \cdot 10^{-3}$ %.

Общая тенденция при разработке потенциостатов — снижение времени изменения потенциала, повышение устойчивости на рабочем электроде заданного значения потенциала, выходного тока и напряжения. Разработаны потенциостаты с различным выходным током от 4 до 100 А, напряжением 48 и 10 В соответственно, с временем отклика на изменение потенциала меньше 1 с. Продолжается внедрение микросхем, различных интегрирующих устройств и транзисторных операционных усилителей с целью уменьшения размеров и массы потенциостатов.

При условии точного поддержания потенциала рабочего электрода погрешность анализа зависит от погрешности определения Q. Этой проблеме, несмотря на наличие большого разнообразия методов измерения количества электричества, попрежнему уделяется большое внимание [20].

Кулонометры. Как указано выше, в кулонометрическом методе могут быть использованы различные типы кулонометров: электрохимические, электрогравиметрические, титрационные, газовые, колориметрические и кулонометрические.

Электрохимические кулонометры представляют собой электролизеры, в которых определяют количество продукта, образующегося в растворе или выделяющегося на электроде (электродах) со 100 %-ной э. т. г. По массе образовавшегося электрохимического продукта рассчитывают Q, прошедшее через кулонометр, и соответствующее массе электропревращенного вещества.

Электрогравиметрические кулонометры в зависимости от состава раствора электролита могут быть медные, галогенидсеребряные и др. В медном кулонометре с платиновыми электродами в качестве раствора электролита используют концентрированный раствор сульфата меди в сернокислой среде. При прохождении тока через кулонометр на платиновом катоде осаждается медь. После промывки и просушки электрода с осадком его взвешивают на аналитических весах. По приращению массы электрода определяют массу меди, выделившуюся на электроде, рассчитывают Q. Погрешность определения малых Q медным

кулонометром возрастает вследствие частичного взаимодействия находящейся на поверхности электрода меди с ионами меди(II), присутствующими в растворе, с образованием меди(I) и окислением осадка при высушивании.

В серебряном кулонометре с платиновым катодом и серебряным анодом в качестве раствора электролита используют раствор соли серебра, например нитрата серебра. При прохождении через кулонометр тока серебро выделяется на катоде. Серебряный анод электрорастворяясь, постепенно пополняет убыль серебра(I) из раствора электролита. Преимущество серебряного кулонометра по сравнению с медным — более высокая точность определения Q вследствие большой атомной массы серебра и отсутствия окисления его на воздухе. Недостатком является рыхлость отложенных на катоде частиц серебра, которые легко осыпаются при неаккуратном промывании катода. Сравнительно плотные осадки серебра на платиновом катоде кулонометра можно получить при использовании аммиачных или цианидных растворов солей серебра.

В галогенидсеребряных кулонометрах с серебряным анодом используют растворы галогенидов щелочных металлов, например иодиды. При прохождении тока через кулонометр на аноде образуется AgHal. После завершения электролиза анод с осадком взвешивают. По разности массы электрода до и после электролиза рассчитывают Q. Катод в галогенидсеребряном кулонометре также изготавливают из серебряной спирали, предварительно электролитически покрытой слоем иодида серебра. Погрешность измерения Q в рассмотренных кулонометрах в основном связана с погрешностью взвешивания.

В титрационных кулонометрах катодные и анодные камеры электролизера разделены, и в растворе электролита образуются растворимые продукты. Образовавшиеся продукты титруют стандартными растворами. По количеству образовавшегося продукта рассчитывают Q. В рассматриваемых кулонометрах используют либо растворы, обладающие способностью окисляться на аноде, например иодид-иона до иода, ванадил-иона до ванадат-иона, или же восстанавливаться на катоде, например, железо(III) до железа(II). Погрешность определения Q в титрационных кулонометрах зависит от погрешности приготовления стандартного раствора и измерения объема стандартного раствора, израсходованного на титрование продукта, образовавшегося в электролизере.

В газовых кулонометрах измеряют общий объем газа, образовавшийся в электролизере в результате разложения электролита под действием тока. Подобного типа кулонометры очень просты в эксплуатации и позволяют измерять от 10 до 500 Кл. Так, в кислородно-водородном кулонометре с двумя платиновыми электродами используют водный раствор 0,1 M K_2SO_4 или Na_2SO_4, а в азотно-водородном — 0,1 M $N_2H_2 \cdot H_2SO_4$. При прохождении тока через электролизер в первом случае на като-

де образуется H_2, на аноде — O_2, а во втором — H_2 и N_2. Выделившийся объем газов измеряют, приводят к нормальным условиям и рассчитывают Q. Теоретически 1 Кл соответствует образованию 0,1741 $см^3$ смеси H_2 и O_2. Для уменьшения погрешности анализа предварительно в течение 5 мин раствор электролита насыщают смесью H_2 и O_2, проводя предэлектролиз при $I_э \leqslant 100$ мА.

В спектрофотометрических кулонометрах измеряют изменение оптической плотности растворов в электролизере при прохождении через него тока. Такой кулонометр по сравнению с рассмотренными выше имеет более сложное аппаратурное оформление. Кроме того, необходимо построение градуировочного графика для нахождения концентрации вещества, образующегося в ячейке, по оптической плотности. В этих кулонометрах могут быть использованы любые соединения, электрохимическое превращение которых вызывает изменение интенсивности окраски раствора. Подобное изменение окраски раствора в присутствии индикатора наблюдается при прохождении тока через анодную и катодную камеры ячеек.

В кулонометрических кулонометрах также используют насыщенный раствор сульфата меди(II). Медь, выделившуюся в процессе электролиза на платиновом катоде, не взвешивают, как в медном кулонометре, а анодно растворяют при постоянстве тока электролиза, регистрируя продолжительность электрорастворения. Завершение процесса электрорастворения устанавливают по резкому изменению потенциала платинового электрода. Количество электричества, израсходованное на электрорастворение твердой фазы с поверхности Pt-электрода в кулонометре, соответствует количеству электричества, прошедшему ячейку с определяемым веществом.

Независимо от типа используемого кулонометра он должен быть включен в схему электролиза последовательно с электрохимической ячейкой.

Интегрирование во времени тока электролиза осуществляется приборами, непосредственно показывающими Q, прошедшее через электрохимическую ячейку в процессе электролиза. Интегрирование кривых «ток — время» проводят графически, электромеханически или электронными устройствами. В электромеханических интеграторах измерение Q основано на использовании тахометров с двигателями постоянного тока. Скорость вращения тахометра с такими двигателями пропорциональна току электролиза. Некоторые из механических интеграторов снабжены счетным механизмом, регистрирующим число оборотов (отградуированным на Кл) или непосредственно Q. В электронных интеграторах тока достигаются лучшие результаты, когда интегрирование тока осуществляется измерением полного потенциала, до которого заряжается прецизионный конденсатор от начала до момента завершения электролиза.

В последние годы интенсивно развиваются исследования по созданию приборов — интеграторов тока, регистрирующих и непрерывно выдающих информацию о количестве электричества, прошедшего через электрохимическую ячейку, в форме, удобной для обработки.

Разработаны интеграторы на основе электрохимического ртутно-капиллярного кулонометра с оптикоэлектронным и резистивным считыванием. Исследованы факторы, влияющие на работу электрохимического интегратора. Для прецизионных аналитических измерений предложен интегратор повышенной точности. Он состоит из интегрирующего решающего усилителя, к выходу которого подключен управляющий элемент переключающего устройства, источника входного напряжения, электронного хронометра и источника эталонного напряжения. Погрешность при измерении количества электричества составляет $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ %. Показано, что электронный интегратор является основным элементом кулонометрической установки, в значительной степени определяющим ее погрешность.

Предложен интегратор, построенный на основе решающих усилителей постоянного тока, используемый в режиме компенсационного интегрирования. Интегратор осуществляет компенсационное интегрирование количества электричества по последовательной схеме, в которой измеряемый и компенсационный сигналы интегрируются одними и теми же цепями. Это обеспечивает исключение погрешности, связанное с нестабильностью элементов цепей решающего усилителя. Установлено, что погрешность подобного интегратора (при периодической его градуировке) составляет $3 \cdot 10^{-3}$ %.

Электрохимические ячейки с электродами. Потенциостаты обычно снабжены электрохимическими ячейками, которые позволяют работать с трехэлектродной системой. К электрохимическим ячейкам предъявляются следующие требования: они должны обеспечивать хорошее перемешивание раствора электролита мешалками в атмосфере инертного газа и исключать диффузию мешающих ионов из анодной камеры в катодную. Электроды должны располагаться в подобной ячейке устойчиво и не нарушать гидродинамических условий перемешивания электролита.

Стремление удовлетворить перечисленные требования приводит к созданию разнообразных электрохимических ячеек. Этому же способствует применение различных используемых в прямой кулонометрии рабочих электродов, отличающихся друг от друга не только материалом, но и площадью поверхности, способом крепления их в ячейке и др. В электрохимических ячейках применяют разнообразные способы перемешивания раствора электролита, разделения анодной и катодной камер, термостатирования, удаление кислорода из раствора электролита инертным газом и др. Поэтому существуют и разраба-

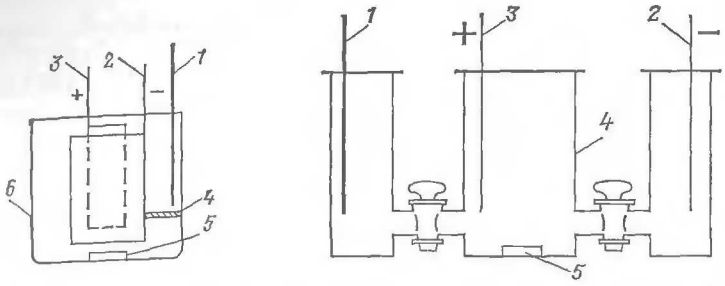


Рис. 2.7. Схема электролитической ячейки с неразделенными катодной и анодной камерами для кулонометрии с контролируемым потенциалом рабочего электрода:
1 — электрод сравнения; *2* — катод; *3* — анод; *4* — ионообменная мембрана; *5* — якорь магнитной мешалки; *6* — ячейка.

Рис. 2.8. Схема электролитической ячейки с разделенными катодной и анодной камерами для кулонометрии с контролируемым потенциалом:
1 — электрод сравнения; *2* — катод; *3* — анод; *4* — ячейка; *5* — якорь магнитной мешалки.

тываются различные виды электрохимических ячеек с непроточным и проточным раствором электролита применительно к электролизу с контролируемым потенциалом.

Показано, что важнейшими параметрами, определяющими отклик ячейки, являются ее общее сопротивление и сопротивление электрода сравнения. Разработаны электрохимические ячейки, позволяющие проводить электролиз в потоке раствора электролита и с электродами из непроводящего неорганического материала, покрытого проводящей пленкой из углерода, платины, палладия и *d*-элементов.

На рис. 2.7 и 2.8 приведены типичные электрохимические ячейки с неразделенными и разделенными с помощью кранов анодным и катодным пространствами.

Электрохимические ячейки обычно изготавливают из стекла различных марок и кварца. При конструировании электрохимических ячеек необходимо стремиться к снижению их общего сопротивления. Успех может быть достигнут не только за счет применения фонового электролита, но и правильной геометрии ячейки, расположения в ней электродов и использования соответствующих конструкционных материалов.

Малое сопротивление ячейки особенно важно, когда предполагается проводить электролиз в неводных растворах электролитов, имеющих малую проводимость (например, ацетонитрил, диметилформамид, тетрагидрофуран, пропиленкарбонат и др.). Использование ячеек с высоким сопротивлением для определения кулонометрическим методом требует применения потенциостатов с высоким выходным напряжением и приводит к нежелательному перегреву раствора, электролитических ключей, а также способствует возбуждению потенциостата.

Разработаны вращающиеся ячейки для экспрессного анализа методом ППК. Предложена ячейка с электропроводной

мембраной, которую применяют вместо кулонометра. Большое внимание исследователи уделяют проблемам, связанным с эффектом геометрии электрохимической ячейки и ее характеристик в условиях выполнения электролиза с помощью потенциостата. Исследована симметрия электрического поля в электрохимических ячейках в зависимости от их геометрии.

Особенно заметно влияние геометрии ячейки и расположения электродов при дифференцированном определении.

Разработан ряд модификаций электрохимических микроячеек емкостью $\leqslant 1$ мл с платиновыми рабочими электродами, которые используют при микроопределении различных веществ кулонометрическими методами. Сконструированы ячейки, позволяющие контролировать содержание деполяризаторов в потоке жидкости. Эти ячейки используются как детекторы для различных хроматографов.

Разработаны электрохимические ячейки для определения различных элементов методом косвенной кулонометрии с регулируемым потенциалом и микроколичеств радиоактивных элементов, например урана и плутония.

Для удаления кислорода исследуемого раствора в электролите через него барботируют инертный газ, например азот, очищенный от кислорода, кислых и щелочных электроактивных газов, аргон, гелий.

Для разделения катодной и анодной камер, а также во избежание смешивания растворов в электрохимической ячейке используют различные сепараторы (диафрагмы, ионообменные мембраны МК-40, КУ-17, АВ-17, стеклянные фильтры, уплотненные гелем кремневой кислоты, и др.). Разделение электрохимических ячеек с помощью диафрагм и ионообменных мембран снижает влияние продуктов электродных реакций на погрешность анализа, однако возрастает сопротивление ячейки. Если продукт, образующийся в результате электрохимической реакции, не оказывает влияния на погрешность анализа, то можно использовать электрохимическую ячейку с неразделенными камерами. Так, при добавлении в анализируемый раствор сульфата гидразина в качестве анодного деполяризатора на электроде образуется азот, который не участвует в электрохимической реакции, протекающей на катоде. Другим примером является использование серебряного анода при определении галогенидов.

Можно отметить, что технику потенциостатирования применяют во всех новых приборах. Созданы быстродействующие транзисторные потенциостаты. Описан потенциостат, имеющий цифровую систему регистрации тока. Часто в схему анализа кулонометрическим методом включают ЭВМ, например для определения к. т. т.

В последние годы как у нас в стране, так и за рубежом появились кулонометрические установки, составными элементами которых обязательно являются потенциостат, интегратор тока,

Таблица 2.1. **Характеристика некоторых отечественных кулонометрических установок**

Название прибора	Диапазон измерений, Кл	Погрешность, %	Диапазон тока, А	Диапазон потенциалов, В
Кулонометр ЦЛА	10^{-4}—50	±1	±0,32	±2,5
Кулонометр К-1	10^{-3}—10^{3}	±1	10^{-7}—0,2 с внешним шунтом	2
Электронная кулонометрическая установка для полярографических исследований		±1	—	—
Прецизионная установка для кулонометрического анализа с регулируемым потенциалом ПКУ-01	0,01—150	1А±0,01	±1	±8
Электрометрический интегратор Х-603	10^{-4}—5	±2	10^{-7}—0,001 с внешним шунтом	
Комбинированный прибор для кулонометрических измерений	10^{-5}—100	±0,2	—	±5

электронные потенциометры и электрохимическая ячейка с набором электродов [21]. В табл. 2.1 приведена характеристика некоторых отечественных, а в табл. 2.2 — зарубежных кулонометрических установок, находящих широкое применение для различных аналитических и исследовательских работ.

В кулонометрии используют несколько типов электродов: индикаторный, рабочий, вспомогательный и электрод сравнения.

Электрод называется индикаторным, если он дает информацию об измеряемом параметре (например, о потенциале или токе) и о его изменениях в процессе электрохимических или хи-

Таблица 2.2. **Характеристика зарубежных кулонометрических установок**

Название прибора	Страна-изготовитель	Диапазон измерений, Кл	Погрешность, %	Диапазон, тока, А
Кулонометр ОН-409	ВНР	10^{-5}—10^{2}	±0,1	0,1—10^{-4}
Цифровой кулонометр, модель 1789 с потенциостатом 173 или модель 379	США	10^{-6}—10^{7}	±0,1 при опред. 10^{-8} экв	10^{-6}—1
Кулонометр, модель 3	США	0—1,9 0—19	±0,1	±0,4
Кулонометр В 211А	Швейцария	—	—	—
Кулонометр	Франция	—	±0,5	—

мических реакций в растворе. Индикаторный электрод не оказывает воздействия на изменение общего свойства раствора за обычное время измерения. Электрод принято называть рабочим, если происходящие на его поверхности контролируемые процессы приводят к заметному изменению состава и свойства растворов в электролизере.

Рабочие электроды обычно изготавливают из ртути, платины, золота, серебра, их сплавов и реже из других материалов. В последние годы наблюдается тенденция, особенно при определении газообразных веществ, готовить рабочие электроды путем спекания различных металлов, графита и порообразователя. Эти электроды имеют большую площадь поверхности и соответственно большое отношение площади поверхности рабочего электрода к объему раствора в ячейке. Рабочие электроды могут быть изготовлены также из стеклоуглерода [22], углеситалла [23] и др. По сравнению со ртутным и платиновым электродами электроды из стеклоуглерода сохраняют работоспособность в различных электролитах и расплавах. Жидкие (например, ртутные) электроды требуют постоянного обновления. Для этого к электрохимической ячейке подсоединяют специальную емкость со ртутью. В результате обновления поверхности ртутного электрода возникают трудности в обеспечении постоянства условий эксперимента (расход, размеры и объем капли, скорость истечения и др.).

Неоднородность распределения плотности тока на поверхности электрода вызывает появление побочных реакций и снижает эффективность использования всей площади рабочего электрода. На распределение и стабильность $E_{р.э}$ оказывает влияние расположение электролитических мостиков, используемых при отсутствии в электрохимической ячейке диафрагм из ионообменных мембран.

В качестве электрода сравнения (как неполяризуемого) наиболее часто используют насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.) и хлорсеребряный электрод (х. с. э.). Потенциал электрода сравнения практически остается неизменным благодаря протекающим на его поверхности обратимым реакциям.

В качестве вспомогательных электродов используются электроды практически из тех же материалов, что и рабочие. Однако протекающие на их поверхности электрохимические процессы не контролируются, поэтому эти электроды изолируются друг от друга соответствующими приспособлениями. Правильный выбор формы, геометрии и расположения в электрохимической ячейке вспомогательного электрода способствует равномерному распределению потенциала и тока на поверхности рабочего электрода.

В гальванических элементах необходимое значение потенциала рабочему электроду обеспечивает присоединенный через проводник первого рода соответствующий вспомогательный электрод.

КОСВЕННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ, УСЛОВИЯ И ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА МЕТОДОМ КОСВЕННОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Косвенная кулонометрия, как было сказано выше, основана на генерации титранта, стехиометрически реагирующего с определяемым веществом. Поскольку электролиз (генерацию титранта) осуществляют при постоянстве $I_э$, то задача практически сводится к измерению времени достижения к. т. т.

Основное требование кулонометрического титрования заключается в обеспечении 100 %-ного выхода по току при генерации титранта.

В кулонометрическом титровании не требуются стандартные растворы и возможно определение разнообразных веществ в широком интервале концентраций. В качестве титрантов можно использовать неустойчивые и летучие соединения, например растворы галогенидов, серебра(II), титана(III), олова(II), хрома(II) и пр. При этом появляется возможность неоднократного титрования в одной и той же пробе испытуемого раствора; отсутствие разбавления последнего в процессе титрования также является большим преимуществом при индикации к. т. т. Метод позволяет выполнять автоматическое определение радиоактивных и ядовитых веществ на расстоянии от оператора.

В косвенной кулонометрии применяют химические реакции всех типов: окислительно-восстановительные, нейтрализации, осаждения и комплексообразования. Методом кулонометрического титрования без специфического вспомогательного реагента можно определять вещества, которые непосредственно реагируют на одном из электродов электрохимической ячейки. На практике таким реализуемым способом является титрование кислот, оснований и ряда других веществ при использовании активных электродов.

Методы, в которых генерируется титрант, гораздо более распространены не только из-за широкого ассортимента определяемых веществ, но главным образом из-за простоты аппаратурного оформления эксперимента, обеспечения 100 %-ной э. т. г. Основное требование для достижения 100 %-ной э.т.г. заключается в обеспечении соответствующего потенциала рабочего электрода, исключающего протекание побочных реакций. Обеспечить необходимый потенциал рабочего электрода можно, как и в методе ППК, с помощью потенциостата либо же создавая в растворе большую концентрацию вспомогательного электроактивного реагента, из которого генерируется титрант. Титрант может быть получен из воды, раствора вспомогательного реагента, твердого активного электрода, амальгамы. Преимущества последнего способа — большая селективность выбираемой элек-

тродной реакции и возможность последовательного генерирования нескольких титрантов.

Генерация титранта может быть осуществлена непосредственно в испытуемом растворе (кулонометрическое титрование с внутренней генерацией) и вне его (кулонометрическое титрование с внешней генерацией). Последний способ применяют в тех случаях, когда условия протекания электрохимической и химической реакций в одном и том же растворе несовместимы. При внешней генерации титранта продукт электродной реакции из ячейки подается в титрационный сосуд, где протекает химическая реакция. К недостаткам метода относится разбавление анализируемого раствора. Момент завершения химической реакции устанавливают различными способами индикации к. т. т.

Основное требование обеспечения э. т. г. в этих методах относится к электропревращению вспомогательного реагента, независимо электроактивен или нет определяемый компонент в растворе. Если при внутренней генерации титранта электрохимическое взаимодействие определяемого компонента с титрантом, генерируемым со 100 %-ной э. т. г., протекает количественно, то и эффективность кулонометрического титрования (э. к. т.) естественно также равно 100 %. Вместе с тем, если определяемое вещество электроактивно, то, хотя титрант и образуется со 100 %-ным выходом по току, некоторую долю контролируемого $I_э$ составляет $I_{пр}$ определяемого вещества компонента. Эта доля непрерывно уменьшается с уменьшением концентрации определяемого вещества (следовательно уменьшается и $I_{пр}$) в процессе электролиза. Такие случаи не могут отражаться на результатах анализа, т. е. и в данном случае э. к. т. равна э. т. г.

Но в тех случаях, когда э. т. г. $<$ 100 %, э. к. т. может стать заметно больше э. т. г., но не равной 100 %. В качестве примера рассмотрим следующий случай. Если 80 % определяемого деполяризатора непосредственно участвует в электродной реакции, а э. к. г. титранта равно 90 %, то при завершении титрования э. к. т. будет 98 %, так как лишь 20 % определяемого деполяризатора взаимодействует с титрантом, генерируемым с 90 %-ной э. т. г. Таким образом, при э. т. г. меньше 100 % для завершения химической реакции потребуется некоторое дополнительное время генерации титранта, что внесет положительную погрешность, но не более 2 % отн. Если же определяемое вещество электронеактивно, а э. т. г. меньше 100 %, э. к. т. может быть, равным только э. т. г. Естественно, что при этом погрешность будет значительной, в приведенном выше примере она составит 10 %, т. е. будет в 5 раз больше.

Селективность и возможность дифференцированного титрования определяемых веществ диктуется химическими процессами.

В обоих косвенных методах завершение химической реакции устанавливают, используя принятые в титриметрии методы.

3.1. КОСВЕННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

В данном методе титрант получают при контролируемом потенциале рабочего электрода. Достоинства метода — селективность проводимой электродной реакции при получении титранта, небольшие концентрации вспомогательного реагента. Если химические процессы основаны на окислительно-восстановительных реакциях в растворе возможно исключение индикационной цепи вследствие регенерации вспомогательного реагента. Завершенность химической реакции соответствует изменению тока в цепи, по которому и определяют к. т. т.

Кулонометрическое титрование с контролируемым потенциалом хорошо используется при автоматическом непрерывном определении газообразных веществ в проточных электролизерах. При правильно выбранном $E_{р\text{-}э}$ убыль титранта в растворе электролита будет зависеть от скорости химической реакции титранта с анализируемым газообразным веществом. Если генерируемый титрант будет в каждую единицу времени реагировать количественно с определяемым веществом, поступающим в раствор вместе с газовым потоком, то измеряемый ток будет пропорционален концентрации анализируемого компонента в газовом потоке.

При установившемся равновесии массы реагирующих веществ должны быть эквивалентны. Достижение равновесия процесса (при постоянстве других условий эксперимента) обусловливается скоростью абсорбции анализируемого газа раствором электролита. Можно принять, что анализируемый газ хорошо растворяется в растворе электролита и скорость химической реакции достаточно большая. Абсорбция анализируемого газа раствором электролита происходит вследствие градиента концентрации на границе раздела фаз. Уравнение материального баланса по определяемому компоненту для единицы объема газа, выделяемого из потока сечением $x + dx$ в стационарном режиме, определяется уравнением [24]:

$$f_n\,(dc_г/dx) = -\beta c_г\,(x)\,K_S\,(dS_a/dx) \qquad (3.1)$$

где f_n — коэффициент адсорбции; $c_г(x)$ — концентрация определяемого компонента в сечении x газового потока; β — температурный коэффициент; $K_S(dS_a/dx)$ — удельное значение площади массопереноса; dS_a — площадь сечения массопереноса на единицу объема.

Решая уравнение (3.1) с учетом граничного условия $c_г(0) = c'_г$, где $c'_г$ — концентрация газа в газовом потоке, получим:

$$c_г\,(x) = c'_г e^{-\beta K_S/f_n} \qquad (3.2)$$

Если концентрация поглощенного газа $c_г$ одинакова во всем объеме раствора, то скорость абсорбции $(dm_{абс}/d\tau)$ можно описать следующим уравнением:

$$dm_{абс}/d\tau = \beta S_a \bar{c}_г \qquad (3.3)$$

где $\bar{c}_г$ — усредненное значение концентрации определяемого компонента в газовом потоке по длине пути потока (l) газа в газоанализаторе.

$\bar{c}_г$ в уравнении (3.3) в свою очередь равна

$$\bar{c}_г = \int_0^l \bar{c}_г(x)\, dx/l \tag{3.4}$$

Совместным решением уравнений (3.2)—(3.4) получим:

$$dm_{абс}/d\tau = c_г f_n \left(1 - e^{-\beta K_S / f_n}\right) \tag{3.5}$$

Отсюда измеряемый ток (I) связан с концентрацией определяемого газообразного компонента следующим уравнением

$$I = Kc_г \tag{3.6}$$

где

$$K = (f_n n F / M_т)\left(1 - e^{-\beta K_S / f}\right) = \text{const} \tag{3.7}$$

т. е. ток электролиза при генерации титранта с контролируемым потенциалом рабочего электрода прямо пропорционален концентрации газообразного компонента в газовом потоке.

3.2. КОСВЕННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ТОКОМ

В кулонометрическом титровании для определения веществ можно использовать и титранты, получаемые с э. т. г. меньше 100 %, если определяемое вещество само электроактивно. В этом случае принято говорить об э. к. т. (в %), которую находят непосредственно, проводя кулонометрическое титрование известных количеств определяемых компонентов в различных условиях. С таким же успехом можно использовать титранты, у которых э. т. г. хотя и <100 %, но постоянна в определенных пределах плотности тока электрогенерации. При этом для расчета Q, израсходованного на получение титранта, используют соответствующий поправочный коэффициент.

Рассмотрим э. т. г. и эффективность кулонометрического титрования (э. к. т.) на нескольких примерах.

Пример 1. Определение электронеактивного вещества D кулонометрическим титрованием с контролируемым $I_э$. D реагирует с B (кулонометрический титрант), полученным электрогенерацией из A (вспомогательный реагент):

$$A - ne^- \longrightarrow B \text{ (электрохимическая реакция)} \tag{3.8}$$

$$B + D \longrightarrow BD \text{ (химическая реакция)} \tag{3.9}$$

Определение D складывается из следующих этапов: получения B со 100 %-ной э. т. г., установления момента завершения химической реакции и нахождения Q, затраченного на генерацию B. Следует отметить, что операции, предшествующие определению D, те же самые, что и при определении D титриметрическим методом. Получение B за счет прохождения $I_э$ опреде-

ленного значения через раствор вспомогательного реагента соответствует приготовлению стандартного раствора титранта необходимой концентрации. Измерение продолжительности электрогенерации до момента завершения химической реакции соответствует измерению объема стандартного раствора, израсходованного на титрование до достижения к. т. т. В кулонометрическом титровании, так же как и в титриметрии, необходимо установить момент завершения химической реакции. Это можно сделать либо визуально с помощью индикаторов, либо инструментальными методами, которые будут рассмотрены ниже.

Эффективность тока генерации титранта находят из графика зависимости потенциала рабочего электрода от плотности тока ($i_э$) в растворе в отсутствие ($i_ф$) и в присутствии ($i_{общ}$) вспомогательного реагента, из которого генерируется титрант. По поляризационным кривым находят значения i_o и $i_{общ}$ при одном и том же значении $E_{р.э}$ и вычисляют эффективность тока (в %) по формуле

$$э.\ т.г. = [(i_{общ} - i_ф)/i_{общ}]\ 100 \qquad (3.10)$$

Меняя концентрацию вспомогательного реагента и состава фонового раствора, pH среды, температуру раствора и материал электрода, получают серии зависимостей э. т. г. от $i_{общ}$ в виде графиков, которые позволяют найти оптимальные условия обеспечения 100 %-ной э. т. г.

После снятия поляризационных кривых и получения по ним необходимой информации (плотность тока электролиза, состав и концентрация фонового раствора электролита, концентрация электроактивного вспомогательного реагента, материал рабочего электрода и др.) выбирают оптимальные условия и проводят кулонометрическое титрование известных количеств определяемого вещества при различных плотностях тока электролиза, устанавливая таким образом э. к. т. Эту величину рассчитывают по $Q_{эксп}$, затраченному на кулонометрическое титрование известного количества вещества, и по $Q_{теор}$, рассчитанному для титрования этого же количества вещества, по уравнению:

$$э.к.т. = (Q_{теор}/Q_{эксп})\ 100 \qquad (3.11)$$

Если э. к. т. равна 100 %, то можно быть полностью уверенным в правильности выбранных условий.

Влияние побочных реакций на эффективность тока генерации может быть заметно уменьшено, если в фоновом растворе с вспомогательным реагентом отсутствуют примеси и генерацию титранта проводят в атмосфере инертного газа.

Пример 2. Определение электроактивного вещества D. D реагирует количественно в B с образованием BD. Вещество B получается в том же самом растворе электролита электрогенерацией из A или способом внешней генерации. В электрохимической ячейке на генераторном электроде и в растворе электролита

кроме реакции (3. 10) протекают следующие реакции:

$$D - me^- \longrightarrow C \text{ (электрохимическая реакция)}$$
$$B + D \longrightarrow BD \text{ (химическая реакция)}$$

В данном примере э. к. т. может быть равна или больше э. т. г. (в том случае, если э. т. г. $< 100\ \%$).

В последнее десятилетие развивается новое направление кулонометрического титрования — получение титрантов путем электрорастворения металлических (активных) электродов как в анализируемом растворе, так и вне его. Это направление, известное как кулонометрическая металлометрия, имеет ряд преимуществ: нет необходимости в применении вспомогательного реагента; уменьшение погрешности анализа в результате повышения точности потенциометрической и кондуктометрической индикации к. т. т.; увеличение количества электричества, затраченного на получение титранта за счет участия большого числа электронов в электрорастворении металлического электрода.

Например, если при генерации V^V из V^{IV} при кулонометрическом титровании участвует один электрон, то при электрорастворении металлического ванадия с образованием V^V — пять электронов. Следовательно, продолжительность генерации при постоянстве условий эксперимента для получения одной и той же концентрации V^v в растворе при заданном токе из ванадиевого электрода в 5 раз больше времени генерации V^v из раствора V^{Iv}, что также обусловливает точность определения Q. Металл, используемый в качестве активного электрода для генерации титранта, должен иметь высокую чистоту и коррозионную устойчивость по отношению к фоновым растворам.

При выборе активного электрода для электрогенерации титранта исходят из диаграммы Пурбе, которая определяет возможность электропревращения металла при различных значениях pH раствора и показывает перенапряжение водорода. С учетом данных, полученных из диаграммы Пурбе, снимают кривые «ток — потенциал» и по данным кулонометрического титрования стандартных количеств определяемого вещества находят оптимальные условия электрорастворения металлического электрода.

Впервые активный электрод из хрома был применен для генерации хрома(VI). В последующем эта методика была использована для получения меди(II), серебра(I), свинца(II) и других титрантов из соответствующих металлов. Следует подчеркнуть, что не все металлы могут быть использованы как активные электроды. Это обусловлено тем, что не для всех металлов существует прямая зависимость между затраченным количеством электричества и выходом продукта при анодном растворении активного электрода.

Применение амальгам металлов при генерации кулонометрических титрантов в режиме гальванического элемента значительно упрощает схему генераторной цепи установки и дает возможность использовать метод в полевых условиях, поскольку не требуется внешнего источника тока с высоким выходным напряжением.

При получении титрантов из амальгам [26] необходимо с целью выбора оптимальных условий генерации изучить поляризационные кривые ртути и амальгамы с разным содержанием в них металла в различных фоновых растворах и в оптимальных условиях генерации оценить выход по току титранта в течение регистрируемого промежутка времени и при разных плотностях тока.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по кулонометрическому титрованию в неводной среде. Замена воды как растворителя на смешанные и неводные растворы дает определенные преимущества. В частности, в неводной среде значительно расширяется рабочая область потенциалов электродов и появляется возможность анализировать образцы, малорастворимые в воде, или использовать реакции, которые протекают в водном растворе с малой скоростью. Анализ работ, опубликованных в последние годы [27] по кулонометрическому титрованию в неводной среде, показывает, что применение при электрогенерации в качестве титрантов сильных окислителей и восстановителей, не устойчивых в водном растворе, дает хорошие результаты.

Одним из достижений применения в кулонометрическом титровании неводных растворителей является их дифференцирующая способность по отношению к веществам, проявляющим в этих растворах кислотные или основные свойства. Первым неводным растворителем, примененным в кулонометрическом титровании оснований, был ацетонитрил. Наилучшие результаты по определению оснований в ацетонитриле были достигнуты при его использовании с незначительным содержанием воды. В этом случае легко достигается 100 %-ная э. т. г. В качестве индифферентного электролита применяют перхлорат лития. Предложено использовать в качестве растворителя для определения оснований кулонометрическим титрованием также ацетон, пропанол или этиленгликоль.

Определение кислот в неводных средах требует выполнения ряда предварительных исследований по выбору растворителя в зависимости от природы определяемого образца и его кислотных свойств. Одним из основных критериев является хорошая растворимость определяемого вещества в растворителе.

Роль органического растворителя в кулонометрическом титровании на основе использования реакции осаждения связана в основном с уменьшением растворимости образующегося в результате химической реакции осадка. В качестве титрантов широко применяют электрогенерированное серебро(I) и ртуть(II).

Например, ртуть(II) используют для определения барбитуратов на фоне ацетона, метанола, уксусной кислоты или 1,4-диоксана, содержащих воду. Для улучшения растворимости образца используют смесь бензина со спиртом.

Титрование в неводных растворителях электрогенерированными окислителями или восстановителями не получило такого большого распространения, как титрование кислот и оснований. Однако широко известно применение в неводных средах в качестве титрантов меди(I) и (II) в ацетонитриле, железа(III) и титана(III) в диметилформамиде, иода в смеси спирт — ацетонитрил, олова(II) в 35 %-ном ацетоне.

Наиболее широкое применение в качестве титранта для определения различных веществ в неводных средах находит бром. Его получают электрогенерацией на аноде из алкил- или тетраалкилбромидов на фоне уксусной кислоты или метанола. Выбор среды для титрования зависит главным образом от механизма и кинетики взаимодействия брома с определяемым веществом. Для аналитических определений другие электрогенерированные галогены (хлор, иод) применяют реже. Например, хлор применяют в основном для титрования ненасыщенных жирных кислот, иод — для определения воды методом Фишера, иодного числа жиров и масел, для титрования тиолов и димеркаптопропанола в водно-спиртовом растворе. Описано применение электрогенерированного марганца(III) и свинца(IV) для определения различных веществ на фоне ледяной уксусной кислоты. Рассмотрена возможность применения в качестве титрантов хрома(VI), получаемого из активного электрода в диметилформамиде. Для определения азосоединений, ферроцена и его производных в ацетонитриле предложено использовать в качестве титранта медь(II).

Совершенно новым направлением в кулонометрическом титровании в неводных средах является генерирование органических радикалов, которые используют в апротонных растворителях как сильные восстановители. Дифенил в растворе диметилформамида способен восстанавливать антрацен и нитросоединения.

3.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ

При 100 %-ной э. т. г. и при большой константе равновесия проводимой химической реакции точность кулонометрического титрования будет зависеть от точности измерения Q, а также от способа обнаружения к. т. т. В принципе все методы, применяемые для определения момента завершения химической реакции в титриметрии, могут быть использованы в кулонометрическом титровании. Наиболее широкое развитие получили потенциометрия и амперометрия в различных вариантах, а также спектрофотометрия. Применение индикаторов для титрования кислот и оснований рассмотрено в работе [28].

Электрохимические методы индикации к. т. т. основаны на измерении либо потенциала (потенциометрия), либо тока (амперометрия), протекающего через индикаторный электрод. Согласно предложенной ИЮПАК номенклатуре рекомендуется следующая формулировка потенциометрических и амперометрических методов.

Потенциометрия основана на измерении E или э. д. с. как $f(c)$, где c — концентрация потенциалоопределяющего компонента с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения (или двумя индикаторными электродами) из различных материалов в одном и том же растворе при $I = 0$.

Разностная потенциометрия основана на измерении потенциала двух одинаковых индикаторных электродов в разных растворах, соединенных ионным проводником, или двух разных индикаторных электродов в одинаковых растворах при $I = 0$.

Потенциометрия с контролируемым током основана на измерении $E = f(c)$ или $f(\lg c)$ с одним поляризованным электродом и одним электродом сравнения в том же растворе при $I \neq 0$.

Потенциометрия с контролируемым током и двумя поляризованными индикаторными электродами основана на измерении $E = f(c)$ или $f(\lg c)$ с двумя индикаторными электродами в одном и том же растворе при $I \neq 0$.

Амперометрия основана на измерении $I = f(c)$ с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения при приложенном на электроды напряжении или при потенциале электрода сравнения.

Амперометрия с двумя индикаторными электродами — два идентичных индикаторных электрода в одном и том же растворе при наложении определенного напряжения на них.

Разностная амперометрия — два индикаторных электрода в разных растворах, соединенных проводником второго рода.

Таким образом, потенциометрические методы в различных вариантах состоят в измерении потенциала индикаторного электрода относительно электрода сравнения. При этом индикаторный электрод может быть неполяризован ($I = 0$) или поляризован ($I \neq 0$) от внешнего источника тока.

Кривые потенциометрического титрования, полученные с одним индикаторным электродом при $I = 0$, дают зависимость его равновесного потенциала в растворе от степени оттитрованности определяемого компонента. В потенциометрии с двумя индикаторными электродами при $I = 0$ электроды готовят из разных материалов. В процессе титрования измеряют разность потенциалов между двумя индикаторными электродами в процессе генерации титранта до достижения максимальной разности потенциалов, которая соответствует к. т. т. Использование двух индикаторных электродов при $I = 0$ упрощает технику определения к. т. т., однако измеренная разность потенциалов не всегда хорошо воспроизводится.

Индикация к. т. т. при использовании неполяризованных электродов непригодна, когда равновесный потенциал в процессе титрования устанавливается медленно ($\geqslant 1$ мин) или же когда в титруемом растворе присутствует только одна электроактивная форма редокс-системы (окисленная или восстановленная). Использование в этом случае приема поляризации индикаторного электрода (электродов) малым током ($\geqslant 5$ мкА) от внешнего источника тока будет способствовать приобретению им в процессе титрования более устойчивого значения потенциала. Поляризация электрода позволяет оперативно контролировать ход титрования и точно установить к. т. т. Многочисленные приборы для подобного титрования рассмотрены в работе [29].

В кулонометрическом титровании широко используют амперометрическую индикацию к. т. т. В амперометрии с одним индикаторным электродом на него налагают потенциал, соответствующий потенциалу предельного тока электроактивного вещества, и ведут титрование, фиксируя зависимость предельного тока от времени генерации титранта. При амперометрической индикации к. т. т. используют либо один индикаторный электрод в паре с электродом сравнения, либо пару индикаторных электродов без электрода сравнения. В последнем случае на электроды налагают постоянное напряжение, которое выбирают из поляризационных кривых «ток — потенциал».

В амперометрической индикации к. т. т. с двумя индикаторными электродами анодные и катодные токи, снимаемые с них, равны. В процессе титрования потенциал каждого из этих электродов будет меняться, способствуя поддержанию равенства токов. Форма кривой титрования, получаемая в амперометрическом титровании с двумя индикаторными электродами, будет зависеть от обратимости на электродах редокс-систем, компонентами которых являются титрант и титруемое вещество.

Следует отметить, что как при потенциометрическом, так и амперометрическом титровании форма кривых титрования будет несколько отличаться от таковых, полученных при классической титриметрии. Это связано с тем, что в анализируемом растворе с самого начала титрования присутствует большой избыток вспомогательного реагента.

В основе спектрофотометрического (фотометрического) метода индикации к. т. т. в кулонометрическом титровании с контролируемым током лежит определенная зависимость оптической плотности раствора от концентрации либо определяемого вещества, либо титранта, либо продуктов реакции. Для определения к. т. т. строят график зависимости оптической плотности от продолжительности генерации титранта (либо от Q, прошедшего через электрохимическую ячейку). По сравнению с различными вариантами потенциометрии спектрофотометрический метод индикации к. т. т. (как и амперометрический и некоторые другие) обладает тем преимуществом, что в этом методе аналитический

сигнал прямо пропорционален концентрации, тогда как в потенциометрии зависимость логарифмическая.

Кондуктометрический метод индикации к. т. т. основан на измерении изменения электропроводности раствора в процессе генерации титранта, химически реагирующего с определяемым раствором. Однако этот метод, несмотря на высокую чувствительность, не может быть широко использован из-за высокой концентрации электролитов (фоновый электролит и вспомогательный реагент).

Завершая краткое рассмотрение методов индикации к. т. т., необходимо отметить, что их выбор должен быть основан на таких критериях, как допустимая погрешность анализа, экспрессность, степень завершенности химической реакции, диапазон определяемых концентраций и др.

В работах [30, 31] приведен сравнительный исторический обзор развития методов индикации. Рассмотрено применение ионоселективных электродов, в том числе с твердыми и жидкими мембранами, а также поляризованных электродов. Разработан ряд схем для автоматической записи тока при амперометрической и потенциометрической индикации к. т. т. Показано, что вид кривой титрования определяется соотношением концентрации генерируемого титранта и титруемого вещества в диффузионном слое и их диффузией [32].

3.4. АППАРАТУРА, ЯЧЕЙКИ И ЭЛЕКТРОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КОСВЕННОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Методики определения веществ косвенной кулонометрией с контролируемым потенциалом идентичны методикам определения деполяризаторов прямой кулонометрией. Поэтому для генерации титранта в косвенной кулонометрии можно использовать потенциостаты — гальваностаты или другие специально разработанные для этих целей приборы. Необходимо иметь в виду, что в косвенной кулонометрии с контролируемым потенциалом ток не будет снижаться до фонового значения, как в прямой кулонометрии. Это связано с тем, что концентрация вспомогательного реагента в косвенной кулонометрии обычно бывает больше концентрации определяемого. В тех случаях, когда и определяемое вещество, и вспомогательный реагент участвуют в электродной реакции, а химическое взаимодействие титранта, получаемого за счет вспомогательного реагента, с определяемым веществом относится к типу реакций окисления — восстановления (при условии, что эти реакции протекают количественно), все количество электричества, прошедшее через электролизер, практически соответствует Q, эквивалентному количеству определяемого вещества, но между тем это Q частично обусловлено электрогенерацией титранта. При этом, естественно, концентрация вспомогательного реагента остается

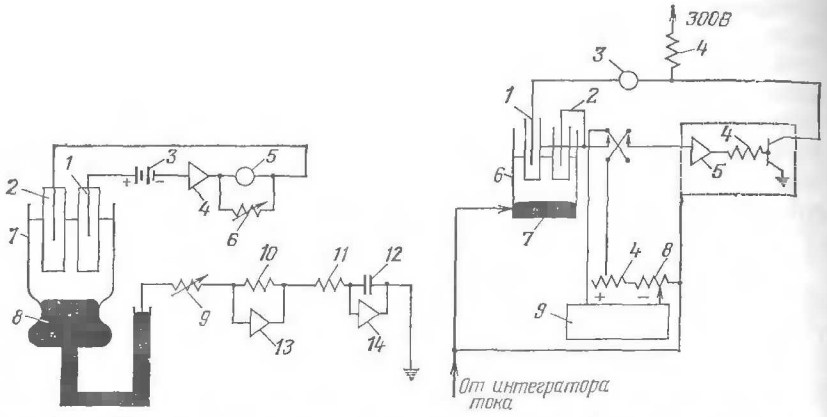


Рис. 3.1. Блок-схема кулонометрического титратора с контролируемым потенциалом рабочего электрода:

1 — анод, *2* — электрод сравнения, *3* — внешний источник тока, *4*, *13*, *14* — усилители, *5* — нуль-индикатор; *6*, *9* — переменные сопротивления, *8* — ртутный рабочий электрод (катод), *10*, *11* — постоянные сопротивления, *12* — интегратор тока.

Рис. 3.2. Блок-схема кулонометрического титратора с контролируемым потенциалом рабочего электрода:

1 — анод, *2* — электрод сравнения; *3* — регистратор тока; *4* — сопротивления; *5* — усилители; *6* — ячейка; *7* — ртутный электрод, *8* — переменные сопротивления; *9* — источник питания.

постоянной вследствие его регенерации в результате химической реакции.

На рис. 3.1 представлен кулонометрический титратор с контролируемым потенциалом, в котором интегрируется Q, затраченное на генерацию титранта. В данном приборе используют три усилителя. Усилитель *13* регулирует потенциал на рабочем электроде (катоде) относительно электрода сравнения, необходимый для протекания контролируемой реакции, усилитель *14* через сопротивление поддерживает в соответствующих пределах потенциал катода.

Рассмотренный титратор является одним из первых полностью автоматизированных устройств с интегратором тока, позволяющим работать с ЭВМ. Время реагирования титратора на изменение $E_{р.э}$ составляет не более 10 с. Погрешность интегрирования тока составляет 0,05 % при токе электролиза от 10 мкА до 10 мА.

В другой модификации этого устройства (рис. 3.2) для кулонометрического титрования при $E = \text{const}$ вместо трех операционных усилителей используют два. Подобное решение достигнуто за счет применения дифференцирующего усилителя для контроля потенциала рабочего электрода. На вход усилителя подаются разность потенциалов электродов *1* и *2*, система обратной связи позволяет поддерживать на рабочем электроде от выхода усилителя значение потенциала, необходимое для проведения контролируемой реакции. Количество электричества,

затраченное на генерацию титранта, определяется с помощью интегратора тока.

Можно использовать для генерации титранта и более простые схемы. Следует, однако, иметь в виду, что приложенное извне напряжение должно не только компенсировать возникающую в процессе электролиза разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения, а также ее изменение, но и обеспечивать потенциал рабочего электрода в области предельного диффузионного тока вспомогательного реагента.

Кулонометрическое титрование с контролируемым током привлекает внимание химиков-аналитиков вследствие простоты измерения количества электричества. При постоянном уровне тока электролиза задача сводится только к измерению продолжительности электролиза. Для стабилизации тока электролиза предложены схемы различной сложности.

Наиболее простая и надежная схема установки (рис. 3.3) для кулонометрического титрования с контролируемым током включает в себя источник питания (например, УИП-1, УИП-2) с выходным напряжением 200 или 300 В, а также набор высокоомных сопротивлений. Подключая их к источнику тока, можно получить ток электролиза любой величины. Ток контролируют гальванометром, а продолжительность генерации — секундомером или электрохронометром.

