

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
АНАЛИТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ СИРЕК ЭЛЕМЕНТТЕР, КАЛЛОИД КАФЕДРАСЫ



АПМЕРОСТАТИКАЛЫҚ, ПОТЕНЦИОСТАТИКАЛЫҚ
КУЛОНОМЕТРИЯ ЖӘНЕ ҚОЛДАНЫЛУЫ,
ЖАБДЫҚТАРЫ

Потенциометрлік кулонометрия – электролиз жүргізу барысында жұмысшы электродтың потенциалын тұрақты ұстап, анықталатын заттың тотығуына және тотықсыздануына кететін электр мөлшерін өлшеуге негізделген әдіс.

- Кулонометриялық анализде максималды мүмкін токқа ие болу үшін, реактивтің шекті диффузиялық тогына сәйкес келетін потенциалды таңдайды.

$$i = \frac{dQ}{dt} = nFAmC,$$

$$dQ = -nFVdC,$$

$$Q = nFC^0V \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right),$$

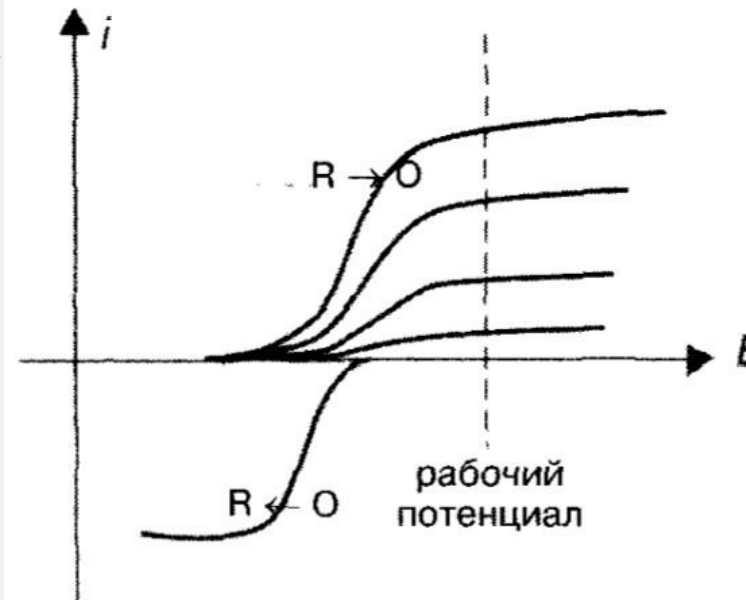
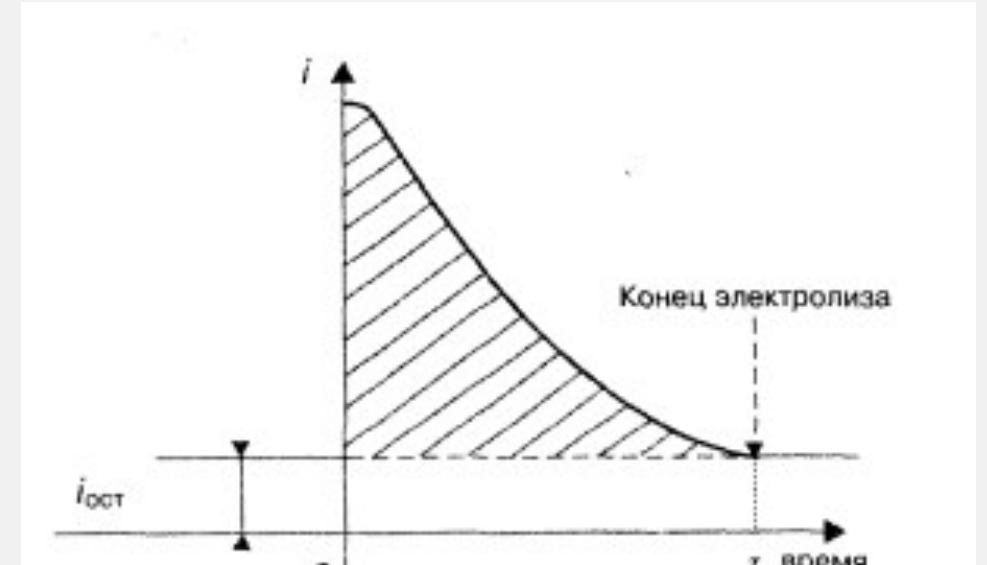


Рис. 8.11. Кривые для выбора потенциала, используемого в кулонометрии

- 1) Ұяшықты электролитпен толтырамыз;
- 2) $i=f(E)$ қисығынан анықталған потенциалды электродқа береміз;
- 3) Фондық ток деңгейінде араластыра отырып, токтың тұрақтанғанын күтеміз.
- 4) Таңдалған потенциалды ерітіндіге реактивті енгіземіз;
- 5) Ток бірден өсіп, экспоненциалды заңдылық бойынша баяу төмендейді.
- 6) Ток фонды ток мәніне жеткен кезде электролизді аяқтауға болады.