Для уменьшения инструментальной погрешности анализа необходимо использовать регистрирующие приборы высокого класса точности. В частности, разработан источник постоянного тока с интегратором тока, который позволяет на 11 диапазонах получать ток электролиза от 150 мкА до 200 мА [33]. В другой модификации этого прибора ток достигает 2 А.

Разработано несколько кулонометрических титраторов, в которых ток электролиза автоматически снижается по мере уменьшения концентрации деполяризатора вплоть до достижения к. т. т. Для индикации к. т. т. обычно используют потенциометрию или амперометрию. На этих титраторах, учитывая приблизительно продолжительность электролиза до достижения к. т. т., заранее устанавливают необходимое значение тока электролиза.

Особенно легко поддается автоматизации способ титрования, в котором титрант может быть получен непосредственно

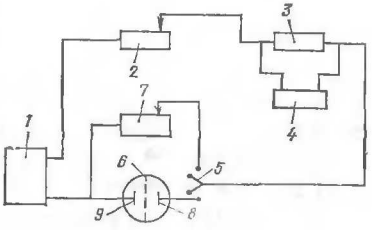


Рис. 3.3. Блок-схема установки кулонометрического титрования с внутренней генерацией реагента (цепь индикации не показана):

1 — внешний источник тока; *2* — высокоомное переменное сопротивление; *3* — прецизионное сопротивление МСР-63; *4* — потенциометр Р-307; *5* — двухпозиционный переключатель тока; *6* — электролитическая ячейка с разделенными камерами; *7* — переменное сопротивление *8* — активный металлический рабочий электрод (анод); *9* — вспомогательный электрод (катод).

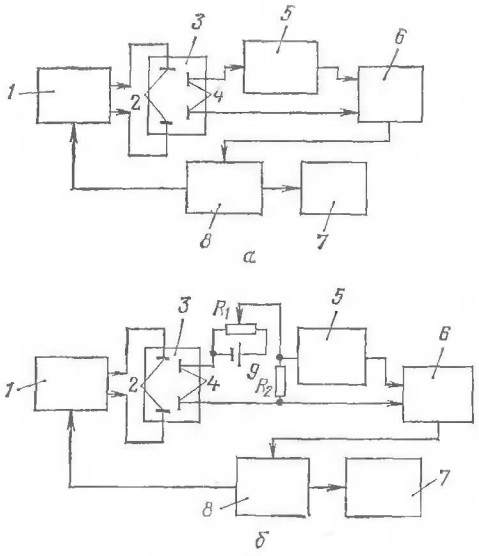


Рис. 3.4. Блок-схема прибора для автоматического кулонометрического титрования при контролируемом токе электролиза с потенциометрической (*а*) и амперометрической (*б*) индикацией конечной точки:

1 — внешний источник тока; *2* — рабочий и вспомогательный электрод; *3* — электролитическая ячейка; *4* — электроды для индикации к. т. т.; *5* — электронный потенциометр; *6* — нуль-индикатор тока; *7* — электронный секундомер; *8* — устройство для автоматической регистрации к. т. т.; *9* — источник постоянного тока; R_1, R_2 — переменные сопротивления

из воды. В процессе химической реакции (например, титрование кислот и оснований) титрант генерируется из воды и концентрация вспомогательного реагента практически остается постоянной.

Для автоматического кулонометрического титрования с контролируемым током применяется прибор, сочетающий высокую точность измерения количества электричества с автоматической регистрацией к. т. т. при сохранении минимальной погрешности [34]. На рис. 3.4 приведены блок-схемы двух вариантов прибора: с потенциометрической (*а*) и амперометрической (*б*) индикацией к. т. т. Надежность прибора повышена путем шунтирования напряжения стабилизирующего источника входа ступенчато возрастающими сопротивлениями. Точность измерения количества электричества 0,002—0,05 % и потенциала конечной точки титрования 0,04 %. Секундомеры, применяемые в этих приборах, разработаны на базе пересчетной схемы емкостью 10^{10} имп и кварцевого генератора на 10 кГц. Погрешность электронного секундомера при изменении напряжения питания ±25 % и температуры среды в пределах от 15 до 45 °С составляет 0,001 %. Погрешность стабилизатора тока при десятикратном изменении нагрузки (от 100 до 1000 Ом) не превышает ±0,04 %. Прибор позволяет проводить титрование как вручную, так и автоматически.

Прибор с потенциометрической индикацией к. т. т. работает следующим образом. По команде с блока автоматической регистрации к. т. т. включаются одновременно источник тока и электронный секундомер. Вход нуль-индикатора шунтируется минимальным сопротивлением, соответствующим первой ступени титрования. Э. д. с. индикаторной системы *4* электрохимической ячейки *3* сравнивается с потенциалом, установленным на потенциометре *5*. Сравнение их проводят с помощью нуль-инди-

катора *6*, на вход которого подается разность между э. д. с. индикаторной системы и напряжением на потенциометре, соответствующая потенциалу конечной точки титрования. В процессе титрования эта разность непрерывно уменьшается, следовательно, уменьшается и входной сигнал, поступающий на вход нуль-индикатора.

Титрование на первой ступени проводится до тех пор, пока входной сигнал не уменьшится до значения зоны нечувствительности нуль-индикатора на этой ступени. В этом случае нуль-индикатор подает команду в блок автоматической регистрации конечной точки титрования. Последний меняет сопротивление, шунтирующее нуль-индикатор первой ступени на шунтирующее сопротивление второй ступени, выдерживает паузу, необходимую для того, чтобы генерированный титрант полностью вступил в реакцию с титруемым веществом, затем цикл повторяется до тех пор, пока не будет достигнута к. т. т. с максимальной чувствительностью.

При увеличении чувствительности нуль-индикатора интервалы между генерациями титранта увеличиваются, что позволяет плавно подойти к к. т. т.

Изменение интервалов вызывается изменением шунтирующих сопротивлений. Они подобраны таким образом, что зона нечувствительности нуль-индикатора уменьшается от ступени к ступени в два раза. На последней ступени зона нечувствительности равна ± 30 мкА, что позволяет при шкале 750 мВ измерять потенциал конечной точки титрования с погрешностью 0,004 %.

Во втором варианте прибора с амперометрической индикацией к. т. т. введены дополнительно источник поляризующего напряжения индикаторных электродов $E = 1{,}5$ В, переменное сопротивление $R_1 = 100$ кОм для регулировки поляризующего напряжения и образцовое сопротивление $R_2 = 1$ кОм для измерения индикаторного тока. Выбор оптимальных значений потенциала и тока проводят экспериментально, исходя из условий получения минимальной погрешности анализа.

Например, при титровании ионов бихромата и плутония(VI) электрогенерированным железом(II) потенциал к. т. т. должен лежать в области 580—700 мВ при потенциометрической индикации, а конечное значение тока в индикаторной системе не должно превышать 1,7 мкА при амперометрической индикации.

Погрешность измерения количества электричества определяли как сумму погрешностей стабилизатора тока и электронного секундомера. При изменении нагрузки от 100 до 1000 Ом погрешность стабилизатора тока равна 0,001 % в диапазоне 0,02 — 10 мА и 0,04 % — в диапазоне 10—100 мА. Погрешность электронного секундомера равна 0,001 %. Таким образом, погрешность измерения количества электричества равна 0,002 — 0,05 %.

Испытания прибора на примере титрования стандартного раствора бихромата калия показали, что при титровании 120—500 мкг Cr^{VII} относительное стандартное отклонение единичного определения при $n = 7$ и $\alpha = 0{,}95$ составляет 0,25 % при потенциометрической индикации конечной точки и 0,4 % при амперометрической. При определении 40—1000 мкг плутония и нептуния относительное стандартное отклонение среднего результата при $n = 6$—10 и $\alpha = 0{,}95$ составляет от 0,2 до 0,6 %. При косвенном кулонометрическом определении 2—10 мг урана погрешность не более 0,6 %.

Большую группу составляют автоматические кулонометрические титраторы, предназначенные для определения газообразных веществ и воды.

Принцип действия большинства титраторов основан на непрерывной подаче анализируемого объекта в электрохимическую ячейку, в которой генерируется титрант. В электрохимических ячейках титраторов раствор электролита либо непрерывно обновляется (проточная система), либо обновляется периодически через определенное время (непроточная система). Титраторы с непроточным раствором электролита проще и надежнее в эксплуатации по сравнению с титраторами с проточным раствором электролита. В процессе определения газообразных веществ с непроточным раствором электролита в последнем во времени происходит накопление исходных веществ и продуктов реакции. Поэтому необходимо проводить периодическую обработку электродов и обновлять раствор электролита.

Составными компонентами титратора являются пробоотборник, блок подготовки пробы, электрохимическая ячейка с электродами (первичный измерительный преобразователь — ПИП), электронный блок для регистрации к. т. т. и вторичная регистрирующая аппаратура.

Кулонометрические титраторы для определения газообразных веществ будут рассмотрены в гл. 6, здесь мы только остановимся на кулонометрических влагомерах [35]. Принцип действия кулонометрического влагомера основан на адсорбции паров воды P_2O_5 из анализируемого газа и взаимодействии их по реакции

$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 \qquad (3.12)$$

Масса адсорбента, скорость расхода газа-носителя, продолжительность соприкосновения твердой фазы с газовой выбирают таким образом, чтобы обеспечить полноту реакции (3.12). Два платиновых электрода с нанесенной на них пастой P_2O_5 подключают к источнику тока. Ток, протекающий через электроды, высушивает пасту, затем через электролизер пропускают анализируемый газ. Образующаяся фосфорная кислота разлагается под действием тока. Количество электричества зависит от массы прореагировавших с сорбентом паров воды. В стационарном режиме, когда скорость адсорбции равна скорости раз-

ложения, ток электролиза становится пропорционален концентрации паров воды.

В работе [36] рассчитаны различные модели, описывающие зависимость тока электролиза от содержания влаги в анализируемой пробе, от скорости расхода газа, напряжения, приложенного к электродам, и удельной электропроводности сорбента.

Электрохимические ячейки, применяемые в косвенной кулонометрии с контролируемым током, в конструктивном отношении являются более простыми, чем ячейки, используемые в кулонометрии с контролируемым потенциалом. Титрационные ячейки могут иметь различные конструкцию и размеры в зависимости от объема электролизуемого раствора, размера и числа электродов. Однако во всех случаях ячейка должна обеспечить: 1) электролитический контакт в электролизере; 2) несмешиваемость растворов анодной и катодной камер; 3) тщательное перемешивание раствора в камере рабочего электрода; 4) титрование в инертной атмосфере (при наличии легко окисляющихся веществ).

В ячейках, используемых для внутренней генерации, отделяют обычно вспомогательный электрод от рабочего и электрода сравнения с помощью электролитического ключа или ионообменной мембраны. Рабочий и индикаторный (индикаторные) электроды помещают в одну и ту же камеру. Раствор со вспомогательным реагентом и анализируемым веществом при генерации титранта и в процессе анализа перемешивают магнитной мешалкой или механически. На рис. 3.5 представлена типичная ячейка для генерации титранта методом внутреннего электролиза.

В ячейках с внешней генерацией титрант, получаемый в результате электрохимической реакции, подается в титрационный сосуд, в котором происходит химическая реакция. Подобный способ титрования все больше привлекает внимание исследователей, поскольку наряду с некоторыми недостатками (сложность аппаратуры и техники работы, разбавление титруемого раствора), он имеет и ряд преимуществ перед способом внутренней генерации: отсутствие влияния электроактивных примесей в анализируемом растворе; простота выбора оптимальных условий работы генераторной и титрационной систем; исключение помех в индикаторной цепи при работе генерационной системы и др.

На рис. 3.6 представлена электролитическая ячейка с внешней генерацией титранта, в которой титрант генерируется из активного металлического электрода.

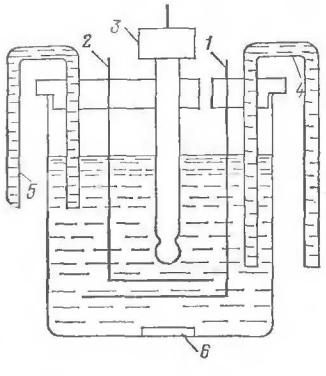
В кулонометрическом титровании с контролируемым потенциалом рабочего электрода можно использовать ячейки, применяемые в прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом. С целью сокращения продолжительности титрования раз-

работаны ячейки, в которых титрант генерируется в пленке или очень малом объеме раствора электролита.

С целью устранения влияния продуктов химической реакции используют проточные электролитические ячейки с одним и двумя рабочими электродами. В проточной электролитической ячейке (рис. 3.7) рабочий электрод изготовлен из гранул стеклографита, помещенного в пористую угольную трубку, по которой протекает с определенной скоростью анализируемый раствор.

Ячейка с двумя рабочими электродами, показанная на рис. 3.8, применяется для получения титранта. Эта же ячейка применяется в ППК для анализа растворов, в которых электроактивное вещество имеет различные степени окисления. Так при анализе раствора, содержащего Pu^{III} и Pu^{IV} на первом электроде Pu^{IV} восстанавливают до Pu^{III}, а на втором — Pu^{III} окисляют до Pu^{IV}. По Q, затраченному на электроокисление общего Pu^{III}, рассчитывают содержание плутония в анализируемой пробе.

Электроды в ячейках находятся на небольшом расстоянии друг от друга, и каждый электрод имеет замкнутый на себя вспомогательный и сравнительный электроды. Таким образом, имеются как бы спаренные электрохимические ячейки с двумя потенциостатами. Скорость потока анализируемого раствора через электрохимическую ячейку обычно выбирается экспериментально. Эти электрохимические ячейки и методика работы могут быть использованы для изучения кинетики реакций, ис-



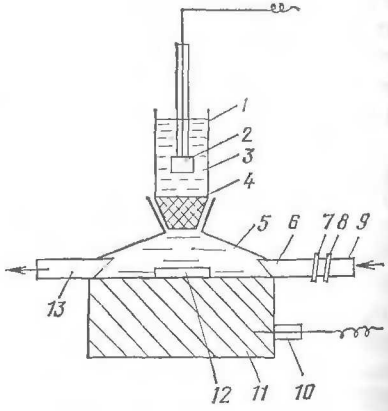


Рис. 3.5. Рабочая камера ячейки для внутренней генерации титранта:

1 — рабочий электрод; *2* — индикаторный электрод; *3* — устройство для ввода инертного газа; *4* — электролитический ключ с камерой электрода сравнения; *5* — электролитический ключ с камерой вспомогательного электрода; *6* — якорь магнитной мешалки.

Рис. 3.6. Электролитическая ячейка для внешней генерации титранта из амальгам:

1 — катодная камера электролизера; *2* — платиновый электрод; *3* — раствор электролита; *4* — агар-агаровый мостик; *5* — анодная камера электролизера; *6* — приэлектродная зона раствора электролита; *7* — зажим Бунзена; *8* — зажим Мора; *9* — штуцер для ввода раствора электролита; *10* — платиновая проволока (контакт); *11* — рабочий электрод из амальгамы олова; *12* — якорь магнитной мешалки; *13* — штуцер для подвода раствора титранта в титрационный сосуд.

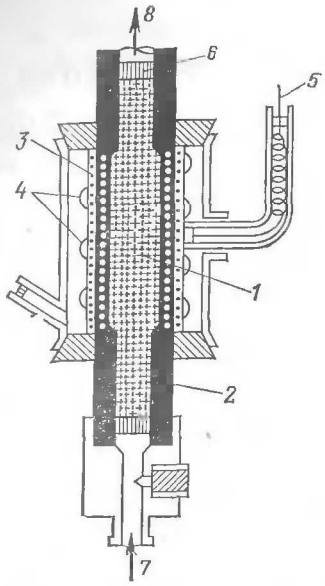


Рис. 3.7. Электролитическая ячейка для кулонометрического определения в проточном растворе:

1 — рабочий электрод из гранул стеклографита; *2* — пористая углеродная трубка, *3* — контакт вспомогательных электродов; *4* — серебряные вспомогательные электроды; *5* — электрод сравнения; *6* — силиконовая пробка; *7* — вход раствора; *8* — выход раствора.

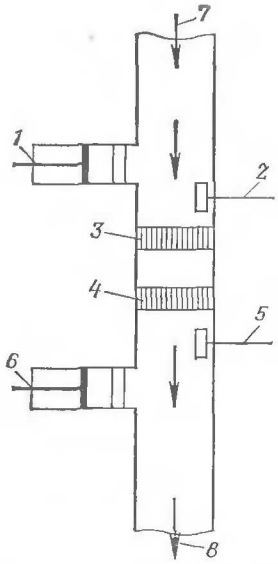


Рис. 3.8. Электролитическая ячейка для кулонометрического определения с проточным раствором электролита:

1 — первый вспомогательный электрод; *2* — первый электрод сравнения; *3* — первый рабочий электрод; *4* — второй рабочий электрод; *5* — второй электрод сравнения; *6* — второй вспомогательный электрод; *7* — вход раствора электролита; *8* — выход раствора электролита.

следования изомеризации и превращения радикалов, для анализа продуктов, полученных хроматографическим методом, приготовления титрантов и др.

Электроды, используемые в кулонометрическом титровании, аналогичны электродам, применяемым в прямой кулонометрии. Индикаторные, вспомогательные и рабочие электроды обычно изготовляют из благородных металлов (Pt, Au, Ag), различных видов углеродных материалов: графита, стеклоуглерода и др., а также ртути и амальгам. При определении веществ в потоке, в качестве рабочих электродов часто используют пористые электроды, изготовленные, например, из серебра. Для генерации титранта используют электроды из активных металлов, способных к анодному растворению.

В качестве электрода сравнения в водных растворах обычно используют насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.) и хлорсеребряный электрод (х. с. э.). При титровании в неводных средах в зависимости от природы растворителя используют электроды второго рода соответствующего состава.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРЯМОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Методы прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом рабочего электрода (ППК) и контролируемым током электролиза (ПГК) широко применяют для анализа полупроводниковых соединений, жаропрочных сплавов, различных конструкционных, природных и промышленных материалов (см. Приложение 1 и 2).

Оба варианта прямой кулонометрии ППК и ПГК применимы для контроля содержания более чем 50 элементов, образующих разнообразные соединения в водных, неводных и смешанных растворах. Учитывая, что в методах прямой кулонометрии используют электрохимические реакции, вызывающие изменение электронной конфигурации атомов, мы попытались выяснить закономерности или корреляции между электронным строением определяемого элемента и возможностями определения его тем или другим вариантом кулонометрического метода.

4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ

Возможности ППК и ПГК заметно ограничены при определении *s*-элементов, что обусловлено их способностью легко окисляться и образовывать устойчивые соединения в растворах, из которых они в последующем трудно восстанавливаются. Перечисленные трудности, а также простота и доступность других аналитических методов делают малоперспективными использование прямой кулонометрии для определения *s*-элементов. Существующие методики кулонометрического определения Li^+, Na^+ [134, 135], K^+ [135], Mg^{2+} [136], Ca^+ [136, 151, 152], Sr^{2+} [135, 136, 151], Ba^{2+} [135, 151, 196] основаны либо на непосредственном восстановлении указанных ионов в неводных средах при потенциале —2,0 В (здесь и далее относительно нас. к. э.) на ртутном или амальгированных твердых электродах, либо же на окислении этих металлов при потенциале около —0,5 В.

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

p^1-Элементы в своих соединениях проявляют валентность +3. Низшие степени окисления их менее устойчивы, исключением в данном случае является таллий, проявляющий также валентность +1. Электровосстановление ионов p^1-элементов затруднительно, видимо этим и объясняется малочисленность данных по определению Ba^{III}, Al^{III}, Ga^{III}.

В ряду p^2-элементов наблюдаются резко выраженные различия в химических свойствах отдельных элементов. Из них только Sn и Pb проявляют валентность, равную двум и четырем, что и используется при определении их в стеклах, сплавах, га-

лените, металлическом цинке, модельных и стандартных растворах методами ППК [23, 128, 210] и ПГК [286, 287]. Электролиз чаще всего проводят в кислых растворах электролитов; в качестве рабочего электрода используют ртуть, амальгамированное серебро, стеклоуглерод.

Разработаны методики определения оксидов и кислородсодержащих соединений углерода и свинца: CO [56—64], CO_2 [63—65], $C_2O_4^{2-}$ [66], CN^- [67], PbO [208].

Из p^3-элементов только для N и P неизвестны условия их определения в элементном состоянии. Исследования показали, что электропревращение As^{III} в сернокислом растворе протекает на Pt-электроде со 100 %-ной эффективностью тока при $E = 1{,}0 \div 1{,}2$ В. Относительная погрешность определения составляла ≈ 1 %. Если сурьма находится в степени окисления +5, то содержание ее в природных объектах методом ППК устанавливают кулонометрически двумя способами. В первом — Sb^V предварительно восстанавливают гидразином до Sb^{III} и далее при $E = -0{,}28$ В на фоне 1 *М* по HCl и 0,4 *М* по винной кислоте электровосстанавливают до Sb^0. Во втором Sb^V электровосстанавливают до Sb^{III} при $E = -0{,}21$ В, а затем до образования амальгамы сурьмы при $E = -0{,}35$ В.

Показана возможность определения висмута в его наиболее характерной степени окисления +3, при этом Bi^{III} определен на фоне 0,4 *М* $C_4H_6O_6$ и 0,1 *М* по $HClO_4$ путем восстановления на ртутном электроде при $E = 0{,}19$ В [210]. Метод ПГК использован для контроля содержания Bi^{III} в сплавах, припоях на основе серебра, меди и висмута, в монокристалле — BiI_3 [288, 289].

Метод ПГК применяют для определения азотистой кислоты и следов оксидов азота в продуктах химической реакции [68—70, 72—76], аммиака в продуктах хроматографического разделения газовых смесей [73, 77].

Из p^4-элементов методом ППК определяют O_2 [79—91, 93—95, 97—123, 128—132], S [137—145], Se^{IV} [175, 176], Te^{IV} [175], Po^{II} [212].

Показана возможность определения Se^{IV} электровосстановлением до элементного селена на Au- или Hg-электродах на фоне 0,5 *М* лимонной кислоты или $0{,}2 \div 2{,}0$ *М* HCl при $E = -0{,}45$ В [175, 176]. В других работах [268—271], посвященных изучению возможности определения Se^{IV} в модельных растворах, сплавах, полупроводниковых соединениях, шламах, методом ПГК установлено, что осадок элементного селена на Pt-, Au- или C-электроде образуется в водных или водно-спиртовых растворах 0,1 *М* по KCl в присутствии Cu^{II}. Добавление Cu^{II}, которая электровосстанавливается совместно с Se^{IV} на рабочем электроде, приводит к увеличению чувствительности и улучшает воспроизводимость [268, 269].

Определение Te^{IV} методами ППК [175] и ПГК [270, 271] электроосаждением Te на Pt-, Au-, Cu- или амальгамированном платиновом электроде из фосфатных, ацетатных, аммиачных,

азотнокислых или солянокислых растворов проходит без осложнения. Показано, что электровосстановление и электроокисление селена, теллура на солянокислом фоне и в неводных растворах происходит по четырехэлектронному переходу, что согласуется с данными, полученными ранее по электровосстановлению Se^{IV} в водном солянокислом растворе [175]. Описано определение 0,4—0,8 мг Po^{II} путем электроосаждения его из 0,1 *М* раствора $HClO_4$ на Au-электроде при $E = -0{,}84$ В с относительной погрешностью 5 % [212].

p^5-Элементы, к которым относятся галогены, широко определяются методами ПКП и ПГК в виде простых веществ, а также ионов в различных степенях окисления.

Селективное определение галогенов при их различных сочетаниях рассмотрены в работе [294]. При контроле содержания F_2 в атмосфере анализируемую пробу пропускают через смесь раствора хлорида лития и иодида кадмия. Образующийся в результате химической реакции элементный иод кулонометрически определяют восстановлением при заданном значении потенциала на твердом электроде [133].

Определение хлора методом ППК основано на восстановлении на Pt- или C-электроде либо самого Cl_2, либо продукта его взаимодействия с другими галогенидами. В последнем случае в качестве раствора электролита использован раствор 3,0 *М* по NaBr и 0,001 *М* по NaI [147], 10 %-ный раствор HCl [148] и 25 %-ный раствор LiCl, содержащий 0,02 % LiBr и 4 % ацетамида [149, 150]. Содержание других галогенсодержащих соединений (например, HCl) в атмосфере определяют либо после их предварительного окисления до Cl_2, либо после сожжения анализируемых веществ (например, хлорированных углеводородов), при 800—900 °C с образованием HCl, который затем окисляют до хлора и определяют, как описано в работе [149].

Для постоянного контроля состава производственных растворов ванн отбеливания предложена методика определения гипохлорита методом ППК. Пробу смешивают с H_2O_2 и 0,25 %-ным раствором NaOH и KIO_4. Выделяющийся при этом кислород кулонометрически определяют путем восстановления на пористом каталитическом серебре при $E = -0{,}85$ В [50].

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Методы прямой кулонометрии d^1-элементов (скандий, иттрий, лантан) до сих пор практически не нашли применения.

Из d^2-элементов (титан, цирконий, гафний, курчатовий) методом ППК успешно определяется только титан(IV). Электролиз проводят на фоне 9 *М* H_2SO_4 при $E = -0{,}20$ В. В качестве рабочего электрода используют ртуть [153].

К d^3-элементам относятся ванадий и тантал. Об определении тантала(V) методом ППК имеется мало сведений. Для определения ванадия используют в основном процесс электроокисле-

ния до V^V на фоне 1,5 M H_3PO_4 при $E = 1{,}15$ В [154]. Для расчета момента завершения электроокисления V^{IV} до V^V в одной из работ [156] была использована ЭВМ.

К d^4-элементам относятся ниобий и вольфрам; определение ниобия кулонометрическим методом не осуществлено. Вольфрам обычно определяют методом ППК в степени окисления, равной +6 [295].

Для определения хрома методом ППК используют различные процессы окисления (до Cr^{VI}) и восстановления (до Cr^{III}). Разработана методика анализа стандартных растворов бихромата калия методом ППК по кислороду, выделяющемуся при добавлении к исследуемому раствору пероксида водорода [158].

До настоящего времени существуют некоторые разногласия в понимании механизма восстановления молибдена в связи с существованием форм его с различной степенью окисления (от +1 до +6). По одним данным, восстановление Mo^{VI} в кислых растворах на ртутном электроде протекает по однозлектронному механизму. Другие авторы утверждают, что Mo^{VI} обладает способностью восстанавливаться до Mo^{IV}. Анализ сплавов Mo — Re — W на Mo (рабочий электрод — ртуть) подтверждает однозлектронный механизм восстановления молибдена(VI) на фоне оксалата аммония [177].

В методе ПГК Mo^{VI} предварительно электролитически восстанавливают в растворе лимонной кислоты до MoO_2 на ртутном электроде и проводят полное электрорастворение последнего при постоянстве тока электролиза.

Марганец методом ППК определяют в степени окисления +2, +3, +7 [176], а технеций и рений — только +4 и +7 [190].

К d^6-элементам относятся железо и осмий. Метод ППК применяют для определения железа(II) и (III). Описано определение ионов железа в вюстите [161], модельных и стандартных растворах [162, 163], сплавах уран — алюминий, ядерном топливе [165, 166]. Метод использован для установления толщины оксидных слоев на образцах металлического железа [164]. При определении содержания железа в вюстите рабочим электродом являлся сам образец вюстита, который поляризовали при контролируемом потенциале. При этом железо электролитически растворяется и переходит в раствор в виде Fe^{II} [161].

Рутений, кобальт и иридий относятся к d^7-элементам.

Определение рутения(IV) методом ППК проводят на фоне 5—6 M HCl. В качестве рабочего электрода применяли Pt [178] и Hg [179]. Для контроля содержания рутения в концентратах благородных металлов используют процесс электрохимического восстановления его до Ru^{III} на Hg-электроде при $E = -0{,}20$ В [180]. Поскольку электрохимические процессы с участием Ru^{III} и Ru^{IV} осложнены побочными реакциями, предложена методика, в которой независимо от степени окисления рутения его предварительно электровосстанавливают при $E = -0{,}10$ В на Pt-электроде до Ru^{III}. Затем по Q, затраченному на его электро-

окисление до Ru^{IV} при $E = 0{,}80$ В, рассчитывают содержание этого деполяризатора [181].

Методики определения Co^{II} основаны на его электровосстановлении в водных и неводных средах на ртутном или платиновом электроде. Предварительно, если в анализируемом растворе присутствует Co^{III}, его восстанавливают химически до Co [294, 295]. Электролитическое восстановление ионов иридия, так же как и ионов рутения, часто бывает осложнено реакциями гидролиза, полимеризации и катализа, протекающими одновременно с основной реакцией. На примере восстановления Ir^{IV} на фоне HCl изучено влияние геометрии ячейки и расположения рабочего электрода и электрода сравнения на распределение потенциала и тока. Показано, что в зависимости от формы, размера и расположения электродов на некоторых участках рабочего электрода могут протекать побочные процессы, искажающие результат анализа [199]. Описано определение Ir^{IV} в концентратах после отделения драгоценных металлов путем его восстановления на Pt-электроде до Ir^{III} при $E = 0{,}25$ В на фоне 0,2 *M* HCl [180].

d^8-Элементы — родий и никель во всех соединениях присутствуют, в основном, в степени окисления +3 и +2 соответственно. Метод ППК до сих пор мало применяют для определения родия. Никель, обладающий способностью проявлять степени окисления +1, +2, +3 и +4, определяется методом ППК в степени окисления +2. В качестве рабочего электрода чаще всего применяют ртуть. Разработан метод [168] экспрессного определения ионов никеля в смеси с ионами плутония, урана, железа, хрома хроматокулонометрическим методом [168]. Анализ проводят в колонке из пористого стекла, заполненного стеклоуглеродом (катод). Колонка снаружи обвита Ag-проволокой (анод) и погружена в пластиковый цилиндр с насыщенным раствором KCl (анолит). При пропускании анализируемого раствора через колонку и наложении на ячейку необходимой разности потенциалов происходит электрохимическое осаждение соединений определяемых элементов в колонке. Затем проводят электролитическое растворение отдельных элементов. Никель(II) после селективного растворения электроосаждают на стеклоуглероде при $E = 0{,}44$ В на фоне 0,5 *M* H_2SO_4. Для определения никеля в металлах, припоях на основе серебра и меди использован также метод ПГК в субстехиометрическом варианте [248, 249].

Платина является единственным d^9-элементом. Наиболее характерные степени окисления платины +2 и +4. Методы прямой кулонометрии редко применяют для определения платины. При анализе палладиевых сплавов на содержание платины ее определяют методом ППК при $E = -0{,}19$ В на фоне 0,1 *M* по NH_4Cl и NH_4OH или при $E = 0{,}55$ В, на фоне 0,1 *M* по Na_2HPO_4 и 0,5 *M* по H_3PO_4 [183, 200, 201].

d^{10}-Элементы наиболее многочисленны, к ним относится палладий, медь, ссребро, золото, а также цинк, кадмий и ртуть. Для элементов данной группы электроаналитические свойства не всегда тождественны. Так, для палладия характерна степень окисления +2, для золота +3, серебра +1, цинка и кадмия +2; ртуть проявляет степени окисления +2, +1. В степени окисления +1ртуть образует диртутные соединения $(Hg - Hg)^{2+}$ или Hg_2^{2+}, в которых атомы ртути соединены ковалентной связью.

Прямую потенциостатическую кулонометрию недостаточно широко применяют для определения палладия. В работе [183] показана возможность количественного определения Pd^{II} на Pt-электроде методом ППК при $E = 0{,}55$ В на фоне раствора 1 M по Na_2HPO_4 и 0,5 M по H_3PO_4. Методика разработана для анализа палладиевых сплавов. В методе ПГК палладий(IV) предварительно электроосаждают на Pt-электроде при $i = 0{,}15$ мА/см^2 на фоне кипящей 10 %-ной H_2SO_4, а затем проводят анодное растворение осадка при плотности тока 3—4 мА/см^2 на фоне 10 %-ной HCl.

Из всех элементов, определяемых методами прямой кулонометрии, меди посвящено наибольшее число публикаций [168—170, 134, 152]. Кулонометрические определения меди выполняют в двух вариантах. В первом Cu^{II} электролитически восстанавливают до металла на соответствующем электроде [152, 168, 170], во втором Cu^{II} предварительно переводят в Cu^{I} химическим путем и только затем электролитически восстанавливают до металла на соответствующем рабочем электроде [134, 169]. При проведении анализа в хлоридных растворах необходимо принять меры предосторожности с целью предотвращения окисления Cu^{I} на аноде. Метод ПГК в субстехиометрическом варианте применим для определения меди в латунях [250], растворах электролитов [251], полупроводниковых соединениях, бронзах, припоях на основе серебра, меди, никеля, кадмия, висмута [252, 253—263, 265]. Электроосаждение Cu^{II} на поверхности рабочего электрода (Pt, C) в виде металла и его электрорастворение чаще всего проводят на сернокислом или аммиачном буферном фоне.

Электрохимическое определение ($\leqslant 10^{-3}$ M) серебра(I) проводят в растворах его солей в присутствии комплексообразователя. Разработана методика определения толщины серебряных покрытий, нанесенных на медную пластинку. Предварительно образец электрорастворяют при постоянстве тока с последующим электроосаждением серебра(I) из раствора цианида калия при $E = -0{,}80$ В на ртутном электроде [154]. При контроле содержания серебра в палладиевых сплавах и в сплавах серебро — индий — кадмий после химического растворения образца в соответствующих кислотах проводят электроосаждение Ag^{I} на ртутном электроде на фоне 1 M $HClO_4$ при $E = 0{,}1$ В [187]

или на Au- или Pt-электродах при $E = -0{,}15$ В на фоне 0,1 M по NH_4Cl и K_2SO_4 [185, 186]. Метод ПГК применен для определения толщины серебряных гальванических покрытий на фоне 0,05 M по H_2SO_4 и K_2SO_4 (рабочим электродом является анализируемая деталь), а субстехиометрический вариант метода ПГК — для анализа сплавов, припоев (Ag—Cu, Ag—Cu—Cd, Ag—Cu—Ni, Ag—Bi, Ag—Cu—Bu, Ag—Se—Te) [248, 249, 252, 254—256, 274—279] и солей серебра [281].

Большой интерес представляет определение методом ПГК стехиометрического состава полупроводниковых соединений Ag_3SI и Ag_3SBr. В качестве электрода используют анализируемый образец. Перегиб на кривой растворения ток — потенциал соответствует идеальному стехиометрическому составу [282].

Для определения золота методом ППК в качестве рабочего электрода используют платину или ртуть, фоном служат растворы HCl, H_2SO_4, HNO_3, KCl или NH_4OH [186, 202, 295, 296]. Так, при определении золота в палладиевых сплавах Au^{III} электролитически осаждают из 0,1 M $NH_4Cl + NH_4OH$ при $E = 0{,}55$ В на Pt-электроде [186]. В другой методике при контроле толщины слоя золота, нанесенного на медную пластинку, после анодного растворения образца электролитически осаждают Au^{III} из раствора KCN на ртутном электроде при $E = -1{,}0$ В [202]. Раствор цианида калия с K_2SO_4 и H_2SO_4 также использован для определения золота в сплаве Au—S—Ag методом ПГК в субстехиометрическом варианте, рабочие электроды — платина и графит [283, 284].

Определение цинка методом ППК в обычных условиях (водный раствор электролита, электрод — платина, ртуть или платина, покрытая слоем ртути, комнатная температура) не вызывает затруднений. Также без осложнений протекает и электроосаждение цинка(II) с контролируемым $I_э$ из аммиачных буферных и сернокислых растворов. В качестве рабочего электрода используют графит и платину. Разработанные методы применены для определения Zn^{II} методом ПГК в модельных растворах, электролитных ваннах цинкования и в лагунях [250, 266, 267].

Самый распространенный метод определения кадмия методом ППК заключается в его электроосаждении из водных растворов электролитов на электроды из благородных металлов, ртути, платины, покрытой слоем ртути, или алюминия [187—189]. Представляет интерес применение дифференциальной кулонометрии при контролируемом потенциале с использованием субстехиометрического изотопного разбавления для определения кадмия в стандартном цинковом припое и в металлическом цинке высокой чистоты. В данном методе кулонометрическое электровыделение кадмия проводят в двух идентичных, последовательно соединенных электролитических ячейках, содержащих анод из Pt-проволоки, Hg-катод и электрод сравнения.

В обе ячейки вводят аликвотную порцию фонового раствора и равные количества радиоизотопов ^{109}Cd, а в одну ячейку — анализируемую пробу, содержащую Cd^{II}; проводят электролиз в атмосфере N_2 в течение 5—10 мин при $E = -0{,}75$ В. Не прекращая электролиза, из обеих ячеек одновременно отбирают по 1 мл раствора, измеряют их радиоактивность и рассчитывают содержание кадмия по градуировочному графику [191, 192].

В работе [293] обсуждены источники возможных ошибок при определении Cd^{II} методом микрокулонометрии в ячейке, в которой регулируется положение стационарного капельного ртутного электрода и расстояние между ним и уровнем ртути в противоэлектроде. Предложена конструкция тонкослойной ячейки для электрохимических исследований и определений в растворах объемом $10^{-3} + 10^{-1}$ мл. Изучено влияние скорости развертки $E_{р.э}$ на ток растворения амальгамы кадмия, рассмотрены возможности увеличения разрешающей способности при проведении анализа в тонком слое раствора с ртутным пленочным электродом [193, 194].

В работе [253] показана возможность определения Cd^{II} в модельных растворах, сплавах, припоях Cd—Cu, Ag—Cd—Cu, Ag—Cu—Cd—Ni методом ПГК в субстехиометрическом варианте. Электроосаждение и электрорастворение кадмия проводят на сернокислом и аммиачном буферном фоне.

Электрохимическое поведение, кинетика окисления ртути(I) и восстановления ртути(II) хорошо изучены. Установлены оптимальные значения $E_{р.э}$ и состава растворов электролитов, в которых с высокой эффективностью происходит электроосаждение ртути. Так, для определения $Hg^{II} \geqslant 4 \cdot 10^{-6}$ M в модельных растворах на фоне 0,1 M $HClO_4$ предложено использовать стеклоуглерод. На этом электроде при $E = 0{,}4$ В проводят осаждение, а при $E = 1{,}1$ В — электрорастворение.

4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

К 4*f*-элементам относятся Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Методы прямой кулонометрии редко применяют для селективного определения 4*f*-элементов ввиду того, что их потенциалы имеют близкие значения. Метод ППК использован только для определения Ce^{IV}, Nd^{III}, Pm^{III}, Sm^{III}, Eu^{III} и Yb^{III}. Так, для контроля содержания Eu^{III}, Yb^{III}, в модельных растворах на фоне 0,1 M перхлората тетраэтиламмония в ацетонитриле предложено использовать реакцию электрохимического восстановления при $E = \text{const}$. Показано, что кулонометрическое определение европия(III) протекает без осложнений. При электровыделении иттербия и самария получены заниженные результаты вследствие гидролиза. Электровосстановление неодима(III) на этом же фоне при $E = (1{,}7 \div 2{,}2)$ В протекает неколичественно.

Для снижения погрешности кулонометрического анализа смеси на указанные элементы рекомендуется использовать

неводные и смешанные растворители [197]. Для определения европия в сплавах европий — кадмий после их растворения в соответствующих условиях Eu осаждают на Hg-электроде при $E = -0{,}30$ В [198].

К 5*f*-элементам — актиноидам — относятся 14 элементов, у которых идет достройка 5*f*-орбитали. Торий и уран давно известны и сравнительно широко распространены в природе. Большинство других актиноидов получают либо искусственным путем при ядерных реакциях, либо в результате радиоактивного распада. По химическим свойствам актиноиды делятся на две подгруппы: «легкие» и «тяжелые». По химическим свойствам «тяжелые» актиноиды аналогичны лантаноидам. Степень окисления актиноидов в основном определяют $7s^26d^1$-электроны. Уран, нептуний, плутоний, америций имеют основные степени окисления +4, +5, и +6, и только эти ионы определяют методами прямой кулонометрии. Разработаны методики анализа ППК сплавов U—Al [214], урановых стандартов [215], урано-нептуниевых сплавов [216], растворов нитрата урана [217], оксидов урана [218, 219], смесей ThO_2 и UO_2, топлива для ядерных реакторов [220—225, 231]. Во всех случаях после химического растворения образца предварительно электролитически восстанавливают U^{VI} до U^{IV} на ртутном или платиновом электроде.

Выявлены источники систематических погрешностей, возникающих при определении урана(VI) методом ППК на фоне 0,5—1 *M* H_2SO_4. Погрешности могут быть связаны с восстановлением примесей из фонового раствора, с переводом азотнокислых растворов в сернокислые путем нагревания нитрата урана(IV) с серной кислотой, с диффузией урана(IV) из рабочей камеры электрохимической ячейки через перегородки из пористого стекла в камеру со вспомогательным электродом и электродом сравнения [222]. Электрохимическое определение урана(IV) путем его непосредственного электролитического восстановления редко используют в аналитических целях. Предложена [229] методика определения урана в присутствии плутония, включающая предварительное восстановление U^{VI} до U^{IV} и Pu^{IV} до Pu^{III} раствором титана(III) на фоне 0,24 *M* по H_2SO_4 и 1 *M* по HNO_3 в присутствии сульфаниловой кислоты. Затем при $E = 0{,}73$ В на Au-электроде ведут электрохимическое окисление U^{IV} до U^{VI}. Одновременно при этом потенциале Pu^{III} переходит в Pu^{IV}. Последний в свою очередь окисляет U^{IV} до U^{VI}. Применение такого приема заметно сокращает продолжительность анализа.

Электрохимическое поведение ионов нептуния на платиновом электроде в водных средах хорошо изучено. Показано, что сочетанием различных способов восстановления и окисления можно установить содержание ионов нептуния, присутствующих в растворе в нескольких степенях окисления. Метод ППК использован для определения миллиграммовых количеств Np^{IV}

в урано-нептуниевых сплавах [216] и модельных растворах [162]. Электролиз проводят с Pt- или Au-электродом в растворе серной кислоты. Определению нептуния(IV) мешают Au^{III}, Pt^{IV}, Hg^{II} и Tl^{I} [216].

Большинство методов определения плутония основано на электрохимическом окислении плутония(III) до плутония(IV). Анализ выполняют в специально сконструированных электролитических ячейках, снабженных соответствующим рабочим электродом и обеспечивающих безопасность работы с радиоактивными растворами. При определении плутония в твердых и жидких плутонийсодержащих материалах [223], керамических огнеупорных топливных материалах [234], смесях урана и плутония [229, 236—238, 241], в растворах нитрата уранила, в продуктах облученного ядерного топлива [239, 240], металлокерамике, содержащей 15 % PuC + UC и 10 % Fe [223], Pu^{IV} после растворения анализируемого объекта химически или электрохимически восстанавливают до Pu^{III}. Его окисляют при контролируемом потенциале на платиновом или золотом электродах. Предложен прецизионный кулонометр для определения основного компонента — плутония методом ППК; показаны способы устранения мешающего влияния примесей Fe, Ir, Pt, основанные на варьировании условий эксперимента [238, 235] и использовании новых вариантов прямой кулонометрии — хроматокулонометрии [168].

Определение америция методом ППК основано на его химическом окислении с последующим кулонометрическим восстановлением на платиновом электроде. Так, в работе [242] рассмотрено определение 400—1300 мкг/л Am^{III} путем окисления его персульфатом аммония до Am^{VI} с последующим восстановлением его до Am^{V} на платиновом электроде при $E = 1{,}05$ В. Рассмотрены основные источники погрешностей, вносимые диспропорционированием.

Глава 5

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КОСВЕННОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Большое разнообразие способов, разработанных для генерации различных титрантов, участвующих в реакциях окисления — восстановления, нейтрализации, осаждения и комплексообразования, затрудняет группирование их по одному условному признаку. Поэтому при рассмотрении работ по определению неорганических веществ каждым вариантом косвенной кулонометрии мы также исходили из расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Литературные данные, появившиеся в периодической печати с 1966 г. до мая 1982 г., систематизированы в приложениях 3 и 4.

Информация по косвенной кулонометрии до 1966 г. обобщена в монографиях [294, 295], обзорах по кулонометрии и электрохимическим методам анализа [298]. Из данных, приведенных в таблицах, видно, что за этот период заметно расширился круг задач, решаемых методами косвенной кулонометрии, увеличилось число соединений различных элементов, определяемых данным методом. Опубликовано большое число статей, посвященных применению этого метода для анализа самых разнообразных объектов, полупроводниковых материалов, реактивов, природных и сточных вод, сталей, первичных и стандартных образцов. Применение неводных и смешанных растворителей, не устойчивых в обычных условиях титрантов, титрантов, генерируемых из амальгамы и электродов второго рода, металлоактивных электродов и пр. значительно расширило возможности кулонометрического метода титрования.

В настоящее время методами КГК и КПК определяют более 65 элементов и их соединений.

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ

При определении в олове, ниобии, титане, бериллии и сталях водород отгоняют при 1100 °С в вакууме с применением аргона в качестве газа-носителя и окисляют оксидом меди(II) до воды. Воду переводят в аммиак с помощью нитрида натрия. Выделяющийся аммиак поглощают боратным буферным раствором (pH = 8,6) 5 *М* по NaBr и титруют электрогенерированным гипобромитом с амперометрической индикацией к. т. т. [299, 310].

В косвенной кулонометрии для определения воды используют также реакцию с реактивом Фишера, в котором электрогенерируют I_2. Конец титрования устанавливают амперометрически, биамперометрически или бипотенциометрически ($I \neq 0$). Указанный реактив применяют для обнаружения воды в минералах [311—315], газах, полимерах и органических веществах [316—321]. Другой способ определения воды, в частности адсорбированной поверхностью стали или стекла, основан на удалении ее с поверхности образца потоком газа-носителя при 100 — 120 °С. Пары воды вместе с газом-носителем пропускают через U-образную трубку, заполненную $NaNH_2$. Образующийся в эквивалентном количестве NH_3 переносят потоком аргона в кулонометрическую ячейку, в которой проводят титрование электрогенерированным BrO^- [301, 302, 316]. Гипобромитом также кулонометрически титруют пероксид водорода в боратном буферном растворе, содержащем 1 моль/л NaBr [331, 332].

Определение кислот и оснований методом КГК основано на их титровании электрогенерированными OH^- или H^+-ионами на платиновых катоде и аноде соответственно. Конечную точку титрования устанавливают визуально с помощью цветных индикаторов, а также фотометрически или потенциометрически по изменению pH раствора [330, 331, 333—349].

Описан способ определения иодом серной кислоты после превращения ее в SO_2 при нагревании с медью. Этим же титрантом устанавливают содержание SO_2, H_2SO_3 и H_2S в гидрированных маслах, сульфокислотах и некоторых других соединениях с биамперометрической индикацией к. т. т. [353].

Для титрования K^+, Rb^+, Cs^+ их предварительно осаждают известным количеством раствора тетрафенилбората натрия, титруют либо избыток его, либо осадок растворяют в ацетоне и перешедший в раствор тетрафенилборат титруют электрогенерированным серебром [467], к. т. т. устанавливают потенциометрически или биамперометрически [468]. При определении по данной методике 0,4 — 10 мг ионов щелочного металла погрешность составляет 0,4 %.

Генерированные на Pt-электроде ионы H^+ или OH^- используют для определения содержания основного вещества в карбонате натрия, бифталате калия, солях, щавелевой и сульфаминовой кислоте. Титрование ведут на фоне 0,3 — 0,5 *М* Na_2SO_4 в электролитической ячейке с разделенными камерами. При этом исключается перенос продуктов электролиза. Конечную точку титрования устанавливают pH-метрически со стеклянным электродом или визуально по изменению окраски индикатора [416, 417]. Погрешность определения составляет $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ %.

В работе [419] показана возможность применения Ag^I, электрогенерированного из серебряного электрода, для проверки чистоты монокристалла NaCl. Генерирование титранта ведут на фоне 50 %-ного метанола, содержащего 1 *М* по Na_2SO_4 и H_2SO_4.

Предложен ускоренный метод титрования с визуальной индикацией к. т. т. для определения тартратов, цитратов, ацетатов, нитратов и сульфатов натрия и калия. По данной методике растворяют навески соли в воде, пропускают раствор через колонку с катионообменной смолой в H-форме и титруют элюат кулонометрически генерированными OH^--ионами на фоне 1 *М* по KBr и 0,001 *М* по HNO_3 [422, 423].

Разработана методика определения бериллия в его образцах, сочетающая принципы гравиметрии и кулонометрии. После растворения образца осаждают Be^{II} 2-метил-8-хинолином. После отделения образующийся осадок растворяют в смеси 0,1 *М* по KBr и 0,14 *М* по HNO_3 и титруют органический реагент — осадитель электрогенерированным бромом с амперометрической индикацией к. т. т. [362]. Минимально определяемое количество бериллия(II) данным методом составляет 1 мкг/мл.

5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Для определения боранов и дихлоридбораноов в азоте, аргоне, водороде использован электрогенерированный Br_2 или IO^-. Генерацию Br_2 проводят из водно-спиртового раствора KBr, а

IO^- — из 0,5 *M* раствора KI, при pH = 13. Необходимое значение pH для генерации IO^- устанавливают с помощью гидроксида натрия [350, 351].

Определение углерода в металлах, сплавах и других объектах основано на переводе C при высокой температуре в CO_2. Определенный объем полученного продукта пропускают через раствор электролита (гидроксида бария, хлорида или перхлората бария) с предварительно установленным (электрогенерацией OH^--ионов) значением pH. После поглощения CO_2 восстанавливают начальное значение pH раствора электролита путем повторной электрогенерации OH^-. По количеству электричества, затраченному на этот процесс, рассчитывают содержание углерода. На этом же принципе основано определение CO_2 в газовых смесях [387, 388].

Разработаны методики определения свободного углерода в металлах: Ti [366], Ni, Pu, Mo; сплавах [370]; горных породах; технических образцах и сталях [372]. Они основаны на сожжении пробы в токе кислорода с последующим поглощением образующегося диоксида углерода водным раствором соли бария при pH = 9,9 [363], безводным ацетоном 0,5 %-ным по CH_3OH и KI [382], диметилформамидом, содержащим тимолфталеин, иодид калия и моноэтаноламин [371]. Кулонометрическим титрантом в водных растворах служат электрогенерированные OH^--ионы, а в неводных — CH_3OK.

В работе [384] показана возможность определения свободного и координационно связанного в комплексы с хромом цианида с помощью электрогенерированного брома в присутствии хлорид- и бромид-ионов. Конечную точку титрования устанавливают потенциометрически с применением двух поляризованных Pt-электродов. Такие же положительные результаты можно получить при использовании в качестве титранта гипобромита и иода [385, 386].

Для определения Ge^{IV} в модельных растворах установлены оптимальные условия, обеспечивающие 10 %-ный выход по току генерации I_2 из раствора 0,1 *M* по KI и 5 *M* по H_3PO_4 при pH = 1. На этом фоне германий(II) может быть оттитрован иодом с достаточной точностью [557]. Показана воможность определения германия(IV) в различных соединениях [558, 559]. После химического растворения образца германий(IV) титруют на фоне сульфата калия или хлорида калия, содержащего 0,5 моль/л маннита, электрогенерированными ионами OH^-. Для определения германия(IV) в виде желтой формы германомолибденовой кислоты предложено использовать электрогенерированный Mo^V. Титрант генерируют из раствора 0,02 ÷ ÷ 0,05 *M* по Na_2MoO_4 и 0,02 ÷ 2 *M* по H_2SO_4 при плотности тока 15 мА/см^2; к. т. т. устанавливают фотометрически. Полученный из кобальтового электрода титрант Co^{II} в присутствии 1,10-фенантролина служит для определения Ge^{IV} [561].

Разработана методика определения азота после перевода его в пиролитической печи в аммиак в токе увлажненного водорода при 800 °С над гранулированным никелем. Продукты пиролиза пропускают при 430 °С через скруббер с CaO, в котором происходит поглощение кислых газов. После скруббера газы пропускают через раствор электролита кулонометрической ячейки. Поглощенный в ячейке аммиак титруют электрогенерированными ионами H^+ [394]. Реакция превращения азота в аммиак (метод Кьельдаля) с последующим его титрованием электрогенерированными H^+ или OH^- используют для определения N_2 в сталях и металлическом титане [389], петролейном эфире [390], воде [396] и различных природных соединениях [396, 397]. В работе [393] растворы аммонийных солей, образующихся после разложения пробы, пропускают через колонку, заполненную катионообменной смолой в Н-форме, и кулонометрически титруют выделяющиеся кислоты электрогенерированными OH^--ионами. Конечную точку титрования устанавливают по переходу окраски метилового красного или фенолфталеина.

Для определения нитритов используют либо прямое кулонометрическое титрование титаном(III) [403], либо же косвенное — по остатку Br_2 [400—402]. В последнем случае титрование ведут в растворе 1,6 *М* по KCl, 0,1 *М* по KBr и $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *М* по $CuSO_4$ при pH = 3,5. В этот раствор добавляют известный объем пробы и генерируют избыток брома. По окончании химической реакции взаимодействия через несколько минут (в зависимости от концентрации NO_2^--ионов) генерируют Cu^+ и титруют избыток Br_2 с биамперометрической индикацией к. т. т.

Для определения NO_3^- в растворах электролитов разработана методика кулонометрического титрования либо электролитически генерированным железом(II) на фоне 80 %-ной H_2SO_4, содержащей H_3PO_4 [405], либо же титаном(III) при 65 °С на фоне 0,6 *М* по $TiOSO_4$ и 8 *М* по H_2SO_4.

Известно, что трудности, связанные с приготовлением, стандартизацией и сохранением титра растворов Ti^{III}, практически полностью исключаются при кулонометрическом титровании. Конечную точку титрования устанавливают потенциометрически или спектрофотометрически [403, 404].

Для кулонометрического титрования фосфита в присутствии гипофосфита используют электрогенерированный бром. Титрант получают из 0,5 *М* раствора KBr при плотности тока 0,5—4,0 мА/см², pH = 6,6 и 50 °С. Нижний предел определяемых данной методикой концентраций составляет 0,4 мкг/мл [450].

Показана возможность определения методом КПК фосфатов электрогенерированным свинцом(II) или висмутом(III). Титрант Pb^{II} получают из амальгамы свинца при $E = 1{,}07$ В, а Bi^{III} — из висмутового электрода при $E = 0{,}05$ В. В качестве фонового рекомендован раствор 0,2 *М* по CH_3COONa и $3 \div 5$ *М* по NaCl [623, 624]. Конечную точку титрования устанавливают амперометрически.

В работах [562, 563] описано применение стеклоуглерода в качестве рабочего электрода для генерирования брома с эффективностью 99,9 %. Установлено, что при определении $1 \cdot 10^{-4}$ экв/л мышьяка(III) в модельных растворах и цветных металлах после их растворения воспроизводимость составляет $1 \cdot 10^{-7}$ экв/л.

Разработаны условия генерации иода на Pt-электроде в фосфатном буферном растворе (pH = 7) из 0,1 *M* KI с эффективностью тока 99,9999 % при плотности тока 0,5 ÷ 3,0 мА/см². Проведено кулонометрическое титрование мышьяка(III) в оксиде мышьяка(III) высокой чистоты, в монокристалле As_2O_3 и других первичных стандартах с биамперометрической индикацией к. т. т. [563—567].

Показана возможность определения 0,34—1,4 мг Sb^{III} в 80 мл раствора 0,02 *M* по $Ce_2(SO_4)_3$ и 2*M* по $HClO_4$; 0,7 ÷ 1,5 мг Sb^{III} на фоне 0,02 *M* по $Ce_2(SO_4)_3$ и 1—2 *M* по H_2SO_4 в присутствии хлорида калия (≈0,01 *M*) при комнатной температуре электрогенерированным церием(IV). Определению сурьмы не мешают десятикратные количества солей висмута(III), меди(II), кальция(II), магния(II), свинца(II) и ртути(II), а также эквивалентные количества серебра(I) [575].

Определение кислорода методом кулонометрического титрования в природных водах и газах основано на быстром его взаимодействии с электролитически генерированным радикалом из дихлорида 1,1′-диметил-4,4′-бипиридиния. Генерирование титранта протекает со 100 %-ной эффективностью в ацетатном буферном растворе в атмосфере N_2. Момент завершения химической реакции устанавливают биамперометрически с двумя поляризованными Pt-электродами [406]. Контроль содержания кислорода в чугуне [408], специальных сортах сталей, титане [409], продуктах органического пиролиза [407] проводят путем сожжения образца в графитовой или Fe—Sn-ванне в токе аргона. Образующийся при этом оксид углерода окисляют до CO_2, который поглощают 20 %-ным раствором $Ba(ClO_4)_2$ при pH = 10. Количество поглощенного CO_2 определяют по понижению pH.

Определение следовых количеств серы в железе или стали проводят сожжением анализируемого образца в токе кислорода при 1500 °С, поглощением раствором KI (pH = 7) образующегося SO_2 и титрованием его электрогенерированным иодом. В качестве флюса предложено использовать очищенную зонной плавкой медь [424], олово [425]. На сожжении анализируемой пробы с последующим титрованием SO_2 электрогенерированным иодом основан быстрый и простой способ контроля содержания серы в нефтях [426], сульфитном щелоке [427], петролейном эфире [428, 429] и горючих продуктах [430].

Кулонометрическая аргентометрия при контролируемом токе электролиза применена для определения сульфид-ионов на фоне 3 *M* по NaCl и 0,1 *M* по NaOH. Титрант Ag^I, генерируемый из активного электрода в расплавах LiCl—KCl, использован для

определения сульфид-ионов в различных объектах. К. т. т. устанавливают с помощью ионоселективного электрода, потенциометрически или биамперометрически [432—436].

Непрерывное определение SO_2 методом косвенной кулонометрии базируется на пропускании анализируемого газа через раствор электролита, содержащего избыток электрогенерированного иода. В результате химической реакции концентрация иода непрерывно убывает, что регистрируется индикаторными электродами. Концентрацию SO_2 в газовом потоке рассчитывают по градуировочному графику, выражающему зависимость потенциала индикаторных электродов от концентрации SO_2. Для устранения флуктуаций в измеряемом сигнале скорость протекания электролита через детектор, где происходит непрерывная генерация иода, должна быть строго постоянной [437, 445]. В работах [439, 446] при определении SO_2 в отходящих газах рекомендовано использовать электрогенерированный бром.

Предложено несколько конструкций кулонометрических детекторов для определения SO_2. Принцип их действия также основан на изменении концентрации иода в растворе электролита в результате протекания химической реакции. Интересно отметить применение в таком двухкамерном детекторе в качестве электрода сравнения пасты, которая представляет собой смесь бромидов ртути(I) и (II). В камере с электродом сравнения создается определенная концентрация Br_2, а в другой камере детектора генерируется бром из бромида. Равенство концентраций брома в двух камерах детектора означает, что концентрация SO_2 в газовой смеси равна нулю. При поступлении SO_2 в генераторную камеру детектора концентрация брома убывает, что регистрируется индикаторными электродами. Уменьшение брома в растворе компенсируется возрастанием тока генерации пропорционального содержанию SO_2 в газовой смеси [446].

Для определения S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ предложено использовать электрогенерированный Cr^{VI} из хромового активного электрода. Хром(VI) в слабокислых растворах H_3PO_4 окисляет I^- до I_2, который в свою очередь окисляет указанные анионы [441]. Путем изучения кривых $I = f(E)$ и определения продуктов химической и электрохимической реакций установлено, что сульфиты и тиосульфаты могут быть оттитрованы Cu^{II} [442], Cr^{VI} [443] или I_2 [622]. Титранты могут быть получены из электроактивного электрода (меди, хрома) и соответствующего раствора электролита (раствор KI) при постоянных значениях I или E. Техника работы, кулонометрические детекторы и титранты (Br_2 и I_2), применяемые для непрерывного определения H_2S, идентичны рекомендованным для контроля содержания SO_2 в газовых смесях [438, 441, 445, 446].

Проведены систематические и тщательные исследования по изучению электрохимического поведения селена(IV) и теллура(IV) на твердых электродах в различных фоновых растворах. Разработаны методики кулонометрического титрования селе-

на(IV) электрогенерированным на графитовом электроде иодидом [586, 570], селена(IV) и теллура(IV) — гипобромитом в присутствии перманганата [571, 570], титаном(III) [572] и оловом(II) [573]. Предложенные методики применены для анализа полупроводниковых соединений, шламов производства свинца и модельных растворов. В работе [574] описана методика кулонометрического титрования теллура(IV) и (VI) титаном(III), электрогенерированным на Pt-электроде из раствора 0,6 *М* по $TiOSO_4$ и 4—6 *М* по H_2SO_4. При совместном присутствии Te^{IV} и Te^{VI} в одной аликвотной части раствора титруют Te^{IV}, а в другой, после предварительного восстановления Te^{VI} до Te^{IV} концентрированной хлороводородной кислотой, — весь теллур(IV).

Разработана методика кулонометрического титрования фторид-ионов электрогенерированным Al^{III} с потенциометрической индикацией к. т. т. с помощью ионоселективного электрода. Генерирование Al^{III} ведут окислением Al-электрода на фоне 70 %-ном по C_2H_5OH и 0,3 *М* по KCl и CH_3COOH [413]. При титровании фторид-иона электрогенерированным лантаном(III) к. т. т. также устанавливают потенциометрически с помощью ионоселективного электрода [414, 415]. Лантан(III) получают из активного электрода $LaBr_3$ в водно-спиртовом растворе.

Описано кулонометрическое определение хлорид-ионов в природных водах [451], в 35 %-ной H_2SO_4, 53 %-ной H_3PO_4, 97 %-ной $HClO_4$ [452] и в растворах солей [453—457] электрогенерированными Ag^I-ионами, получаемыми из металлического серебра — анода. Конечную точку титрования устанавливают потенциометрически с одним или двумя поляризованными электродами. В тех случаях, когда использование Ag-электрода невозможно в результате действия присутствующих в анализируемом растворе окислителей (HNO_3), в качестве генераторного электрода предложено использовать электроактивную мембрану из Ag_2S [459].

Электрогенерированные ионы Hg^I, образующиеся при анодном окислении металлической ртути, применены для титрования хлорид-ионов в водных растворах [458, 461—464]. Завершение химической реакции устанавливают потенциометрически или амперометрически с помощью ртутного капающего электрода. Описана методика косвенного титрования гипохлорита в технической Ca(ClO), основанная на химической реакции ClO^- с избытком Ti^{III} и кулонометрическом титровании при pH = 8 избытка последнего электрогенерированным I_2 с биамперометрической индикацией к. т. т. [464]. Погрешность анализа вызвана в основном покрытием индикаторных электродов слоем нерастворимых примесей, присутствующих в $Ca(ClO)_2$.

Разработана кулонометрическая методика для контроля содержания хлоратов в производственных растворах. Генерацию Ti^{III} при этом проводят из кислых растворов на Hg-электроде [465], а Fe^{II} — на Pt-электроде [466]. Конечную точку титрования устанавливают биамперометрически или потенциометрически.

Титранты, рекомендованные для определения бромид-ионов, аналогичны приведенным для определения хлоридов. При кулонометрическом титровании бромидов затруднений обычно не возникает [460, 461].

5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Для определения титана в растворах его солей, сталях и сплавах после перевода их в раствор применяют в зависимости от степени окисления титана либо окислители — таллий(III), железо(III), либо восстановители — хром(II) [469—473]. При титровании окислителями, учитывая, что после химического растворения проб титан присутствует в виде Ti^{IV}, его восстанавливают до Ti^{III} цинком, жидкой амальгамой цинка или кадмия. Определение же Ti^{IV} с помощью восстановителей практически не требует предварительных операций. Так, в работе [471] полярографическим и спектрофотометрическим методами изучена устойчивость титранта — хрома(II), предложенного для определения титана(IV), и установлен выход по току Cr^{II} из хрома(III) на фоне 1,5—4,0 *M* HCl, HBr или $HClO_4$. Показано, что лучшие результаты получаются при титровании Ti^{IV} генерированными ионами хрома(II) в растворе 2—3 *M* по HBr и 0,1 *M* по $CrBr_2$ с амперометрической индикацией к. т. т.

Для ванадия известно несколько степеней окисления. Для титрования ванадия(II) в модельных растворах и искусственных смесях предложено использовать электрогенерированное железо(III) с биамперометрической индикацией к. т. т. После растворения пробы амальгамой цинка восстанавливают ванадий(V) и (IV) до V^{II} и титруют его железом(III) на фоне серной кислоты при $pH > 1$ [474]. Разработаны методики определения V^{V} и V^{IV} в смесях ионов марганца, хрома и ванадия [475], сталях, содержащих молибден и вольфрам [476, 477], и в сплавах [478, 480—482]. Для индикации к. т. т. предложены потенциометрический и биамперометрический методы. Электрогенерированные титранты из металлоактивных электродов — металлического ванадия, олова, меди и хрома — применены для определения ванадия в инструментальных сталях, сплавах, хромитовых рудах [483, 484—490, 497], латунях, бронзах [494—497], металлическом цинке [497—499].

Полученные из соответствующих металлоактивных электродов на фоне 1 *M* H_2SO_4, HCl или H_3PO_4 при различных значениях pH титранты Sn^{II}, Cu^{I}, Fe^{II}, V^{III} и V^{IV} и Pb^{II} использованы для определения хрома в двойных смесях и сплавах [484, 496, 497], первичных стандартах, алюминии и его сплавах [474, 478, 502—512], латунях, железе Армко [513, 514] и модельных растворах [515, 516]. В свою очередь, хром(VI), генерируемый из металлического хрома на фоне 0,2 *M* по H_3PO_4, HCl или H_2SO_4 рекомендован для определения марганца в латунях, сталях и бронзах [447, 494, 493, 522—524, 528]. Другим титрантом, ши-

роко применяемым для определения марганца в железе [523], ферритах [524], сталях, соединениях хрома, хромитовых рудах [443, 448, 475, 510, 524, 525], является железо(II). Последнее получают генерацией либо из растворов железа(III) при соответствующем значении pH, либо же электрорастворением железного электрода на индифферентном фоне.

При кулонометрическом определении молибдена(VI) его предварительно восстанавливают до Mo^{III}. В [474] приведена методика титрования Mo^{III} электрогенерированным железом(III) с биамперометрической индикацией к. т. т. После предварительного восстановления молибдена(VI) хромом(II) генерируют железо(III) из раствора 0,1 *М* по $FeSO_4$ и H_2SO_4.

В кулонометрическом методе титрования широко применяют титрование Mo^{VI} электрогенерированным титаном(III) [577], железом(II) [474, 578], оловом(II) [487] и ртутью(I) [460]. Указанные титранты получают либо из соответствующих растворов их солей, либо же анодным растворением металлоактивного электрода (Sn, Hg). Разработанные методики применены для анализа сплавов, сталей и модельных растворов.

Метод определения ионов железа косвенной кулонометрией так же как и классический титриметрический метод, основан на титровании Fe^{II} электрогенерированными окислителями либо же Fe^{III} соответствующими восстановителями. В качестве титрантов-окислителей для контроля содержания железа(II) в растворах гальванических ванн [526], смесях уран — железо, магнезиовюстите [528, 529], растворах солей [527, 530], искусственных смесях [530, 532] рекомендованы марганец(III), перманганат-ионы, церий(IV) и бром. Из титрантов-восстановителей для определения железа(III) в модельных растворах, искусственных смесях, латунях, сталях [473, 498, 533—535], ферритах [537, 538], дюрале [443, 484] нашли применение электрогенерированные Ti^{III}, Cu^{I}, V^{IV} и Sn^{II}.

Электрогенерированный титан(III) на Pt-электроде из раствора 0,6 *М* по $TiOSO_4$, 0,8 *М* по H_2SO_4 и 1,5 *М* по H_3PO_4 предложен для титрования рения(VII). В процессе химической реакции последний восстанавливается до Re^{IV}. В электролизере ведут генерацию титранта при 85 °С до $\approx$85 % от необходимого эквивалентного количества. Затем вводят анализируемую пробу с рением(VII) и через 4 мин продолжают генерацию до достижения к. т. т., которую регистрируют потенциометрическим методом [603].

Определение $2 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-3}$ *М* кобальта(II) основано на титровании его раствором ЭДТА, прибавляемым в избытке. Затем проводят обратное титрование избытка ЭДТА лантаном(III). Последний получают из LaB_6 на фоне борной кислоты. К. т. т. устанавливают потенциометрически [541].

Генерированный на вольфрамовом или графитовом электроде из раствора 0,2 *М* $TiCl_4$ и 4—6 *М* по HCl или H_2SO_4 титан(III) использован для точного определения Ru^{IV} в присутствии ос-

мия(IV) с потенциометрической индикацией к. т. т. [580], в смеси иридия(IV) и рутения(IV) [491]. Электрогенерированное олово(II) [582] и медь(I) [581] предложены для анализа солей иридия(IV) и рутения(IV). Показано, что микрограммовые содержания Ir^{IV} и Ru^{IV} могут быть установлены с минимальной погрешностью, если генерацию Sn^{II} вести на W-генераторном электроде при 60 °С.

Необходимо особо отметить применение косвенной кулонометрии для определения микро- и ультрамикроколичеств веществ с применением ЭДТА в качестве титранта. Описаны капиллярные ячейки для кулонометрического титрования и разработаны методики определения $1 \cdot 10^{-3}$ мкг никеля, цинка, индия в малых пробах полупроводников, сплавах, метеоритах. Показано, что наиболее перспективно для индикации к. т. т. использовать электрохимические методы [542—544, 550, 551].

Для одновременного определения общего содержания Pt^{III} и Pt^{IV} при совместном присутствии предварительно Pt^{II} окисляют до Pt^{IV} электролитически генерированным бромом с последующим восстановлением всей Pt^{IV} электрогенерированным оловом(II). Титрование ведут в растворе 4 *М* по NaBr, 0,2 *М* по $SnCl_4$ и 0,3 *М* по HCl. Конечные точки титрования фиксируют потенциометрическим методом [605].

Разработана методика кулонометрического определения Cu^{II} с помощью электрогенерированного иода с биамперометрической индикацией к. т. т. Генерирование титранта ведут в растворе 0,1 *М* по KI, 0,05 *М* по NH_4SCN и 0,1 *М* по H_2SO_4. При проведении титрования в растворе электролитов в отсутствие кислорода вводят известное количество стандартного раствора тиосульфата и генерируют иод до достижения точки эквивалентности. Затем, не прекращая генерирование, вносят анализируемый образец, добавляют избыток тиосульфата и снова титруют до достижения начального значения индикаторного тока [546]. Описано косвенное определение меди(II), основанное на титровании H^+-ионов, образующихся на аноде при осаждении Cu^{II} на ртутном катоде из слабокислого раствора (pH = 4,5) [548]. Конечную точку титрования устанавливают визуально по изменению окраски метилового красного. При определении таким методом Cu^{II} погрешность составляет 0,4 %; при титровании же Cu^{II} в расплаве $LiNO_3 + KNO_3$ иодидом $\approx 1{,}5$ %. В качестве рабочего и индикаторного электродов использована пленка, покрытая иодидом серебра, в качестве вспомогательного электрода применена платина. Анализ ведут при 430 °С и к. т. т. устанавливают потенциометрически или биамперометрически [549].

Предложено косвенное определение в присутствии Al^{III}, Sn^{IV}, Zn^{II} кадмия(II) путем осаждения его солью Рейнеке и титрования избытка последней электрогенерированной из металлоактивного электрода меди(II). Титрование проводят в 1 *М* HCl в атмосфере инертного газа при 45 °С с биамперометрической индикацией к. т. т. [588]. Для контроля содержания Cd^{II}

в модельных растворах предложено использовать электрогенерированные ионы OH^- [545].

Для контроля толщины покрытия серебряных пленок образцы растворяют в смеси $H_2O_2 + H_2SO_4$ (1 : 5) и кулонометрически титруют серебро(I) электрогенерированным из металлоактивного электрода хромом(II) [583].

Разработаны условия кулонометрического определения Hg^I и Hg^{II} электрогенерированным иодидом из твердой мембраны Ag/AgI на фоне 0,1 *M* раствора KNO_3 или 0,1—2 *M* $HClO_4$ с биамперометрической индикацией к. т. т. [607, 608]. Так же как и для титрования Ag^I для контроля содержания Hg^I в неорганических соединениях и растворах солей рекомендованы электрогенерированные из электродов второго рода титранты S^{2-}, SCN^- и I_2.

5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

Описано кулонометрическое определение лантана в электролитической ячейке с разделенными камерами в водно-спиртовом растворе электрогенерированными фторид-ионами. В качестве рабочего электрода использована твердая мембрана LaF_3, активированная европием. В качестве электролита в камере рабочего электрода раствор 1 *M* по NH_4F и HF [595].

Показана возможность титрования и других лантаноидов — Ce^{III}, Nd^{III}, Eu^{III}, Yb^{III} в водных растворах и расплавах соответствующими электрогенерированными титрантами. Наиболее часто делается определение церия(IV), например в растворах, двойных солях, сталях и сплавах. Учитывая, что церий(IV) в среде сильной кислоты ведет себя как энергичный окислитель, для его титрования предложены разнообразные электрогенерированные восстановители — Fe^{II} и Ti^{III} [533, 534], Cu [498], Mo^V [443], V^{IV} и V^{III} [514, 515], Cr^{III} [493]. Некоторые из указанных титрантов — медь(I), ванадий(IV) и (III), хром(III) — получены электрорастворением металлоактивных электродов на индифферентном фоне.

Для прецизионного определения тория(IV) в ядерных материалах предложено титровать его ионами ЭДТА. Генерацию титранта ведут на фоне 0,15 *M* раствора CH_3CO_2Na (pH = 4,5) путем восстановления на ртутном электроде комплексоната ртути(II) из 0,018—0,006 *M* его раствора. Наиболее точные результаты получаются, если генерировать приблизительно 99 % необходимого количества титранта, а затем внести аликвотную часть анализируемого раствора и продолжить генерирование титранта. Конечную точку титрования устанавливают потенциометрически с поляризованными электродами [612].

Необходимо также отметить применение электрогенерированных ионов железа(II) для определения Pu^{IV}, Np^{IV}, U^{IV}. Титрова-

ние проводят на фоне 4,5 *М* по H_2SO_4, 0,05 *М* по H_3PO_4 и по Fe^{III} с потенциометрической или амперометрической [618] индикацией к. т. т.

5.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Косвенная кулонометрия является одним из наиболее универсальных методов, широко используемых для определения органических веществ в различных объектах. Кулонометрический метод позволяет определять отдельные органические вещества и целые их классы. Учитывая большое число разнообразных органических соединений, определяемых методами косвенной кулонометрии, мы рассмотрели наиболее интересные и широко используемые титранты.

Серебро(II) известно как один из сильнейших окислителей, стандартный потенциал системы Ag^{II}/Ag^{I} в растворе азотной кислоты равен 1,70 В. В водном растворе Ag^{II} неустойчиво, поэтому его не используют как раствор титранта. Для снижения влияния диспропорционирования серебра(II) на выход по току титранта необходимо, чтобы концентрация вспомогательного реагента Ag^{I} в растворе была не менее 0,1 *М* при —10 °С, в качестве рабочего электрода используется золотой анод. Плотность тока генерации равна 1,5 ÷ 5,0 мА/см². Конечную точку титрования определяют потенциометрически или биамперометрически. Индикаторный серебряный электрод предварительно обрабатывают электрохимически или химически раствором Ag^{II} в азотной кислоте.

Серебро(II) используют для определения изоцианида, оксалилгидразина, гидрохинона и резорцина в интервале концентраций от 0,5 до 10 мг с погрешностью 1—2 % [653].

Серебро(I) используют для определения 0,01 % меркаптанов в сыром бензине. Генерацию титранта ведут из серебяного электрода в 95 %-ном растворе этилового спирта, содержащего 10 мл бензола и являющегося 0,05 *М* по $NaNO_3$ и $HClO_4$. Конечную точку титрования определяют биамперометрически [294, 644—658].

Изменение концентрации серебра(I) в электрохимической ячейке положено в основу определения меркаптанов автоматическим газоанализатором. Он имеет две ячейки: реакционную и измерительную. В реакционной ячейке находятся серебряный анод и платиновый катод. Оба электрода погружены в раствор, содержащий избыток ионов серебра(I).

До начала определения меркаптанов в реакционной камере создают избыток ионов серебра(I) и измеряют индикаторный ток с помощью ионоселективного электрода. Затем через реакционную камеру пропускают меркаптаны, которые реагируют с генерированными ионами серебра(I). После протекания химической реакции раствор с уменьшенным содержанием серебра поступает в измерительную ячейку, в которой с помощью

другого ионоселективного электрода измеряют индикаторный ток. Разность двух значений измерительного тока серебра(I) пропорциональна содержанию меркаптанов [655].

Использование в качестве кулонометрических титрантов церия(IV) и перманганат-ионов рассмотрено в работах [294, 656]. Исследованы условия кулонометрического титрования (при биамперометрической индикации к. т. т.) 10^{-2} *М* растворов этиленгликоля, тиосалициловой, меркаптоянтарной, тиогликолевой кислот и *н*-гептилмеркаптана электрогенерированными Pb^{IV} и Mn^{III} в среде уксусной кислоты. В качестве индикаторных электродов использовали два поляризованных платиновых электрода при наложенном напряжении от 300 до 600 мВ. При потенциометрической индикации к. т. т. в окислительно-восстановительных химических реакциях использован цифровой вольтметр [657]. При этом точный объем анолита, содержащий анализируемое вещество, помещают в одну часть ячейки и погружают в него электроды. В другую часть ячейки наливают католит в том же объеме. В процессе генерации титранта несколько раз измеряют потенциал Pt-электрода. Затем к стандартному раствору прибавляют раствор анализируемого вещества и измеряют потенциал электрода после прибавления каждой порции.

Хорошие результаты получены при определении этиленгликоля и тиосалициловой кислоты прямым кулонометрическим титрованием $Pb(CH_3COO)_4$ и меркаптоянтарной кислоты титрованием $Mn(CH_3COO)_3$. Титрование проводят при 20 °С.

Описан метод определения твердофазной серы в угле и других органических веществах. Определяемый образец взвешивают (для органических веществ ≈ 5 мг) и помещают в платиновую лодочку, наполовину заполненную оксидом вольфрама(VI). Лодочку с помощью магнита и рычага перемещают в нагретую часть кварцевой трубки. Сожжение и разложение образца проводят в токе кислорода при 100 °С. Образующийся при сожжении серы диоксид серы определяют микрокулонометрическим титрованием генерированным иодом.

Электрогенерированные ионы хрома(VI) были применены для определения микрограммовых количеств азобензола, натриевой соли 2,4-дигидроксиазобензол-4-сульфокислоты, 4-нитро-2-гидроксифенилазонафтола-2. Титрант получают со 100 %-ной э. т. г. из металлического хрома на фоне 0,5 *М* по $NaClO_4$ и H_3PO_4 [657].

Предложен кулонометрический метод титрования ароматических нитросоединений электрогенерированным хромом(II). Анализируемые компоненты растворяют в водно-органическом электролите. В фоновом растворе создают избыток хрома(II) и вводят анализируемую пробу. После протекания химической реакции в электрохимической ячейке вновь создают тот же избыток титранта. По *Q*, затраченному на повторную генерацию титранта до исходной его концентрации, рассчитывают содер-

жание анализируемого вещества. Достижение исходной концентрации титранта устанавливают по потенциалу индикаторного электрода. Конечную точку титрования устанавливают по графику «E — время повторной генерации титранта» [648].

Титранты, полученные из металлоактивных электродов — олово(II), железо(II), хром(II) — используют для определения нитро-, нитрозо-, азосоединений, трифенилфосфина, цистеина, меркаптанов и аскорбиновой кислоты в различных органических растворителях. В качестве фоновых электролитов используют хлорид и перхлорат лития или натрия, хлорную кислоту, ацетат натрия, галогениды тетраалкиламмония [649].

Показана возможность определения в ацетоне электрогенерированным марганцем(III) органических восстановителей — гидрохинона, гидразина и их алифатических, ароматических производных, гидразидов кислот и серусодержащих соединений [655].

В работах [655, 669] рассмотрено применение кулонометрического метода для анализа элементоорганических соединений и определения галогенов, примесей хлорид-ионов в кремнийорганических соединениях.

Активный ванадиевый электрод применяют для генерации V^{IV} в растворе 3 %-ном по сульфату калия и 0,1 M по серной кислоте. Выход титранта в этих уловиях при плотности тока 10 мА/см^2 составляет 100 %. Электрогенерированный V^{IV} предложен для определения пирокатехинов. Погрешность при определении $2 \div 10$ г пирокатехина с амперометрической индикацией к. т. т. $\leqslant 5$ % [668].

Описана возможность определения легколетучих и высококипящих хлорорганических соединений в природных водах кулонометрическим титрованием электрогенерированным бромом [659]. Погрешность при определении в питьевых и природных водах от 0,5 до 80 мкг/л хлорорганических соединений составляет приблизительно 15 %.

При определении органических веществ в качестве титранта наиболее широко используют галогены, в частности бром. Рассмотрена возможность определения электрогенерированным хлором фталевой и ненасыщенных жирных кислот, метилтиоуранила, гидразида изоникотиновой кислоты, фенола, крезола, пирокатехина, резорцинола, гидрохинона, некоторых циклических β-дикетонов, кофеина и теобромина и др. [294]. Кулонометрическое титрование электрогенерированным бромом предложено также для аминов и енольных эфиров различной структуры, дифенацена и др. Титрование проводят в 50 %-ном водном растворе уксусной кислоты, 0,2 M по бромиду калия [659, 660]. Этот же титрант предложен для экспрессного определения аминного азота после разложения органических соединений сплавлением с гидросульфатом калия [661]. При определении органических веществ электрогенерированным бромом

практически не встречаются трудности, неизбежные в классической титриметрии.

Впервые бром в качестве титранта был использован для определения гидразина, гидроксиамина и роданидов. В настоящее время электрогенерированный бром применяют для анализа целых классов органических веществ (например, фенолов и его производных), лекарственных препаратов, витаминов [294]. Разработан метод количественного определения сульфонамидов, стеариновой кислоты, аминов и парафинов в техническом продукте электрогенерированным бромом. Его генерируют из раствора, содержащего 25 мл уксусной кислоты, 3 мл хлороводородной кислоты и 4 мл насыщенного этанольного раствора бромида калия на платиновом аноде при токе электролиза 1—2 мА [660].

Для определения изомеров крезола также использован электрогенерированный бром. Конечную точку титрования устанавливают биамперометрически. Показано, что для титрования каждого изомера характерно образование двух точек эквивалентности. В первой точке образуются монобромпроизводные, а во второй — дибромпроизводные. В процессе титрования скорость генерирования брома из 0,2 *М* KBr регулируется таким образом, чтобы продолжительность определения составляла от 40 до 400 с [661].

Наиболее часто для определения олефинов в жидких и газовых средах применяют электрогенерированный бром. Конечную точку титрования устанавливают визуально, спектрофотометрически или биамперометрически.

В работе [662] приведены данные о возможности определения от 20 до 1000 ч. на млн. олефинов (этилена, пропилена, пропадиена, 1,3-бутадиена и др.) электрогенерированным бромом. Установлено, что количественному определению олефинов мешают H_2S, NO_2, SO_2 и акролеин. Присутствующий в газовой смеси оксид азота(II) не оказывает заметного влияния на определение олефинов. Соединения, мешающие определению олефинов, поглощаются водой и аскаритом.

В работе [663] подробно описана методика определения олефинов на кулонометрическом анализаторе БИ-1 с биамперометрической индикацией к. т. т. Титрование электрогенерированным бромом на данном анализаторе проводят в электрохимической ячейке, механически перемешивая в ней раствор электролита. Время генерации регистрируют электрическим секундомером с погрешностью 1 %.

При определении предельных углеводородов их чаще всего сжигают в токе кислорода. Образующийся диоксид углерода определяют кулонометрическим титрованием электрогенерированными ионами OH^- с pH-метрической индикацией к. т. т. Для определения ароматических углеводородов применяют либо этот же способ, либо реакцию нитрования с последующим измерением интенсивности окраски полученного соединения.

Так как дифференцированное определение в одной пробе непредельных, предельных и ароматических углеводородов невозможно с учетом их различной реакционной способности, разработаны твердые поглотители для разделения углеводородов по классам. Это разделение основано на использовании иммобилизованных сорбентов на основе нитрата ртути(II), селективно поглощающих непредельные углеводороды, и перхлората ртути(II), поглощающего непредельные и ароматические углеводороды [666]. На основе использования указанных сорбентов разработана методика [667] определения совместно присутствующих в отработавших газах транспортных средств непредельных, предельных и ароматических углеводородов:

1) непредельные углеводороды определяют электрогенерированным бромом; 2) сумму предельных (П) и ароматических (А) углеводородов (П + А) определяют после предварительного поглощения непредельных углеводородов нитратом ртути(II); 3) предельные углеводороды определяют после предварительного поглощения непредельных и ароматических углеводородов перхлоратом ртути(II). Содержание ароматических углеводородов рассчитывают по разности $А = (П + А) - П$.

Гипобромит-ионы относительно редко применяют для определения органических соединений. В работе [668] описано определение меркаптоуксусной и β-меркаптопропионовой кислот электрогенерированным гипобромитом с потенциометрической индикацией к. т. т. при $I \neq 0$. Погрешность при определении 25 ÷ 100 мкг меркаптанов составляет 2 %. В [294] описано определение гипобромитом бензосульфокислоты, аланина, аминомасляной кислоты, хлоргидратов аминоуксусной кислоты и ее этилового эфира, а также сульфаниловой кислоты. Показана возможность определения аминного азота в кремнийорганических аминах электрогенерированным гипобромитом на кулонометрическом анализаторе БИ-1. Генерацию титранта проводят на фоне 1 *М* по КВг в фосфатном буфере при pH = 3,2 [669]. Способность гипобромита количественно реагировать в водном растворе с сульфоновыми солями использована для кулонометрического определения выхода целлюлозы [670].

Электрогенерированный иод также редко используют для определения органических соединений. Показана возможность определения электрогенерированным иодом β-аминонафтиламидотиогликолевой кислоты и политионат-ионов [672, 673]. Определение гидразина, 2,3-димеркаптопропанола, ксантогенатов, моно- и дифенолов, меркаптанов, сахаров, а также других органических соединений электрогенерированным иодом описано в работах [294, 674, 675].

Разработан кулонометрический метод одновременного микроопределения C, H и Te в органических веществах. Метод основан на сухом сожжении вещества в токе кислорода. Применив специальную технику сожжения, теллур количественно удерживают в виде диоксида в кварцевой гильзе, после чего

переводят в теллуритовый комплекс, который быстро и количественно реагирует с тиосульфатом натрия. Избыток последнего титруют электрогенерированным иодом. Определение водорода проводят по Q, затраченному на электролиз воды, пары которой поглощаются в кулонометрической ячейке. Для определения диоксида углерода использован метод, состоящий в электрогенерировании в кулонометрической ячейке OH^--ионов, которые затем взаимодействуют с CO_2. Определение всех трех элементов осуществляют с помощью кулонометра «Раделкис ОН-404».

Описано определение *п*-нитрофенола, бензойной и аскорбиновой кислот и фенола в изопропаноле и *м*-крезоле [676], погрешность при определении 5 мг бензойной кислоты составляет 15 %.

Кулонометрическое титрование органических кислот (бензойной, янтарной, лимонной, сульфосалициловой и их бинарных смесей) проводят с помощью OH^--ионов, генерируемых на катоде в среде смесей органических растворителей, рассмотрено в работе [677].

Исследована возможность определения хинона и хлорнафтохинонов [675], *о*-нитрофенола, 1-нитронафталина электрогенерированным титаном(III). Генерацию титранта проводят на Pt-катоде при токе электролиза 2 мА в 0,4 M водно-этанольном растворе $TiCl_4$.

Определение фенаксазона-3, фенаксазона-5 и других органических соединений подобного класса методом косвенной кулонометрии электрогенерированным титаном(III) проводят при генерации титранта на фоне 0,4 M по $TiCl_4$, 0,7 M по HCl и 2,0 M по H_2SO_4 [678, 679].

Глава 6

ПРИМЕНЕНИЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЗОВ

Одним из основных направлений в аналитической химии в последние годы становится автоматизация контроля и определения содержания различных газообразных веществ в атмосфере, поэтому целесообразно описать анализ газов в отдельной главе. Газоанализаторы на основе электроаналитических методов должны обладать быстродействием, высокой точностью, стабильностью показаний, компактностью, высокой степенью автоматизации при простоте обслуживания и надежности.

В последнее время в кулонометрии газов начали применять электроды, частично погруженные (э. ч. п.) в раствор электролита. Использование э. ч. п. открывает новые возможности для решения как теоретических, так и практических задач. По данным, полученным при изучении электровосстановления H_2 на э. ч. п. в растворе электролита, подобные электроды работают

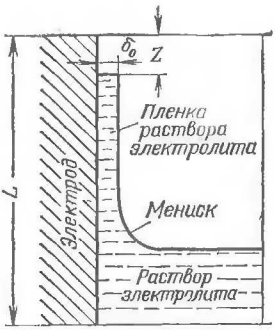


Рис. 6.1. Расположение мениска и пленки раствора электролита на частично погруженном электроде:
L — общая длина электрода; δ_0 — толщина пленки; Z — непогруженная часть электрода.

примерно в 20 раз эффективнее по сравнению с полностью погруженными. Величина тока на э. ч. п. для электроактивного газа пропорциональна длине трехфазной границы и практически не зависит от материала электрода. Возможны несколько способов подачи электрохимически активного газа к месту протекания электрохимического процесса.

1. Электроактивный газ растворяется в растворе электролита и диффундирует к поверхности электрода.

2. Газ адсорбируется на выступающей над раствором электролита поверхности электрода и мигрирует вдоль этой поверхности или растворяется в металле и диффундирует к границе электрод — раствор электролита.

3. Газ адсорбируется на границе раздела фаз и мигрирует к поверхности электрода.

Благодаря действию капиллярных сил раствор электролита образует на э. ч. п. мениск и тонкую пленку раствора электролита на поверхности электрода над мениском (рис. 6.1). Благодаря этой пленке диффузионный поток электроактивного газа к поверхности электрода резко увеличивается, обусловливая возрастание тока. Подобный результат аналогичен эффекту увеличения скорости перемешивания или повышения концентрации газа для полностью погруженного электрода. Обычно э. ч. п. имеют форму цилиндра, пластины или полой трубки, частично погруженной в раствор. Если электролит смачивает поверхность электрода, то в присутствии компонентов, необходимых для протекания электрохимической реакции, поверхность электрода играет роль катализатора. Такой углерод может быть выполнен из пористого или гладкого материала.

Восстановление газообразного электроактивного вещества А при стационарной диффузии его через пленку непроточного раствора электролита на поверхности э. ч. п. протекает по схеме

$$A + ne^- \rightleftarrows B$$

при условии, что отсутствует проскок газа и продукты электродной реакции не претерпевают дальнейших превращений. Вещество А диффундирует через пленку раствора электролита толщиной δ_0 и адсорбируется на поверхности э. ч. п., где протекает электрохимическая реакция. К поверхности пленки А доставляется вместе с прокачиваемой анализируемой газовой смесью, а дальнейший перенос А через пленку электролита осуществляется за счет диффузии. Градиент концентрации А вблизи

поверхности электрода может быть выражен уравнением

$$\partial c_A/\partial x = [c_A - c_A(0)]/\delta_0 \qquad (6.1)$$

где c_A — концентрация электроактивного газа в газовом потоке; $c_A(0)$ — концентрация вещества у поверхности электрода; δ_0 — толщина пленки раствора электролита, приближенно принятая независимой от высоты.

Ток $I_э$ для процесса восстановления А на поверхности электрода может быть рассчитан из первого закона Фика без учета миграции:

$$I_э = nFSD(\partial c_A/\partial x)_{x=0} \qquad (6.2)$$

С учетом уравнения (6.1) восстановления А (6.2) можно переписать в следующем виде:

$$I_э = nFSD[c_A - c_A(0)]/\delta_0 \qquad (6.3)$$

Если приближенно принять, что концентрация А у поверхности электрода равна 0 $[c_A(0) = 0]$, то:

$$I_э = nFSD(c_A/\delta_0) \qquad (6.4)$$

Рассмотрим измерительный (рабочий) электрод в виде сегмента в пространстве и в виде цилиндра с пленкой непроточного раствора электролита. Каждая точка поверхности сегмента генерирует ток $dI_э$:

$$dI_э = 2\pi Ridx \qquad (6.5)$$

где R — радиус окружности; i — плотность тока; x — координата (высота) рассматриваемой точки.

Для цилиндрического электрода получим:

$$dI_э = 2\pi ridx \qquad (6.6)$$

где r — радиус цилиндра.

В каждый момент времени при известной концентрации электроактивного газа средняя толщина пленки δ_0 раствора электролита на поверхности электрода может быть рассчитана из уравнения

$$I_\tau = \frac{n}{M} FSD(c_A/\delta_0) \qquad (6.7)$$

где I_τ — ток в момент времени τ.

При образовании пленки раствора электролита на поверхности э. ч. п. вся поверхность сегмента генерирует ток:

$$I_э = 2\pi Rih \qquad (6.8)$$

где h — высота сегмента.

Поверхность цилиндра генерирует ток:

$$I = 2\pi RiH \qquad (6.9)$$

где H — высота цилиндра.

Поскольку

$$i = I_э/S_{ист} \qquad (6.10)$$

где $S_{ист}$ — истинная поверхность сетчатого электрода в виде сегмента, равна

$$S_{ист} = 2\pi Rlb\sqrt{n_{отв}} \quad (6.11)$$

где l — длина сетки; b — ширина сетки; $n_{отв}$ — число отверстий на 1 см²

то ток, генерируемый всей поверхностью сегмента, смоченной пленкой электролита, с учетом (6.11), выражается уравнением:

$$I_э = 2\pi RnFD\,(c_A/\delta_0)\,h \quad (6.12)$$

а ток, генерируемый поверхностью цилиндрического электрода:

$$I_э = 2\pi RnFD\,(c_A/\delta_0)\,H \quad (6.13)$$

Толщину пленки раствора электролита на поверхности э. ч. п. при известных концентрациях электроактивного вещества и коэффициента диффузии можно рассчитать несколькими способами, например по уравнению (6.7). Результаты вычисления, полученные на основании экспериментальных данных, показали, что толщина пленки электролита на поверхности платинового электрода остается практически постоянной. В качестве примера ниже приведены результаты определения δ_0 для некоторого интервала концентраций хлора (0,26 ÷ 5,28 мг/м³) на платиновом электроде в растворе 0,1 M по KCl и K_2SO_4 при $F = 96\,500$ Кл, $n = 3$, $D = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹; расход анализируемого газа — $Q_V = 10 \div 100$ л/ч, $S_{эл} = 3{,}8$ см²:

c_{Cl_2}, мг/м³	0,26	0,66	1,32	1,38	5,28
$I_т$, мкА	2,5	5,0	10,0	15,0	45,0
δ_0, мкм	10	12	12	12	11

Из приведенных данных видно, что при постоянном расходе анализируемой газовой смеси Q_V средняя толщина пленки составляет 10—12 мкм, что согласуется с данными, полученными в работе [681] для электроокисления водорода на полупогруженном электроде. Увеличение расхода анализируемой газовой смеси от 10 до 100 л/ч при постоянной концентрации хлора 0,1 мг/м³ приводит к возрастанию измеряемого тока в 3 раза (от 1,5 до 5,0 мкА). Естественно предположить, что увеличение тока связано с уменьшением δ_0. Действительно, определение толщины пленки на поверхности электрода показало, что с увеличением расхода анализируемой газовой смеси с 10 до 100 л/ч δ_0 уменьшается примерно в 5 раз (табл. 6.1).

Из данных, приведенных в табл. 6.1 для электровосстановления хлора на платиновом электроде, видно, что уменьшение δ_0 при увеличении расхода анализируемой газовой смеси приводит к возрастанию отношения тока электролиза в каждый момент времени $I_т$ к фоновому току $I_ф$.

Увеличение отношения $I_т$ к фоновому току при возрастании расхода анализируемой газовой смеси должно позволить на 1—2 порядка снизить минимально определяемую концентрацию электроактивного газа и уменьшить время реагирования ПИП (устройство, однозначно преобразующее значение концентрации измеряемого газообразного компонента в электрический сиг-

Таблица 6.1. Значения I_τ и δ_0 на э. ч. п в зависимости от расхода анализируемого газа Q_V
($F = 96\,500$ кЛ, $n = 2$, $D = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$, $S_{эл} = 2{,}8$ см^2, $c_{Cl_2} = 0{,}1$ мг/м^3)

Q_V, л/ч	I_τ, мкА	$I_ф$, мкА	$I_\tau/I_ф$	δ_0, мкм
10	1,5	0,20	7,5	10,0
40	2,2	0,20	11,0	4,2
70	4,0	0,25	16,0	2,4
100	5,2	0,30	17,3	1,8

нал) с э. ч. п. в непроточный раствор электролита по сравнению с таковыми барботажного типа.

Все это можно подтвердить и расчетными методами, если за критерий оценки определяемой концентрации электроактивного газа принять ток, снимаемый с ПИП, в котором в качестве рабочего электрода используется э. ч. п. в непроточный раствор электролита (при $\delta_0 = 0{,}1$ мкм и $D = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$):

c_{Cl_2}, мг/м^3	0,03	0,03	$3 \cdot 10^4$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
$S_{эл}$, см^2	3,8	100	3,8	3,8
I_τ, мкА	26,8	1505,4	26,8	0,1

В наших расчетах, увеличивая поверхность рабочего электрода, мы можем принять $I_ф = 0$, поскольку в ПИП с э. ч. п. анализируемый газ практически постоянно соприкасается с малым объемом электролита и не загрязняет его. Из приведенных данных видно, что при поверхности рабочего электрода, равной 3,8 см^2, можно практически определить примерно $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ мг/м^3 электроактивного газа.

Приведенные данные показывают, что, варьируя за счет расхода анализируемой газовой смеси толщину диффузионного слоя и массу электроактивного определяемого вещества, поступающую в единицу времени в ПИП, можно регулировать стабильность его работы и регистрируемый сигнал в виде электрического тока.

Оценим динамические возможности ПИП с э. ч. п. За критерий для сравнения указанного ПИП с другими преобразователями концентраций возьмем время переходного процесса.

Уравнение материального баланса для ПИП с э. ч. п. имеет вид

$$\partial c_э/\partial\tau = (\alpha c_A Q_V/V) - DSc_A/(\delta_0 V) - c_A Q_V/(\alpha SV) \qquad (6.14)$$

где $\partial c_э/\partial\tau$ — концентрация А в непроточном растворе электролита; α — коэффициент стехиометрии; c_A — концентрация А в газовом потоке; Q_V — расход анализируемого газа; V — объем раствора электролита, соприкасающегося с рабочим электродом; $DSc_A/(\delta_0 V)$ — диффузионный поток электроактивного газа к поверхности рабочего электрода; $c_A Q_V/(\alpha SV)$ — проскок электроактивного газа через пленку электролита; площадь рабочего электрода.

Решая уравнение (6.14), удовлетворяющее начальному значению $c = 0$ ($\tau = 0$), получим в отсутствие проскока:

$$c_э = \left[c_A Q_V (\alpha^2 S - 1)/\alpha S\right] (\delta_0/DS) \left(1 - e^{-(DS/\delta_0 V)\tau}\right) \quad (6.15)$$

Ток электролиза при электропревращении электроактивного газообразного вещества из раствора электролита в каждый момент времени описывается следующим уравнением:

$$I_\tau = F\,(n/M)\,DS\,(\delta_0/\delta)\,c_э \quad (6.16)$$

Подставляя $c_э$ из уравнения (6.15) в уравнение (6.16), получим:

$$I_\tau = F\,(n/M)\,c_A Q_V \left[(\alpha^2 S - 1)/\alpha S\right] \left(1 - e^{-(DS/\delta_0 V)\tau}\right) \quad (6.17)$$

Поскольку $F(n/M)\,c_A Q_V$ — предельный диффузионный ток ($I_{пр}$), то уравнение (6.17) примет следующий вид:

$$I_\tau = I_{пр} \left[(\alpha^2 S - 1)/\alpha S\right] \left(1 - e^{-(DS\,\delta_0 V)\tau}\right) \quad (6.18)$$

Из уравнения (6.18) можно определить время реагирования ПИП (выхода) при изменении концентрации электроактивного газа от c_1 до c_2. При этом $c_1 < c_2$.

При $\alpha = 1$ уравнение (6.17) принимает вид

$$I_\tau = I_{пр} \left[1 - (1/S)\right] \left(1 - e^{-(DS\,\delta_0 V)\tau}\right) \quad (6.19)$$

Уравнение времени реагирования (схода) ПИП при изменении электроактивного компонента в газовом потоке от c_2 до c_1, когда $\alpha = 1$, имеет вид

$$I_\tau = I_{пр} \left[1 - (1/S)\right] e^{-(DS/\delta_0 V)\tau} \quad (6.20)$$

В отсутствие проскока А через ПИП уравнения (6.19) и (6.20) принимают вид:

$$I_\tau = I_{пр} \left(1 - e^{-(DS/\delta_0 V)\tau}\right) \quad (6.21)$$

$$I_\tau = I_{пр} e^{-(DS/\delta_0 V)\tau} \quad (6.22)$$

Логарифмируя уравнение (6.20), найдем основной конструктивный параметр (отношение площади электрода S к объему электролита V) для определения газообразного вещества:

$$\lg I_\tau = \lg I_{пр} + \lg \left[1 - (1/S)\right] - 0{,}43\,(DS/\delta_0 V)\,\tau \quad (6.23)$$

Принимая $I_\tau = 0{,}05 I_{пр}$ (т. е. процесс электролиза завершен на 95 %), получим:

$$\lg (I_{пр}/0{,}05 I_{пр}) + \lg \left[1 - (1/S)\right] = 0{,}43\,(DS/\delta_0 V)\,\tau \quad (6.24)$$

отсюда

$$S/V = \lg 20 \left[1 - (1/S)\right] 0{,}43\,(D/\delta_0)\,\tau \quad (6.25)$$

Логарифмируя уравнение (6.22), получим:

$$\lg I_\tau = \lg I_{пр} - 0{,}43\,(DS/\delta_0 V)\,\tau \quad (6.26)$$

$$\lg 20 = 0{,}43\,(DS/\delta_0 V)\,\tau \quad (6.27)$$

$$S/V = 1{,}3010/0{,}43\,(D/\delta_0)\,\tau \quad (6.28)$$

$$S/V = 3\delta_0/(\tau D) \quad (6.29)$$

Поскольку отношение площади электрода к объему раствора электролита есть основной параметр ПИП, влияющий на время его реагирования при изменении концентрации газообразного вещества в газовом потоке, найдем при постоянном значении δ_0 оптимальные значения S/V. Зададимся определенными значениями времени реагирования ПИП при различных концентрациях А, например хлора (0,26—5,28 мг/м^3). В качестве примера в табл. 6.2 приведены полученные по уравнению (6.29) данные по изменению S/V и V для $c_{Cl_2} = 0{,}26$ мг/м^3 в зависимости от заданного времени реагирования (время выхода на 95 %-ное значение сигнала).

Из полученных данных следует, что:

1) каждому времени реагирования соответствует определенное значение S/V; 2) ПИП с временем реагирования меньше 60 с может быть получен только на электродах, смоченных пленкой электролита (очень малое значение V), т. е. на э. ч. п.; 3) ПИП барботажного типа при существующих конструкциях не может быть получен с временем реагирования меньше 180—200 с, поскольку при этом практически невозможно реализовать необходимое значение S/V; 4) для конструирования ПИП с минимальным временем реагирования <30 с необходимо добиваться соотношения $S/V \geqslant 10$ см$^{-1}$ (такое соотношение может быть реализовано при использовании электродов, смоченных пленкой электролита при толщине диффузионного слоя не более 12 мкм). На рис. 6.2 приведен ПИП с э. ч. п.

Экспериментальная проверка уравнений (6.21) и (6.22) на примере определения кислорода в газовых смесях показала, что при реализации соотношения S/V 13,8 и 17,3 см$^{-1}$ время реагирования ПИП при изменении концентрации O_2 от 0 до 21 % (объемн.) составляет 10 и 8 с соответственно.

Рассмотрим определение электронеактивного газообразного вещества В с предшествующей химической реакцией с вещест-

Таблица 6.2. Значения S/V и V в зависимости от времени реагирования ПИП ($S_{эл} = 3{,}8$ см^2, $D = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$, $\delta_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ см, $Q_V = 2{,}8$ см^3/с, $n = 3$)

Время реагирования ПИП, с	Без проскока		С проскоком	
	V, см^3	S/V, см$^{-1}$	V, см^3	S/V, см$^{-1}$
10	0,1	27	0,2	25,1
30	0,4	9	0,4	8,4
60	0,8	4,5	0,9	4,2
120	1,7	2,2	1,7	2,2
150	2,1	1,8	2,2	1,7
180	2,5	1,5	2,7	1,4
210	2,9	1,2	3,2	1,2
240	3,4	1,1	3,8	1,0
300	4,2	0,9	4,4	0,8

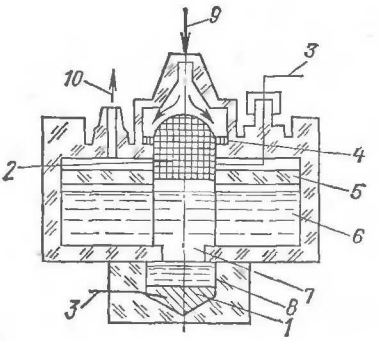


Рис. 6.2. Первичный измерительный преобразователь концентрации кислорода с измерительным электродом, смоченным пленкой раствора электролита:

1 — вспомогательный электрод; *2* — измерительный электрод; *3* — токосъемники с измерительного и вспомогательного электродов; *4* — резиновая прокладка; *5* — перегородка; *6* — камера с раствором непроточного электролита; *7* — керамическая основа измерительного электрода; *8* — вспомогательная камера; *9* — ввод анализируемого газа; *10* — вывод анализируемого газа.

вом D. Электроактивный продукт C, образующийся в процессе химической реакции, восстанавливается на рабочем электроде с образованием D

$$B + D \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} C + E; \quad C + ne^- \rightleftarrows D \tag{6.30}$$

Концентрация D велика, и ее можно считать постоянной в отличие от концентрации B.

Обозначим через K_1 константу скорости прямой химической реакции, а через K_2 — обратной. Через K обозначим константу равновесия между концентрациями C и D

$$K = K_1/K_2 = c_C c_E/(c_B c_D) \tag{6.31}$$

Определение B складывается из следующих последовательных стадий: поступление газовой смеси в объем электролита ПИП, химическое взаимодействие B и D в объеме раствора электролита с образованием вещества C; перенос вещества C к э. ч. п. площадью поверхности S и его электровосстановление. Предположим, что химическое взаимодействие B с D происходит в объеме раствора ПИП толщиной μ, а продукт C восстанавливается на электроде. Рассчитаем динамические характеристики такого ПИП. Уравнение материального баланса для ПИП в отсутствие проскока анализируемого газа аналогично уравнению (6.14) и имеет следующий вид:

$$\partial c_C/\partial\tau = (K\alpha c_B Q_V/V) - D\,(S/\delta_0)\,(c_C/V) \tag{6.32}$$

где c_C — концентрация электроактивного компонента C в газовом потоке; α — коэффициент стехиометрии химической реакции, протекающей в объеме раствора электролита ПИП; c_B — концентрация электронеактивного определяемого компонента B в газовом потоке; Q_V — расход анализируемого газа; V — объем электролита, соприкасающегося с рабочим электродом; $D(S/\delta_0)\,(c_C/V)$ — диффузионный поток к поверхности рабочего электрода; D — коэффициент диффузии; δ_0 — толщина диффузионного слоя.

Решая уравнение (6.32) относительно c_C, получим (6.33):

$$c_C = [K\alpha c_B Q_V \delta/(DS)]\,(1 - e^{-(DS/\delta_0 V)\tau}) \tag{6.33}$$

При условии, что все молекулы образующегося в реакционном слое компонента C реагируют на электроде и его концентрация

на поверхности электрода практически равна нулю, получим следующее выражение для образующегося в единицу времени числа молей вещества С [1]:

$$(\partial N_C(x, \tau)/\partial\tau)_{x=0} = \mu(\partial c_C(x, \tau)/\partial\tau)_{x=0} \quad (6.34)$$

Из этого уравнения можно получить выражение для тока в любой момент времени:

$$I_\tau = nFS\mu K_1 \partial c/\partial\tau \quad (6.35)$$

Поскольку $c_C \approx c_B$, то I_τ пропорционален концентрации c_B в газовом потоке.

Подставив в уравнение (6.35) значение c_C из уравнения (6.33), получим:

$$I_\tau = nF\mu K_1 K(\alpha c_B Q_V \delta_0/D)(1 - e^{-(DS/\delta_0 V)\tau}) \quad (6.36)$$

Учитывая, что толщина реакционного слоя μ равна

$$\mu = K^{1/2}D^{1/2}/K_1^{1/2} \quad (6.37)$$

и предельный диффузионный ток составляет

$$I_{пр} = Fc_B Q_V (n/M) \quad (6.38)$$

то с учетом уравнений (6.36) и (6.37) уравнение (6.35) примет следующий вид:

$$I_\tau = I_{пр}\mu\alpha K_1^{1/2}K^{3/2}D^{-1/2}\delta_0(1 - e^{-(DS/\delta_0 V)\tau}) \quad (6.39)$$

Уравнение (6.39) описывает время реагирования ПИП (время выхода) газообразного вещества с предшествующей химической реакцией при возрастании концентрации определяемого электронеактивного газа от c_1 к c_2 ($c_1 < c_2$). Уравнение времени реагирования (схода) ПИП при уменьшении концентрации определяемого газообразного вещества в газовом потоке имеет следующий вид:

$$I_\tau = I_{пр}\mu\alpha K_1^{1/2}K^{3/2}D^{-1/2}\delta_0 e^{-(DS/\delta_0 V)\tau} \quad (6.40)$$

Как указывалось ранее, отношение S/V является основным параметром ПИП, влияющим на его динамические характеристики. Логарифмируя уравнение (6.40), найдем оптимальные значения отношения S/V при определении электронеактивного газа. Принимая, что $I_\tau = 0{,}05I_0$, получим:

$$S/V = \lg(20\alpha K_1^{1/2}K^{3/2}D^{-1/2}\delta_0)/0{,}43(D/\delta_0)\tau \quad (6.41)$$

Рассчитаем отношение S/V для ПИП на примере определения NO_2 с предшествующей химической реакцией:

$$NO_2 + 2Br^- + 2H^+ \longrightarrow NO + H_2O + Br_2 \quad (6.42)$$

На рабочем электроде протекает электрохимическая реакция:

$$Br_2 \xrightarrow{2e^-} 2Br^- \quad (6.43)$$

Таблица 6.3. **Значения константы равновесия (K) при различных концентрациях брома и диоксида азота**

I_τ, мкА	c_{Br_2}, мг/м³	c_{NO_2}, мг/м³	K	$\bar{K}$
0,83	2,3	0,27	8,5	
1,80	5,0	0,57	8,6	8,5
2,65	7,3	0,87	8,4	

Для вычисления отношения S/V по уравнению (6.39) необходимо рассчитать значения δ_0, μ и концентрацию брома — продукта, образующегося в результате химической реакции и участвующего в электродной реакции. Ток при электролизе электроактивного вещества Br_2 в растворе равен:

$$I_\tau = Fn\,(1/M)\,D_{Br_2}S\,(c_{Br_2}/\delta_0) \qquad (6.44)$$

откуда

$$\delta_0 = F\,(n/M)\,D_{Br_2}Sc_{Br_2}/I\tau \qquad (6.45)$$

Если электропревращение Br_2 реализуется со 100 %-ной эффективностью тока, то количество образующегося в результате химической реакции (6.42) брома можно рассчитать на основании закона Фарадея.

Значения μ при различных произвольных значениях K_2 и $D = 1{,}2\cdot10^{-5}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$ приведены ниже:

K_2	10^2	10^4	10^6	10^8	10^{10}
μ см	$3{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-5}$	$3{,}5\cdot10^{-6}$	$3{,}5\cdot10^{-7}$	$3{,}5\cdot10^{-6}$

Приведенные данные рассчитаны по уравнению

$$\mu = \sqrt{D_{NO_2}/K_2} \qquad (6.46)$$

Значения K, рассчитанные при коэффициенте активности, равном 1, и различных конкретных концентрациях компонентов C (брома) и D (диоксида азота) по уравнению (6.30), приведены в табл. 6.3.

Полученные значения δ_0, μ и K были использованы для расчета отношений S/V по уравнению (6.39). Отношения S/V были рассчитаны для различных заданных значений переходного времени ($\tau_п$).

При определении низких концентраций (на уровне ПДК) газообразного вещества с целью снижения погрешности анализа целесообразно увеличить выходной сигнал ПИП, для чего через ПИП пропускают газ с расходом выше 40—50 л/ч. При этом, однако, возможен проскок определяемого компонента через реакционный слой раствора электролита ПИП. Для определения влияния расхода анализируемого газа (Q_V) и проскока газа на динамические характеристики ПИП в случаях использования предшествующей химической реакции составим уравне-

Таблица 6.4. **Значения S/V в зависимости от величины переходного времени**

τ, с	S/V, $см^{-1}$		
	$K_1=8{,}5\cdot10^{-2}$; $\mu=3{,}5\cdot10^{-4}$	$K_1=8{,}5\cdot10^{-6}$; $\mu=3{,}5\cdot10^{-6}$	$K_1=8{,}5\cdot10^{-10}$; $\mu=3{,}5\cdot10^{-8}$
30	3,7	6,6	7,6
60	1,9	3,3	3,8
120	1,0	1,7	1,0
180	1,6	1,1	1,3
600	0,13	0,33	0,38
900	0,12	0,22	0,25
1020	0,11	0,20	0,22

ние материального баланса для ПИП:

$$\partial c_C/\partial\tau = [(K\alpha c_B Q_V/V) - DS/(\delta_0 c_C)]/[V - (Q_V c_B/SV)] \qquad (6.47)$$

где $Q_V c_B/(SV)$ соответствует проскоку анализируемого газа через ПИП.

Решая уравнение (6.47) относительно c_C, получим:

$$c_C = [c_B Q_V (K\alpha S - 1)/(SV)]\,[1 - e^{-[DS/(\delta_0 V)]\tau}] \qquad (6.48)$$

С учетом уравнений (6.16) и (6.47) получим уравнение времени схода (6.49) и времени выхода (6.50) ПИП на правильное показание

$$I_\tau = I_0 M\mu K_1\delta_0\,[1/(DS)]\,(K\alpha S - 1)\,e^{-[DS/(\delta_0 V)]\tau} \qquad (6.49)$$

$$I_\tau = I_0 M\mu K_1\delta_0\,[1/(DS)]\,(K\alpha S - 1)\,(1 - e^{-[DS/(\delta_0 V)]\tau}) \qquad (6.50)$$

Допуская, что $I_\tau = 0{,}05\,I_0$ и решая уравнение (6.49), получим следующее уравнение для отношения S/V:

$$S/V = \lg\,[20M\mu K_1\delta_0\,(1/DS)\,(K\alpha S - 1)/0{,}43\,(D/\delta_0)\,\tau] \qquad (6.51)$$

Результаты расчетов по уравнению (6.51) приведены в табл. 6.4.

На основании составленных уравнений и полученных с их помощью данных можно сделать следующие выводы.

1. Соотношение S/V ПИП находится в определенной зависимости от переходного времени; с увеличением отношения S/V уменьшается время выхода на правильное показание ПИП.

2. При определении газообразного вещества с предшествующей химической реакцией динамические характеристики ПИП можно улучшить, пропуская через него большие объемы анализируемого газа в единицу времени.

3. Увеличивая толщину реакционного слоя, можно добиться возрастания измеряемого сигнала ПИП за счет полноты протекания предшествующей химической реакции в растворе электролита.

Возможно несколько типов реакций газообразного вещества при кулонометрическом определении.

1. Определяемое газообразное вещество А электроактивно:

$$A + ne^- \rightleftarrows C \qquad (6.52)$$

Ток при необходимом значении потенциала электрода ПИП определяется кинетикой электрохимической реакции и скоростью переноса А.

2. Определяемое газообразное вещество В электронеактивно, и потому электрохимическому процессу предшествует химическая реакция в объеме раствора электролита с вспомогательным реагентом Е, продукт химической реакции С — электроактивен:

$$B + E \rightleftarrows C; \quad C + ne^- \rightleftarrows E \qquad (6.53)$$

3. Определяемое газообразное вещество Х электронеактивно, продукт (ХТ) химического взаимодействия Х с титрантом Т также не участвует в электродной реакции:

$$X + T \longrightarrow XT \qquad (6.54)$$

Количество титранта Т, затраченного на взаимодействие с Х, восполняется электропревращением Р в растворе:

$$P + ne^- \longrightarrow T \qquad (6.55)$$

Момент достижения равновесия контролируют потенциометрическим или другими методами.

Первый тип реакций наблюдается при определении галогенов, кислорода, оксида углерода и др. Например

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^- \qquad (6.56)$$

реакции второго типа — при определении NO_2, SO_2, H_2S, например

$$NO_2 + 2H^+ + 2Br^- \rightleftarrows NO + H_2O + Br_2 \qquad (6.57)$$

реакции третьего типа — при определении CO_2, NH_3 и др., например

$$CO_2 + 2OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O \qquad (6.58)$$

$$2H_2O - 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2HO^- \qquad (6.59)$$

6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

Водород определяют кулонометрическим методом с высокой точностью и надежностью.

Водород вымывают аргоном из пробы при высокой температуре. Выделившийся молекулярный водород окисляют оксидом меди (II) до воды. Добавляют нитрид натрия, образующийся аммиак поглощают 5 *М* раствором бромида натрия и титруют электрогенерированным гипобромитом. К. т. т. устанавливают амперометрически. Предложенный метод позволяет определять до $1 \cdot 10^{-5}$ % водорода в нержавеющей стали, металлическом олове и других металлах.

Метод, разработанный для определения микроколичеств водорода в органических соединениях, основан на сожжении вещества в потоке кислорода. Продукты сгорания собирают в газо-

метр, а затем с небольшой скоростью пропускают через кулонометрическую ячейку и измеряют установившийся в ячейке ток [687].

Кулонометрию при контролируемом потенциале рабочего электрода применяют для определения относительной наводороженности сталей [688]. Водород, растворенный в образце стали, подвергают по мере диффузии его из толщи металла электрохимическому окислению в 1 *М* растворе гидроксида калия. Поскольку в качестве анода используют образец анализируемого металла, то в процессе электролиза по мере уменьшения содержания водорода потенциал увеличивается, а ток уменьшается. Для определения малых количеств водорода можно использовать пористые рабочие электроды, через которые проходит анализируемый газ.

На принципе водородно-кислородного топливного элемента создан ПИП для определения до 4 % водорода [689]. В этом ПИП в качестве рабочего электрода предложено использовать платинированное золото, а в качестве вспомогательного электрода хлорсеребряный электрод. Для обеспечения кулонометрического режима работы в ПИП к поверхности измерительного электрода за счет использования полимерной мембраны пропускают ограниченный объем электроактивного вещества.

Для определения содержания водорода в различных газовых смесях разработан [609] ПИП, который имеет специальную емкость, заполненную раствором электролита, и приспособление для ввода пробы газа, пористый рабочий электрод, одна поверхность которого контактирует с протекающим газом, а вторая — омывается раствором электролита. Параллельно второй поверхности рабочего электрода установлен вспомогательный электрод, имеющий геометрию, подобную геометрии ячейки.

В кулонометрических титраторах, предложенных для определения водорода в газовых средах, используют трехэлектродную систему. Она включает в себя измерительный, вспомогательный и генерирующий электроды. Анализируемый газ подается через распылитель в раствор электролита ячейки титратора.

Известна другая модификация ПИП, в которой анализируемый газ, содержащий водород, циркулирует по поверхности раствора электролита, соприкасающегося с пористой поверхностью рабочего электрода. Различные устройства и электрохимические газоанализаторы для измерения концентрации газов, в том числе и водорода, описаны в работе [691].

6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

Правильный контроль за средним содержанием и пространственно-временной изменчивостью концентраций, в частности диоксида углерода, необходим для решения важных практических задач.

В атмосферу ежегодно поступает более 200 млн. т. диоксида углерода, загрязняя атмосферу, он наносит ущерб не только природной среде, но и самому человеку, при этом опасность определяется не только его суммарным содержанием, но и распределением в приземном слое атмосферы.

Кулонометрическое определение CO_2 проводят либо непосредственным восстановлением диоксида углерода на твердом электроде, либо пропусканием известного объема анализируемого газа через хорошо перемешанный и постоянно обновляемый раствор электролита с предварительно установленным (электрогенерацией ионов OH^-) значением pH (обозначим $pH_н$). При поглощении раствором электролита диоксида углерода из газовой смеси происходит отклонение от $pH_н$ до некоторого конечного значения pH (обозначим $pH_к$). Электрогенерацией ионов OH^- доводят pH раствора в электролитической ячейке до $pH_н$. Количество электричества, затраченное на достижение $pH_н$ поглотительного раствора от $pH_к$, пропорционально содержанию CO_2 в газовой смеси [386, 387, 692].

Автоматический газоанализатор, работающий по этому принципу, не требует частотно-импульсного сигнала и сложного электронного оборудования. Подобно анализатору «Куломатик», он собран на интегральных микросхемах и позволяет непрерывно контролировать содержание $1 \cdot 10^{-3} — 5 \cdot 10^{-2}$ % (объемн.) CO_2 в газовой смеси. В качестве рабочего электрода использованы платиновый или графитовый электрод, индикаторного — стеклянный электрод, поглотительным раствором является 1,0 *М* раствор $Ba(ClO_4)_2$ с pH = 9,5. На рис. 6.3 приведен ПИП диоксида углерода.

Автоматический газоанализатор, разработанный на основе кулонометрического метода определения диоксида углерода с помощью генерированных ионов OH^- из непроточного раствора электролита и установленный в самолете-лаборатории, применен для измерения содержания и распределения CO_2 в атмосфере.

Предложено несколько способов определения CO_2 с использованием различных растворителей диметилформамида, пиридина и изопропанола [693]. Показано, что диметилформамид и пиридин очень нестабильны и имеют большой фон. Изопропанол — стабильный растворитель, однако после кратковременной работы его нужно возобновлять вследствие образования нерастворимых продуктов реакции.

Для непрерывного определения микроконцентраций CO в атмосфере предложена кулонометрическая установка (рис. 6.4), состоящая из следующих составных узлов: воздухозаборной, очистительной, окислительной и измерительной частей. С целью удаления мешающих компонентов из анализируемой газовой смеси в систему очистки включены следующие сорбенты: аскарит, активированный уголь, пемза, пропитанная концентрированной H_2SO_4, и пемза, пропитанная 1 *М* раствором нитрата

ртути. В качестве чувствительного элемента газоанализатора разработан ПИП с раствором электролита 0,1 *М* по KCl. Градуировка и испытания ПИП показали линейную зависимость выходного сигнала от концентрации CO. Минимально определяемая концентрация CO — 0,5 мг/м³. Время выхода на показание — 5 мин, ошибка — 5 % [693, 694].

Разработана установка [695] для определения CO после реакции с I_2O_5 (кулонометрическое определение выделившегося I_2). Анодную камеру ПИП заполняют анионитом АВ-18, улавливающим I_2. В ПИП раствором электролита является 25-ный раствор LiCl, содержащий 5 % CdI_2. Рабочий электрод (Pt-сетка) поляризуют напряжением 380 мВ. Оксид иода(V) наносят при 450 °C на фторопласт 4Д, выдерживают при 220 °C 20—30 ч и 1 ч при 120 °C. Пробу анализируемого воздуха пропускают через окислитель при 120 °C. Определению мешают непредельные и ароматические углеводороды, окислители и кислоты. Поэтому в рабочую схему включена очистительная система из сорбентов: щелочного поглотителя, пропитанного $KMnO_4$, сферохрома, пропитанного насыщенными растворами LiCl или LiBr, раствора Hg_2SO_4 в концентрированной H_2SO_4,

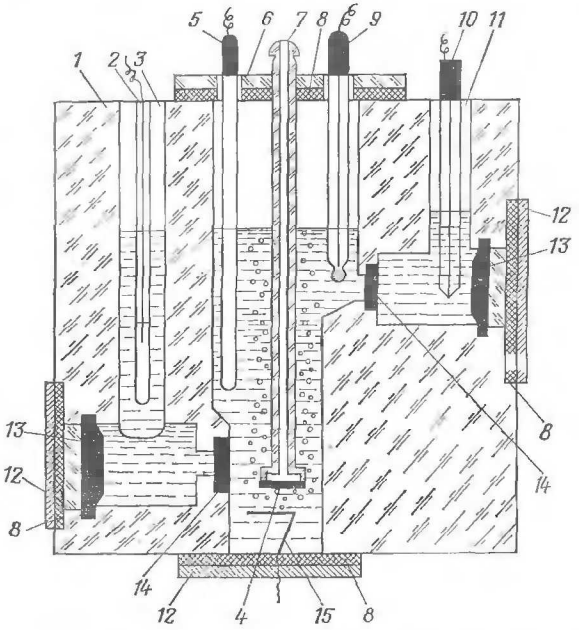


Рис. 6.3. Первичный измерительный преобразователь концентрации диоксида углерода с непроточным раствором электролита:

1 — корпус электролитической ячейки; *2* — вспомогательный графитовый электрод; *3* — камера для вспомогательного электрода; *4* — мембрана из крупнопористого абразива; *5* — термокомпенсатор; *6* — крышка корпуса; *7* — распылитель; *8* — резиновые прокладки; *9* — индикаторный электрод; *10* — электрод сравнения; *11* — камера с электродом сравнения; *12* — металлические фланцы; *13* — уплотнительные корпуса; *14* — ионообменные мембраны; *15* — платиновый рабочий электрод.

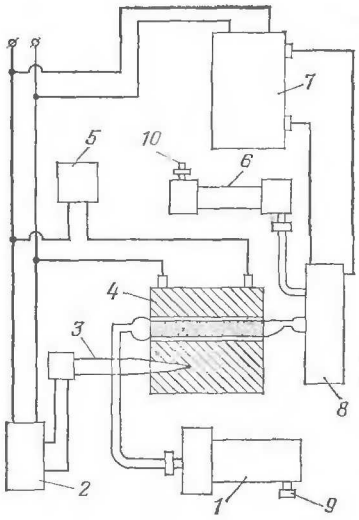


Рис. 6.4. Блок-схема автоматического газоанализатора оксида углерода:
1 — система очистки; *2* — регулятор температуры; *3* — контактный терморегулятор; *4* — печь, в которой находится трубка с окислителем; *5* — термисторный регулятор напряжения; *6* — расходомер; *7* — регистрирующий потенциометр; *8* — первичный измерительный преобразователь; *9* — штуцер для ввода анализируемого газа; *10* — штуцер для вывода анализируемого газа.

активированного угля и ангидрона. Выход по току окисления CO составляет 94 ± 4 % при концентрации CO 2—50 мг/м^3.

Показано [696], что определение CO, основанное на измерении изменения потенциала окислительно - восстановительной системы, образующейся в результате взаимодействия оксида углерода с окислителем в присутствии K_2PdI_4 при pH = 7, имеет ряд недостатков. Их можно устранить, если определение CO проводить по предельному диффузионному току окисления палладия, протекающему со 100 %-ной эффективностью. При этом происходит непрерывная регенерация катализатора и исключается необходимость применения в ПИП непроточного раствора электролита. Содержание оксида углерода в газовой смеси можно рассчитать либо по количеству электричества, затраченному на электропревращение палладия, либо по предельному диффузионному току окисления CO при непрерывном барботировании анализируемого газа через непроточный раствор электролита ПИП.

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА

Основное количество диоксида азота поступает в атмосферу с выбросами производственных печей и отработавшими газами автомобилей. Они содержат до 0,05 % (объемн.) NO_2. Другие оксиды азота, такие как NO, N_2O_3, N_2O_5, также встречаются в загрязненной атмосфере, но их нельзя определить непосредственно в газовой фазе. Присутствие незначительных количеств оксидов азота совместно с углеводородами в атмосфере оказывает неблагоприятное воздействие на человека.

Разработан способ определения нитритов, основанный на непосредственном их электроокислении до нитратов в слабокислых буферных растворах с pH = 3,7 — 7,0 при потенциале платинового рабочего электрода 0,95 В (отн. нас. к. э.) [697]. Для определения низких концентраций NO, NO_2 и CO разработан ПИП, в котором рабочий электрод (катод), изготовленный из платины, контактирует с атмосферным воздухом. В простран-

ство между рабочим и вспомогательным электродами, нанесенными на гидрофобный материал, помещен третий, платиновый электрод. В качестве раствора электролита используют водные растворы, помещенные в соответствующую матрицу (асбестовая бумага, поливинилхлорид и др.).

Показано [698], что, регулируя потенциал рабочего электрода в пределах от 0,9 до 1,9 В, можно повысить избирательность определения NO и NO_2 в воздухе в присутствии сравнительно больших количеств CO и других примесей. При определении NO перед ПИП помещают два фильтра, один из которых поглощает H_2S, другой — NO_2.

Снизить нижний предел определяемых концентраций оксидов азота стало возможным при использовании предшествующей химической реакции. Продукт, образующийся в результате химической реакции, электровосстанавливается на рабочем электроде при контролируемом потенциале, и по току электролиза рассчитывают содержание определяемого компонента в газовой смеси.

В качестве раствора электролита при определении NO_2 с предшествующей химической реакцией используют бромид или иодид калия.

Реакция протекает по следующей схеме:

$$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3 \qquad (6.60)$$

$$2HNO_2 + 2X^- + 2H^+ \longrightarrow 2NO_2 + 2H_2O + X_2 \qquad (6.61)$$

$$X_2 + 2e^- \rightleftarrows 2X^- \qquad (6.62)$$

где X^- — бромид или иодид.

Для определения стехиометрического коэффициента перехода NO_2 в HNO_2 разработан дозатор диоксида азота.

Для определения от 10^{-2} до 10^{-6} % NO и NO_2 в отработавших газах разработан ПИП с проточным раствором электролита [698].

Для длительного автоматического определения диоксида азота в газовых смесях, атмосфере и отработавших газах двигателей внутреннего сгорания разработан ПИП с частично погруженным в непроточный раствор электролита (10 %-ный по KBr и 1 %-ный по H_2SO_4) рабочим электродом. Рабочий электрод изготовлен из платины, вспомогательный — из угля марки БАУ или 1Б [699]. На рис. 6.5 приведена блок-схема газоанализатора диоксида азота описанного ПИП.

Предложен ПИП, действие которого основано на измерении потенциалов рабочего электрода. ПИП состоит из катодного и анодного отделений, разделенных солевым мостиком, заполненных соответственно $1 \div 8$ и 0,1 *М* растворами иодида калия, с электродами из платиновой сетки. Ток, возникающий при окислении диоксидом азота части иодида до иода в катодной камере, является мерой концентрации окислителя в газе [700].

Для определения диоксида азота в воздухе его пропускают через раствор иодида или бромида серебра. Продукт химической

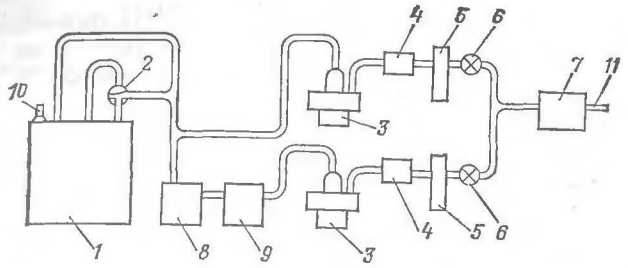


Рис. 6.5. Блок-схема автоматического газоанализатора диоксида азота:
1 — блок очистки; *2* — трехходовый кран; *3* — первичные измерительные преобразователи; *4* — патроны с силикагелем; *5* — расходомер; *6* — регуляторы расхода; *7* — побудитель расхода; *8* — поглотитель для диоксида азота; *9* — емкость с иммобилизованным окислителем; *10* — штуцер для ввода газа; *11* — штуцер для вывода газа.

реакции (иод или бром) электролитически восстанавливается на рабочем платиновом электроде. Рабочий и вспомогательный электроды поляризуют от внешнего источника тока. Содержание влаги (свыше 50 %) в анализируемой пробе газа замедляет определение диоксида азота, но не сказывается на нижнем пределе определяемых концентраций.

Для определения NO_2 разработан [701] ПИП с пористым электродом ($RbAg_4I_5$, AgI, AgBr, AgCl, KI_3 или CdI_2). Определить низкие концентрации NO_2 в воздухе удается, если проводить предшествующую химическую реакцию с иодидом на твердом пористом сорбенте, нагретом до 150 ÷ 200 °С. В качестве хемосорбента использован порошкообразный фторопласт, на который нанесен спиртовой раствор, насыщенный CdI_2. Выделяющийся в результате предшествующей химической реакции с NO_2 иод выносится в ПИП, где восстанавливается [702]. Мерой концентрации NO_2 в газовом потоке является ток восстановления иода.

Предложен метод определения низких концентраций NO_2 ($3{,}5 \cdot 10^{-2}$ ppm) с использованием в качестве раствора электролита 0,2 *М* KI с pH = 3,1. Выделяющийся при взаимодействии с NO_2 иод восстанавливается на платиновом рабочем электроде при потенциале 0,2 ÷ 0,4 В (отн. х. с. э.) [703].

В систему контроля воздуха на содержание NO и NO_2 внедрены электрохимические приборы с твердым органическим электролитом. В стадии разработки находятся ПИП, обладающие улучшенными механическими и электрохимическими характеристиками за счет применения в качестве электролита безводных гелей, образующихся при взаимодействии безводных растворителей и синтетических полимеров. Приведены материалы электродов и составы гель-электродов ПИП, рекомендованных для определения фосгена, H_2S, SO_2, NO_2, Cl_2, O_2 [704].

Описано несколько других типов ПИП для определения NO_2 в атмосфере с предшествующей химической реакцией. От рассмотренных они отличаются либо конструктивными параметрами, либо составом электролита и способом нанесения его на

пористый сорбент. Общим недостатком ПИП для определения NO_2 является зависимость показаний от присутствия в анализируемой пробе других окислителей (озона, хлора) и восстановителей (диоксида серы, сероводорода, непредельных углеводородов). Мешающее влияние озона устраняют, пропуская анализируемый газ через измельченный натуральный каучук, избирательно сорбирующий озон, или предварительно нагревая газ в кварцевой трубке до 500—600 °С. Диоксид серы и сероводород поглощают триоксидом хрома, нанесенным на стекловолокно. Для очистки анализируемого газа от примесей, мешающих определению NO_2, применяют диоксид серебра, нанесенный на гранулированный тефлон; степень очистки достигает 96 %.

Определение NO в газовой смеси проводят в помощью одного из описанных ПИП после предварительного окисления NO до NO_2 в газовой, жидкой или твердой фазах подходящим окислителем. Для окисления оксида азота до диоксида в жидкой фазе могут быть использованы водные растворы окислителей: пероксид водорода, перманганат и бихромат калия или натрия, триоксид хрома, гипохлорит калия. Окисление оксида азота в водных растворах может протекать до диоксида азота или азотной кислоты в зависимости от концентрации окислителя и его стандартного окислительно-восстановительного потенциала. Достигнуть 100 %-ной степени окисления оксида азота до диоксида трудно вследствие частичного диспропорционирования его с образованием HNO_2 и HNO_3. В качестве окислителей оксида азота испытаны периодат, персульфат, перманганат и бихроматы калия и натрия, приготовленные в кислых и щелочных водных растворах в различных концентрациях и нанесенные на твердые носители. Наши исследования показали, что наилучшей окисляющей способностью обладает 50 %-ный раствор бихромата натрия в 10 %-ной H_2SO_4, нанесенный на диатомит.

Для окисления оксида азота в отработавших и отходящих газах кислородом воздуха при повышенных температурах (100 ÷ 400 °С) в качестве катализаторов предложено использовать оксиды металлов (Mn, Fe, Co, Ni) или их смеси с различными добавками, нанесенными на инертный носитель. В частности, удается добиться высокой степени окисления оксида азота, используя катализаторы на основе меди и хрома, железа и никеля, лантана и кобальта, которые обеспечивают практически полное окисление оксида азота до 99 % уже при 25 °С [705].

6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ОЗОНА

Определение содержания кислорода в различных объектах, изучение распределения его и корреляция с другими газообразными компонентами в атмосфере является одной из важных задач.

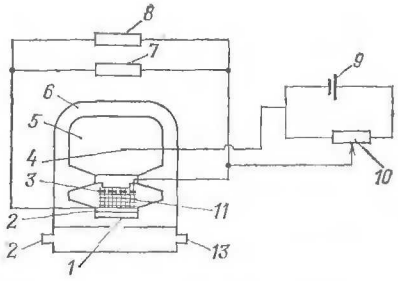


Рис. 6.6. Электрическая схема измерения кислорода первичным измерительным преобразователем с двумя катодами и одним анодом:
1 — мембрана Ф-4МБ; *2* — рабочий электрод (первый катод); *3* — второй катод; *4* — вспомогательный электрод (анод); *5* — анодная камера; *6* — корпус ПИП; *7* — внешнее постоянное сопротивление; *8* — самопишущий потенциометр; *9* — источник стабилизированного питания; *10* — переменное сопротивление; *11* — пористый материал; *12* — штуцер для ввода газа; *13* — штуцер для вывода газа.

Кулонометрический метод широко используют для контроля содержания кислорода в газовых средах. В работе [706] описан вариант ПИП, отличающийся более низким пределом обнаружения [$1 \cdot 10^{-3}$ % (объемн.)] и малым размером. ПИП состоит из рабочего и вспомогательного электродов, пористой диафрагмы, разделяющей электроды и содержащей в порах раствор электролита, источника постоянного тока и регистрирующего прибора. Твердые рабочий и вспомогательный электроды могут быть изготовлены из нержавеющей стали, тантала и т. п. Рабочий электрод в виде пористого листа, проволочной спирали или сетки поляризуют от внешнего источника тока до потенциала —0,5 ÷ —1,0 В.

Содержание O_2 в газовом потоке в каждый момент времени устанавливают по току электролиза $I_э$:

$$I_э = 0{,}263 c Q_V P\,(298/T) \qquad (6.63)$$

где 0,263 — поправочный коэффициент; c — концентрация O_2 в анализируемом газе, ppm; Q_V — скорость потока газа, см³/мин; P — абсолютное давление, Па; T — температура.

Описан ПИП (рис. 6.6) с большим ресурсом непрерывной работы (1 год). ПИП имеет непроточный раствор электролита, два катода из золота и один анод из платины. Электролитическое восстановление O_2 происходит на катоде *2*. Потенциал, необходимый для протекания требуемой электрохимической реакции, создается путем наложения извне от стабилизированного источника напряжения 2,0 В на электродную пару Au — Pt. Раствор электролита — ацетат натрия — имеет pH = 7,9. Кислые и щелочные газы, присутствующие в атмосферном воздухе, определению кислорода не мешают. Содержание кислорода в каждый момент времени рассчитывают по току, снимаемому с катодов *2* и *3*, замкнутых на постоянное сопротивление [707].

Разработан [708] способ контроля концентраций газов в газовых средах по количеству электричества, затрачиваемого в процессе протекания электрохимической реакции на рабочем электроде при определенном значении потенциала. Выходной сигнал в цепи индикаторного и вспомогательного электродов измеряют после установления равенства парциальных давлений газов в анализируемой среде, соприкасающейся с полимерной мембраной, а также в зоне между мембраной и индикаторным

электродом. Подобный способ обеспечивает независимость сигналов ПИП от температуры, повышает точность и надежность результатов анализа по сравнению с обычной схемой измерения.

Описано устройство для измерения потребления O_2 в процессе биоокисления органических соединений. Кислород, потребленный в ходе биохимического окисления, возмещается путем его анодной генерации в электролизере. Необходимое при этом количество электричества измеряется автоматически и является мерой потребляемого кислорода [709].

Предложена установка для определения количества O_2, расходуемого на сожжение окисляемого вещества в анализируемом материале. Установка состоит из двух ПИП, сигналы которых автоматически обрабатывают. В первом ПИП определяют Q_1, соответствующее содержанию кислорода в газовой смеси, во втором ПИП определяют Q_2, соответствующее содержанию кислорода в газовой смеси после сожжения анализируемого образца. По разности $Q_1—Q_2$ рассчитывают количество кислорода, затраченное на сожжение органического вещества [710]. Продолжительность определения 3 мин.

Исследована возможность использования в ПИП для определения кислорода взамен раствора электролита ионообменной мембраны [711]. При этом применяют два электрода из никелевой сетки, покрытые платиновой чернью и разделенные увлажненной ионообменной мембраной в Н-форме. Анализируемый газ, предварительно увлажненный, подается в обе камеры ПИП. При попадании кислорода на границу раздела металл — мембрана — газ происходит электровосстановление кислорода. При этом регистрируется ток, соответствующий восстановлению кислорода.

Определение кислорода заметно усложняется, когда необходимо контролировать его содержание в горячих газах. Охлаждение горячих газов и анализ их в нормальных условиях создает дополнительную погрешность за счет нарушения равновесия между компонентами газовой фазы и жидкости (конденсация ее паров). Для определения кислорода в горячих газах применяют твердоэлектролитные ПИП [712]. В основе метода лежит свойство стабилизированного оксидов циркония или тория проводить электрический ток при $700 \div 1200$ °С. Высокотемпературная ячейка такого типа представляет собой полую металлокерамическую трубку, на внешней и внутренней сторонах которой расположены два пористых электрода. Один из них омывается газом с известным парциальным давлением O_2 (например, воздухом), а другой — анализируемым газом. Электрический сигнал с электродов в такой системе формируется за счет образования гальванической пары. Сигнал пропорционален логарифму отношений парциальных давлений кислорода. Одна из серьезных проблем в ПИП такого типа — трудность обеспечения хорошего контакта электродов с твердым электролитом в течение длительного времени работы при высоких температурах

в промышленных условиях. Область применения твердоэлектролитных ПИП ограничивается решением специфических задач газового анализа ввиду особых требований: высокая рабочая температура, повышенное требование к стандартной газовой смеси и ее чистоте.

В работе [713] рассмотрен принцип действия твердоэлектролитного ПИП для измерения микроконцентраций кислорода. Выведены зависимости для времени реагирования ПИП и проведена их экспериментальная проверка. Предложен метод для прецизионных измерений микроконцентраций кислорода в газовых смесях, не содержащих водород, углеводороды и другие примеси, реагирующие с кислородом при 700—900 °С. При обратной полярности приложенного напряжения метод применим для дозирования кислорода в потоке газа. В результате анализа физико-химических процессов, протекающих в ячейке, установлено, что погрешность измерения, обусловленная проскоком кислорода с потоком газа при измерениях микроконцентраций, зависит от конструкционных параметров и уменьшается с увеличением напряжения питания, температуры и длины элемента и может быть сведена до минимума. Составляющая погрешность, обусловленная неполной проводимостью, не влияет существенно на основную погрешность, которая зависит главным образом от точности измерения тока и расхода анализируемого газа. Пределы измерений 0,2—1000 ppm кислорода перекрываются 8-ю диапазонами измерения анализатора. Основная погрешность лабораторной модели — ±2 %, промышленной — ±4 %; время полного установления показаний — 2 мин; контролируемые газы должны находиться под избыточным давлением 0,2 ÷ 400 МПа [714].

Сконструирована аппаратура, в которой использован ПИП на основе стабилизированного ZrO_2 и пористого платинового электрода. Показано, что при 1000 °С контроль за содержанием кислорода осуществляется с высокой точностью.

Для контроля содержания озона в основном используют его способность реагировать с бромидом или иодидом. Так, при автоматическом непрерывном определении 0,05—1,0 мг/м³ озона газовую смесь барботируют через раствор, 2 %-ный по NaBr и 0,01 %-ный по NaI на фоне фосфатного буферного раствора. Продукт химической реакции (иод или бром) восстанавливают на рабочем электроде [715] при потенциале, равном 0,2—0,5 В. Значения потенциала 0,2 ÷ 0,5 В (отн. х. с. э.) создают с помощью вспомогательного угольного, свинцового или серебряного электродов [716].

6.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ И СЕРОВОДОРОДА

Интерес к изучению содержания серусодержащих соединений (H_2S, SO_2) в газовой фазе вызван тем, что они входят в состав различных аэрозолей, мигрирующих в атмосфере под действием различных факторов. Кроме того, соединения серы

ядовиты и оказывают губительное влияние на флору и фауну. Поэтому необходимо постоянно контролировать содержание H_2S и SO_2 в атмосфере. Бóльшая часть природной серы попадает в атмосферу в виде H_2S. Диоксид серы встречается в природе в составе газообразных продуктов вулканических извержений. Диоксид серы образуется при горении серы, угля, при обжиге железного колчедана и сульфидов цветных металлов.

Разработан автоматический газоанализатор для определения содержания SO_2 в воздухе помещений или в атмосфере. Анализируемый газ с расходом 8 л/ч барботируется непрерывно через раствор электролита — 10—15 %-ную H_2SO_4, содержащую кристаллы иода. В результате химической реакции SO_2 с I_2, образуются иодид-ионы, которые окисляются на платиновом рабочем электроде. Величина тока окисления в каждый момент времени соответствует концентрации SO_2. Время начала реагирования ПИП — 30 с, время установления показаний — 7—10 мин, погрешность измерения — 10 % (отн.) [717].

В ПИП, предложенном для определения SO_2, иодид-ионы также окисляют на платиновом рабочем электроде. В качестве вспомогательного электрода используют смесь диоксида марганца с углем, находящимся в контакте с платиновой сеткой. Установлено, что при расходе анализируемого газа 0,1—20 мл/мин показание ПИП остается неизменным. Минимально определяемая концентрация SO_2 — 0,03 мг/м³ [718]. Этот же принцип определения положен в основу контроля содержания серы в нефтях, которую сжигают при высокой температуре.

В настоящее время в мире выпускается в промышленном масштабе свыше 60 типов газоанализаторов для контроля содержания SO_2 в атмосфере. В основу действия этих газоанализаторов положено 13 аналитических методов. Наиболее точным и надежным является газоанализатор, работа которого основана на принципе кулонометрии. В частности, в США работает свыше 400 кулонометрических газоанализаторов для контроля содержания SO_2 в атмосфере. Различные модификации кулонометрических газоанализаторов для контроля содержания SO_2 также используют в других странах, например в Чехословакии.

В работе [719] рассмотрены возможности точного кулонометрического определения SO_2 в воздухе и исследованы случайные и систематические погрешности измерения. Предложено уравнение для расчета содержания SO_2 с учетом возможных поправок для учета погрешностей за счет побочных процессов. Показано, что случайные погрешности обусловлены колебаниями тока и расхода газа. Систематические погрешности связаны с физико-химическими процессами, протекающими в ПИП.

Разработан метод определения SO_2 в воздухе, основанный на реакции поглощения SO_2 с помощью PbO_2 и последующем анодном окислении образующегося продукта химической реакции при контролируемом потенциале в среде 1 *М* $HClO_4$. Электроды готовят электровыделением β-PbO_2 на золотую или гра-

фитовую основу. Золотой электрод занимает 50—75 % объема, графитовый электрод — 5—10 % объема ПИП. При определении $1 \cdot 10^{-3}$ % (объемн.) SO_2 в анализируемом растворе стандартное отклонение на рабочем графитовом PbO_2 электроде составляет ±0,72 %. При меньших концентрациях SO_2 воспроизводимость всегда в пределах ±10 %. При использовании золотого электрода с выделенным на его поверхности β-PbO_2 удается определить $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ % SO_2 с погрешностью не менее 10 % (отн.).

Для определения H_2S предложено окислять его до серы в 28 %-ном растворе серной кислоты при контролируемом потенциале рабочего электрода. Необходимое значение потенциала для протекания электрохимической реакции обеспечивают с помощью автоматической электронной схемы, встроенной в газоанализатор. Показано, что существует линейная зависимость тока электроокисления H_2S от его содержания в газовой смеси [720].

6.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Необходимость определения галогенов в атмосфере вызвана их широким применением в виде различных органических и неорганических соединений в разных областях деятельности человека.

Для определения хлора в газовых смесях разработан ПИП, в котором рабочий электрод из платины выступает на 20 мм над поверхностью раствора электролита (20 %-ный HCl). Хлор из газовой фазы растворяется в тонкой пленке электролита, покрывающей рабочий электрод, и восстанавливается на рабочем электроде со 100 %-ной эффективностью тока. Интервал определяемых концентраций хлора составляет в одном диапазоне 0—10 % и в другом 0—100 % [721].

При определении микрограммовых количеств хлора и хлороводорода анализируемую газовую смесь пропускают через раствор, содержащий $NaHCO_3$ или H_3AsO_4. Количество образующихся в результате химической реакции Cl^- и AsO^- определяют кулонометрически с погрешностью 2 %. По результатам определения анионов рассчитывают содержание Cl_2 и HCl в газовой смеси [722].

Для определения хлора и брома в газовых смесях в широкой области концентраций их предварительно поглощают из газовой смеси $2 \div 10\,M$ HCl и восстанавливают на платиновом рабочем электроде при контролируемом потенциале рабочего электрода. Содержание хлора и брома рассчитывают по закону Фарадея [723].

Для определения галогенов на уровне ПДК и выше разработан ПИП с частично погруженным в раствор электролита рабочим электродом. Рассмотрено влияние различных факторов (длина погруженного в раствор электролита рабочего электрода и его материал, pH и состав электролита, присутствие

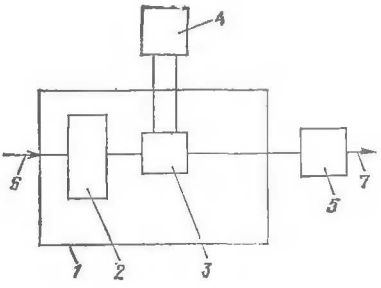


Рис. 6.7. Блок-схема автоматического газоанализатора галогенов:

1 — блок термостатирования; *2* — блок очистки; *3* — первичный измерительный преобразователь; *4* — регистрирующий потенциометр; *5* — блок поддержания и регулирования расхода газовой смеси; *6* — ввод анализируемого газа; *7* — вывод анализируемого газа.

поверхностно-активных веществ, величина поляризующего напряжения) на ток, снимаемый с частично погруженного электрода при постоянной концентрации электроактивного газа. Исследованы природа вспомогательного электрода, состав продуктов химических и электрохимических реакций, исходя из требуемых пределов обнаружения, стабильности, ресурса непрерывной работы газоанализатора, и рекомендованы следующие условия для кулонометрического определения галогенов: раствор электролита — 0,1 ÷ 1,0 *М* по HCl; рабочий электрод — платиновая сетка, частично погруженная в раствор электролита; потенциал рабочего электрода для электровосстановления хлора — от —0,1 до 0,1 В, брома и иода от 0,1 до 0,3 В; вспомогательный электрод — уголь 1Б; расход газовой смеси — от 3 до 28 л/ч.

ПИП с электродом, частично погруженным в раствор электролита, использован в газоанализаторе (рис. 6.7), примененном для определения в газовой смеси аэрозоля хлората кальция, используемого в качестве дефолианта. Определение основано на взаимодействии дефолианта с хлороводородной кислотой с выделением эквивалентного количества хлора. Выделившийся хлор уносится газом-носителем в ПИП и восстанавливается на рабочем электроде. Нижняя граница определяемых концентраций дефолианта — $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ мг/л. Определению галогенов в атмосфере разработанным методом не мешают сероводород, диоксид азота и диоксид серы, если их концентрации не превышают $8{,}0 \cdot 10^{-2}$, 7,0 и 2,0 мг/м^3 соответственно [724, 725]. Кулонометрический метод предложено использовать для микроопределений галогенов в элементоорганических соединениях после их разложения в потоке кислорода [726].

Глава 7

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Кулонометрию в различных вариантах используют для решения разнообразных прикладных задач химии. Рассмотренные выше методы давно нашли применение для определения тол-

щины металлических покрытий, анализа оксидных и коррозионных пленок, приготовления стандартных растворов и газовых смесей, определения числа электронов, принимающих участие в электрохимических реакциях окисления — восстановления неорганических и органических соединений. С помощью кулонометрии разрабатывают и оценивают емкости ионообменных мембран, приготовляют стандартные растворы неорганических соединений в органических растворителях, а также решают другие прикладные задачи, входящие непосредственно в сферу деятельности химика-аналитика. Применение кулонометрии в перечисленных выше аспектах заметно сокращает (по сравнению с классическими методами анализа) время получения необходимой информации при одновременном снижении погрешности и увеличении правильности полученных результатов.

7.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ. АНАЛИЗ МИКРООБРАЗЦОВ

Впервые возможность применения кулонометрического метода для определения толщины оксидных и металлических пленок или покрытий на металлах показал Гроуэр на примере измерения толщины оловянного покрытия на меди [1]. Впоследствии этот усовершенствованный метод был использован для определения толщины пленок из продуктов коррозии на металле и при анализе металлических покрытий. Почти все рассмотренные варианты прямой кулонометрии применяют при анализе тонких металлических слоев и пленок [727, 728]. Использование метода ППК при $E_{р.э} = \text{const}$ или $I_э = \text{const}$ для этой цели основано на предварительном растворении анализируемого образца в соответствующих растворителях с последующим выделением определяемого элемента на подходящем рабочем электроде [729, 730]. Так, при определении слоя серебра, нанесенного на медную пластинку, образец предварительно растворяют, затем серебро(I) восстанавливают на ртутном электроде из раствора цианида калия. Химическое растворение образца предшествует процессу электрохимического определения и в дифференциальной субстехиометрической кулонометрии. Этот метод использован для определения кадмия в припоях и стандартных образцах [255].

Метод ПГК успешно применяют для определения металлических покрытий, нанесенных на подложку из другого материала (электроактивного или индифферентного). Например, при определении толщины металлического (серебряного) покрытия, нанесенного на электропроводящую основу из другого металла, анализируемый объект подключают в качестве анода к источнику постоянного тока. В качестве катода подключают графитовый стержень. Катод и анод погружают в раствор электролита (например, 0,05 M по H_2SO_4 и K_2SO_4). Анод (анализируемый объект) и электрод сравнения (например, х. с. э.) подключаются

к потенциометру типа Р-307. Электрод сравнения контактирует с рабочей камерой ячейки через электролитический ключ, также заполненный указанным раствором электролита. Электрорастворение серебра с поверхности детали проводят в растворе электролита при постоянном токе электролиза, одновременно измеряя продолжительность электролиза. Конец растворения серебра устанавливают по резкому скачку потенциала, регистрируемому с помощью потенциометра. Толщину покрытия h (в мкм) рассчитывают по формуле

$$h = m1000/S\gamma \qquad (7.1)$$

где m — масса серебра, растворенного с поверхности детали; мг; γ — плотность серебра, г/см^3; S — поверхность детали, мм^2

Этим способом можно также определять толщину серебряных покрытий, нанесенных на органическую основу (например, толщину серебряного покрытия, нанесенного на текстолитовые полосы).

В некоторых методиках с использованием ПГК предварительно растворяют пленку, а затем из полученного раствора полностью выделяют определяемый элемент на платиновом или графитовом катоде, реверсируют ток и регистрируют продолжительность растворения осадка [256, 265]. По другим методикам полное осаждение проводят в одном фоновом растворе, а электрорастворение — в другом. Например, при определении микроколичеств Te^{IV} последний осаждают из кипящего 10 %-ного раствора серной кислоты на платиновом катоде, а анодное растворение проводят в 10 %-ном растворе хлороводородной кислоты [731].

Разработаны методики определения содержания меди [253], серебра, никеля, висмута, селена, золота и других элементов в припоях, полупроводниках, металлических контактах и сплавах [253, 261, 269, 274, 283]. На рис. 7.1 приведена схема установки для определения содержания металлов в сплавах и припоях методом ПГК.

При анализе металлических покрытий наибольшее применение из методов косвенной кулонометрии находит титрование при

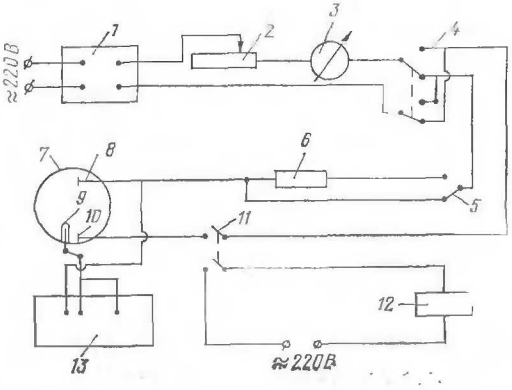


Рис. 7.1. Схема установки для определения содержания металлов в сплавах и припоях в электрохимической ячейке с неразделенными камерами:

1 — универсальный источник питания; *2* — переменное сопротивление; *3* — миллиамперметр; *4* — переключатель полярности тока; *5* — переключатель тока; *6* — постоянное сопротивление; *7* — электролитическая ячейка; *8* — катод; *9* — электрод сравнения; *10* — анод; *11* — переключатель в цепи тока и электросекундомера; *12* — электросекундомер; *13* — многоточечный электронный потенциометр.

постоянном токе с внешней и внутренней генерацией титранта. Например, этим методом установлено содержание серебра (30—460 мкг) в пленках типа Грунт-КН [583] и свинца в пленках [584]. Анализируемые образцы перед титрованием предварительно вырезают, измеряют толщину микрометром (с точностью 0,1 мм) и растворяют в соответствующей кислоте. Основные сведения по анализу пленок, покрытий и припоев с применением различных вариантов кулонометрии приведены в Приложении 5.

Следует отметить, что особое место в анализе металлических покрытий занимает косвенная кулонометрия. Указанные определения относятся к области ультрамикроанализа, в котором для выполнения определения необходим весьма малый объем титранта [543]. Использование кулонометрии в ультрамикроанализе заметно повышает точность результатов по сравнению с другими методами анализа. Генерацию титранта осуществляют по методике, описанной в работе [732], в специальных капиллярных ячейках вместимостью 3—5 мкл током в несколько микроампер в течение определенного времени. Для установления к. т. т. используют потенциометрию и амперометрию в различных вариантах.

Разработанные методики кулонометрического микроопределения использованы для определения индия [544], цинка [555] и никеля [542] в микрообразцах полупроводниковых соединений и образцах космического происхождения.

7.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДЕПОЛЯРИЗАТОРОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Применение многих аналитических методов при контроле различных материалов и продуктов связано с использованием эталонов. Химический состав и физические свойства стандартных образцов и растворов должны отличаться высоким постоянством, иметь необходимую точность и быть удостоверены сертификатами [733]. Стандартные образцы во многих случаях готовят с учетом поставленной задачи. В частности, в последние годы в связи с интенсивным развитием исследований в области химических источников тока (ХИТ) с органическими растворителями и анализа нефтепродуктов острой стала проблема определения в них содержания ионов различных металлов. Экспрессно контролируя (атомно-абсорбционным методом) содержание металлов в органических растворителях, нефти и нефтепродуктах, можно оценить растворимость катодно-активной массы ХИТ и соответственно ресурс непрерывной его работы, ресурс безотказной работы двигателей транспортных средств, катализаторов или других объектов. Однако выполнение подобных аналитических работ на должном метрологическом уровне часто затруднительно из-за отсутствия стандартных растворов. Приготовление стандартных растворов в органических

растворителях и нефтепродуктах нередко сдерживается отсутствием данных о растворимости в них солей металлов.

Предложено несколько методик [734] для приготовления стандартных растворов солей металлов в нефтепродуктах и органических красителях на основе металлоорганических соединений и нафтенатов металлов. Однако эти соединения дорогостоящи, малодоступны, а способы их приготовления трудоемки. К тому же нафтеновые и сульфоновые кислоты являются достаточно сложными смесями, состав которых в различных партиях существенно различается.

Для приготовления стандартных растворов непосредственно из солей соответствующих металлов необходимы данные о растворимости их в органических растворителях и других неводных средах. Для определения растворимости неорганических солей металлов наиболее перспективна и удобна прямая кулонометрия при контролируемом потенциале, поскольку этот вариант кулонометрии является абсолютным методом. В качестве примера кулонометрического определения растворимости можно привести определение растворимости сульфидов переходных металлов (меди, кобальта и никеля), так как эти соли весьма часто приходится определять при анализе ряда объектов [735].

Приготовленные этим способом стандартные растворы особенно полезными оказываются при атомно-абсорбционном анализе. Примером успешного сочетания кулонометрии с атомно-абсорбционным анализом на практике может служить исследование моторных масел. Важность такого анализа обусловлена тем, что содержание сульфидов переходных металлов в отработанном масле является показателем состояния мотора, по этому показателю можно прогнозировать возможности отказа мотора и при невыработанном ресурсе его работы [736].

7.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Для обеспечения единства и правильности большого числа измерений различными типами газоанализаторов необходимы стандартные газовые смеси. Их можно получить смешиванием чистых газов, в которых концентрацию каждого из компонентов можно рассчитать, используя соответствующие уравнения или же измеряя массу дозируемых компонентов в смеси, при этом дозируемые компоненты не должны иметь неконтролируемые примеси, а содержание основного компонента должно быть $\geqslant$99,5 %. Содержание примесей или основного компонента в дозируемом газе необходимо контролировать, что представляет собой трудную аналитическую задачу. Для ее решения применяют различные химические, физико-химические и физические методы. Наиболее важные условия получения газа указанной чистоты и способы его хранения подробно рассмотрены в работе [737].

Несмотря на кажущееся разнообразие методов и приемов приготовления стандартных газовых смесей, их можно объеди-

нить в две большие группы: статические и динамические. Первые основаны на измерении параметров состояния (объемов и давлений), вторые — на измерении параметров потоков (расхода смешиваемых компонентов) или параметров газоносительных устройств (конструктивных и режимных факторов). При приготовлении газовых смесей статистическими методами компоненты, составляющие газовую смесь, вводят в замкнутую емкость (стальной баллон, стеклянная бутыль или ампула). Наиболее удобны в обращении газовые смеси, приготовленные в стальных баллонах под давлением. Стабильность смесей, приготовленных в баллонах, зависит от материала стенок баллона и химического состава газа. Метод измерения объемов является одним из наиболее надежных для приготовления макроконцентраций газовых смесей. Основные требования — правильность градуировки емкостей и химическая инертность используемого материала. Этот метод позволяет готовить и многокомпонентные газовые смеси. Однако установки, работающие по методу измерения объемов, обычно применимы при малых расходах стандартной газовой смеси, например, для градуировки газоанализаторов. Необходимость возможно более правильного установления состава приготовленной газовой смеси явилась причиной создания газосмесительных установок, в которых сочетаются разные принципы определения количества каждого индивидуального газа, например по давлению и объему или по давлению и массе.

Статические методы приготовления газовых смесей заданного состава можно практически применить для любых газов. Основным недостатком статических методов, ограничивающим их применение, является изменение состава газовой смеси при длительном периоде ее расходования.

Из динамических методов для приготовления газовых смесей с определенными концентрациями требуемого компонента могут быть рекомендованы методы с использованием измерителей потоков газов, а также различного типа дозаторы [737]. При приготовлении газовых смесей заданного состава смешиванием двух струй интервал концентраций ограничивается погрешностью измерения расхода. В качестве измерителей расхода (от 1 до 100 л/ч) обычно применяют реометры и ротаметры, принцип действия которых описан в работе [724].

Среди существующих способов дозирования особое место занимает кулонометрия. В кулонометрическом методе при 100 %-ной эффективности тока на рабочем электроде непосредственно получается дозируемый газ, масса которого является функцией затраченного количества электричества. Кулонометрическое дозирование можно осуществить двумя способами: введением компонента, образующегося на рабочем электроде, непосредственно в поток газа-носителя или получением газовой смеси соответствующего состава за счет взаимодействия продукта, образующегося на рабочем электроде, с составными

частями газа-носителя или примесями, специально вводимыми для этой цели. Первый способ применяют для получения газовых смесей с известным содержанием O_2, H_2, Cl_2, CO_2, а второй — для получения водяного пара, оксида углерода [737]. Для получения электролизом стандартной концентрации дозируемого газа по первому способу необходимо соблюдать следующие условия: 1) при длительном электролизе 100 %-ная эффективность тока генерации не должна нарушаться под влиянием побочных процессов; 2) требуемый уровень концентрации дозируемого газа должен достигаться достаточно быстро; 3) концентрация дозируемого газа в потоке газа-носителя должна поддерживаться на заданном уровне в течение определенного времени; 4) правильность и воспроизводимость дозирования должны быть на соответствующем метрологическом уровне.

Выполнение первого условия связано с аппаратурным оформлением кулонометрического метода.

Выполнение второго и третьего условий представляет определенную сложность, вызванную тем, что получаемая необходимая концентрация дозируемого компонента в газовом потоке наступает после насыщения раствора электролита галогеном. Для сокращения этого времени предложен кулонометрический дозатор [739] с частично погруженным в раствор электролита рабочим электродом. Этот дозатор отличается от известных тем, что анодная камера соединена с устройством для равномерной подачи раствора электролита и с дефлегматорной трубкой, имеющей термостатированную рубашку. За счет частичного погружения рабочего электрода в раствор электролита генерация галогена длительное время происходит со 100 %-ным выходом по току, быстро достигается уровень его требуемой концентрации и обеспечивается полное выдувание газом-носителем из раствора электролита дозируемого вещества.

Возможность выполнения четвертого условия зависит от ряда причин: соблюдения постоянства тока электролиза, расхода газа-носителя и раствора электролита, формы дозатора. С этой целью были испытаны различные варианты дозаторов, которые отличались геометрическими параметрами, формой и длиной дефлегматорной трубки, устройством для равномерной подачи раствора электролита и газа-носителя, формой смесителя. На основе проведенных испытаний создана кулонометрическая установка для приготовления газовых смесей с известным содержанием хлора, брома или иода (рис. 7.2).

Установка работает следующим образом: изменяя высоту столба раствора электролита, добиваются равномерного его поступления в рабочую камеру со скоростью 2 мл/ч. В рабочей камере при замыкании тока в цепи генерации на полупогруженном платиновом электроде выделяется галоген в количестве, соответствующем значению тока электролиза. Противотоком газа-носителя он выдувается из стекающего по дефлегматорной трубке раствора электролита и из рабочей камеры в виде

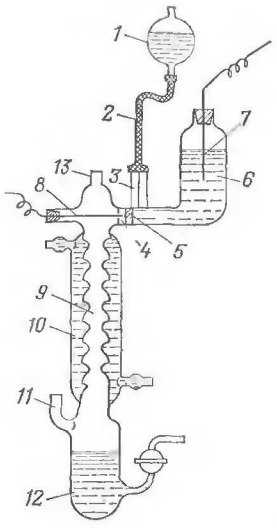


Рис. 7.2. Кулонометрическая установка для приготовления газовых смесей с известным содержанием хлора, брома или иода:

1 — резервуар с раствором электролита; *2* — резиновый шланг; *3* — капилляр; *4* — рабочая камера; *5* — ионообменная мембрана; *6* — камера для вспомогательного электрода; *7* — вспомогательный электрод; *8* — рабочий электрод; *9* — дефлегматорная трубка; *10* — водяная рубашка; *11* — трубка для ввода газа-носителя; *12* — резервуар с клапаном для слива отработанного электролита; *13* — трубка для вывода газовой смеси.

газовой смеси через трубку *13* поступает в датчик. Концентрацию c (мг/л) галогена в газовой смеси на выходе из дозатора рассчитывают по уравнению

$$c = KI_э\tau_э/v \qquad (7.2)$$

где K — коэффициент пересчета, равный для хлора—$3{,}67 \cdot 10^{-4}$, брома—$3{,}17 \cdot 10^{-4}$, иода—$1{,}32 \times 10^{-3}$ мг/мА·с; $I_э$ — ток электролиза, мА; $\tau_э$ — время электролиза, с; v — расход газа-носителя, л или м^3.

Расчет относительной погрешности анализа показал, что он не превышает 1,5 % (отн.) для хлора, брома и иода в интервале концентраций $2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-2}$ % (объемн.). Другие электрохимические дозаторы имеют погрешность до 10 %.

Для получения диоксида углерода использовали реакцию разложения щавелевой кислоты анодным током. Электролиз щавелевой кислоты проводили в герметичной электрохимической ячейке на платиновом электроде при токе $1 \div 4$ мА. Для обеспечения 100 %-ной эффективности тока генерации анод частично погружали в раствор электролита. В качестве примера в табл. 7.1 приведены значения эффективности тока генерации CO_2 в зависимости от тока электролиза.

Разработанный метод позволяет получать стандартные газовые смеси CO_2 с погрешностью, не превышающей 2 % (отн.) в течение 8 ч при одной заправке раствором электролита [740].

Таблица 7.1. Зависимость эффективности тока генерации (э. т. г.) CO_2 от значения тока электролиза
(Насыщенный раствор $H_2C_2O_4$; $V = 22$ мл; $Э_р$ — Pt с $S = 0{,}2$ см^2)

$I_э$, мА	$\tau_э$, с	Масса выделившегося CO_2, мг		Э. т. г., %
		теоретически	практически	
2,0	75,0	0,170	0,171	~100
4,0	195,0	0,451	0,450	~100
6,0	420,0	0,779	0,948	~ 97,8
8,0	530,0	1,523	1,203	~ 70,0
10,0	620,0	2,100	1,368	~ 65,0

Приложение 1. Неорганические вещества, определяемые методом прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом (ППК)

Приятые обозначения: I — использование внешнего источника тока (потенциостата); II — использование гальванического элемента; $Э_р$ — рабочий электрод; $Э_в$ — вспомогательный электрод

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемое количество	Потенциал раб. электрода (отн. нас. к. э.), В	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Литература
H_2	Топливные газы	Микроколичества	0,04÷0,2	2 ÷ 6М КОН; $Э_р$ — Pt, Pd покрытый платиновой чернью; $Э_в$ — Ag/AgCl; II	37
	Гелий, азот, насыщенные углеводороды	$10^{-4} \div 10^{-1}$ %	0,4÷1,0	H_2—HCl; $H_2 \rightarrow H_2O$; 6М КОН; $Э_р$ — пирографит, покрытый платиновой чернью; $Э_в$ — металлокерамический пористый Pd; II	38—40
	Газовые смеси	Микроколичества	0,6÷0,8	$H_2 \rightarrow H_2O \rightarrow O_2$; 5М КОН; $Э_р$ и $Э_в$ — Ni; II	41
	Водные растворы	10^{-8} *М*	0,2÷0,4	Анализируемый раствор; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — Ag/AgCl; II	42
H_2O	Газовые смеси	2 мг/м³	0,4÷1,0	Полимерная пленка, адсорбирующая H_2O; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt. I, II	43, 44
	Природные объекты, инертные газы	0 ÷ 10 ч. на млн.	0,6÷1,0	P_2O_5, нанесенный на $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — Pt; II	38, 40, 45
	Адсорбированная вода	1 ÷ 350 мкг/мл	0,6÷1,0	P_2O_5, нанесенный на $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — Pt; II	46, 47
H^+, OH^-	Растворы кислот и оснований	Микроколичества	0,4÷0,6	Растворы NaClO, $NaNO_3$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	48, 49
H_2O_2	Растворы ванн отбеливания	»	(0,6)÷0,8	$H_2O_2 \rightarrow O_2$; 25 %-ный NaOH; $Э_р$ — пористое серебро; $Э_в$ — Cd; Pb; II	50
	Растворы	2 мэкв/25 мл		Ацетонитрил и перхлорат тетраэтиламмония; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	50

C	Расплав металла	Микроколичества	0,6÷0,8	$C \rightarrow CO$; $CaCl_2$ и 45 % CaC_2; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — PbO_2; II	51
CO	Газовые смеси	1 ÷ 100 ч. на млн.	0,6÷1,2	$CO \rightarrow CO_2$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt-фторопластовые газодиффузные; I	52
	Атмосферный воздух	10^{-4} %	1,2 В	$CO \rightarrow CO_2$; H_2PdCl_6 (катализатор); $Э_р$ — Pt-фторопластовый газодиффузный; $Э_в$ — PbO_2; II	53
				3,4 *M* H_2SO_4; I	63
	Газы, расплавленный металл	Микроколичества	0,2÷0,4	$CO \xrightarrow{I_2O_5} I_2$, $t = 140$ °C; $CaCl_2$ и 45 % CaC_2; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — Hg; C; II	54—62, 64
CO_2	Газы, атмосферный воздух	$10^{-4} \div 10^{-5}$ %	0,2	Раствор KOH; $Э_р$ — Pt; Pd; $Э_в$ — Hg; Ag/AgCl; II	65
$C_2O_4^{2-}$	Растворы	$10^{-9} \div 10^{-6}$ н.	1,6	0,5 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — графитовое волокно $Э_в$ — Pt; C; II	66
HCN	Газы	$10^{-3} \div 10^{-4}$ %	0,2÷0,4	Раствор I_2; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; II	67
NO_2^-	Растворы	$\leqslant$ 4 мг/л	0,95	1 *M* по CH_3COOH и CH_3COONa; pH = = 4,7; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	68
NO, HNO_2	Продукты химической реакции	$10^{-6} \div 10^{-3}$ *M*	0,40	0,5 н. Na_2HPO_4; pH = 5 ÷ 7; 0,5 н. по Na_2SO_4 и NaH_2PO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; II	69
NO, NO_2	Азот	$10^{-7} \div 10^{-8}$ %	—0,3	$NO \rightarrow NO_2$; кварц, пропитанный раствором $FeSO_4$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	70, 71
	Продукты хроматографического разделения, газовые смеси	$10^{-6} \div 10^{-4}$ % 5 ÷ 20 мг/м^3	0,2	$NO \xrightarrow[\text{в 10 \%-ной } H_2SO_4]{KMnO_4} NO_2 \xrightarrow{0{,}01\ M KI} I_2$; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — Ag; C; II	72, 73
NO_2	Воздух, выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания	0,02 мг/л	0,2÷0,4	1 %-ный по H_2SO_4 и 3 %-ный по KBr; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — активированный уголь; Ag; II	74—76

Продолжение приложения № 1

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемое количество	Потенциал раб. электрода (отн. нас. к. э.), В	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Литература
NH_3	Продукты хроматографического анализа, газы	$10^{-6} \div 10^{-4}$ %	0,2÷0,4	$NH_3 \rightarrow NO_2$; 0,1 *M* KI; $NH_3 \rightarrow NH_4^+$ 2*M* Na_2SO_4; $Э_р$ — Pt; Al; $Э_в$ — активированный уголь; II	69—77, 78
O_2	Инертные и топливные газы	Микроколичества	(—0,6)÷(—0,8)	5 *M* KOH; $Э_р$ — Pt или Ni, покрытые платиновой чернью; $Э_в$ — Ni; Cd; II	79
	Сточные воды	3 мкг/л	(—0,5)÷(—0,6)	0,1 *M* HCl; 0,05 *M* $Na_2B_4O_7$; $Э_р$ — Pd; $Э_в$ — Ag/AgCl; II	80—83
	Магнезиовюстит	Милликоличества	(—0,4)÷(—0,6)	1 *M* $(NH_4)_2SO_4$· $Э_р$ — магнезиовюстит; $Э_в$ — Cd; II	84
	Водные растворы ПАВ, органические вещества	1 мкг/л	—0,5	2—4 *M* KOH; 2*M* $NaClO_4$; 2*M* NaI; $Э_р$ — Au; Ag; Pd: $Э_в$ — Ag; II	85—92
	Газы, стали	Микроколичества	(—0,5)÷(—0,7)	ZrO_2 и MgO; ThO_2 и VO_2 (твердые электролиты): $Э_р$ — Pt: $Э_в$ — оксиды урана или платины; II	93—96
	Растворы электролитов	Микроколичества	(—0,5)÷(—0,7)	Соли Ca^{II} и Zr^{II} (твердый электролит); раствор KOH; $Э_р$ — пористое Ag; $Э_в$ — — Cd; нержавеющая сталь; II	99—119
	Пероксиды, гидропероксиды	»	(—0,6)÷(—0,8)	Раствор KOH; $Э_р$ — Au; $Э_в$ — Pb; Zn; II	120
	Растворы серной кислоты	»	(—0,5)÷(—0,7)	Ацетатный буферный раствор; $Э_р$ — Au; $Э_в$ — Pb; II	121
	Спирты, ПАВ, газовые смеси	0,2 %	—0,6	27 %-ный KOH; $Э_р$ — Ag; $Э_в$ — прессованная кадмиевая стружка; Cd; II	122—124
	Газы, растворы электролитов	0,2 % мкг/мл	(—0,6)÷(—0,8)	Раствор KOH. $Э_р$ — Ag; $Э_в$ — Pb; II	106—123
	Стали	$3 \cdot 10^{-4} \div 1$ %	—1,0	25 %-ный KOH· $Э_р$ — Pt· $Э_в$ — Ag; II	125

	Водно-органические растворы	Милликоличества	(—0,6)÷(—0,8)	Органические вещества $+xO_2$ (избыток) $\rightarrow CO_2 + (1-x)O_2$ (остаток) (измеряют O_2, затраченный на окисление органического вещества); $Э_р$ — Ag; $Э_в$ — Zn; Cd; II	126, 127
O_3	Атмосферный воздух	0,05—1 мкг/м³	0,2÷0,4	2 %-ный по NaBr и 0,1 %-ный по Na_2HPO_4; раствор 0,001 %-ный по NaI и NaH_2PO_4; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — уголь; II	128, 129
		0,04 мкг/м³	0,2÷0,4	Раствор KBr; KI; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — C; Pb; Ag; II	130—132
F_2	Атмосферный воздух	Микроколичества	0,5÷0,7	Раствор KBr; KI; $Э_р$—Pt; $Э_в$—Ag/AgCl; II	133
Na^+	Соли натрия	2 экв	(—2,45)	$Na^+ \rightarrow Na\,(Hg) \rightarrow Na^+$; ацетонитрил и перхлорат тетраэтиламмония; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — — Pt; II	134, 135
MgII	Растворы	34 мг	—2,25	1 *M* по NH_4OH, 0,1 *M* по NH_4NO_3 и $5 \cdot 10^{-3}$ *M* по Hg — диэтилентриаминпентаацетату уксусной кислоты; $Э_р$ — C; $Э_в$ — — Ag/AgI; I	136
S	Соединения серы, фосфид галия	2—20 мг	0,50; 0,85	1 *M* HCl; фосфатный буферный раствор Кларка и Лаббса; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	137, 138
$S_2O_3^{2-}$ S^{2-}, SCN^-	Водные растворы	Микроколичества	0,90	Растворы $HClO_4$; Na_2SO_4; CH_3COOH; CH_3COONa; $Э_р$ — Ag (Hg); $Э_в$ — Pt; I	139, 141
SO_2, H_2S	Атмосферный воздух	»	0,2÷0,5	Раствор $I_2 + KI$; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — смесь угля и MnO_2; PbO_2; II	142—145
H_2SO_4	Атмосферный воздух	0,003 мг	0,2÷0,5	$H_2SO_4 \rightarrow SO_3 \rightarrow SO_2$; раствор $I_2 + KI$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; II	146

Продолжение приложения № 1

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемое количество	Потенциал раб. электрода (отн. нас. к. э.), В	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Литература
Cl	Воздух	1 ÷ 10 мг/м³	0,1÷0,2	25 %-ный по LiCl, 0,02 %-ный по LiBr и 4 %-ный по ацетамиду; 3 *M* по NaBr и $1 \cdot 10^{-3}$ *M* по NaI; 0,1 *M* по Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4; 10 %-ная HCl; $Э_р$ — Ag; Pt; Au; $Э_в$ — пористое серебро; Ag/AgCl; II	147—150
HCl, хлорированные углеводороды	Атмосферный воздух, газовые смеси	1 ÷ 10 мг/м³	0,4÷0,7	$HCl \rightarrow Cl_2$; хлоруглеводороды $\rightarrow HCl \rightarrow Cl_2$; 25 %-ный по LiCl, 0,02 %-ный по LiBr и 4 %-ный по ацетамиду; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — пористое серебро; II	149
ClO^-	Производственные растворы ванн отбеливания	Милликоличества	—0,85	$ClO \rightarrow O_2$; 0,25 %-ный по NaOH и KIO_4; $Э_р$ — пористое серебро; $Э_в$ — Cd; II	50
K^+	Соли калия	»	(—2,0)—(—0,5)	$K^+ \rightarrow K(Hg) \rightarrow K^+$: 0,1 *M* KOH; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	135
Ca^{II}	Раствор	34 мг	—2,0	1 *M* по NH_4OH, 0,1 *M* по NH_4NO_3 и $5 \cdot 10^{-3}$ *M* по Hg — диэтилентриаминпентаацетату уксусной кислоты; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Ag/AgI; I	136, 151, 152
Ti	Сплавы	0,1—10 мг/мл	—0,20	$Ti \rightarrow Ti^{IV}$; 9 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; C; I	153
V	Стали	1—10 мг	1,20 0,50	$V^{II} \xrightarrow{\text{окисл.}} V^{V} \xrightarrow{\text{восст.}} V^{IV}$; 1,5 *M* H_3PO_4; 1,5 *M* по H_3PO_4 и 0,05 *M* по $Na_4P_2O_7$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	154, 155

V^{IV}, V^{V}	Растворы солей ванадия	5 мг	1,15 0,50	$V^{IV} \xrightarrow{\text{окисл.}} V^{V} \xrightarrow{\text{восст.}} V^{IV}$; 1,5 M H_3PO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	156, 157
Cr^{VI}	Растворы $K_2Cr_2O_7$	$6 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$	(—0,6)÷(—0,8)	$K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{H_2O_2} O_2$; $Э_р$ — Au; Ag; $Э_в$ — Zn; Cd; II	158
Mn^{II}	Сплавы	0,5 ÷ 10 мг в 25 мл	1,06÷1,10	0,25 M $Na_4P_2O_7$; pH = 2; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	155, 159, 160
Mn	Растворы $KMnO_4$	0,2 ÷ 1,8 мг/мл	(—0,6)÷(—0,8)	$KMnO_4 \xrightarrow{H_2O_2} O_2$; $Э_р$ — Ag; Au; $Э_в$ — Zn; Cd; II	158
$Fe(CN)_6^{4-}$ $Fe(CN)_6^{3-}$	Растворы солей железа(II) и (III)	1 ÷ 15 мг/мл	0,54÷0,84	0,5 M KCl; $Э_р$ — Pt; Ag; $Э_в$ — Pt; C; I	141
Fe^{II}, Fe^{III}	Вюстит	23 ÷ 24 %	0,2	0,05 M H_2SO_4; $Э_р$ — анализируемый объект; $Э_в$ — Pt; I	155, 161
Fe^{II}	Растворы, стандартные образцы	0,05 ÷ 112 мкг/мл	0,12—0,48	1 M HCl; 1 M $HClO_4$; $Э_р$ и $Э_в$ — Au; Pt; I	162, 163
	Оксидные пленки на образцах железа, сплавы	Микроколичества	0,1	0,15 M по H_3BO_3 и Na_2BO_3; pH = 8,4; $Э_р$ — анализируемый объект; $Э_в$ — Pt; I	164, 155
	Сплавы U—Al; растворы, ядерное топливо	1,92 мг/мл	—0,55	5 M H_2SO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	165, 166
Fe^{III}	Растворы	1 мг/мл	0,56	1 M H_2SO_4; $Э_р$ — стеклоуглерод; $Э_в$ — Pt; C; I	117

Продолжение приложения № 1

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемое колнчество	Потенциал раб. электрода (отн. нас. к. э.), В	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Литература
Ni^{II}	Растворы	Микроколичество	—0,44	0,5 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — стеклоуглерод; $Э_в$ — — Pt; C; I	168
Cu^{II}	Растворы	0,4 мэкв	—0,50	0,25 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — вращающийся медный диск; $Э_в$ — Pt; I	170
	»	Микроколичество	0,05	Диэтилентриаминпентауксусная кислота; pH = 5 или 10; $Э_р$ — Pt(Hg); $Э_в$ — Pt; C; I	152
	»	2 мэкв	—0,60	Cu^{II}—Cu^{I}; ацетонитрил и перхлорат тетраэтиламмония; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	134
	»	10^{-3} *M*	0,39	0,5 *M* HCl; $Э_р$ — стеклографит; $Э_в$ — Pt; C; I	168, 171, 172
Zn^{II}	Растворы	Микроколичества	—0,05	Диэтилентриаминпентоуксусная кислота; pH = 10; $Э_р$ — Pt(Hg); $Э_в$ — C; I	173, 174
Se^{IV}	Растворы	»	—0,45	0,2 ÷ 2,0 *M* по HCl; 0,5 *M* по лимонной кислоте; $Э_р$ — Au; Hg; $Э_в$ — Pt; I	175, 176
Sr^{II}	Соли стронция	10^{-4} экв/25 мл	—1,5 (восст.) —0,5 (окисл.)	$Sr^{II} \xrightarrow{восст.} Sr\,(Hg) \xrightarrow{окисл.} Sr^{II}$; 0,03 *M*; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	136, 151
Mo	Сплавы Mo—Re—W	0,2—10 мг/л	—0,25	$Mo \rightarrow Mo^{VI}$; 0,2 *M* по $(NH_4)_2C_2O_4$ и 1,3 *M* по H_2SO_4; pH = 2,1; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	177
Ru^{IV}	Растворы	0,2—2,0 мг/мл	0,05	6 *M* HCl; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	178
	Сплавы на основе Ru	100 мг/л	0,05	$Ru \rightarrow Ru^{IV}$: 5 *M* HCl; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	179
Ru^{III}	Концентраты после отделения благородных металлов	Милликолнчества	—0,2	0,2 *M* HCl; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	180

Ru^{VI}, Ru^{IV}	Растворы	0,05 мг/мл	—0,10 (восст.) 0,80 (окисл.)	Ru^{VI}, Ru^{IV} $\xrightarrow{\text{восст.}}$ Ru^{III} $\xrightarrow{\text{окисл.}}$ Ru^{IV}. I M H_2SO_4; $HClO_4$; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — Hg; I	181, 182
Pd	Сплавы палладия	0,05 мг/мл	0,55	$Pd \rightarrow Pd^{II}$; 1 M по Na_2HPO_4 и 0,5 M по H_3PO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	183
Ag	Слой серебра, нанесенный иа медную пластинку	мг	—0,80	$Ag \rightarrow AgI$; раствор KCN; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	154
	Растворы	4 мг/л	—0,05; (—0,10)÷ ÷(—0,15)	0,5 M $HClO_4$ или HNO_3; $Э_р$ — Pt; Au; $Э_в$ — Pt; C; I	185
	Сплавы Pd	Микроколичества	—0,15	0,1 M NH_4Cl и 0,1 M NH_4OH; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	183
	Сплавы	»	—0,1	1 M $HClO_4$; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	187
Cd^{II}	Растворы	»	—0,89	0,5 M по тартрату аммония и 0,35 M по NH_4OH; pH = 9; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	188, 189
		$1 \cdot 10^{-5} — 1 \cdot 10^{-3}$ M	—1,10	0,1 M KCl; $Э_р$ — Ag(Hg); $Э_в$ — Pt; I	193
		$1 \cdot 10^{-5}$ M	—0,9	0,1 M по KCl; pH = 1; $Э_р$ — Ag(Hg); $Э_в$ — Pt, I	194
Cd	Zn высокой чистоты, припои	Следы	—0,75	$Cd \rightarrow Cd^{II}$ 0,1 M KNO_3, содержащий ^{109}Cd; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — C; I	191
	Сплавы	Микроколичества	—0,63	$Cd \rightarrow Cd^{II}$; 1 M $HClO_4$; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	187
	Стандартные образцы	»	—0,73	$Cd \rightarrow Cd^{II}$; 0,1 M KNO_3; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	192
In	Сплавы Ag—In—Cd	»	—0,62	$In \rightarrow In^{III}$; 1 M по $HClO_4$ и NaI; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	187
Sn	Сплавы	0,1—0,4 мг/л	—0,29	$Sn \rightarrow Sn^{IV}$; 3M по KBr и 0,2 M по HBr; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	188, 195

Продолжение приложения № 1

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемое количество	Потенциал раб. электрода (отн. нас. к. э.), В	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Литература
Te^{IV}	Растворы	0,02—1,0 мг/л	—0,6; —0,9; —0,55	Фосфатный буфер (pH = 5,9); ацетатный буфер (pH = 4,1); аммиачный буфер (pH = 9); $Э_р$ — Au; Ag(Hg); $Э_в$ — C; Pt; I	175
Ba^{II}	Растворы солей бария(II)	0,4—1,4 мМ	—2,0	0,5 *M* $(C_2H_5)_4NI$; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	151, 135, 195
Eu^{III}, Sm^{III} Nd^{III}, Yb^{III}	Растворы	1 мэкв/л	—1,30; —1,70; —2,20	0,01 *M* $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ацетонитриле; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	197
Eu	Сплав	0,26—0,86 мг	—0,30 (окисл.)	$Eu \rightarrow Eu^{III} \rightarrow Eu$ (Hg); $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	198
Re, W	Сплавы (Re—Mo, Re—W)	0,7—80,0 мг	0,40	2 *M* NaOH; $Э_р$ — анализируемый объект; $Э_в$ — Pt; I	190
Ir^{IV}	Растворы	10 мг	0,32	0,2 *M* HCl, $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	199
	Концентраты после отделения драгоценных металлов	Милликоличества	0,25	0,2 *M* HCl; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — C; I	180
Pt	Сплавы Pt	»	—0,19; 0,55	$Pt \rightarrow Pt^{II}$; 0,1 *M* по NH_4Cl и 0,1 *M* по NH_4OH; 1 *M* по Na_2HPO_4 и 0,5 *M* по H_3PO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	183, 200, 201
Au	Слой золота, нанесенный на медную пластину	»	—1,0	$Au \rightarrow Au^{III}$; раствор KCN; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	202
Hg^{II}	Растворы	»	0,9	Растворы KI; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	203
Pb^{IV}	Растворы	$4 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ *M*	0,80	0,1 *M* $HClO_4$; $Э_р$ — стеклоуглерод; $Э_в$ — Pt; C; I	204

	Соли свинца Галенит	Микрограммовые 20 мг/л	0,4÷0,6 0,9	Раствор HNO_3; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I $PbO_2 \rightarrow Pb^{II} \rightarrow Pb$ (Hg), 1,5 *M* HNO_3; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — C; I	205 206, 207
PbO	Zn, Pb	$3 \cdot 10^{-3}$ %	—1,0	$PbO_2 \rightarrow Pb^{II}$; 3 *M* $HClO_4$; $Э_р$ — Pb (Hg); $Э_в$ — C; I	208
Pb^{II}	Растворы	$10^{-8} \div 10^{-7}$ *M*	—0,65	1 *M* $HClO_4$; $Э_р$ — стеклоуглерод; $Э_в$ — Pt; C; I. Мешает Cu^{II}	209
	Стекло, растворы	Милликолличества	—0,15	$Pb^{II} \rightarrow Pb$ (Hg); 0,4 *M* по $C_4H_4O_6$ и 0,7 *M* по $HClO_4$; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	188
Pb	Сплавы; стандартные образцы	» »	—0,55 —0,80	$Pb \rightarrow Pb^{II}$; 3 *M* NaBr; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I 0,1 *M* $NaClO_4$; pH=2; $Э_р$ — углеситалл; $Э_в$ — Pt; I	210 211
Bi^{III}	Растворы, стекла	»	0,19	$Bi^{III} \rightarrow Bi$ (Hg); 0,4 *M* по $C_4H_4O_6$ и 0,1 *M* по $HClO_4$; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	210
Po^{II}	Растворы	0,4—8,0 мг	—0,84	0,1 *M* $HClO_4$; $Э_р$ — Au; $Э_в$ — Pt; I	212
Th^{IV}	Искусственные смеси	17 ÷ 140 мкг	—0,45	$Th^{IV} \rightarrow Th[Fe(CN)_6]$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	213
U	Сплавы	24 %	—0,15	$U \rightarrow U^{VI} \rightarrow U^{IV}$; 1 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	214
	Урановые стандарты	33—114 мг/л	—0,79	$U \rightarrow U^{VI} \rightarrow U^{IV}$; 0,25 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	215
	Урано-нептуниевые сплавы	Милликолличества	—0,33	0,5 *M* по H_2SO_4 и сульфаниловой кислоте; $Э_р$ — Hg, $Э_в$ — Pt; I	216
U^{IV}	Растворы нитрита уранила	100—300 мг/л	0,15÷0,20	$U^{VI} \rightarrow U^{IV}$; 2,5 *M* по HCl и 1,5 *M* по сульфаниловой кислоте; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	217
	Оксиды урана (VI)	Милликолличества	—0,38	$U^{VI} \rightarrow U^{IV}$; раствор H_3PO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	218
U^{VI}	Смесь оксидов U и Pu	»	0,15	$U^{VI} \rightarrow U^{IV}$; 0,5 *M* по H_2SO_4 и 0,3 *M* по H_3PO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	219

Продолжение приложения № 1

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемое количество	Потенциал раб. электрода (отн. нас. к. э.), В	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Литература
U^{VI}	Смесь ThO_2 и UO_2, искусственные смеси, оксиды урана, топливо для ядерных растворов	0,2 ÷ 20,0 мг/л	(—0,24) ÷ ÷ (—0,38)	30 %-ная H_3PO_4; 0,5 *M* по H_2SO_4 и 6 *M* по H_3PO_4; 6 *M* по H_3PO_4 и 1 *M* $HClO_4$; 1—5 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	220, 225
U^{VI}, U^{IV}	Оксиды в ядерном горючем	0,2 ÷ 20 мг/л	—0,35	$U^{IV} \rightarrow U^{VI}$; 1 *M* H_2SO_4: $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; I	226
U^{IV}	Смеси оксидов урана и плутония, морская вода	Милликоличества	0,72	0,25 *M* по H_2SO_4 и 1 *M* по HNO_3; $Э_р$ — — Au; $Э_в$ — Pt; I	229, 231
Np	Смеси U—Np	»	1,02	$Np \rightarrow Np^{IV}$; 0,5 *M* H_2SO_4, содержащий 0,25 мл 0,05 *M* $Ce(SO_4)_2$ и 0,5 мл сульфаниловой кислоты; $Э_р$ — Pb; $Э_в$ — Pt; I	216
Np^V	Растворы	»	—0,70	$Np^V \rightarrow Np^{IV}$; 1 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — стеклографит; $Э_в$ — Pt; I	162
Pu^{IV}	Pu-содержащие материалы; твердые и жидкие пробы	1—2 мг	0,70	$Pu^{IV} \rightarrow Pu^{III}$; 1 — 5 *M* H_2SO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	223, 233 232
Pu	Смеси оксидов урана и плутония	2,5 мг/мл	0,32	$Pu \rightarrow Pu^{IV}$; 0,25 *M* по H_2SO_4 и 1 *M* по HNO_3, содержащий 1 мл сульфаниловой кислоты; $Э_р$ — Au; $Э_в$ — Pt; I	229

	Керамические материалы	Милликоличества	0,95	$Pu^{IV} \rightarrow Pu^{III}$; 1 M H_2SO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	234
	Смесь урана и плутония	0,2÷25 мг	0,30	$Pu \rightarrow Pu^{IV}$; 0,05 ÷ 0,2 M по H_2SO_4 и 0,03 M динатриевой соли бензофенонсульфокислоты: 0,5 M H_2SO_4, содержащая сульфаниловую кислоту: $Э_р$ — Ag: $Э_в$ — Pt; I	235, 236
			0,70· 0,30	$Pu^{IV} \rightarrow Pu^{III}$: 1 M H_2SO_4; 1 M по HCl и $7 \cdot 10^{-2}$ M по сульфаниловой кислоте; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	237
	Искусственные смеси, содержащие плутоний		0,93	$Pu^{IV} \rightarrow Pu^{III}$; 0,5 M по H_2SO_4 и 0,3 M по H_3PO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	169, 219 238
Pu^{IV}	Растворы нитрата уранила, продукты переработки облученного ядерного топлива, оксиды плутония	Милликоличества	0,55	$Pu^{IV} \rightarrow Pu^{III}$; 4 M по HCl и 2 M по H_2SO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	166, 237 239, 240
	Растворы	21 ÷ 23 мг/л	0,74	0,5 M H_2SO_4; $Э_р$ — стеклоуглерод; $Э_в$ — — Pt; I	168
	Оксиды плутония, металлокерамика	1 ÷ 10 мг/л	0,22 (восст.) 0,70 (окисл.)	$Pu^{IV} \xrightarrow{\text{восст.}} Pu^{III} \xrightarrow{\text{окисл.}} Pu^{IV}$; 0,5 M H_2SO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	223, 241
Pu^{III}, Pu^{IV}	Смеси оксидов U и Pu	мг	0,35 (восст.) 0,93 (окисл.)	$Pu^{IV} \xrightarrow{\text{восст.}} Pu^{III} \xrightarrow{\text{окисл.}} Pu^{IV}$; 0,5 M по H_2SO_4 и 0,3 M по H_3PO_4; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	242
Am^{III}	Растворы	400 ÷ 1300 мкг/л	1,05	$Am^{III} \rightarrow Am^{VI}$; 0,05 % — 0.2 % по $AgNO_3$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; I	242

Приложение 2. **Неорганические вещества, определяемые методом прямой кулонометрии с контролируемым током (ПГК)**

Принятые обозначения: $Э_р$ — рабочий электрод; $Э_в$ — вспомогательный электрод. I — ток электролиза, мА; i — плотность тока электролиза, мА/см²

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определение количества	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента	Литература
H_2	Стали	Микроколичества	500 мл C_2H_5OH, содержащий 50 мл 2 M HCl и 25 г винной кислоты; 500 мл CH_3OH, содержащий 50 мл 2 M HCl и 2,5 г лимонной кислоты, $Э_р$ — анализируемый объект; $Э_в$ — C	243
H_2, H_2O	Органические и неорганические вещества	1,0 ÷ 1,5 мг	$H_2O \rightarrow H_2$; 15 %-ная H_3PO_4; $I \leqslant 36$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt	244, 245
O_2	Оксид меди	20 %	$2\,CuO \rightarrow 2\,Cu + O_2$; 2,5 M NaOH; $Э_р$ — Pt (Hg); $Э_в$ — Pt; $I = 100$	246
	Органические вещества	1,0—1,5 мг	Органическое вещество $\rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow H_2O$; $Э_р$ — платина, покрытая пленкой P_2O_5; $Э_в$ — Pt; $I = 20$	247
Ni	Металлы, сплавы, припои на основе Ag, Cu	$\geqslant 8$ мкг/мл	$Ni \rightarrow Ni^{II} \rightarrow Ni$ (на $Э_р$); 0,05 M по H_2SO_4 и K_2SO_4; 0,05 M по NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; C; $I \leqslant 5$	248, 249
Cu	Латуни	0,1 мг/мл	$Cu \rightarrow Cu^{II} \rightarrow Cu$ (на $Э_р$); 0,1 M по H_2SO_4 и K_2SO_4; $Э_р$ — Pt; C; $Э_в$ — C; $I \leqslant 5$	250
	Бронзы, припои — Cd—Cu, Cu—Ni, Ag—Cu—Bi	1 мкг/мл	$Cu \rightarrow Cu^{II} \rightarrow Cu$ (на $Э_р$) раствор 0,05 M по H_2SO_4 и K_2SO_4; 0,05 M по NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$ $Э_р$ — Pt; C; $Э_в$ — C	253—255
	Полупроводниковые соединения; сплавы на основе Se, Te	1 мкг/мл	$Cu \rightarrow Cu^{II} \rightarrow Cu$ (на $Э_р$); 0,05 M по H_2SO_4 и K_2SO_4; 0,1 M по KCl и HCl, содержащей C_2H_5OH; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — C; $I \leqslant 5$	252, 256—264
	Сплавы Ag—Cu	$5 \cdot 10^{-9}$	$Cu \rightarrow Cu^{II} \rightarrow Cu$ (на $Э_р$); 0,1 %-ный раствор $(NH_4)_2SO_4$	265

Cu^{II}	Растворы электролитов	Милликоличества	$Cu^{II} \rightarrow Cu$ (на $Э_р$); $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; $I \leqslant 10$	252
Zn, Zn^{II}	Латуни, растворы электролита, растворы гальванических ванн цинкования	8 мкг/мл	$Zn \rightarrow Zn^{II} \rightarrow Zn$ (на $Э_р$); 0,1 M по H_2SO_4 и K_2SO_4; 0,5 M по NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$; $Э_р$ — C; Pt; $Э_в$ — C; $I \leqslant 5$	250, 266, 267
Se, Se^{IV}	Растворы, сплавы, полупроводниковые соединения на основе Se, Te, Cu, шламы сернокислотного производства	1 ÷ 2 мкг/мл	$Se \rightarrow Se^{IV} \rightarrow Se$ (на $Э_р$); водно-спиртовой раствор, содержащий 0,1 M KCl; $Э_р$ — омедненная Pt; C; $Э_в$ — Pt; C, $I \leqslant 5$	268—272
Mo^{VI}	Раствор электролита	10^{-6} г	$Mo^{VI} \rightarrow MoO_2$ (на $Э_р$); раствор лимонной кислоты; $Э_р$ — Hg; $Э_в$ — Pt; $I \leqslant 2$	273
Ag	Гальванические покрытия, микросопротивления	Милликоличества	0,05 M по K_2SO_4 и H_2SO_4; $Э_р$ — анализируемый образец; $Э_в$ — Pt; C; $I \leqslant 1$	255
	Сплавы, припои— Ag—Cu; Ag—Cu—Cd; Ag—Cu—Ni; Ag—Bi; Ag—Cu—Bi; Ag—Se—Te	$\geqslant 8$ мкг/мл	$Ag \rightarrow Ag^I \rightarrow Ag$ (на $Э_р$); 0,05 M по H_2SO_4, K_2SO_4 и 2 %-ный по $K_2S_2O_8$; 0,05 M по NH_4OH, $(NH_4)_2SO_4$ и 2 %-ный по $(NH_4)_2S_2O_8$; $Э_р$ —Pt; C; $Э_в$ — C; $I \leqslant 5$	248, 249, 253, 256, 274—279
	Оксид или гидроксид Ag^I; соли серебра(I)	Милликоличества	1,3 ÷ 2,0 M NaOH; $Э_р$ — Ni; $Э_в$ — C; $I \leqslant 20 \div 200$	280
	Растворы $AgNO_3$	»	0,2 ÷ 1,2 мг/л K_2SO_4; 0,1 M по $HClO_4$; $Э_р$ и $Э_в$ — Pt; $I = 2$	281
	Полупроводниковые соединения Ag_3SI; Ag_3SBr	$\leqslant 30$ %	$Э_р$ — анализируемый образец; $Э_в$ — C; $I = 0{,}05$	282

Продолжение приложения № 2

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определение количества	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента	Литература
Cd, Cd^{II}	Растворы электролитов, сплавы, припои на основе Cd—Cu; Ag—Cd—Cu; Ag—Cd—Cu—Ni	$\geqslant$ 8 мкг/мл	$Cd \rightarrow Cd^{II} \rightarrow Cd$ (на $Э_р$); 0,05 *M* по H_2SO_4 и K_2SO_4; 0,05 *M* по NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$ $Э_р$ — Pt; C; $Э_в$ — C; $I \leqslant 5$	254
Te, Te^{IV}	Растворы, шламы, сплавы, полупроводниковые соединения на основе селена, теллура, серебра, меди	$\geqslant$ 8 мкг/мл	$Te \rightarrow Te^{IV} \rightarrow Te$ (на $Э_р$); 0,05 *M* по H_2SO_4 и K_2SO_4; 0,1 *M* по HNO_3 и KNO_3, 0,1 *M* по HCl и KCl, содержащий C_2H_5OH; $Э_р$ — Pt; C; $Э_в$ — C; $I \leqslant 5$	270, 271
Au, Au^{III}	Электролиты, сплавы	То же	$Au \rightarrow Au^{III} \rightarrow Au$ (на $Э_р$); 0,15 *M* по KCN и 0,05 *M* по K_2SO_4; 0,05 *M* по H_2SO_4 и K_2SO_4; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — C; $I \leqslant 5 \div 8$	283—285
Pb^{II}	Растворы электролита	Милликоличества	$Pb^{II} \rightarrow Pb$ (на $Э_р$); раствор, содержащий 70 г/л NaOH, 1 г/л NH_4OH и 20 г/л глицерина; $Э_р$ — нержавеющая сталь, $Э_в$ — Pt; C; $I \leqslant 20$	286, 287
	Растворы, сплавы, припои Ag—Bi—Cu; Ag—Bi; BiI_3	$\geqslant$ 8 мкг/мл	$Bi \rightarrow Bi^{III} \rightarrow Bi$ (на $Э_р$); 0,1 *M* по HNO_3 и KNO_3; $Э_р$ — C; Pt; $Э_в$ — C	252, 288. 289
U^{VI}	Оксиды урана	Милликоличества	$U^{VI} \rightarrow U^{III} \rightarrow U^{IV}$ (на $Э_р$); 1 *M* HCl; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — Hg; $I = 10$	290, 291
Pd^{IV}	Растворы	»	$Pd^{IV} \rightarrow Pd$; 10%-ная H_2SO_4; 10%-ная HCl; $Э_р$ — Pt; $Э_в$ — Hg; $I = 3 \div 4$	292

Приложение 3. Неорганические вещества, определяемые методом косвенной гальваностатической кулонометрии (КГК)

Принятые обозначения: $Э_р$ — рабочий электрод; $Э_в$ — вспомогательный электрод; $Э_и$ — индикаторный электрод; А — амперометрия; БА — биамперометрия; П — потенциометрия; Ф — фотометрия; В — визуальный способ; I — ток электролиза, мА; i — плотность тока электролиза, мА/см² (Материал электродов указывается, если они изготовлены не из платины)

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые количества	Титрант	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
H_2	Sn, Ti, Nb, Be нержавеющая сталь, органические вещества	$6{,}5 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-5}$ %	BrO^-	$H_2 \rightarrow NH_3$; 5 *M* NaBr в боратном буфере; pH = 8,6	А	299—310
H_2O	Минералы, кремнийсодержащие вещества	0,4—4,5%; $5 \cdot 10^{-3}$ %	I_2	Реактив Фишера; $I = 2$	БА	311—315
	Вода, адсорбированная на поверхности стали, стекла	0,20 мкг/см²	BrO^-	$H_2O \rightarrow NaNH_2 \rightarrow NH_3$; 5 *M* NaBr в боратном буфере, pH = 8,6	А	301, 302, 316
	Газы, полимерные вещества	$1 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-4}$	I_2	Реактив Фишера; $I = 25 \div 100$	БА	319—321
	Пероксиды, силанолы	0,4—0,9 мкг	I_2	Реактив Фишера;	БА	322, 323
	Газы, жидкости	5—500 мкг/мл	I_2	Реактив Фишера;	БА, А	324, 325
	Газы, органические вещества, альдегиды, кетоны, целлюлоза	> 1 мкг	I_2	Реактив Фишера	А	326—330
H_2O_2	Растворы H_2O_2	1—100 мг	BrO^-	1 *M* NaBr в боратвом буфере, pH = 8,2; $I = 4 \div 19$	А	331, 332
H^+	Водные растворы сильных и слабых кислот	> 0,001 *M*	OH^-	1 *M* K_2SO_4; Na_2SO_4; $i \geqslant 1$; $Э_и$ — стеклянный	П, Ф	300, 331, 333—349
B_2H_6 B_5H_4Cl	Ar, H_2, N_2	$1 \cdot 10^{-2} \div 5$ %	Br_2	Дибораны пиридин пиридиновый комплекс; 50 %-ная CH_3COOH, содержащий KBr; $I = 1 — 10$	БА	350

Продолжение приложения № 3

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые количества	Титрант	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
$LiBH_4$	Боргидрид лития	Микроколичества	IO^-	0,5 ÷ 5,0 *M* KI и 0,5 *M* NaOH, pH = 13; $I = 10$	БА	351
H_2SO_4, H_2S	Газы, масла, сульфокислоты	> 5 мкг/л	I_2	$H_2SO_4 \rightarrow SO_2$; 1 *M* KI	БА	352—354
OH^-	Водные и неводные растворы сильных и слабых оснований	> 0,001 *M*	H^+	Смесь CH_3COOH уксусного ангидрида (95 : 5) в 0,1 *M* $NaClO_4$ в ацетоне; $Э_р$ — стеклоуглерод; $Э_в$ — Pt; $Э_и$ — Bi; стеклянный; $I = 1,5$		
Be	Образцы бериллия	8—10 мг	Br_2	$Be \rightarrow Be^{II}$; 0,1 *M* по KBr и 0,14 *M* по HNO_3, содержащим избыток 2-метил-8-гидроксихинолина	А	362
C	Ti, Ni, Pu, Mo, сплавы, стали, чугуны, горные породы, сплавы урана и плутония	> 0,5 мкг	OH^-	$C \rightarrow CO_2$; избыток $Ba(OH)_2$ (pH = = 9,9); избыток $Ba(ClO_4)_2$ или $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (pH = 9,5); $Э_и$ — стеклянный; $I \geqslant 1$	П, Ф	363—381
	Технические образцы	> 0,5 мкг	CH_3OK	$C \rightarrow CO_2$; 0,5 %-ная CH_3OH и KI (нас.) в ацетоне	В	382, 383
HCN, CN^-	Газовые смеси, электролиты	> 94 мкг	Br_2, BrO^-	5 *M* KBr в боратном буферном растворе	П	384—386
CO_2	Атмосферный воздух	> 0,001 %	OH^-	$Ba(ClO_4)_2$, pH = 9,0; $Э_и$ — стеклянный, висмутовый; $I = 2$	П	387, 388, 88
N_2	Титан, стали, особо чистый алюминий, сточные воды, петролейный эфир, морская вода, органические вещества	$> 3 \cdot 10^{-3}$ %; $5 \cdot 10^{-4}$ %	BrO^-, H^+	$N_2 \rightarrow NH_3$; 4 *M* KBr в боратном буфере; 1 *M* K_2SO_4	А, Ф	389—399

NO_2	Водные растворы	$5 \cdot 10^{-5}$ экв/л	Br_2, Ti^{III}, BrO^-	1,6 *M* по KCl, 0,1 *M* по KBr и $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *M* по $CuSO_4$, pH = 3,5; 0,6 *M* по $TiOSO_4$ и 8 *M* по H_2SO_4; 4 *M* KBr в боратном буфере	БА, Ф	400—402
NO_3^-	Растворы электролитов	0,8—10 ммоль	Fe^{II} Ti^{III}	80 %-ная H_2SO_4, содержащая H_3PO_4 и соли Fe^{III} 0,6 *M* по $TiOSO_4$ и 8 *M* по H_2SO_4	А, П	403, 405
O_2	Природные воды, газы	Милликоличества	1,1′-Диметил-4,4′-бипиридиний	Ацетатный буферный раствор, содержащий дихлорид 1,1′-диметил-4,4′-бипиридиния	БА	406
	Титан, и его сплавы, чугуны, продукты пиролиза	$> 5 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$%	OH^-	$O_2 \rightarrow CO \rightarrow CO_2$; 5 *M* $Ba(ClO_4)_2$, pH = 9,5	П	407—412
F^-	Электролиты	$> 4 \cdot 10^{-4}$%	Al^{III}, La^{III}	70 %-ный по C_2H_5OH; 0,3 *M* по KCl и CH_3CO_2H; $Э_р$ — Al или $LaBr_3$; $Э_и$ — ионоселективный мембранный электрод	П	413—415
Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$	Соли, стандартные образцы	Микроколичества	H^+	1 *M* $NaSO_4$, pH = 7; $Э_и$ — стеклянный; $I \geqslant 1$	П	416—418
NaCl	Монокристалл	Микроколичества	Ag^I	1 *M* 50 %-ный раствор CH_3OH, 1 *M* по $NaNO_3$ и CH_3COOH; $Э_р$ и $Э_и$ — Ag	П	419, 420
$NaNO_3$, Na_2SO_4, CH_3COONa	Растворы солей	> 1 мг	OH^-	$NaNO_3 \rightarrow HNO_3$; $Na_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4$; $CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH$; 1 *M* по Na_2SO_4 и 10^{-3} *M* по K_2SO_4; $Э_и$ — стеклянный	П	422, 423
S	Железо, сталь, нефть, сульфидный щелок, петролейный эфир	$> 0{,}1$ %; > 8 мкг/л	I_2	$S \rightarrow SO_2$; 0,1 %-ный KI в 1 %-ной CH_3COOH; 0,05 *M* по KI и HCl	П, А	424—431

Продолжение приложения №3

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые количества	Титрант	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
S^{2-}	Электролиты	>1 мкг/мл	Ag^{I}	1—3 *M* по NaCN и 0,1 *M* по NaOH; расплав LiCl—KCl; 1,5 %-ный KCl в фосфатном буфере; 0,1 *M* по KBr и 7,5 *M* по H_2SO_4, $Э_р$ — Ag; $Э_и$ — Ag/Ag_2S;	П, БА	432—436
SO_2	Воздух, газовые смеси, выхлопные газы	$>0{,}5$ ч. на млн. $>0{,}7$ ч. на млн.	Br_2, I_2	0,1 *M* KBr; 7,5 *M* по H_2SO_4 и 1,5 % KI в фосфатном буфере; pH = 7,4; $i = 10^{-7}$	П, БА	423
SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$	Растворы H_3PO_4	>5 мкг	Br_2, I_2, Cr^{VI}, Cu^{II}	0,1 *M* KBr; I_2 из KI; генерация; pH = 7; 1 *M* K_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$; $Э_р$ — Cr; Cu	П	441—444
H_2S	Природные газы, газовые смеси, углеводороды	$>10^{-6}$% об.	Br_2, I_2	0,1 *M* KBr, содержащий 32,4 г цитрата калия; 15 г KI и 10 г диметилсульфоксида	П	438—440
Фосфиты	Гипофосфиты	$>0{,}4$ мкг/мл	Br_2	0,5 *M* KBr, pH = 6,6; $i = 0{,}4 \div 4{,}0$	П	450
Cl^-	Природные воды, 35 %-ная H_2SO_4, 53 %-ная H_3PO_4, 37 %-ная $HClO_4$	$>0{,}1$ мкг/л	Ag^{I}	80 %-ный по CH_3OH и 0,05 *M* по HNO_3; 30 %-ная CH_3COOH; $Э_р$ — Ag; $Э_и$ — Ag/AgCl	П	451—458
ClO^-	HNO_3	$0{,}2 \div 1$ *M*	Ag^{I}	0,1 *M* KNO_3; $Э_р$ — Ag_2S; $Э_и$ — ионоселективный мембранный электрод; $I = 10$	П, БА	459—463
	Техническая $Ca(ClO)_2$	Микроколичества	Hg^{I}	0,2 *M* KNO_3; pH = 2—3, $Э_р$ — Hg; $Э_и$ — $Hg/HgCl_2$	П, А	464

ClO_3^-, ClO_4^-	Растворы, электролитов	> 2 M	Ti^{III}	Раствор 0,08 M по KSCN, 2 M по HCl и 0,1 M по Ti^{IV}; раствор NaCl и 0,1 M $TiOSO_4$, pH = 7; $Э_р$ — Hg	А, П	465
		Микроколичества	Fe^{II}	Ацетатный буфер, содержащий соли Fe^{III}	БА, П	466
K^+	Растворы	> 1 мэкв	Ag^I	40 %-ный ацетон, содержащий избыток тетрафенилбората и 42,5 г $NaNO_3$; $Э_р$ — Ag	БА, П	467
Ti, Ti^{III}	Сплавы, растворы	$> 0{,}5$ мг	Cr^{II}, Tl^{III}	$Ti \rightarrow Ti^{III}$; 2—3 M по HBr и 0,1 M по $CrBr_3$; 2 M H_2SO_4, содержащая Tl^I; $Э_к$ — Hg	А	469—471
Ti, Ti^{IV}	Сплавы, растворы	$\geqslant 0{,}39$ мкг/мл	Fe^{III}	$Ti \rightarrow Ti^{III}$; $Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$; 0,12 M соли Мора, 1,5 M по H_2SO_4, 0,37 M по $H_2C_2O_4$	БА. В	472, 473
V^{II}	Растворы, искусственные смеси	$> 0{,}02$ мг/л	Fe^{III}	0,1 M соли F^{II} в H_2SO_4, pH = 1	БА	474
V, V^{IV}, V^V	Сплавы, стали, легированные стали, неводные растворы	0,025 ÷ 0,0034 %	Fe^{II}	$V \rightarrow V^{IV}$; 0,33 M по ЭДТА — Fe^{III}, 2 M по H_2SO_4; 12 M H_3PO_4, содержащая соли Fe^{III}	БА, П	475—479
		4—10 мэкв	Mov	4,5 M по H_2SO_4 и 0,1 M по $(NH_4)_2MoO_4$; $i = 0{,}05$—10	А, П, БА	444, 480—482
	Легирующие добавки, инструментальные стали, сплавы, хромитовые руды, ванадат аммония	Микроколичества	Sn^{II}	$V \rightarrow V^{IV}$; 1 M H_2SO_4 или HCl; $Э_р$ — Sn; $i = 0{,}1 \div 30$	П, БА	480—492
			Fe^{II}	$V \rightarrow V^{IV}$; 1,0 M H_3PO_4; HCl; H_2SO_4; $Э_р$ — Fe; раствор 5 M по $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ и 4 M по H_2SO_4	БА	
			Tl^{III}	H_2SO_4, содержащая Tl^I; $i = 8$—100		
V	Латуни, бронзы, стали	0,04—0,08 мг	Sn^{II}, Cr^{VI}	$V \rightarrow V^{IV}$; растворы HCl, H_2SO_4 или H_3PO_4; $Э_р$ — Sn; Cr; $i = 5 \div 100$	П	494—496
	Металлический цинк	Микроколичества	Cu^I	1 M HCl; $Э_р$ — Cu	А, П	497—499

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые количества	Титрант	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
Cr^{III}	Бихроматный щелок, соли хрома	$2 \cdot 10^{-3}$%	$Fe(CN)_6^{3-}$	0,1 *M* $K_4Fe(CN)_6$; pH = 7; *I* = 1	БА	488, 489
Cr, Cr^{VI}	Легирующие добавки, двойные смеси хрома	Микроколичества	Sn^{II}, Cu^{I}	Cr—Cr^{VI}; 1 *M* H_2SO_4; 6 *M* HCl или H_3PO_4; Эр — Sn; Cu; *i* = 0,1—30,0	П, БА	484, 495, 497, 502
	Растворы, соединения хрома, первичные стандарты, $H_2Cr_2O_7$, стали, сплавы	0,015 мг	Fe^{II}	0,1 *M* по $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ и 2 *M* по H_2SO_4, pH = 7; *i* = 3,2 1,0 ÷ 7,0 *M* H_3PO_4; KOH; Эр — Fe; *i* = 8 ÷ 100	А, БА	474, 478 503—512
	Растворы	0,03 мг/л	Ti^{III}	Раствор 6 *M* по H_2SO_4 и 0,5 *M* по $Ti(SO_4)_2$	В	513
	Растворы, латуни, железо АРМКО, стали	0,005 мг/мл	V^{III}	0,05 ÷ 3 *M* H_2SO_4, 1 *M* H_3PO_4; Эр — V	П, БА	514, 515
	Растворы	$1 \cdot 10^{-4}$ *M*	Pb^{II}	0,2 ÷ 0,5 *M* KNO_3; Эр — Pb; Эи — — Hg; *I* = 15 ÷ 40	А	516
				0,6 *M* по $MnSO_4$ и 1 *M* по H_2SO_4; 0,5 *M* по $MnSO_4$, 1 *M* по H_2SO_4 и 0,1÷0,5 *M* по KF; 0,1 *M* $Mn(ClO_4)_2$, H_3PO_4 и H_2SO_4	П	517—520
			OH^-	1,0 *M* $NaClO_4$, Эр — Ag; *I* = 64,3	В	521
Mn, Mn^{II}	Латуни, стали, бронзы	0,04 мг	Cr^{VI}	$Mn \rightarrow Mn^{II}$; 0,2 *M* H_3PO_4; HCl или H_2SO_4; 12 *M* H_3PO_4, Эр — Cr; *i* = = 5 ÷ 100	П	447, 493, 494
	Соли марганца, легированные стали, ферромарганец	Милликоличества	Fe^{II}	$Mn \rightarrow Mn^{II} \xrightarrow[H_3PO_4]{HClO_4} Mn^{III}$; 1 *M* $Fe_2(SO_4)_3$	П, БА	522
Mn, Mn^{III}	Сплавы железа	> 1 мг	Ag^{I}	$Mn \rightarrow Mn^{III}$; раствор $AgNO_3$; *I* = = 0,1 ÷ 0,3	П	523

	Ферриты	0,05—30 %	Fe^{II}	1,0 ÷ 7,0 *M* H_3PO_4; Эр — Fe; i = = 8 ÷ 100	П	524
Mn, Mn^{VII}	Стали	⩾0,5%	Cr^{VI}	$Mn \rightarrow Mn^{VII}$; 12 *M* H_3PO_4; Эр — Cr	П	28
Mn	Растворы, сплавы, соединения хрома, ферриты	0,1 ÷ 2,3 мг	Fe^{II}	2 *M* по H_2SO_4 и по $Fe_2(SO_4)_3$; I = 9,0; 1,0 ÷ 7,0 *M* H_3PO_4; Эр — Fe; $i = 8 \div 100$	П, А, Б	475, 510
	Растворы, стали, сплавы, хромитовые руды	0,005 мг/мл	V^{V}, V^{IV}	0,05—3 *M* по H_2SO_4 и 1 *M* по H_3PO_4, Эр — V	П, БА	443
			Cu^{I}, Fe^{II}	1 *M* HCl или H_3PO_4, pH = 2—3; Эр — Cu, Fe		488, 524
			Mo^{V}	4 *M* по H_2SO_4 и 0,1 *M* по $(NH_4)_2MoO_4$, i = 0,05		525
Fe^{II}	Электролит гальванических ванн	Милликоличества		0,1 *M* по KBr и $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *M* по $CuSO_4$, содержащей 190 мл H_2SO_4 и 120 г $MnSO_4$	П	526
	Растворы	$5 \cdot 10^{-4}$ *M*	OH^-	$Fe^{II} \rightarrow Fe(OH)_2$, 0,5 *M* Na_2SO_4; Эи — стеклянный		527
Fe	Смеси солей урана и железа, магнезиовюстит	⩾5 мкг	Cr^{IV}	$Fe \rightarrow Fe^{II}$, 0,01 *M* по H_2SO_4 и 0,03 *M* по $Cr_2(SO_4)_3$	П	528, 529
	Микропримеси, легирующие добавки, дюраль	Микроколичества	Sn^{II}	$Fe \rightarrow Fe^{III}$, 1 *M* H_2SO_4; HCl; Эр — — Sn, i = 0,1 ÷ 30,0, ЭДТА и 1,5 г $SnCl_4$	П, БА	484, 540
Fe^{II}	Растворы солей	⩾0,5 мг	Br_2	0,1 *M* KBr	БА	530
	Растворы, искусственные смеси	Милликоличества	Cr^{VI}	2,0 *M* H_2SO_4 или 1,0 *M* HCl; Эр — — Cr; 0,1 н. K_2SO_4; 0,1 ÷ 1,0 H_2SO_4; Эр — CrB; i = 0,3 ÷ 150	П, А	531, 532
	Растворы	⩾0,5 мг	Cu^{I}	1 *M* HCl или H_3PO_4; Эр — Cu	БА	473, 533
				0,1 *M* HCl; H_3PO_4; Эр — Cu	БА, А, П	498
			Mn^{III}	0,2 *M* по $MnSO_4$ и 3 *M* по H_2SO_4; 0,9 ÷ 1,5 *M* NaCl; Эр — Mn	В	513, 526, 534—536
	Ферриты	Милликоличества	Cu^{I}	0,2 *M* HCl; 0,3 *M* по H_2SO_4 и 0,01 *M* по $CuSO_4$	П	537, 538

Продолжение приложения № 3

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые количества	Титрант	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
Fe^{III}	Растворы, искусственные смеси	Милликоличества	V^{IV} Cr^{III} Mn^{III}	$1 \div 7$ *M* NaOH; $Э_р$ — V; 2 *M* H_2SO_4 или HCl; $Э_р$ — Cr 6 *M* по H_2SO_4 и 2 *M* по $MnSO_4$	П В	514, 539 510
$Fe(CN)_6^{3-}$	Растворы	$4 \div 10$ мэкв	Mo^{V}	4 *M* по H_2SO_4 и 0,1 *M* по $(NH_4)_2MoO_4$; $i = 0{,}5$	А, БА	443
Co	Синтетические образцы	$2 \cdot 10^{-2} \div 8 \cdot 10^{-3}$ *M*	La	$Co \rightarrow Co^{II}$; ЭДТА (избыток) + $+ H_3BO_3$; $Э_р$ — LaB_6	В	541
Ni	Полупроводниковые соединения, сплавы, метеориты	$1 \cdot 10^{-3}$ мкг	ЭДТА	$Ni \rightarrow Ni^{II}$; комплексоната Hg^{II}; $Э_р$ — Ag (Hg)	П	542—544
	Синтетические образцы	$2 \cdot 10^{-2} \div 8 \cdot 10^{-3}$ *M*	La^{III}	ЭДТА (избыток) + H_3BO_3; $Э_р$ — — LaB_6	В	541
Ni^{II}	Растворы	0,70—8,8 мг	OH^-	$0{,}1 \div 0{,}5$ *M* $NaSO_4$; $Э_и$ — стеклянный	П	545
Cu^{II}	Растворы, органические вещества	6—100 мкг	I_3^-	0,1 *M* по KI, 0,5 *M* по NH_4SCN и 0,1 *M* по H_2SO_4, содержащей избыток I_2	БА	546, 547
		1 мг	OH^-	$3 \cdot 10^{-4}$ *M* K_2SO_4; $Э_р$ — Hg	В	548
		Микрограммовые	I^-	Расплав $LiNO_3$—KNO_3; $Э_р$, $Э_и$ — Pt, покрытая AgI; $i = 1 \div 25$	П, БА	549
Cu	Легирующие добавки, дюраль 287	»	Sn^{II}	$Cu \rightarrow Cu^{II}$; 1 *M* H_2SO_4 или HCl; $Э_р$ — Sn; $i = 0{,}1 \div 30{,}0$	П, БА	485
Zn^{II}	Растворы	$10^{-4} \div 10^{-3}$ *M*	OH^-	$Zn^{II} \rightarrow Zn(OH)_2$	В	556, 553

Zn, Zn^{II}	Полупроводниковые соединения, сплавы, растворы солей	$> 1 \cdot 10^{-3}$ мкг	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Zn \rightarrow Zn^{II}$; $7 \cdot 10^{-3}$ *M* $K_3[Fe(CN)_6]$; pH = 1,5—2,0	П, БА	550, 551,
				0,1 *M* по $Na_3[Fe(CN)_6]$; 0,1 *M* по $HClO_4$ и 0,1 *M* KCl; pH = 1,0; $Э_р$ — стеклоуглерод; $Э_и$ — Ag/Ag $[Fe(CN)_6]$	А	552—554
	Синтетические образцы	$2 \cdot 10^{-2} \div 8 \cdot 10^{-3}$ *M*	La^{III}	ЭДТА (избыток) + H_3BO_4; $Э_р$ — LaB_6	В	541
	Полупроводниковые соединения, сплавы	0,27 ÷ 0,062 мкг в 3—4 мкл	ЭДТА	ЭДТА — Hg^{2+} в ацетатном буфере, pH = 5—6; $Э_р$ — Ag(Hg)	А, БА	544, 555
Ge^{IV}	Растворы	Микроколичества	I_2	$Ge^{IV} \rightarrow Ge^{II}$; раствор 0,1 *M* по KI и 5 *M* по H_3PO_4; pH = 1	П, А	557
Ge, Ge^{IV}	Соли G^{IV}, GeS_2, Bi—Ge, In—Ge	»	OH^-	$Ge \rightarrow Ge^{IV} \rightarrow$ маннитогерманиевый комплекс; раствор, содержащий 0,3 экв K_2SO_4 или KCl и 0,5 моль маннита	П	558
				$Ge^{IV} \rightarrow Ge^{II}$; 0,02 ÷ 0,07 *M* по Na_2MoO_4; 0,05 ÷ 4 н. H_2SO_4; *I* = 15	Ф	559—561
As, As^{III}	Растворы, цветные металлы	0,2 мг/мл	Br_2	$As \rightarrow As^{III}$; 0,1 *M* по KBr и 3 *M* по H_2SO_4; $Э_р$ — стеклоуглерод	П, БА	562, 563
	Оксид мышьяка, монокристалл	Микроколичества	I_2	0,1 *M* KI в фосфатном буфере, pH = 7; *i* = 1,5 ÷ 3,0	БА	554—566, 563
		4,7—9,5 мкг	Cr^{VI}	25 %-ный KI в ацетатном буфере; pH = 6; $Э_р$ — Cr; *i* = 3 ÷ 100	БА, А	567
Se^{IV}	Растворы	> 0,4 мкг/мл	I^-	$4 \cdot 10^{-3}$ *M* по I_2 и 6 *M* по HCl; *i* = = 0,5 ÷ 5,0; $Э_р$ — графит	БА, А	568, 570
Se^{IV}, Te^{IV}	Растворы	> 0,4 мкг/мл	BrO^-	0,1 *M* по $NaHCO_3$ и 1 *M* по KBr; pH = 6,3; 70 °C; *i* = 0,5 ÷ 5,0	П	569
Se^{IV}, Te^{IV}	Растворы солей	Микроколичества	Ti^{III}	1,0 *M* по $Ti(SO_4)_2$ и 6 *M* по H_2SO_4; $Э_р$ — Ag, W, C; *i* = 0,5 ÷ 5,0	П, БА	572

Продолжение приложения № 3

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые количества	Титрант	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
Se, Te	Полупроводниковые соединения, шламы	> 3 мкг/мл	Fe^{II}	$Se\,(Te) \rightarrow Se^{IV}\,(Te^{IV}) \xrightarrow{KMnO_4} \rightarrow Se^{VI}\,(Te^{VI})$; 0,5 *M* H_2SO_4; 2 *M* по H_2SO_4 и 1 *M* по железо-аммонийным квасцам, избыток $KMnO_4$; $i = 0{,}5 \div 5{,}0$	П, БА	571
		> 0,8 мкг/мл (Se) > 1,3 мкг/мл (Te)	Sn^{II}	0,8 *M* по $SnCl_4$ и 6 *M* по HCl; $i = 1.5$	А. Ф	573
Te^{IV}, Te^{VI}	Растворы	$\geqslant$ 1,5 мкг/мл	Ti^{III}	0,6 *M* по $Ti(SO_4)_2$ и 4—6 *M* по H_2SO_4, $i \geqslant 1$	П	574
Sb	Растворы	0,35 ÷ 1,5 мг	Ce^{IV}	Раствор 0,2 *M* по $Ce_2(SO_4)_3$ и 3 *M* по $HClO_4$; 0,2 *M* по $Ce_2(SO_4)_3$ и 1—2 *M* по H_2SO_4 в присутствии HCl; $i = 8$	БА	575
Br	Растворы солей	5—100 мкг/мл	Ag^{I}	1,3 *M* по NH_4OH и 0,1 *M* по NaOH: $Э_р$ и $Э_и$ — Ag	БА	576
			Hg^{I}	0,2 *M* KNO_3, pH = 2—3; $Э_р$ — Hg; $Э_и$ — $Hg/HgCl_2$	П	451, 452
Pb^{II}	Растворы	> 1 мэкв	Ag^{I}	Избыток тетрафенилбората в 40 %-ном ацетоне, содержащем 42,5 г $NaNO_3$; $Э_р$ — Ag	БА, П	467
Mo	Растворы	> 0,02 мг/мл		0,1 *M* по $FeSO_4$ и H_2SO_4, pH = 1,1; $Э_р$ и $Э_и$ — Hg	БА	474
	Растворы	Микроколичества	Ti^{III}	0,5 *M* по $TiOSO_4$ и 8 *M* по H_2SO_4; $Э_р$ — Hg; $Э_и$ — W; $I = 1 \div 5$	П, А, БА, Ф,	524, 577
			Fe^{II}	0,1 *M* по $Fe_2(SO_4)$, 11 *M* по H_3PO_4 и 2 *M* по H_2SO_4; $Э_р$ — W; $i \geqslant 1{,}2$	А, БА	474, 578

	Растворы	1 мкг	Hg^{I}	0,2 *M* KNO_3 в водно-метанольной среде, pH = 2—3; $Э_р$ — Hg; $Э_и$ — $Hg/HgCl_2$	П, БА	460
	Твердая фаза MoO_3	Микроколичества		—Pt | MoO_3 | O_2 | O_2 (г) Pt (твердоэлектролитная ячейка)		579
	Легирующие добавки	»	Sn^{II}	—Pt | MoO_3 | O_2 (г) Pt + (твердоэлектролитная ячейка) Mo → Mo^{VI} 1 *M* H_2SO_4 или HCl; $Э_р$ — Sn; $i = 0,1 \div 12,0$	П, БА	579 487
Ru^{IV}	Растворы	$\geqslant 2$ мкг/мл	Ti^{III}	0,2 *M* по $TiCl_4$ и 4—5 *M* по HCl или H_2SO_4; $Э_р$ — W, C	П, А	580
	Соли	$\geqslant 1 \cdot 10^{-6}$ *M*	Ti^{III}	0,1 *M* по TiCl и HCl или H_2SO_4; $Э_р$ — W, C; $i = 1$	П, БА	491
Ir^{IV}	Искусственные смеси	$\geqslant 10^{-5}$ *M*	Cu^{I}	0,02 *M* по $CuSO_4$ и 4 *M* по HCl	П, БА, Ф	581
Ir^{IV}, Ru^{IV}	Растворы	Микроколичества	Sn^{II}	0,16 ÷ 1,6 *M* $SnCl_4$; $Э_р$ — W, $i = 1$	П, БА	582
Ag, Ag^{I}	Металлические пленки, растворы	> 12 мкг/мл	Cr^{II}	Ag → Ag^{I}; 1 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — Cr	БА	583
Ag^{I}	Растворы	$> 10^{-4}$ *M*	S^{2-}, SCN^{-}	0,1 *M* $NaNO_3$, pH = 1—9; $i = 1,25$; расплав (Li, K)NO_3, $t = 430$ °C; $Э_р$ — Ag_2S, AgSCN, $Э_и$ — Pt/AgI; $I = 10$	П, БА	461 584—586
Cd^{II}	Растворы	Микроколичества	Cu^{I}	Соль Рейнеке; 1 *M* HCl; $Э_р$ — Cu	БА, Ф	588
		»	OH^{-}	0,1 *M* Na_2SO_4	П	545
In	Сплавы, полупроводниковые соединения	$> 1 \cdot 10^{-3}$ мкг	$Fe(CN)_6^{4-}$	$In \rightarrow In^{III}$; 10^{-3} *M* $K_3[Fe(CN)_6]$; pH = 1; $I = 4 \div 7$	В	550, 589
Sn^{II}	Растворы	1 мг/мл	Hg^{II}	1 г винной кислоты, 1 мл H_2SO_4, 1 мл фенолсульфоновой кислоты в 10 мл H_2O; $Э_р$ — Hg; $Э_и$ — Ag	П	590
		Милликолнчества	Cr^{VI}	2 *M* H_2SO_4 или 1,0 *M* HCl; $Э_р$ — Cr; $I = 0,3 \div 150$	П	522

Продолжение приложения № 3

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые количества	Титрант	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
Sn, Sn^{II}	Монокристаллы, сплавы Pb, Sn, растворы солей	5—96%	Fe^{III}	$Sn \rightarrow Sn^{II}$; 0,018 *M* по H_2SO_4, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$; KI pH = 1,0; 0,02 *M* KI в метаноле	БА	566, 591—566
I^-	Растворы	Микроколичества	Ag^I, Hg_2^{2+}	0,2 *M* KNO_3, pH = 2—3; $Э_р$ — Ag; Hg; $Э_и$ — $Hg/HgCl_2$	П, А	462, 594
IO_3^-	Растворы	4—10 мэкв/л	Mo^V	4,5 *M* по H_2SO_4 и 0,1 *M* по $(NH_4)_2MoO_4$; $i = 0{,}05—10$	БА	443
Cs^+	Растворы	> 1 мэкв/л	Ag^I	Cs^I + избыток тетрафенилбората в 40 %-ном ацетоне, содержащем 42,5 г/л $NaNO_3$; $Э_р$ — Ag	БА	467
La	Растворы	0,4—14,0 мг	F^-	50 %-ный этанол; 0,3 *M* по KNO_3 $Э_р$ — LaF_3; $Э_и$ — ионоселективный мембранный электрод; $i = 15$	П	595
Nd^{III}	Растворы	1,2—170 мкг	ЭДТА	ЭДТА — Hg^{2+}; pH = 4.8; $Э_р$ — Hg; $Э_и$ — Pt (Hg)	П	596
Eu	Металлы	1 ÷ 100 мкг %	Cr^{II}	$Eu \rightarrow Eu^{III} \rightarrow Eu^{IV}$; 0,1 ÷ 2,0 *M* HCl; $Э_р$ — Cr	П	597
			Br_2	0,2 *M* по KBr и HCl; $I = 2$ мА	П, А	598
Yb^{III}	Растворы	Микроколичества	W^{II}, Hg^{II}	Расплав KCl + LiCl; $Э_р$ — W; 0,04 *M* ЭДТА — Hg^{2+}; pH = 5; $Э_р$ — Hg	П	481, 599, 600
Ce^{III}	Растворы	6—8 ммоль	Mo^V	$4 \cdot 10^{-3}$ *M* по $[Mo(CN)_8]^{4-}$; 0,4 *M* по H_2CO_3 и 1,5 *M* по $KHCO_3$	П, А	607

Ce^{IV}	Растворы	> 0,3 мкг	Fe^{II}, Ti^{III}	0,5 *M* по $(NH_4)_2SO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$; 2 *M* по H_2SO_4 и 0,5 *M* по $Ti(SO_4)_2$	П	533, 534
			Cu^{I}	1 *M* HCl или H_3PO_4; $Э_р$ — Cu	П	498
		4—10 мэкв/л	Mo^{V}	4 *M* по H_2SO_4 и 0,1 *M* по $(NH_4)_4MoO_4$; $i = 0.05$	БА	443
		0,005 мкг/мл	V^{IV}, V^{III}	0,05—3 *M* по H_2SO_4 и 1 *M* по H_3PO_4; $Э_р$ — V	П	514, 515, 602
Ce	Стали	0,04—0,08	Cr^{III}, Ti^{III}	$Ce \rightarrow Ce^{IV}$; HCl, H_2SO_4; H_3PO_4; $Э_р$—Cr; 0,6 *M* по $TiSO_4$, 8 *M* по H_2SO_4 и 0,3 *M* по H_3PO_4	А, П	493
					П	603
Pt^{II}, Pt^{IV}	Растворы	Микроколичества	Br_2	$Pt^{II} \rightarrow Pt^{IV}$; 4 *M* NaBr	П	604, 605
			Sn^{II}	0,2 *M* по $SnCl_2$ и 0,3 *M* по HCl; $i = 5 \div 20$	П, А	
	Двойные соли	»	Cu^{I}	2 *M* HCl или H_3PO_4; $Э_р$ — Cu	П, А	498
Au^{III}	Искусственные смеси	»	Fe^{II}	1 *M* HCl или H_3PO_4; $Э_р$ — Fe	П, А	498, 606
Hg^{I}	Растворы солей	$\geqslant 5 \cdot 10^{-5}$ экв/л	S^{2-}	0,1 *M* по KNO_3, 0,1 *M* по KI и 0,2 *M* по $HClO_4$; $Э_р$ — Ag_2S	П, БА	401, 607, 608
Hg^{II}	Неорганические соединения	0,1 ÷ 0,5 мкг	I_2	$K_4[Fe(CN)_6]$ и KI; $Э_р$ — Ag/AgI	П, А	609
Tl^{I}	Модельные растворы	Микрограммовые	Mo^{V}	$4 \cdot 10^{-3}$ *M* по $[Mo(CN)_8]^{4-}$, 0,4 *M* по H_2SO_4 и 0,5 *M* по $KHCO_3$	П	610
Pb, Pb^{II}	Металлические пленки свинца, растворы	$1 \cdot 10^{-4}$ *M*	S^{2-}	$Pb \rightarrow Pb^{II}$; 50 %-ный ацетон; $Э_р$ — Ag_2S, $Э_и$ — Ag	П, БА	584, 611
			Mo^{VI}	0,05 *M* NaOH; $Э_р$ — Mo; $i = 2 \div 60$		
Th^{IV}	Растворы солей	Микро- и милликоличества	ЭДТА	0,016 ÷ 6 *M* ЭДТА — Hg^{2+}; $Э_р$ — Hg	П	612
U^{III}	Смеси солей U и Fe	$\leqslant 5$ мг	Ce^{IV}	0,01 *M* по H_2SO_4 и 0,03 *M* по $Ce_2(SO_4)_3$	П	528

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые количества	Титрант	Схема образования определяемого вещества, условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
U^{III}, U^{IV}	Растворы солей		Fe^{II}	$U^{III} \rightarrow U^{IV}$; 4,0 *M* по H_3PO_4, H_2SO_4, 5 *M* по Fe^{III}	А	613
U^{VI}	Растворы солей	$\geqslant 1$ мг/мл	U^{III}	Раствор 0,1 *M* по HCl и 0,04 *M* по UCl_4, $Э_р$ — Hg; $i = 3$	П	614
	Растворы солей	Микроколичества	Ce^{IV}	$U^{VI} \rightarrow U^{IV}$; 0,5 г сульфаниловой кислоты в 2 *M* H_2SO_4, 3 *M* HNO_3 и $Ce_2(SO_4)_3$	П	615
		5—40 мг	Mo^{IV}	$U^{VI} \xrightarrow{Fe^{II}\ (избыток)} U^{IV}$; 0,14 *M* по H_2SO_4, 2,5 *M* по H_3PO_4, 0,35 *M* по HNO_3 и соль Mo^V; $Э_р$ — Au; $Э_в$ — ртутносульфатный	П	617
	Оксид тория	Микроколичества	Cr^{II}	0,1 *M* по $[CrBr_2(H_2O)_4]Br$ и 1 ÷ ÷ 3 *M* по HBr или $HClO_4$; $Э_р$ — Pt (Hg) или W; $Э_и$ — Hg	П	616
U	Уран высокой чистоты	»	Mn^{III}	$U \rightarrow U^{IV}$; 5 *M* H_2SO_4; $Э_р$ — Mn	БА	618
Pu^{IV}	Растворы, диоксид и фторид плутония	»	Fe^{II}	4,5 *M* по H_2SO_4, 0,05 *M* по H_3PO_4 и 5 *M* по соли Fe^{III}; раствор 4,5 *M* по H_2SO_4, 4 *M* по H_3PO_4 и 5 *M* по соли Fe^{III}		613, 615, 619, 620

Приложение 4. Неорганические вещества, определяемые методом косвенной потенциостатической кулонометрии (КПК)

Принятые обозначения: I—генерация титранта при контролируемом потенциале от внешнего источника тока; II—генерация титранта в режиме гальванического элемента; А—амперометрия; БА—биамперометрия; П—потенциометрия; $Э_р$—рабочий электрод; $Э_в$—вспомогательный электрод; $Э_и$—индикаторный электрод. (Материал электродов указывается, если они изготовлены не из платины. Значения $E_{р.э}$ даны относительно нас. к. э.)

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемое количество	Титрант	Условия эксперимента, мешающие ионы	Метод установления к. т. т.	Литература
H_2O	Природные объекты	$5 \cdot 10^{-4} \div 5$ мг	I_2	Реактив Фишера: I	П	621
$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	Растворы солей	$\geqslant 6$ мкг/мл	Br_2	Раствор 0,1 *М* по HCl и KBr; $Э_р$ — C; I	П, БА	622
PO_4^{3-}	Растворы солей	$\geqslant 0{,}162$ мг	PbII	0,1—0,2 *М* CH_3CO_2Na; $Э_р$ — Pb (Hg); $Э_в$ — платинированная платина; $E_{р.э} = 1{,}07$ В; II	А	623
		$1{,}6 \cdot 10^{-4} \div 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ *М*	BiIII	Насыщенный раствор NaCl; $Э_р$—Bi; $Э_и$ — Hg; $E_{р.э} = -0{,}05$ В; I	А	624
	Сульфитный щелок	Милликолнчества	PbII	1—2 *М* CH_3CO_2Na; $Э_р$ — Pb(Hg); $Э_в$ — платинированная платина; $E_{р.э} = 1{,}7$; I	А	623, 625
PO_4^{3-}	Растворы солей	0,01—2,0 мкг/мл	AgI	0,1 *М* NaOH; $Э_р$ — Ag; $E_{р.э}$=0,36В; I	П	626
$S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}	Растворы солей	$\geqslant 6 \cdot 10^{-3}$ мг/мл	I_2	Раствор 0,1 *М* по HCl и 0,01—1 *М* по KI; $Э_р$ — C; II	П, БА	622
SO_4^{2-}	Сульфитный щелок	$\geqslant 480$ мг	PbII	0,1 ÷ 2,0 *М* CH_3SO_2Na; $Э_р$ — Pb(Hg); $Э_в$ — платинированная платина; $E_{р.э} = 1{,}07$ В; II	А	623

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемое количество	Титрант	Условия эксперимента, мешающие ноны	Метод установления к. т. т.	Литература
SO_2	Варочная кислота, сульфитный щелок	$\geqslant 4 \cdot 10^{-3}$ мг/мл	I_2	Раствор 0,01 *М* по HCl и 0,01—1,0 *М* по KI; $Э_р$ — C; II	П, БА	622
Ca^{II}	Природные объекты	Микроколичества	Диэтилентриаминпентауксусная кислота	Комплекс Hg^{II} с диэтилентриаминпентауксусной кислотой, pH = 10; $Э_р$ — Pt(Hg); $E_{р.э} = -0{,}05$ В; I	П	627
$CaSO_3$	Варочная кислота, сульфитный щелок	$\geqslant 2{,}4 \cdot 10^{-3}$	I_2	0,01 *М* HCl и 0,01—1 *М* KI; $Э_р$—C; II	П, БА	623
V^{V}	Растворы солей	$\geqslant$0,017 мг/мл	Sn^{II}	4 *М* HCl; $Э_р$ — Sn(Hg); II	П	628—631
	Растворы солей	Микроколичества	Cu^{I}	4 — 6 *М* HCl; $Э_р$ — Cu; $E_{р.э} = -0{,}05$ В; I	П	632
Cr^{VI}	Растворы солей	$\geqslant$0,017 мг/мл	Sn^{II}	4 *М* HCl; $Э_р$ — Sn(Hg), II	П	632
Cr	Бронза 01	Микроколичества	Cu^{I}	$Cr \rightarrow Cr^{VI}$; 4 — 6 *М* HCl; $Э_р$ — Cu; $E_{р.э} = -0{,}05$ В; I	П	632
Mn	Каолин, гипс	$\geqslant$0,01 мг/л	Sn^{II}	$Mn \rightarrow Mn^{VII}$; 0,01 — 4 *М* H_2SO_4; $Э_р$ — Sn(Hg); II	П, А	633
Fe^{III}	Латунь	Микроколичества	Cu^{I}	4 — 6 *М* HCl; $Э_р$ — Cu; $E_{р.э} = -0{,}05$ В; II	П	632
Fe	Каолин, гипс	$\geqslant$0,01 мг/л	Sn^{II}	$Fe \rightarrow Fe^{III}$; 0,01 — 4 *М* H_2SO_4; $Э_р$ — Sn(Hg); II	П, А	628, 633
Fe^{III}, Fe^{II}	Шлаки, растворы	Милликоличества	Sn^{II}	$Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$; 4 *М* HCl; $Э_р$ — Sn(Hg);	П, А	626, 634

				$Э_в$ — платина в насыщенном растворе KCl и 0,5 *M* HNO_3; II		
Co	Металлический никель, стали	~ 3 мг	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Co \rightarrow Co^{II}$; 0,5 *M* $K_4[Fe(CN)_6]$, pH = 9,5 — 11,5, $E_{р.э} = -0,3$ В; I	П	635
Cu^{II}	Растворы	27—109 мэкв/л	Hg^{I}	0,01 *M* NaOH; 0,1 *M* NH_4OH и 0,1 *M* NaOH: $Э_р$ — Hg; $E_{р.э} = -0,90$ В; I	А	636
	Природные объекты	Микроколичества	Диэтилентриаминпентауксусная кислота	Комплекс Hg^{II} с диэтилентриаминпентауксусной кислотой, pH = 10; $Э_р$ — Pt(Hg); $E_{р.э} = -0,05$ В при pH = 10 и 0,015 В при pH ~ 6; I	П	627
Zn^{II}	Природные объекты	»	Диэтилентриаминпентауксусная кислота	Комплекс Hg^{II} с диэтилентриаминпентауксусной кислотой, pH = 10; $Э_р$ — Pt(Hg); $E_{р.э} = -0,05$ В; I	П	627
Mo^{VI}	Растворы солей	»	Cu^{II}	4 — 6 *M* HCl; $Э_р$ — Cu; $E_{р.э} = -0,05$ В; II	П	632
	Растворы солей	0,398 мг	Pb^{II}	0,1—2 *M* CH_3COONa; $Э_р$ — Pb(Hg); $Э_в$ — платинированная платина; $E_{р.э} = 1,07$ В; II	А	623
W^{VI}	Растворы солей	1,237 мг	Br_2	4 *M* NaBr; I		623
Pt^{II}, Pt^{IV}	Модельные растворы	0,2 ÷ 7,7 ммоль	Sn^{II}	$Pt^{II} \rightarrow Pt^{IV}$; 0,2 *M* по $SnCl_4$ и 0,3 *M* по HCl: $E_{р.э} = 0,2 \div 0,5$ В; I		637
U^{VI}	Растворы солей	15—60 мг	Hg^{I}	$U^{VI} \rightarrow U^{IV}$; 0,2 *M* HCl; 0,03 *M* HCl и 0,3 *M* KCl; $Э_р$ — Hg; $E_{р.э} = 0,68$ В; I	А, П	638
	Растворы солей	2 ÷ 20 мг	Hg^{I}	$U^{VI} \rightarrow U^{IV}$; 1 *M* H_2SO_4: $Э_р$ — Hg; $E_{р.э} = 0,20$ В; I	П	639
Am^{III}	Растворы	7—60 мг	Sn^{II}	0,1 *M* по $LiClO_4$ и 0,05 *M* по Na_2CO_3; $Э_р$ — SnO_2, активированный сурьмой (электропроводящее стекло); $E_{р.э} = 0,30$ В; I	П	640, 641

Приложение 5. Металлические и оксидные пленки, гальванические покрытия и припои, анализируемые кулонометрическим методом

Принятые обозначения: $Э_р$ — рабочий электрод (Материал электрода указывается, если он изготовлен не из платины)

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемые колнчества	Условия эксперимента (фон, рабочий электрод)	Вариант кулонометрии
Ag	Пленка, нанесенная на медную пластинку	Микроколнчества	Раствор KCN; $Э_р$ — Hg	ППК
	Пленка типа Грунт-КН	12 мг/мл	0,1 *M* H_2SO_4, $Э_р$ — Cr	КПК
	Пленка Ag_2S	10^{-4} *M*	50 %-ный ацетон; $Э_р$ — анализируемое вещество	КПК
	Полупроводниковые соединения Ag_3SI, Ag_3SBr	10^{-3}—10^{-4} ат. % (установление стехиометричности)	Твердоэлектролитная ячейка; $Э_р$ — анализируемое вещество	ПГК
	Гальванические покрытия радиосопротивления	Микроколичества	0,05 *M* по H_2SO_4 и K_2SO_4, pH = 1,1; $Э_р$ — анализируемое вещество	ПГК
	Припои Ag—Cu; Ag—Cu—Ni; Ag—Bi; Ag—Cu—Bi; Ag—Cu—Cd	8 мкг/мл	0,05 *M* по H_2SO_4, K_2SO_4 и 1 %-ный по $K_2S_2O_8$, pH = 1,1; 0,05 *M* по NH_4CH, $(NH_4)_2SO_4$ и 1 %-ный по $(NH_4)_2S_2O_8$, pH = 9,0; $Э_р$ — C	ПГК
Au	Пленки Au—S—Ag	8 мкг/мл	0,05 *M* по H_2SO_4 и K_2SO_4, pH = 1 (катодный процесс); 1,5 *M* по KCN и 0,05 *M* по K_2SO_4 (анодный процесс); $Э_р$ — анализируемое вещество	ПГК
Bi	Пленка, нанесенная на медную пластинку	Микроколичества	Раствор KCN; $Э_р$ — Ag	ППК

Fe	Оксиды железа	»	0,15 *М* по H_3BO_3 и Na_3BO_3, pH = 8,4	ППК
In	Сплавы, полупроводниковые соединения	1 мкг/мл	$7 \cdot 10^{-3}$ *М* по $K_3[Fe(CN)_6]$, pH = 1,5—2,0; ЭДТА — Hg^{2+}	КПК
		8 мкг/мл	0,05 *М* по H_2SO_4 и K_2SO_4, pH = 1,1; 0,05 *М* по NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$, pH = 9,0; $Э_р$ — С	ПГК
Ni	Полупроводниковые соединения, метеориты	1 мкг/мл	Раствор ЭДТА — Hg^{2+}; $Э_р$ — Ag(Hg)	КПК
Se	Полупроводниковые соединения на основе селена и теллура	8 мкг/мл	Водно-спиртовой раствор 0,1 *М* по KCl	ПГК
Te	Полупроводниковые соединения на основе селена и теллура	8 мкг/мл	0,05 *М* по H_2SO_4 и K_2SO_4; pH = 1,1	
Zn	Полупроводниковые соединения на основе Zn	3 мкг/мл	0,5—4,0 *М* по H_2SO_4, содержащий $K_3[Al(CN)_6]$	КПК
		$1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл	$7 \cdot 10^{-3}$ *М* $K_3[Al(CN)_6]$, pH = 2,0	КПК
Cd	Припои Cd—Cu; Ag—Cu—Ni	8 мкг/мл	0,1 *М* по K_2SO_4 и H_2SO_4, pH = 1,1; $Э_р$ — С 0,05 *М* по NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$, pH=9,0; $Э_р$—С	ПГК
Cu	Латуни, припои	1 мкг/мл	0,05 *М* по H_2SO_4 и K_2SO_4; pH = 1,1; 0,5 *М* и NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$, pH = 9,0; $Э_р$ — — С	ПГК
Zn	Соединения на основе цинка, латуни	8 мкг/мл	0,05 *М* по NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$, pH = 9,0; 0,05 *М* по H_2SO_4 и K_2SO_4	ПГК

ЛИТЕРАТУРА

1. *Делахей Г.* Новые электрохимические методы в электрохимии. Пер. с англ./Под ред. Б. В. Эшлера. М., ИЛ, 1975, с. 315—471.
2. *Lingane J. J.* Electroanalytical Chemistry. N. Y., Interscience, 1982, p. 13—21.
3. *Bard A.* Electrochemical Methods. Fundamental a. Applied. N. Y., 1980, p. 428—570.
4. *Monk K. S., Good J. C.* — Talanta, 1953, v. 10, № 1, p. 51—55.
5. *Rechnitz G. A., Srinivasan R.* — Anal. Chem., 1964, v. 36, № 1, p. 1419—2417.
6. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — ЖАХ, 1968, т. 23, № 1, с. 18—24.
7. *Helbig H.* — Chemische Techn., 1976, Bd. 19, № 3, S. 494—499.
8. *Taitiro F. e. a.* — Chem. Lett., 1972, v. 16, № 10, p. 1295—1296.
9. *Taitiro F. e. a.* — Chem. Lett., 1973, v. 17, № 12, p. 1295—1296; 1972, v. 16, № 10, p. 863—864.
10. *Astruc M., Bonastr G.* — Electrochem. Ind., 1966, v. 8, № 5, p. 763—770.
11. *Черненко В. И. и др.* — Электрохимия, 1974, т. 10, № 4, с. 567—571.
12. *Taube J. E., Lorenz W. J.* — J. Electroanal. Chem., 1970, v. 25, p. 95—106.
13. *Сентюрин И. Г., Родионова Н. С.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 7, с. 1260—1266.
14. *Scott F. A. e. a.* — Anal. Chem., 1965, v. 37, № 6, p. 1024—1029.
15. *Langrebe H. P., Mehenden I. I.* — Anal. chim. acta, 1967, v. 39, № 2, p. 151—159.
16. *Fujnaga T. e. a.* — Chem. Lett., 1972, v. 16, № 12, p. 1295—1296.
17. *Kamal S., Francois D.* — J. Electroanal. Chem., 1980, v. 127, № 1, p. 161—173.
18. *Сентюрин И. Г. и др.* — ЖАХ, 1975, т. 30, с. 53—58.
19. *Mitner J. W., Philips G.* Coulometry in Analytical Chemistry. N. Y., 1967, 262 p.
20. *Warner T., Schuldiner S.* — J. Electrochem. Soc., 1967, v. 114, p. 358—360.
21. *Lee W. H.* — Electrochem. Methods, 1976, № 1, p. 104—108.
22. *Кабанова О. Л., Зологина Е. А.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 1, с. 11—16.
23. *Кабанова О. Л., Гончарова Ю. А.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 9, с. 1665—1668.
24. *Казаков А. В. и др.* Титрометры. М., Машиностроение, 1973. 221 с.
25. *Monnier D., Zwahlen P.* — Helv. chim. acta, 1956, v. 39, № 9, p. 1865—1869.
26. *Басов В. Н. и др.* — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 5, с. 510.
27. Coulometric Analysis. Conf. held at Matrafüred, 1978. Budapest, 1979, p. 301.
28. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 12, с. 2124.
29. *Агасян П. К., Николаева Е. Р.* Потенциометрия и потенциометрическое титрование. М., МГУ, 1976. 137 с.
30. *Костромин А. И., Ахметов А. А.* — В кн.: Исследование по электрохимии, магнетохимии и электрохимическим методам анализа. Казань, 1966, вып. 2, с. 221—225.
31. *Масалович В. М. и др.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 10, с. 1198—1200.
32. *Басов В. Н. и др.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 8, с. 924—926.
33. *Davis D.* — Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 21—27.
34. *Bard A.* — Anal. Chem. 1978, v. 50, № 1, p. 23—28.
35. *Пинхусович Р. Л.* — В кн.: Автоматизация химических производств, вып. 5, М., НИИТЭХИМ, 1978, с. 64—69.
36. *Пинхусович Р. Л.* — В кн.: Автоматизация химических производств, вып. 1. М., НИИТЭХИМ, 1963, с. 47—51.
37. *Takata G., Muto G.* — Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1967, v. 88, № 1, p. 107—109.
38. *Teske K.* — Mitteilungsblatt Chem. Ges., 1973, Bd. 20, № 1, S. 154.
39. *Быков С. И. и др.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 4, с. 626—628.

40. *Walker D. C., Champion P.* — Analyst, 1965, v. 91, № 2, p. 347—351.
41. *Bahmet W., Herch P. A.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 6, p. 803—805.
42. *Arahi S. e.a.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1971, v. 20, № 5, p. 833—840.
43. А. с. 319888, 1971 г. (СССР).
44. *Абаев Г. Н. и др.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1972, вып. 4, с. 113—118.
45. *Поляк С. Г. и др.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 5, с. 572—575.
46. *Shalfer E. A., Hibbits I. O.* — Talanta, 1968, v. 15, № 1, p. 129—132.
47. *Bizot J. e. a.* — Chim. Ind. (Milan), 1981, v. 63, № 5, p. 740—742.
48. Пат. 1516308, 1980 г. (Франция).
49. *Berton A. C.* — Compt. rend., 1968, v. 266, p. 460—464. Цит. по Anal. Chem., 1970, v. 42, № 1, p. 28.
50. *Fleet B., Ho A. I. W.* — Talanta, 1972, v. 19, N 2, p. 317—320.
51. Пат. 3650869, 1972 г. (США).
52. *Araki S. e. a.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1971, v. 20, № 6, p. 1036—1038.
53. *Bay H. W., Blurton K. F.* — Amer. Lab., 1972, v. 62, № 1, p. 57—58.
54. *Knoeck J., Diehe H.* — Talanta, 1969, v. 16, № 3, p. 567—572.
55. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах. Самарканд, 24—27 апреля 1973, с. 101—102.
56. Пат. 3700058, 1981 г. (США).
57. Пат. 1000625, 1965 г. (Англия).
58. *Вольберг Н. Ш. и др.* — Труды Главной геофизической обсерватории, 1974, вып. 7314, с. 148—153.
59. *Karlson R.* — Talanta, 1974, v. 21, № 5, p. 957—959.
60. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов первой Среднеазиатской конференции молодых ученых и специалистов гидрометеослужб. Ташкент, 1976, с. 24—25.
61. *Bay H. W. e.a.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, № 12, p. 1837—1839.
62. *Хамракулов Т. К., Червякова В. В.* — Зав. лаб., 1975, т. 41, № 9, с. 1041—1060.
63. Пат. 3349011, 1979 г. (США).
64. *Wassak S.* — Przem. chem., 1973, v. 52, № 3, p. 221—222.
65. Пат. 3709812, 1981 г. (США).
66. *Kihara S., Jamamoto T.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1972, v. 21, № 3, p. 496—502.
67. *Ди Р. И., Фоканов В. К.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1975, вып. 3, с. 84—87.
68. *Harrar J. E.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 1, p. 143—145.
69. *Ehman D. L., Sawyer D. T.* — J. Electroanal. Chem., 1968, v. 16, p. 541—549.
70. *Кричмар С. И., Талан Т. М.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 10, с. 1193—1194.
71. Пат. 3652227, 1973 г. (США).
72. Пат. 3314863, 1967 г. (США).
73. *Кричмар С. И. и др.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 7, с. 1340—1343.
74. *Альперин В. З. и др.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 6, с. 643—644.
75. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Физико-химические методы анализа и контроля производства. Электрохимические методы. Махачкала, 1972, с. 108—112.
76. *Хамракулов Т. К.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 12, с. 1447—1448.
77. *Sabucetti C. J.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 1, p. 105—108.
78. *Кричмар С. И.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 7, с. 1340—1344.
79. Пат. 3607701, 1971 г. (США).
80. *Honda M. e. a.* — Rev. Polarogr., 1969, v. 15, N 3, p. 76—81.
81. *Флис В. И., Фойф Г. И.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 4, с. 736—739.
82. *Чернин Я. М. и др.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 4, с. 16—19.
83. А. с. 292465, 1971 г. (СССР).
84. *Баева О. М., Михайлов Г. Г.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 2, с. 392—393.
85. *Hung G. W., Dinius R. H.* — Microchem. J., 1972, v. 17, № 3, p. 410—430.

86. *Karrman K. J., Ronald K.* — Talanta, 1972, v. 19, № 1, p. 67—71.
87. *Кузьмин А. А., Куликов А. И.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 4, с. 413—414.
88. *Марвет Р.* — Ученые записки Тартусского ун-та. 1971, вып. 289, с. 80—83.
89. *Кузьмин А. И.* — В кн.: Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 1971, № 12, с. 16—19.
90. *Ушев Н. Н. и др.* — Труды Иркутского политехнического ин-та, 1969, Иркутск, ИПИ, вых. 46, с. 179—184.
91. Пат. 3316166, 1967 г. (США).
92. *Kendall D. C.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 7, p. 944—947.
93. *Fitterer I. R.* — J. Metals, 1967, v. 19, p. 92—95.
94. *Naumann D. e. a.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, № 5, p. 28.
95. *Пинхусович Р. Л., Патрушев Ю. Н.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 1, с. 36—43.
96. А. с. 371495, 1972 г. (СССР).
97. Пат. 3301775, 1969 г. (США).
98. *Такакаси А.* — Санге когай, 1972, 8, p. 89—93.
99. Пат. 3394069, 1968 г. (США).
100. Пат. 3305458, 1967 г. (США).
101. Пат. 3328277, 1967 г. (США).
102. *Mancy K. H* — Anal. Chem., 1968, v. 40, № 5, 70 R.
103. Пат. 3322662, 1967 г. (США).
104. *Stenberg S. A., Hilkam W. M.* — NASA Accossion No N66—33456, Rept. No NASA—CR—534, 1966, p. 50—54. Цит. по Anal. Chem., 1968, v. 40, № 5, 70 R.
105. *Kolodney M., Minushkin B.* — Electrochem. Technol., 1966, v. 3, p. 244—248. Цит. по Anal. Chem., 1968, v. 40, № 5, 70 R.
106. Пат. 3260656, 1966 г. (США).
107. Пат. 6602746, 1966 г. (Голландия). Цит. по Anal Chem., 1969, v 41, № 5, 70 R.
108. Пат. 3269924, 1966 г. (США).
109. Пат. 45287, 1977 г. (ГДР).
110. Adam S. — Anal. Chem., 1966, v. 38, N 2. p. 631—635.
111. Пат. 3528415, 1970 г. (США).
112. Пат. 3291705, 1966 г. (США).
113. Пат. 3235477, 1966 г. (США).
114. Пат. 3316166, 1967 г. (США).
115. Пат. 53900, 1968 г. (ФРГ).
116. *James W. G., Fisher A. H.* — Chem. Ind., 1967, Bd. 19, S. 272—275.
117. Пат. 3334623, 1967 г. (США).
118. Пат. 3239544, 1966 г. (США).
119. *Hillman G. E., Rightwood J.* — Anal. Chem. 1966, v. 38, p. 1430—1434.
120. Пат. 53354, 1968 г. (ФРГ).
121. *Калинин К. К. и др.* — Пром. и сан. очистка газов, 1971, № 2, с. 13—15.
122. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах, Самарканд, 24—27 апреля 1973, с. 93.
123. А. с. 296022, 1971 г. (СССР).
124. Пат. 1057753, 1981 г. (Англия).
125. *Harrison T. S., Marahall S. A.* — Steel Times, 1970, v. 198, № 4, p. 629—630. Цит. по РЖХим, 1971, 3Д74.
126. *Fleet B. e. a.* — Analyst, 1972, v. 97, № 1154, p. 321—333.
127. Пат. 2071069, 1981 г. (Англия).
128. *Дмитриев Т. М., Альперин В. З.* — Гигиена и санитария, 1971, № 2, с. 54—58
129. *Альперин В. З.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1968, вып. 5, с. 96—98.
130. Пат. 3314864, 1967 г. (США).
131. Пат. 3234117, 1966 г. (США).
132. Пат. 36812228, 1972 г. (США).
133. *Kaye S., Grigss M.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 2217—2223.

134. *Bessete R. R., Olver J. W.* — J. Electroanal. Chem., 1968, v. 17, № 2, p. 327—334.
135. *Muto G.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1971, v. 20, p. 190—194.
136. *Takata J., Arihawa J.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1973, v. 22, p. 312—318.
137. *Santhaman K. S. V., Krishman V. K. L.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 234, № 1, S. 256—260.
138. *Костромин А. И., Ахметов А. А.* — В кн.: Исследование по электрохимии, магнетохимии и электрохимическим методам анализа. Казань, 1966, вып. 2, с. 201—205.
139. *Jakobsen E., Sawyer D. T.* — J Electroanal. Chem., 1967, v. 15, № 1, p. 181—192.
140. *Takata J., Miyashite J.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1966, v. 15, p. 573—578.
141. *Takata J., Muto G.* — Ibid., p. 269—271.
142. Пат. 3650696, 1972 г. (США).
143. *Novak I. V.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1965, v. 30, N 12, p. 2703—2716.
144. *Kiyoshi H.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1973, v. 22, p. 863—782.
145. *Belanger J.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, N 7, p. 1676—1577.
146. *Scaringelli F. P., Rehm K. A.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 4, p 707—713.
147. *Ersepke Z., Baranek J.* — Chem. prům., 1966, v. 16, № 3, p. 496—497.
148. *Parth W. H.* — USA Trans., 1973, v. 12, p. 142—146. Цит. по РЖХим, 1974, 2Д64.
149. *Вольберг Н. Ш.* — Труды Главной геофизической обсерватории, 1971, вып. 254, с. 162—171.
150. *Waclawic J., Wassar S.* — Chem. Anal. (Warszawa), 1967, v. 12, № 6, p. 877—881. Цит по Anal. Chem., 1970, v. 42, № 5, 28 R.
151. *Shvedov P. R., Solovev V. P.* — In: Proc. Conf. Appl. Phys.-Chem. Methods, Chem. Anal., Budapest, 1966, v. 1, p. 279—281. Цит. по Anal. Chem., 1970, v. 42 № 5, 28 R.
152. *Kawagucki T., Muto G.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1968, v. 17, N 1, p. 38—42.
153. *Rigdon L. P., Harrar J. E.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, N 2, p. 474—751.
154. *Rigdon L. P., Harrar J. E.* — Anal. Chem., 1967, v. 41, N 12, p. 1673—1675.
155. *Bishop E., Hitchok P. H.* — Analyst, 1973, v. 98, N 2, p. 572—579.
156. *Stepkens T. B. e. a.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 764—774.
157. *Школенок Г. Ф. и др.* — ЖАХ, 1976, т. 31, № 4, с. 820—822.
158. *Fleet B. e. a.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, № 9, p. 2155—2161.
159. *Harrar J. E., Rigdon L. P.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 6, p. 758—765.
160. *Лутфуллаев Э. Л., Хасанова Д.* — В кн.: Физико-химические исследования синтетических и природных соединение. Самарканд, 1980, с. 58—61.
161. *Михайлов Г. Г. и др.* — ЖАХ, 1968, т. 23, № 3, с. 467—474.
162. *Скляренко И. С.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 3, с. 1450—1598.
163. *Чубукова Т. М., Скляренко И. С.* — In: Summeries of Papers. IV Polish Conf. on Anal. Chem., Warszawa, 26—31 Aug. 1974, p. 78.
164. *Norio S., Takenori N.* — J. Electrochem. Soc., 1967, v. 114, № 3, p. 685—686.
165. *Bohe D. R., Sellers D. E.* — U. S. At. Energy Comm., 1968, MKM-1543, p. 8—11. — Цит. по Anal. Chem., 1970 v. 42, № 5, 24 R.
166. Eicher B. e. a. — Zentralinstitut Kerforsch., Rossendorf, Dresden, Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, 1969, № 193, S. 1—3. Цит. по РЖХим, 1971, 2Г116К.
167. *Ploch C. E., Vasguer J.* — Talanta, 1969, v. 16, № 10, p. 1490—1492.
168. *Fuginaga T.* — Pure Appl. Chem., 1971. v. 25, № 4, p. 709—726.
169. *Peter D. J., Calwell R. L.* — Inorg. Chem., 1967, v. 6, № 10, p. 1478—1483.
170. *Puglisi V. J., Baid A. J.* — Anal. Lett., 1970, v. 3, № 2, p. 433—448.
171. *Агасян П. К.* — Зав. лаб., 1981, т. 47, № 8, с. 3—5.
172. *Kralochvil B., Al-Daher I. M.* — Talanta, 1980, v. 27, № 6, p. 989—992.

173. *Альперин В. З., Чернин Я. М.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1966, вып. 1, с. 76—80.
174. *Jasushi J., Hidehisa J.* — Mel. Tac. Sci. Kynsku, 1972, v. 8, p. 121—129. Цит. по РЖХим, 1972, 23Г30.
175. *Агасян Л. Б. и др.* — ЖАХ, 1967, т. 22, № 2, с. 229—233.
176. *Tso T. S., Jang N. V.* — Hsuch T'ung Pao, 1966, v. 17, № 1, p. 75—79.
177. *Rigbon L. P., Harrar J. E.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, № 9, p. 1641—1644.
178. *Стенина Н. И. и др.* — ЖАХ, 1966, т. 21, № 11, с. 1319—1323.
179. *Weldrick J. e. a.* — Analyst, 1969, v. 94, № 5, p. 840—843.
180. *Van Loon J. W., Page J. A.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 3, p. 602—603.
181. *Авдеев Д. К. и др.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 8, с. 1188—1190.
182. *Linzer E., Page J. A.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, № 4, p. 787—790.
183. *Takata J., Muto G.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, v. 15, № 8, p. 862—864.
184. *Propst R. C.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, № 2, p. 244—246.
185. *Sobkowska A.* — Chem. Anal. (Warszawa), 1970, v. 15, № 7, p. 950—964.
186. *Van Lente K. A.* — J. Chem. Educ., 1966, v. 43, № 2, p. 306—309.
187. *Borello A., Juidotti J. R.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 3, p. 607—608.
188. *Wise W. M., Campbell D. E.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 7, p. 1079—1080.
189. *Koch D. A., Scaife D. E.* — J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, № 2, p. 302—305.
190. *Tribalat S. e. a.* — Bull. Soc. chim. France, 1968, № 6, p. 844—848.
191. *Langrebe A. P., Mehenden J. T.* — Anal. chim. acta, 1967, v. 39, № 1, p. 151—159.
192. *Елисеева Л. Б., Кабанова О. Л.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 8, с. 1710—1716.
193. *Елисеева Л. Б., Кабанова О. Л.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 10, с. 1972—1975.
194. *Pella P. A. e. a.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, № 8, p. 1781—1785.
195. *Слепушкин В. В., Муковина Г. С.* — ЖАХ, 1982, т. 37, № 4, с. 606—612.
196. *Lingane G. C.* — J. Electroanal. Chem., 1967, v. 15, N 1, p. 211—220.
197. *Cokal E. J., Wise E. N.* — J. Electroanal. Chem., 1966, v. 14, N 1, p. 136—147.
198. *Тимофеева Т. Г., Савин М. Г.* — Изв. АН КазССР. Химия, 1967, т. 17, с. 80—96.
199. *Harrar J. E., Shain J.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 8, p. 1143—1158.
200. *Holland M. H. e. a.* — Anal. Chem., 1978, v. 50, № 2, p. 236—240.
201. *Bartischer W., Inovamone P.* — Anal. chim. acta, 1977, v. 91, № 1, p. 139—142.
202. *Muto G.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1967, v. 16, p. 206—209.
203. А. с. 893871, 1982 г. (СССР).
204. *Кабанова О. Л., Зологина Е. А.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 4, с. 826—827.
205. *Faesko J., Colombioshi F.* — In: Proc. Conf. Appl. Phys.-Chem. Methods, Chem. Anal., Budapest, 1966, v. 1, p. 346—349. Цит. по Anal. Chem., 1970, v. 42, N 5, p. 23 R.
206. *Сонгина О. А. и др.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 8, с. 1562—1653.
207. *Last T. A.* — Anal. Chem., 1982, v. 54, N 3, p. 2327—2332.
208. *Salata A., Zanarcli I.* — Metal. ital. 1968, v. 60, № 2, p. 486—490.
209. *Кабанов О. Л., Вениаминова С. М.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 1, с. 111—116.
210. *See J., Campbell D. E.* — Anal. chim. acta, 1969, v. 47, № 2, p. 261—266.
211. *Suzuki S. e. a.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1976, v. 25, № 12, p. 815—820.
212. *Propst R. C.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, N 1, p. 244—246.
213. *Castano A., Batansro P.* — Analysis, 1982, v. 10, № 5, p. 229—233.
214. *Duigon G. L., Lauer K. F.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, № 1, p. 26—30.
215. *Good J. C., Herrington J.* — Anal. chim. acta, 1967, v. 38, № 2, p. 369—375.
216. *Plock C. E.* — Talanta, 1967, v. 14, № 9, p. 1365—1369.
217. *Davis W. e. a.* — Talanta, 1970, v. 17, № 8, p. 837—944.

218. *Wiguie J. C. Chabert J. P.* — Anal. chim. acta, 1969, v. 48, № 2, p. 367—380.
219. *Barring N. E. Jonsson J.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 50, № 2, p. 229—243.
220. *Need K. H., Niedl H.* — Z. anal. Chem., 1971, Bd. 253, № 1, S. 29—31.
221. *Привалов М. М., Кременецкая С. А.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 10, с. 1986—1990.
222. *Duigon G. L., Lauer K. F.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 261, № 2, S. 393—399.
223. *Waterbury G. R., Metz C. F.* — Anal. Chem. Nucl. Fuels Proc., Vienna, 1972, p. 71—80. Цит. по РЖХим, 1973, 11Г97.
224. *Кощеева Г. Г. и др.* — Вестник МГУ. Химия. 1966. № 1, с. 54—56.
225. *Milner C. W. C. e. a.* — Z. anal. Chem., 1967, Bd. 244, № 2, S. 346—355.
226. *Lorensini L.* — Anal. Chem. Nucl. Fuels Proc., Vienna, 1972, p. 91—96. Цит. по РЖХим, 1973, 11Г158.
227. *Куперман А. Л. и др.* — В кн.: Тезисы конференции по аналитической химии радиоактивных элементов. М., 1977. с. 51—52.
228. *Скляренко И. С., Чубукова Т. М.* — В кн.: Тезисы докладов Уральской конференции, Свердловск, 1979, с. 19.
229. *Fardon J. B., Mc Gowan J. R.* — Talanta, 1972, v. 19, № 9, p. 1321—1333.
230. *Metz C. F., Waterbury G. R.* — Anal. Chem. Nucl. Fuels Proc., Vienna, 1972, p. 85—90.
231. *Muekoya Ch., Takata J.* — Bull. Soc., Sea Water Sci., Japan, 1980, v. 33, № 2, p. 337—342.
232. *Куперман А. Я. и др.* — Тезисы докладов 2-й Всесоюзной конференции по химии нептуния и плутония. Л., 1982, с. 74.
233. *Silver G. L.* — Talanta, 1982, v. 29, № 11, p. 959—960.
234. *Milner C. W. e. a.* — Analyst, 1967, v. 92, N 2, p. 239—246.
235. *Stekely J. P., Shults W. D.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, № 4, p. 603—605.
236. *Angelit L. M. e. a.* — Z. anal. Chem., 1969, Bd. 247, № 2, S. 246—249.
237. *Milner G. W. C., Grossley D.* — Analyst, 1968, v. 93, N 3, p. 429—431.
238. *Скляренко И. С.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 7, с. 1318—1322.
239. *Bataller G., Sapy C.* — Commis. Energ. At. (Fr.) Rapp. CEA-R-3430, 1968, p. 26—28. Цит. по Anal. Chem., 1970, v. 42, № 5, 23 R.
240. *Skliarenko I. S. e. a.* — Mitteilungsblatt Chem. Ges., 1973, Bd. 20, № 1, S. 155.
241. *Milner G. W. C., Grossley D.* — Analyst, 1973, v. 98, № 3, p. 429—432.
242. *Куляко Ю. М. и др.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 12, с. 2343.
243. *Клячко Ю. А.* — Методы определения газов в неметаллах и сплавах. М., Металлургия, 1971, с. 113—114.
244. *Чумаченко М. Н., Левина Н. Б.* — Изв. АН СССР. Химия, 1970, № 11, с. 2438—2442.
245. *Иванов В. И., Тимофеев Г. А.* — Тезисы докладов 2-й Всесоюзной конференции по химии нептуния и плутония. Л., 1982, с. 80.
246. *Vijayavalli R. e. a.* — J. Electroanal. Chem., 1970, v. 24, p. 201—206.
247. *Makamura K. e. a.* — Microchem. J., 1970, v. 15, p. 461—469.
248. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — В кн.: Тезисы докладов VIII конференции заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии. Алма-Ата, 1968, с. 144.
249. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — В кн: Техническая и экономическая информация. Методы анализа и контроль производства. М., НИИТЭХИМ, 1959, вып. 11, с. 111—116.
250. *Агасян П. К., Смышляева Л. Н.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 11, с. 1326—1327.
251. *Barney G. S.* — U. S. At. Energy Comm., ARH—SA—55, 1970, p. 13—17.
252. *Хамракулов Т. К., Латфуллаев Э. Л.* — В кн.: Тезисы докладов XXIV Международного конгресса по чистой и прикладной химии. Гамбург, сентябрь 1973, с. 89.
253. *Хамракулов Т. К. и др.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 7, с. 1285—1287.
254. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — Зав. лаб., 1969, т. 35, № 6, с. 644—648.
255. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 1, с. 24—26.

256. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — ЖАХ, 1968, т. 23, № 1, с. 19—25.
257. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — Вестник МГУ. Химия, 1968, № 5, с. 100—110.
258. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — Вестник МГУ. Химия, 1970, т. 11, № 6, с. 706—709.
259. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — В кн.: Тезисы XXI Международного конгресса по чистой и прикладной химии. Прага, 1967, с. А-93.
260. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — В кн.: Опыт работы пробирно-аналитических лабораторий. М., Цветметинформация, 1969, с. 43—46.
261. *Агасян П. К. и др.* — Зав. лаб., 1968, т. 34, № 7, с. 778—781.
262. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — In: Summeries of Papers III Polish Conf. on Anal. Chem. Warszawa, 1968, с. 103—105.
263. *Helbig W.* — Z. Chem., 1965, Bd. 6, № 2, S. 273—278.
264. *Хамракулов Т. К.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 9, с. 1759—1762.
265. *Helbig W.* — Z. anal. Chem., 1969, Bd. 246, № 2, S. 353—357.
266. *Агасян П. К. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 2, с. 257—260.
267. *Хамракулов Т. К., Мищенкова Н. В.* — Труды Самаркандского университета, 1970, вып. 180, с. 83—87.
268. *Хамракулов Т. К., Ильясов Д. А.* — Там же, с. 79—82.
269. *Хамракулов Т. К. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 2, с. 399—402.
270. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах. Самарканд, 24—27 апреля 1973, с. 103—104.
271. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химических свойств, Горький, октябрь 1971, с. 63—64.
272. *Анисимова Г. Ф., Климова В. П.* — ЖАХ, 1982, т. 37, № 6, с. 1000—1003.
273. *Gary A. M. e. a.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, № 8, p. 2989—2993.
274. *Агасян П. К. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 3, с. 492—496.
275. *Агасян П. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах. Самарканд, 24—27 апреля 1973, с. 102—103.
276. *Хамракулов Т. К.* — Там же, с. 88.
277. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — В кн.: Тезисы докладов конференции молодых ученых МГУ, М., 1968, с. 39.
278. *Хамракулов Т. К., Лутфуллаев Э. Л.* — В кн.: Труды Самаркандского университета, 1972, вып. 206, с. 299—303.
279. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* — В кн.: Тезисы докладов конференции молодых ученых МГУ, М., 1967, с. 35.
280. *Vijayalli R. e. a.* — Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim., 1969, v. 17, № 2, p. 359—364.
281. *Bishop E., Riley M.* — Analyst, 1973, v. 98, № 2, p. 421—425.
282. *Valverde N.* — Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1971, Bd. 75, S. 89—95.
283. *Смышляева Л. Н., Агасян П. К.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 11, с. 2152—2156.
284. *Смышляева Л. Н., Агасян П. К.* — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах, Самарканд, 24—27 апреля 1973, с. 61.
285. *Иванова Н. С., Мацевский Б. П.* — В кн.: Тезисы докладов 4 Научной конференции по аналитической химии Прибалтийских республик, Белоруссии и Калининградской обл. Ч. 1. Таллин, Политехн. ин-т, 1982, с. 92.
286. *Зыкова И. С., Каштан М. С.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 4, с. 793—794.
287. *Лутфуллаев Э. Л. и др.* — Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, 16.09.81, № 250.
288. *Хамракулов Т. К. и др.* — Труды Самаркандского университета, 1972, вып. 206, с. 290—294.
289. *Хамракулов Т. К., Черевякова В. В.* — Труды Самаркандского университета, 1970, вып. 180, с. 70—75.
290. *Malinowski J.* — Talanta, 1967, v. 14, N 2, p. 253—265.
291. *Росеv S.* — Гласн. хем. друштва (Београд), 1981, т. 46, № 10, с. 619—620.
292. *Чернова Г. Л.* — ЖПХ, 1971, т. 44, с. 2429—2442.

293 *Lanza P.* — Acad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fil., 1969. (1970), v. 47, N 1, p. 542—548.
294 *Зозуля А. П.* Кулонометрический анализ. Л., Химия, 1968, с. 159.
295 *Речниц В. А.* Электроанализ при контролируемом потенциале. Л., Химия. 1967, с. 102.
296 *Ларикова Г. Г. и др.* — ЖАХ, 1980, т. 35, № 9, с. 1777.
297 *Кричмар С. И. и др.* — ЖАХ, 1979, т. 34, № 8, с. 1539.
298 *Bard A. J.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 5, p. 88—100; 1968, v. 40, № 5, p. 64—74.
299 Пат. 3417080, 1968 г. (США).
300 *Goshimori T., Ishivari S.* — Talanta, 1970, v. 17, № 2, p. 349—355.
301 *Goshimori T., Ishivari S.* — J. Japan Inst. Metals, 1971, v. 35, N 5, p. 808—812.
302 *Goshimori T. e. a.* — Trans. Japan Inst. Metals, 1973, v. 14, N 2, p. 396—400.
303 *Анисимова Г. Ф., Климова В. А.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 6, с. 1137—1140.
304 *Стороженко В. Н.* — Киев, 1979, с. 12—16.
305. Пат. 2901063, 1979 г. (ФРГ).
306. Пат. 4244918, 1981 г. (США).
307. Пат. 2392382, 1978 г. (Франция).
308 Пат. 2000297, 1982 г. (Великобритания).
309 *Adams R. E., Carr P. W.* — Anal. Chem., 1978, v. 50, N 5, p. 944—950.
310 *Bailey P. L.* — Anal. Chem. 1978, v. 50, N 5, p. 688A—706A.
311 *Cremer M. e. a.* — Anal. chim. acta, 1972, v. 60, N 1, p. 183—192.
312 *Mika V., Cadersky I.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 258, S. 25—29.
313 Пат. 3582783, 1971 г. (США).
314 *Ничуговский Г. Ф., Яковлев П. П.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 4, с. 684—687.
315 *Goshimori T., Sakaguchi N.* — Talanta, 1975, v. 22, N 1, p. 233—238.
316 *Goshimori T., Ishivari S.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, N 8, p. 1282—1285.
317 *Ничуговский Г. Ф.* — ЖПХ. 1970, т. 43, № 1, с. 258—262.
318 *Salzer F., Geldermann H.* — Kunstoffe, 1970, Bd. 60, S. 668—673.
319 *Климова В. А. и др.* — Изв. АН СССР. Химия. 1967, № 12, с. 2761—2764.
320 *Пантелеева Е. П.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 8, с. 921—923.
321 *Gedergen A.* — Talanta, 1974, v. 21, N 2, p. 367—375.
322 *Ничуговский Г. Ф., Виноградова Э. В.* — ЖАХ, 1968, т. 23, № 6, с. 1853—1860.
323 *Ничуговский Г. Ф. и др.* — ЖПХ, 1967, т. 40, № 11, с. 2536—2539.
324 *Bizor J.* — Bull. Soc. chim. France, 1967, v. 25, N 2, p. 251—257.
325 *Hoyt J. L.* — Anal. chim acta, 1969, v. 44, N 2, p. 396—375.
326 *Jordan D. E., Hoyt J. L.* — J. Ass. Offic. Anal., 1969, v. 18, N 2, p. 387—391.
327 *Takeuchi T. e. a.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1969, v. 18, N 3, p. 573—596.
328 *Karlsson R., Karrman K. J.* — Talanta, 1971, v. 18, N 4, p. 459—463.
329 *Яковлев П. П. и др.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 10, с. 2061—2063.
330 *Костромин А. И. и др.* — Зав. лаб., 1982. т. 48, № 4, с. 19—22.
331 *Feldmann F. J., Bossbart R. F.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, N 10, p. 1400—1404.
332 *Fildeer U.* — Talanta, 1973, v. 20, N 11, p. 1097—1114.
333 *Bishop E., Riley M.* — Analyst, 1973, v. 98, N 1166, p. 305—312.
334 *Bishop E., Riley M.* — Analyst, 1973, v. 98, N 1167, p. 377—384.
335 *Bishop E., Riley M.* — Analyst, 1973, v. 98, N 1165, p. 313—324.
336 *Sedzimir J.* — Chem. analyt. (Warszawa), 1969, v. 14, N 9, p. 1015—1018.
337 *Fritz J. S., Gainer F. S.* — Talanta, 1968, v. 15, N 1, p. 939—948.
338 *Goshimori T., Matsuraba F.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, N 11, p. 2800—2804.
339 *Cooksey S. G. e. a.* — Talanta, 1973, v. 20, N 3, p. 371—381.
340 *Blackuburn T. R., Grunberg R. B.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, N 7, p. 877—879.

341. *Marinenko J., Champion G. E.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, N 10, p. 1208—1211.
342. *Marinenko J., Champion C. E.* — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1971, v. 75, N 5, p. 421—428.
343. *Stăfelda P. e. a.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1966, v. 31, N 7, p. 2951—2959.
344. *Jolly W. L., Beyll E. A.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, N 4, p. 514—519.
345. *Goshimori T., Tanaki T.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 66, N 1, p. 85—91.
346. *Bos M., Dahman E. A.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 66, N 2, p. 325—329.
347. *Bishop E., Riley M.* — Analyst, 1973, v. 98, N 3, p. 425—430.
348. *Тибор Л.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1982, т. 47, № 5, с. 153—171.
349. *Чайков У. П. и др.* — ЖАХ, 1982, т. 37, вып. 7, с. 1329, 1330.
350. *Тарасянц Р. Р. и др.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 7, с. 1388—1401.
351. *Кулешова О. Д., Тарасянц Р. Р.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 6, с. 1174—1178.
352. *Van Langermeersch A.* — Rev. Croupen avancom. methodes spectrogr., April — Juin, 1967, p. 67—70.
353. *Searingelli F. R., Rehme K. A.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, N 8, p. 707—713.
354. *Jennings V. J. e. a.* — Talanta, 1974, v. 21, N 4, p. 622—623.
355. *Gaal F. F., Sirishe J. S.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 260, S. 362—363.
356. *Vajgand V. J., Mihajlovic R.* — Talanta, 1969, v. 16, N 8, p. 1311—1317.
357. *Вейдгекд В. и др.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1979, т. 35, № 2, с. 345—350.
358. *Gainer T. E.* — U. S. At Energy Comm., is-T-159, 1967, p. 91. Цит. по «Anal. Chem.», 1970, v. 42, 28R—32R.
359. Christian G. D. — Anal. chim. acta, 1969, v. 46, N 1, p. 77—81.
360. *Gillete P. K. e. a.* — U. S. At Energy Comm., MLM-1599, 1969, p. 11—16. Цит. по Anal. Chem., 1970, v. 42, N 5, 28R—32R.
361. *Bos M., Dahman E. A.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 72, N 1, p. 349—351.
362. *Bacon J. R., Fergieson P. B.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, N 13, p. 2149—2152.
363. *Огнева А. К. и др.* — Труды Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института титана, 1969, № 3, с. 270—277.
364. *Анисимова Г. Ф., Климова В. А.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 6, с. 1137—1140.
365. *Яковлев П. Я. и др.* — Сборник трудов ЦНИИЧМ, 1969, вып. 66, с. 21—26.
366. *Sono G. G.* — Denki Tsushin Kenkyujo Jitsuyoka Hokoki, 1970, v. 19, p. 2156—2170.
367. *Ohnemuller W., Solf A.* — Zem.-Kalk-Dips., 1980, v. 33, p. 200—206.
368. *Schoonberger H., Bahmiller S.* — Studia Univ. Badies-Rolyai, Ser. Chem., 1968, v. 13, p. 121—127.
369. *Tnomich W.* — Arch. Eisenhüttenw., 1972, Bd. 43, S. 239—242.
370. *Оржеховская А. И.* — В кн.: Новые методы химического анализа материалов. М., ВНИИчермет, 1971, № 2, с. 45—47.
371. *Boniface H. J., Jenkins R. H.* — Analyst, 1971, v. 96, N 1, p. 37—46.
372. *Городенцова Т. Б. и др.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М., Металлургия, 1973, № 1, с. 87—91.
373. *Cohite D. C.* — Talanta, 1966, v. 13, N 8, p. 1303—1311.
374. *Яковлев П. Л., Оржеховская А. И.* — Зав. лаб., 1967, т. 33, № 4, с. 425—426.
375. *Sudzuki J., Denki S.* — Electric Furnace Steel, 1966, v. 37, N 1, p. 166—170.
376. *Pisholin B., Chosseur Pr.* — Comm. Energie at (France), Rappt CEA-R 2986, 1966, p. 19—23.
377. *Kajiam R.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1970, v. 19, № 1, p. 23—27.
378. *Metters B., Cooksey B. G.* — Talanta, 1972, v. 19, № 8, p. 1605—1610.
379. *Pribye B.* — Z. anal. Chem., 1966, Bd. 217, N 1, S. 13—18.

380. *Березовский Ф. И., Горлицкий Б. Т.* — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М., Наука, 1974, с. 134—136.
381. *Городенцева Т. Б. и др.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М., Металлургия, 1974, № 3, с. 84—91.
382. *White D.* — Talanta, 1965, v. 13, N 9, p. 1303—1306.
383. *Macak J. e. a.* — Chem. zvesti, 1972, v. 26, N 1, p. 126—132.
384. *Gibbs R. S., Palma Sr. R. J.* — Anal. Lett., 1974, v. 7, N 1, p. 167—172.
385. *Хамракулов Т. К. и др.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 8, с. 1585—1588.
386. *Хамракулов Т. К. и др.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1321—1323.
387. *Бритаев А. С. и др.* — В кн.: Информационные материалы по гидрометеорологическим приборам и методам наблюдений. М., Гидрометеоиздат, 1973, с. 59—63.
388. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах, Самарканд, 24—27 апреля 1973, с. 104.
389. *Goshimori T., Arai M.* — Нихон киндзоку гаккай си, Japan Inst. Metals, 1967, v. 31, N 8, p. 1258—1261.
390. *Rhodes D. R. e. a* — Anal. Chem., 1971, v. 43, N 2, p. 556—561.
391. Пат. 1332, 1982 г. (Англия).
392. *Струкова М. П. и др.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 2, с. 383—385.
393. *Nicolic K., Popovic R.* — Glasnik hemi technol., 1967, v. 15, N 1, p. 53—58.
394. *Albert D. K., Wise R. H.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, N 8, p. 1500—1504.
395. *Fabrol A.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, N 9, p. 1672—1678.
396. *Rhodes D. R., Hopkins J. R.* — Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 630—632.
397. *Орлова И. Г.* — В кн: Труды Государственного океанографического института, 1972, вып. 113, с. 47—53.
398. *Mc Nulty J. A.* — Amer. Lab., 1969, v. 59, N 1, p. 332—316.
399. *Ничуговский Г. Ф., Добукнин С. Л.* — ЖПХ, 1971, т. 44, № 6, с. 1386—1389.
400. *Magno F., Fiorani M.* — Ric. sci., 1968, v. 38, N 1, p. 119—122.
401. *Magno F.* — Farm et Prat, 1967, v. 22, N 3, p. 577—685.
402. *Ларикова Г. Г.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 4, с. 682, 683.
403. *Chavdarova R.* — Acad. Sci. Boulg., 1973, v. 26, N 1, p. 227—229.
404. *Chavdarova R.* — Acad. Sci. Boulg., 1973, v. 26, N 2, p. 403—406.
405. *Giuffre L., Losia E.* — Ann. chimica, 1967, v. 57, N 9, p. 1550—1555.
406. *Leest R. E.* — J. Electroanal. Chem., 1967, v. 15, N 1, p. 251, 252.
407. *Fraisse D.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, N 6, p. 1596—1599.
408. *Inayama N., Kambara S.* — J. Japan Foundrymen's Soc., 1970, v. 42, N 9, p. 693—695.
409. *Ono H. e. a.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1972, v. 21, N 7, p. 901—907.
410. *Cugane F., Komakura M.* — J. Iron a. Steel Inst., Japan, 1966, v. 52, № 5, p. 775—778.
411. *Вассерман А. М. и др.* — Зав. лаб., 1968, т. 34, № 8, с. 919—921.
412. *Китаморо С.* — Титаниуму дзируконииуму, 1969, v. 17, p. 583—588. Цит. по РЖХим, 1970, 17Г157.
413. *Muto G., Nodzaki K.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1969, v. 18, N 1, p. 247—251.
414. *Muto G., Nodzaki K.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1968, v. 17, N 1, p. 32—38.
415. *Curran D. J., Fletcher K. S.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, N 2, p. 267—273.
416. *Cooper F. A., Onayle J. C.* — Analyst, 1966, v. 91, N 1083, p. 363—364.
417. *Стойкович Д.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1966, т. 31, № 4—6, с. 265—270.
418. *Bercik G. e. a.* — In: Coulometric Anal., Conf., Matrafüred, 1978, Budapest, 1979, N 1, p. 155—164.
419. *Goshimori T., Tanaka T.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 55, N 1, p. 185—191.
420. *Тесленко В. М. и др.* — Азотная промышленность, 1974, № 2, с. 33—36.
421. *Бреслер И. П. и др.* — Зав. лаб., 1971, т. 37, № 3, с. 278—279.
422. *Nicolic K., Popovic R.* — Acta pharmac. ygosl., 1966, v. 16, N 2, p. 45—51.

423. *Nicolic K., Popovic R.* — Acta pharmac. ygosl., 1967, v. 17, N 1, p. 73—75.
424. *Bandi W. R. e. a.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, N 7, p. 1485—1489.
425. *Midzutani K., Narita M.* — J. Iron a. Steel Inst., Japan, 1971, v. 57, N 3, p. 623—628.
426. *Carter J. M.* — Analyst, 1972, v. 97, N 6, p. 929—936.
427. *Басов В. Н. и др.* — Гидролиз и лесохимическая промышленность, 1973, № 2, с. 16—17.
428. *Killer F. C. A.* — Petrochem., 1970, v. 23, N 6, p. 655—657.
429. *Killer F. C. A., Huberhill K. E.* — Analyst, 1970, v. 95, N 3, p. 505—508.
430. *Drushel H. W.* — Anal. Lett., 1970, v. 3, N 2, p. 352—358.
431. Пат. 3585000, 1971 г. (США).
432. *Cadersky I., Pribyl M.* — Z. anal. Chem., 1966, Bd. 217, N 4, S. 259—261.
433. *Cadersky I.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 239, N 1, S. 14—25.
434. *Soucek G., Slevicek J.* — Chem. prům., 1969, v. 19, N 3, p. 472—476.
435. *Подуровская О. М. и др.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 12, с. 1455—1457.
436. *Lin C. N., Guen D. M.* — J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, N 1, p. 67—70.
437. *Araki S. e. a.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1971, v. 20, N 7, p. 828—833.
438. *Takasima K., Harada H.* — Anal. Instrum., 1971, v. 9, p. 439—443.
439. Пат. 9592, 1960 г. (Япония).
440. *Lehman G. e. a.* — Mitteilungsblatt, Chem. Ges., 1973, Bd. 20, № 1, S. 157.
441. *Ахметов А. А.* — В кн.: Химия и химическая технология. Алма-Ата, 1971, вып. 2, с. 11—14.
442. *Костромин А. И.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 3, с. 428—431.
443. *Feldman F. J., Christian G. A.* — J. Electroanal. Chem., 1966, v. 12, № 3, p. 199—202.
444. *Pungol E.* — Anal. chim. acta, 1978, v. 100, N 1, p. 182—191.
445. *Степаненко В. Н., Криммар С. М.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 10, с. 1200, 1201.
446. *Adams D. F. e. a.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, N 5, p. 1094—1096.
447. *Bishop E., Cofre P.* — Analyst, 1981, v. 106, N 1261, p. 429—432.
448. *Lungravesscu P. Ch., Lungravesscu M. A.* — Rev. Chem., 1967, v. 18, N 1, p. 51—52.
449. Пат. 3681206, 1972 г. (США).
450. *Масалович В. М. и др.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 10, с. 1198—1200.
451. *Jaconsen E., Tanaberg G. I.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 64, N 2, p. 280—283.
452. *Moniln H., Specker H.* — Z. anal. Chem., 1967, Bd. 224, N 1, S. 357—361.
453. *Fitzgerald J. M., Easley J. E.* — Anal. Lett., 1972, v. 5, N 1, p. 161—167.
454. *Ohashi H., Morozumei T.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, N 5, p. 24.
455. *Pungor E., Devay I.* — Viszpremi Geguip Edyct Kolzem, 1968, v. 10, N 1, p. 165—167.
456. *Champion C. E., Miranenko G.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, N 1, p. 205—207.
457. *Gedergen A., Johansson J.* — Talanta, 1971, v. 18, N 9, p. 917—926.
458. *Pungor E. e. a.* — Hung. Scient. Instrum., 1967, N 9, p. 13—18.
459. *Flether K. S., Mannion R. F.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, N 2, p. 285—287.
460. *Тутунджич П. С., Стойкович Д.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1968, т. 33, № 2—4, с. 245—253.
461. *Montiel A., Dupont J. J.* — Trib. CEBEDEHU, 1974, v. 27, N 362, p. 27—30. Цит. по РЖХим. 1974, 16И199.
462. *Стойкович Д.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1968, т. 33, № 2—4, с. 255—259.
463. *Mazzoechin G. A. e. a.* — J. Electroanal. Chem., 1969, v. 21, N 2, p. 345—348.
464. *Krivis A. F., Gasda E. S.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, N 2, p. 226—227.
465. *Grundler P., Holzapfel H.* — Talanta, 1971, v. 18, N 1, p. 147—153.
466. *Brundler P., Holzapfel H.* — Talanta, 1970, v. 17, N 2, p. 246—248.
467. *Patriarche G. J., Lingane G. G.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, p. 168—171.
468. *Mody J. C. e. a.* — Anal. chim. acta, 1968, v. 42, N 1, p. 153—159.
469. *Slovak K.* — Z. anal. Chem., 1965, v. 220, N 2, p. 89—97.
470. *Li H. L., Chen-Tun-Gus* — Chim. e. chim. techn., 1966, v. 1, p. 6—10.

471. *Speitanov Chr., Neshkova M.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 52, N 3, p. 455—464.
472. *Slovak L.* — Z. anal. Chem., 1966, Bd. 220, N 3, S. 179—188.
473. *Митев С., Дамянов Н.* — Годишн. Высш. химико-технол. института (Бургас), 1972, т. 8, с. 47—51. Цит. по РЖХим, 1974, 5Г45.
474. *Slovak L.* — Z. anal. Chem., 1966, Bd. 220, N 6, S. 401—413.
475. *Николаева Е. Р. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 3, с. 497—501.
476. *Sierra F. e a.* — An. Quim. Real. Soc. Esp. Fis. y Quim., 1971, v. 67, N 3, p. 517—522.
477. *Plock S. E., Polkinghorne W. S.* — Talanta, 1969, v. 16, № 8, p. 1480—1492.
478. *Лакеева Т. Н. и др.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, с. 1190—1192.
479. *Hui-Vn Ven., Hyng-Te-Ven-Hua*, Hsuch Pac., 1966, v. 32, № 1, p. 191—195.
480. *Стенина Н. И. и др.* — В кн.: Тезисы Всесоюзной конференции по электрохимическим методам анализа, Томск, 2—4 июня 1981, с. 226—228.
481. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 4, с. 681—685.
482. *Шибалка Г. В. и др.* — Стандартные образцы в черной металлургии. 1980, № 9, с. 39—42.
483. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 6, с. 1115—1120.
484. *Басов В. Н. и др.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 9, с. 1060—1062.
485. *Костромин А. И., Мосолов В. В.* — В кн.: Физико-химические методы анализа и контроля производства. Ч. 1. Электрохимические методы. Махачкала, 1972, с. 96—99.
486. *Лакеева Т. Н. и др.* — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1973, № 16, № 6, с. 839—842.
487. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 2, с. 222—226.
488. *Костромин А. И., Макарова Л. Л.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 7, с. 1294—1297.
489. *Костромин А. И. и др.* — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. Ч. 2. М., Наука, 1974, с. 137—138.
490. *Масалович В. М., Булычева И. Б.* — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах. Самарканд, 24—27 апреля 1973, с. 90, 91.
491. *Стенина Н. И. и др.* — ЖАХ, 1967, т. 22, № 1, с. 91—95.
492. *Hu liag L.* — Anal. Chem., 1982, № 8, p. 454—459.
493. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 1, с. 195, 196.
494. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 2, с. 315—319.
495. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 1, с. 30—34.
496. *Sluzka V.* — РЖХим, 1983, 17Г179.
497. *Костромин А. И., Бадакшанов Р. М.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 10, с. 2046—2049.
498. *Костромин А. И., Ахметова А. А.* — В кн.: Современные методы химической технологии и контроля производства. Ростов-на-Дону, 1968, с. 74—75.
499. *Костромин А. И. и др.* — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М., Наука, 1974. Ч. 2, с. 138, 139.
500. *Мосолович В. М., Пирская Т. Х.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 4, с. 802—804.
501. *Мосолович В. М., Пирская Т. Х.* — Труды Уральского научно-исследовательского института, 1971, вып. 26, с. 31—33.
502. *Агасян П. К. и др.* — Зав. лаб., 1975, т. 41, № 4, с. 385—391.
503. *Marinenko G., Taylor J. K.* — J. Res. Natl. Bur. Stand., 1966, v. 70C, № 1, p. 1—5.
504. *Christian G. D., Feldman F. J.* — Anal. chim. acta, 1966, v. 34, № 1, p. 115—119.
505. *Champion C. E. e a.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, № 1, p. 1210—1213.
506. *Goshimori T. e.a.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1966, v. 15, № 9, p. 1234—1236.
507. *Пирская Т. Х., Мосолович В. М.* — В кн.: Тезисы докладов научно-технической конференции по методам анализа, Свердловск, 22—24 ноября, 1972, с. 119—121.

508. *Митев С. и др.* — Вестник МГУ, 1971, № 4, с. 500—501.
509. *Mladeovic S., Mitev S.* — Hem. Ind., 1970, v. 24, № 11, p. 1782—1792.
510. *Тутунджич П. С., Младенович С. Н.* — ЖАХ, 1966, т. 21, № 5, с. 590—592.
511. *Чернов А. В. и др.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1323—1325.
512. *Knoeck J., Diehe H.* — Talanta, 1969, v. 16, № 2, p. 181—193.
513. *Митев С., Младенович С.* — Годишн. Высш. химико-технол. института (Бургас), 1969—1970, т. 6, № 2, с. 273—278.
514. *Басов В. Н. и др.* — Зав. лаб., 1970, т. 36, № 7, с. 778—781.
515. *Агасян П. К. и др.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 10 с. 1933—1937.
516. *Тутунджич С., Стойкович Д.* — ЖАХ, 1966, т. 21, № 4, с. 436—442.
517. *De Kainlis G., Amstutz J. P.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 3, p. 549—551.
518. *Kato U., Goshimori T.* — Talanta, 1971, v. 18, № 2, p. 407—414.
519. *Brydon G. A., Atkinson G. A.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 51, № 3, p. 539—540.
520. *Knoeck J., Diehl H.* — Talanta, 1969, v. 16, № 9, p. 309—311.
521. *Knoeck J., Diehl H.* — Talanta, 1969, v. 16, № 3, p. 567—571.
522. *Knoecj J., Diehl H.* — Talanta, 1967, v. 14, p. 1083—1085.
523. *Safford H. W.* — Anal. chim. acta, 1981, v. 130, № 2, p. 329—335.
524. *Touser I.* — Chem. listy, 1970, v. 64, № 3, p. 425—427.
525. *Бариков В. Г. и др.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 6, с. 641—643.
526. *Kainlis G., Merigot D.* — Chim. Anal., 1971, v. 53, N 11, p. 696—700.
527. *Павлович О., Младенович С. Н.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1966, т. 31, № 4—6, с. 271—278.
528. *Mc Gracken J. E. e. a.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 57, № 1, p. 151—158.
529. *Баева О. М.* — В кн.: Тезисы докладов научно-технической конференции по методам анализа, Свердловск, 22—24 ноября 1972, с. 144—147.
530. *Крапивницкая Р. А.* — Арм. хим. журн., 1969, т. 22, № 8, с. 664—666.
531. *Fletcher K. S.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 2, p. 377—379.
532. *Костромин А. И., Ахметов А. А.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 4, с. 503—507.
533. *Slovak L., Pribyl M.* — Z. anal. Chem., 1967, Bd. 228, № 4, S. 266—275.
534. *Младенович С., Митев С.* — Годишн. Высш. химико-технологического института (Бургас), 1969—1970, т. 6, № 2, с. 279—283.
535. *Mendez J. H., Cond X. L.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, № 1, p. 27—31.
536. *Hernander M. J.* — Quim. Anal., 1974, v. 28, № 2, p. 300—304.
537. *Комиссаров Т. Е., Николаева Л. Н.* — В кн.: Материалы III Международного совещания по методам получения и анализа феррит-сегнетопьезоэлектрических материалов и сырья для них. Донецк, 1970. Ч. 2, с. 276—282.
538. *Lingane G. G.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 11, p. 1489—1494.
539. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 5, с. 847—850.
540. *Sierra F. e. a.* — Quim. Anal., 1974, v. 28, № 2, p. 306—310.
541. *Curran D. J., Fletcher K. S.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, № 8, p. 1809—1812.
542. *Алимарин И. П. и др.* — ЖАХ, 1970, т. 25, № 6, с. 1008—1012.
543. *Алимарин И. П., Кокина Т. А.* — ЖАХ, т. 25, № 6, с. 1223—1225.
544. *Alimarin I. P. e. a.* — Microchim. Acta, 1971, v. 18, № 3, p. 494—496.
545. *Стоцкович Д.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1970, т. 35, с. 497—504.
546. *Cadersky I.* — Z. anal. Chem., 1969, Bd. 244, № 2, S. 122—123.
547. *Hothin M. e. a.* — Anal. chim. acta, 1974, v. 73, p. 216—219.
548. *Павлович О., Младенович С.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1966, т. 31, № 4—6, с. 279—285.
549. *Mazzochin G. A. e. a.* — J. Electroanal. Chem., 1970, v. 24, № 1, p. 31—40.
550. *Алимарин И. П. и др.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 3, с. 333—336.
551. *Петрикова М. Н. и др.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 12, с. 1297—1299.
552. *Ide G., Gokomizo H.* — Met. Fac. Sci. Kyushu, 1972, v. 38, № 1, p. 121—129.
653. *Кокина Т. А. и др.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 7, с. 1311—1314.
554. *Ingraham T. R., Kerby R. C.* — Can. Met. Quart., 1972, v. 11, № 2, p. 451—454.

555. *Кокина Т. А. и др.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 1, с. 175—176.
556. *Павлович О., Младенович С.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1966, т. 31, № 1, с. 165—169.
557. *Рамла М., Агасян П. К.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 5, с. 1011—1013.
558. *Рамла М. и др.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 1, с. 83—88.
559. *Оганесян Л. Б. и др.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 5, с. 929—934.
560. *Оганесян Л. Б. и др.* — В кн.: Тезисы докладов Уральской конференции, Свердловск, 1975, с. 18, 19.
561. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 12, с. 1337—1339.
562. *Lehmann R., Gructzner G.* — Banyass Kohasz Lapok Kohaze, 1970, v. 103, p. 563—566.
563. *Jennings V. S. e. a.* — Analyst, 1972, v. 97, № 1160, p. 923—926.
564. *Marinenko G.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, № 13, p. 1568—1572.
565. *Palma K. I., Pearson K. M.* — Chemistry, 1969, v. 42, № 1, p. 28—30.
566. *Рамадан Абдул Азиз и др.* — Зав. лаб., 1975, т. 41, № 6, с. 641—644.
567. *Ахметов А. А., Костромин А. И.* — Сб. аспирантских работ Казанского ун-та. Естественные науки. Химия, Казань, 1968, с. 61—68.
568. *Агасян П. К. и др.* — Вестник МГУ, 1966, № 5, с. 93—95.
569. *Агасян П. К. и др.* — Вестник МГУ, 1966, № 4, с. 96—98.
570. *Агасян П. К. и др.* — ЖАХ, 1966, т. 21, № 12, с. 1470—1474.
571. *Агасян П. К. и др.* — Зав. лаб., 1968, т. 43, № 2, с. 129—132.
572. *Агасян Л. Б., Агасян П. К.* — ЖАХ, 1967, т. 22, № 6, с. 904—908.
573. *Агасян Л. Б. и др.* — Известия вузов. Химия и химическая технология, 1967, т. 10, № 12, с. 1315—1319.
574. *Chavdarova R. D., Sheitanow Ch.* — Acad. Sci. Boulg., 1967, v. 20, № 6, p. 565—567.
575. *Чазова Л. А.* — Изв. Сев.-Кавказ. научн. центра высшей школы. Естественные науки, 1980, № 1, с. 58—61.
576. *Cadersky I.* — Microchim. Acta, 1966, № 2, p. 401—403.
577. *Chavdarova R. D.* — Acad. Sci. Boulg., 1972, v. 25, № 9, p. 1241—1244.
578. *Агасян П. К. и др.* — Зав. лаб., 1967, т. 33, № 5, с. 547—550.
579. *Жуковский В. М. и др.* — ЖФХ, 1974, т. 48, № 5, с. 1234—1235.
580. *Стенина Н. И., Агасян П. К.* — ЖАХ, 1966, т. 21, № 8, с. 965—969.
581. *Оганесян Л. Б., Хвостова В. П.* — ЖАХ, 1982, т. 37, № 3, с. 459—462.
582. *Стенина Н. И. и др.* — Вестник МГУ, 1966, № 1, с. 91—93.
583. *Костромин А. И. и др.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 3, с. 271—272.
584. *Fiorani M.* — Anal. chim. acta, 1967, v. 39, № 2, p. 285—291.
585. *Fiorani M.* — Ric. sci., 1966, v. 36, N 3, p. 588—591.
586. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 5, с. 884—887.
587. *Harrar J. E., Waggoner M. C.* — Plat a. Surface Finish, 1981, v. 68, № 1, p. 41—45.
588. *Бадакшанов Р. М., Костромин А. И.* — Сб. аспирантских работ Казанского ун-та. Естественные науки. Химия, Казань, 1973, с. 104—107.
589. *Mc Crory-Yoy C.* — In: Abstrs. Pap. Conf. Anal. Chem. a. Appl. Spectrosc., 1981, p. 190. Цит. по РЖХим, 1982, 10Г183.
590. *Kaintis G.* — Chim. anal, 1971, v. 53, № 1, p. 91—95.
591. *Goshimori T. e. a.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, № 3, p. 734—735.
592. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Геохимические и аналитические методы вещественного состава осадочных пород и руд. М., Наука, 1974. Ч. 2, с. 136—141.
593. *Хамракулов Т. К. и др.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 12, с. 1440—1442.
594. *Fulton R. B., Swofford H. S.* — Anal. Chem., 1968, v. 40, № 8, p. 1375—1376.
595. *Gang K. L. e.a.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1971, v. 20, № 11, p. 1441—1446.
596. Mc Gracken J. E. *e. a.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, № 2, p. 305—308.
597. *Костромин А. И., Ахметов А. А.* — В кн.: Исследование по электрохимии, магнегохимии и электрохимическим методам анализа, Казань, 1969, вып. 2, с. 187—193.

598. *Ахмадеев М. Х.* — Сб. аспирантских работ Казанского ун-та. Естественные науки. Химия, Казань, 1967, с. 95—97.
599. *Ihonson K. E., Machenzil J. R.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 8, p. 1483—1485.
600. *Chuk-Nian-Shi e.a.* — Anal. Chem., 1982, v. 54, № 7, p. 1119—1121.
601. *Sheitanov Ch., Chavdarova R.* — Acad. Sci. Boulg., 1971, v. 24, № 2, p. 505—511.
602. *Ахмадеев М. Х. и др.* — Сб. научных трудов ВНИИлюминофоров и особо чистых веществ, 1977, № 15, с. 51—55.
603. *Cordova-Orellana R., Lucena-Condo F.* — Talanta, 1966, v. 13, № 7, p. 1147—1150.
604. *Ginstrup O.* — Anal. Chem., 1973, v. 45, № 1, p. 153—163.
605. *Езерская Н. Л.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 10, с. 2025—2053.
606. *Оганесян Л. Б. и др.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 2, с. 262—265.
607. *Агасян П. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов VIII конференции заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии, Алма-Ата, 1968, с. 143.
608. *Magno F.* — Anal. chim. acta, 1968, v. 40, № 2, p. 431—434.
609. *Rohm T. J. e.a.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, № 6, p. 869—872.
610. *Mender J. H., Conde F. L.* — Anal. Quim., 1968, v. 64, p. 71—74.
611. *Kelsey J. S., Safford H. W.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, № 9, p. 1585—1586.
612. *Good G. C. e.a.* — Anal. chim. acta, 1967, v. 38, № 2, p. 363—365.
613. *Симакин Г. А. и др.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 8, с. 1585—1588.
614. *Farrington G. G.* — Anal. chim. acta, 1972, v 60, № 1, p. 175—178.
615. *Good G. G. e.a.* — Anal. chim. acta, 1967, v. 37, p. 445—454.
616. *Neshkova M. T. e.a.* — Acad. Sci. Boulg., 1972, v. 25, p. 945—948.
617. *Mitchell W. C., Lewis H.* — V. S. Nep. Commus. Nat. Buz. Stand.: Spec. Pull., 1980, № 582, p. 140—146.
618. *Tanaka T., Goshimori T.* — Бунсэки Кагаку, Japan Analyst, 1975, v. 24, № 10, p. 614—619.
619. *Stokely G. K., Shultz W. D.* — Anal. chim. acta, 1975, v. 45, № 3, p. 528—531.
620. А. с. 399774, 1972 г. (СССР).
621. *Karlsson R.* — Talanta, 1972, v. 19, № 8, p. 1639—1644.
622. *Басов Б. Н., Агасян П. К.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 9, с. 1822—1824.
623. *Басов В. Н. и др.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 3, с. 924—926.
624. *Tutundzic P. S., Stojkovic D.* — Microchim. Acta, 1966, № 4—5, p. 666—675.
625. *Басов В. Н., Тестоедова Т. Н.* — Труды Всес. научно-пронзв. объедин. бум. пром-ти. Пермский фил., 1974, вып. I, с. 192—196.
626. *Cadersky J.* — Z. anal. Chem., 1967, Bd. 232, S. 103—113.
627. *Kabaruti T., Muto J.* — Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1968, v. 17, № 1, p. 38—42.
628. *Басов В. Н. и др.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 12, с. 2344—2347.
629. *Басов В. Н. и др.* — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах, Самарканд, 24—27 апреля 1973, с. 71—73.
630. *Вихарев В. Г., Басов В. Н.* — Труды Всес. научно-пронзв. объедин. бум. пром-ти. Пермский филиал, 1974, вып. I, с. 203—209.
631. *Школенок Г. Ф. и др.* — Зав. лаб., 1977, т. 43, № 9, с. 1048—1050.
632. *Костромин А. И., Бадакшанов Р. М.* — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 9, с. 1057—1058.
633. *Басов В. Н. и др.* — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М., Наука, Ч. 2, с. 139—140.
634. *Altman R. L.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 64, № 1, p. 129—138.
635. *Henze G. e.a.* — Acta Chim Acad. Scient. (Budapest), 1966, v. 59, № 2, p. 297—302.
636. *Magno F., Peruzzo V.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 50, № 2, p. 491—497.
637. *Ginstrup O.* — Anal. chim. acta, 1973, v. 63, № 1, p. 153—163.

638. *Lingane J. J.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 50, № 1, p. 1—4.
639. *Krause W. J., Dupetil G. A.* — Inform. Comis. Noc. Energic Atom., 1967, № 192, p. 24—28.
640. *Propst R. C., Hyder M. L.* — Nature, 1969, v. 221, № 8, p. 1141—1144.
641. *Propst R. C.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, № 5, p. 910—914.
642. *Кашкан Г. В. и др.* — ЖАХ, 1979, т. 34, № 7, с. 1323.
643. *Оганесян Л. Б., Конькова Н. Ф.* — ЖАХ, 1980, т. 35, № 10, с. 1995.
644. *Петров С. И. и др.* — ЖАХ, 1980, т. 35, № 11, с. 2195.
645. *Ларикова Г. Г. и др.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 4, с. 681.
646. *Оганесян А. Б., Огарева М. Б.* — ЖАХ, 1979, т. 34, № 9, с. 1764.
647. *Костромин А. И. и др.* — ЖАХ, 1982, т. 37, № 1, с. 88.
648. *Костромин А. И. и др.* — В кн.: Исследование по электрохимии, магнетохимии и электрохимическим методам анализа. Казань, 1980, вып. 3, с. 197—201.
649. *Костромин А. И., Абдуллин И. Ф.* — В кн.: Тезисы докладов 4-й Всесоюзной конференции по аналитической химии органических соединений, М., 1980, с. 111—112.
650. *Pastor T. e.a.* — In: 6 Jugosl. Kongr. za cistu i primijen hem., Saracvo, 1979, Sinop-Sarajevo, s.a., s. 184.
Цит. по РЖХим, 1980, 7Г109.
651. *Pastor T., Vajgand V. G.* — Гласник хем. друштва (Београд), 1979, т. 44, № 9—10, с. 651—656.
652. *Irondelle M. C., Zeli P. G.* — Anal. chim. acta, 1980, v. 116, № 2, p. 335—343.
653. *Chateau-Gosselin M.* — Anal. Chem., 1977, Bd. 285, S. 373—376.
654. *Patriarche J. G., Lingane G. G.* — Anal. Chem., 1967, v. 39, № 1, p. 168—173.
655. Пат. 3856633, 1974 г. (США).
656. *Patriarche J. G., Lingane G. G.* — Anal. chim. acta, 1970, v. 49, № 1, p. 25—30.
657. *Костромин А. И., Макарова Л. Л.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 6, с. 1225—1227.
658. *Костромин А. И. и др.* — В кн.: Исследование по электрохимии, магнетохимии и электрохимическим методам анализа. Казань, Казанский ун-т, 1970, вып. 3, с. 43—46.
659. *Заул Л. Я., Вейс А. Р.* — Изв. АН ЛатвССР, Химия, 1977, № 3, с. 350—360.
660. *Заул Л. Я., Вейс А. Р.* — Изв. АН ЛатвССР, Химия, 1975, № 3, с. 371—375.
661. *Струкова М. П., Веселова Т. И.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 2, с. 383—385.
662. *Allshuller A. P.* — Anal. Chem., 1974, v. 46, № 2, p. 418—425.
663. *Масленникова З. В. и др.* — Зав. лаб., 1963, т. 29, № 6, с. 871—875.
664. *Бондаревская Е. А., Кирилова Т. В.* — В кн.: Физ.-хим. методы исследований элементоорг. соединений. М., Наука, 1980, с. 107—117.
665. *Бондаревская Е. А. и др.* — ЖАХ, 1979, т. 34, вып. 12, с. 2364—2368.
666. *Хамракулов Т. К., Ильясов Д. А.* — В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по полярографии, Рига, Зинатне, 1975, с. 168.
667. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов XXIV Международного конгресса по чистой и прикладной химии, Гамбург, сентябрь 1973, с. 534.
668. *Palma P. G., Gupta H. A.* — Anal. Lett., 1971, v. 4, N 2, p. 227—283.
669. *Бондаревская Е. А.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 5, с. 989—992.
670. *Тестоедова Т. Н., Иванова З. К.* — Труды Всес. научно-произв. объедин. бум. пром-ти, Пермский филиал, 1977, вып. I, с. 197—202.
671. *Анисимова Г. Ф., Климова В. М.* — В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по аналитической химии органических соединений, М., Наука, 1980, с. 49.
672. *Patriarche J. G.* — Anal. Lett., 1972, v. 5, № 4, p. 829—835.
673. *Blasius S., Munch G.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 261, S. 188—203.
674. *Farroha S. M. e.a.* — РЖХим, 1983, 7Г391.

675. *Митев С. и др.* — Годишн. Высш. химико-технол институтa (Бургас), 1981—1982, т. 16, № 1, с. 77—83.
676. *Stuzka V. e.a.* — Acta Univ. Palack domuc Fac. Rerum. Natur., 1976, v. 49, p. 93—105.
677. *Govanovic M. S.* — In: Coulometric Analysis Conf. held at Matrafüred, 1978, Budapest, 1979, p. 259—267.
678. *Stuzka V., Stefanidesova V.* — Chem. zvesti, 1980, v. 34, № 2, p. 197—200.
679. *Stuzka V., Lukas I.* — Chem. zvesti, 1978, v. 32, № 3, p. 366—371.
680. *Миркин А. В.* — Зав. лаб. 1959, т. 25, № 1, с. 6—8.
681. *Bard A. I., Santhaman K. S. V.* — Electroanal. Chem., 1970, v. 4, № 2, p. 215—221.
682. *Lee W. A.* — Electrometric Methods, 1969, p. 104—109.
683. *Езерская Н. А.* — В кн.: Современные методы анализа материалов. М., Металлургия, 1969, с. 55—74.
684. *Миркин В. А.* — Там же, с. 76—98.
685. *Агасян П. К.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 2, с. 267—269.
686. *Белокопытов В. П., Аладжамова Н. А.* — Электрохимия, 1966, т. 2, № 6, с. 1255—1258.
687. *Бреслер П. И. и др.* — Зав. лаб., 1971, т. 37, № 3, с. 278—279.
688. *Чистяков В. М.* — Зав. лаб., 1978, т. 44, № 6, с. 641—644.
689. Фильштих. Топливные элементы, М., Наука, 1972, с. 145—152.
690. Пат. 105161, 1979 г. (ПНР).
691. А.с. 405320, 1977 г. (СССР).
692. *Хамракулов Т. К. и др.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 12, с. 1436—1438.
693. *Хамракулов Т. К., Ивницкий Д. М.* — Зав лаб., 1977, т. 43, № 12, с. 1438—1441.
694. *Багитдинов А. В. и др.* — Новости мед. техники, 1980, № 3, с. 20—30.
695. *Вольберг Н. Ш., Почина И. И.* — Труды Главной геофизической обсерватории, 1974, вып. 314, № 11, с. 114—132.
696. *Факанов В. К. и др.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1974, вып. 6, с. 44—47.
697. Пат. 1585757, 1981 г. (Англия).
698. *Вольберг Н. Ш., Егоров Е. Д.* — Труды Главной геофизической обсерватории, 1979, вып. 319, с. 93—99.
699. *Альперин В. З. и др.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 6, с. 643—644.
700. Пат. 3581228, 1971 г. (США).
701. Пат. 1374139, 1974 г. (Англия).
702. *Вольберг Н. Ш., Почина И. И* — Труды Главной геофизической обсерватории, 1974, вып. 314, с. 153.
703. *Dolejs P., Palaty G.* — Ochrana ovdusi, 1976, v. 8, № 1, p. 122—123.
704. Пат. 2436261, 1970 г. (ФРГ).
705. *Hattori H.* — Kogai Pollut. Control., 1977, v. 12, № 1, p. 62—74.
706. Пат. 3223608, 1965 г. (США).
707. *Хамракулов Т. К., Абрамова В. В.* — Зав. лаб., 1978, т. 44, № 1, с. 7—8.
708. А. с. 470738, 1975 г. (СССР).
709. Пат. 163936, 1982 г. (ВНР).
710. *Voorn J., Mitchell P.* — Intern Lab., 1976, v. 29, № 1, p. 25—26.
711. *Ибрагимов И. А. и др.* — Изв. вузов. Нефть и газ, 1971, № 1, с. 89—93.
712. *Кунин Л. Л.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 2, с. 353—356.
713. *Пинхусович Р. Л., Патрушев Ю. Н.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, вып. 1, с. 36—43.
714. *Патрушев Ю. Н. и др.* — Приборы и системы управления, 1975, № 6, с. 35—36.
715. *Fuktsu N., Osawa G.* — Trans. Japan Inst. Metals, 1978, v. 19, № 1, p. 35—44.
716. *Альперин В. З.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1968, вып. 5, с. 96—98.
717. *Чернин Л. М. и др.* — В кн.: Автоматизация химических производств. М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 4, с. 16—19.

718. *Вольберг Н. Ш., Алейников Б. И.* — Гигиена и санитария, 1975, № 1, с. 64—67.
719. *Чернин Л. М.* — В кн.: Тезисы докладов конференции «Состояние и перспективы развития аналитического приборостроения до 1985 г.». Тула, 1975. Тульское Приокское изд-во, 1975, с. 109—116.
720. *Sedlak G. M. e.a.* — USA Trans., 1976, v. 15, № 1, p. 1—7.
721. *Parth W. H.* — USA Trans. 1973, v. 12, № 2, p. 142—148.
722. Пат. 2239920, 1974 г. (Франция).
723. *Хамракулов Т. К. и др.* — Зав. лаб., 1979, т. 45, № 11, с. 995—996.
724. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Методы определения газообразных загрязнений в атмосфере. М., Наука. 1979, с. 236—240.
725. *Ларина Н. И., Гельман Н. Э.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 4, с. 795—797.
726. *Staszewski R., Szewczyk B.* — Chem. anal. (Warszawa), 1977, v. 22, № 1, p. 85—99.
727. *Слепушев В. В.* — В кн.: Тезисы докладов конференции «Прогрессивные электрохимические методы аналитического контроля». Куйбышев, 1977.
728. *Агасян П. К. и др.* — В кн.: Проблемы аналитической химии. М., Наука, 1977, Т. IV, с. 76—100.
729. *Norxio S., Takenori N.* — Electrochem. Soc., 1967, v. 144,, № 3, p. 585.
730. *Frakental P., Bulter T., Davix R.* — Anal. Chem., 1968, v. 30, № 2, p. 441.
731. *Чернова Г. П. и др.* — ЖПХ, 1971, т. 44, № 22, с. 2424—2429.
732. *Алимарин И. П. и др.* — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., Наука, 1972, с. 540.
733. *Арзамасцев А. Г., Сенов П. А.* Стандартные образцы лекарственных веществ. М., Медицина, 1978. 247 с.
734. *Прейс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ. М., Мир, 1976. 355 с.
735. *Хамракулов Т. К. и др.* — В кн.: Тезисы докладов первого Всесоюзного симпозиума «Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических средах», Ротов-на-Дону, 1977, с. 154—155.
736. *Золотов Ю. А.* Очерки аналитической химии. М., Химия, 1977. 238 с.
737. *Коллеров Д. К.* Метрологические основы газоаналитических измерений. М., Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1977. 395 с.
738. *Агранов Х. И. и др.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 6, с. 1238—1242.
739. А. с. 501281, 1980 г. (СССР).
740. *Хамракулов Т. К., Васина С. М.* — В кн.: Информационные материалы по гидрометеорологическим приборам и методам наблюдений. М., Гидрометеоиздат, 1973, с. 55—59.
741. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии. М., Химия, 1970, Т. 3. 488 с.
742. *Агасян П. К. и др.* — В кн.: Проблемы аналитической химии, М., Наука, 1977, т. 4, с. 76—84.

Перч Карлович Агасян
Тимур Курбанович Хамракулов

**КУЛОНО-
МЕТРИЧЕСКИЙ
МЕТОД
АНАЛИЗА**

Редактор *В. Л. Абрамова*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технические редакторы *Н. Ю. Ефимова, С. Ю. Титова*
Корректор *Т. С. Васина*

ИБ № 1536

Сдано в наб. 14.05.84. Подп. к печ. 13.09.84. Т. 19404. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. №1. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10,5. Усл. кр.-отт. 10,75. Уч.-изд. л. 12,24. Тираж 6600. Заказ № 169. Цена 1 р. 60 к. Изд. № 2556

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия» 107076, Москва, Стромынка, д. 21/2

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.