$$i_0 = nFAmC^0; \tau = V/mA = V\delta/AD; C^0$$

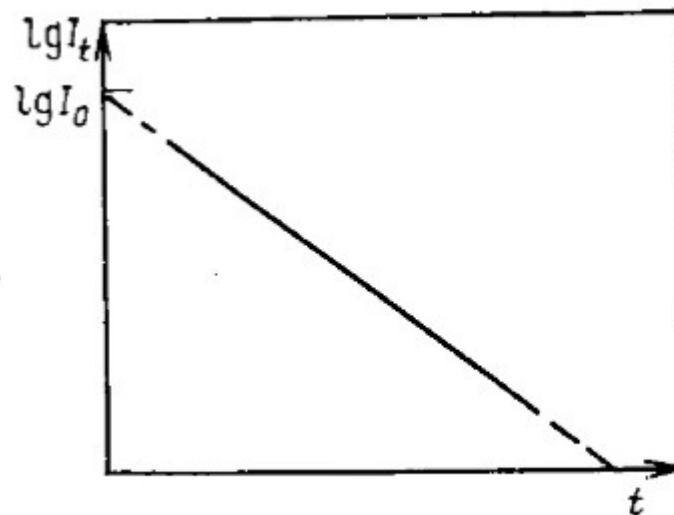
$$i = i_0 e^{-t/\tau},$$

ЕСЕПТЕУ ӘДІСІ

Мак Невин және Бейкер электр мөлшерін есептеудің графиктік әдісін ұсынды.

$$\lg I_t = \lg I_0 - k't \quad (2.25), \quad \text{тогда} \quad k' = \frac{\lg(I_0/I_t)}{t}$$

$$Q = I_0/k = I_0/2,303k'.$$



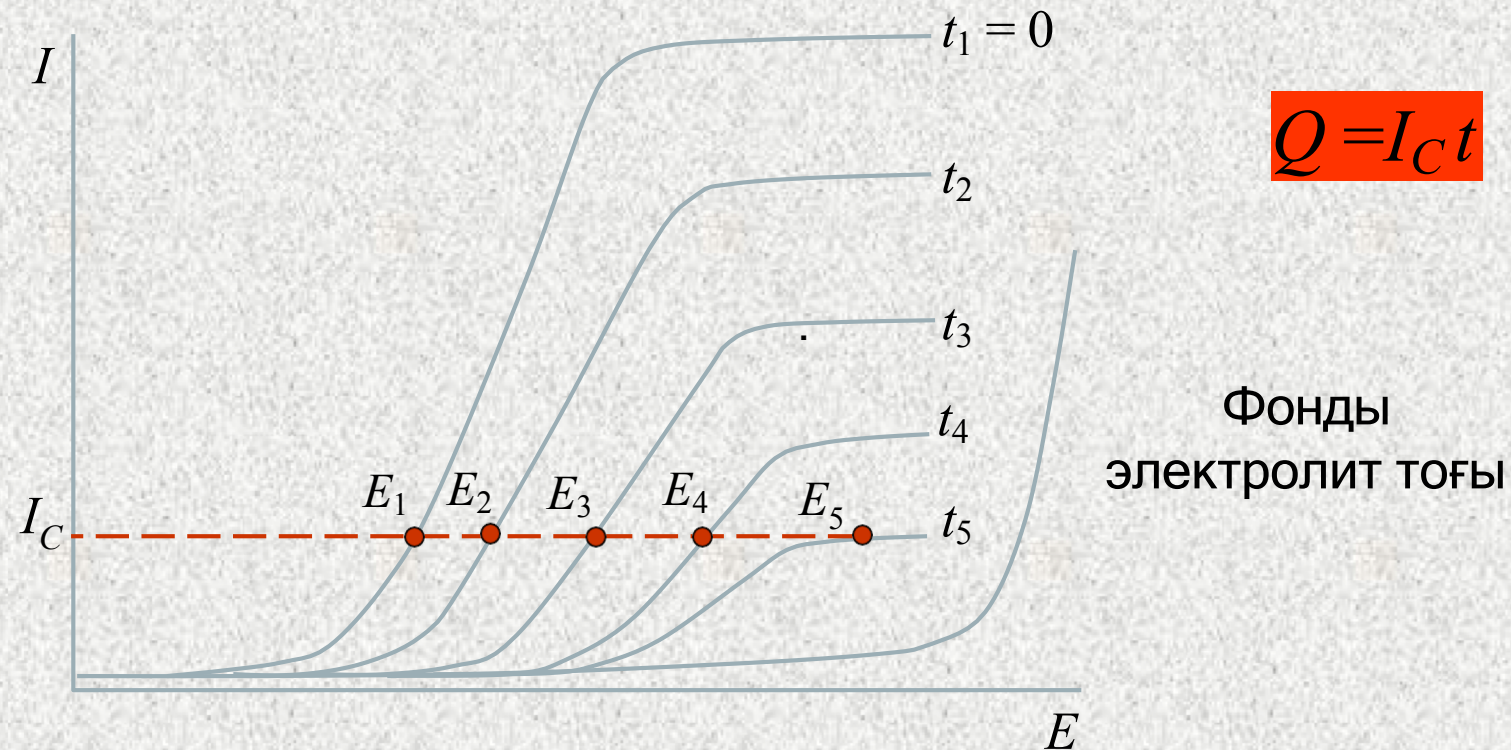
Амперостатикалық кулонометрия

- Бұл үдерісте анализ тұрақты тоқта жүргізіледі. Барлық кулонометриялық әдістерді тәуелсіз параметрді өзгертуге болады. Тәуелсіз параметрді таңдау аналитикалық методикаға және құрылғыларға байланысты болады. Бұл әдіс қарапайым бірақ потенциостатикалық әдіспен салыстырғанда селективтілігі төмендеу болады.

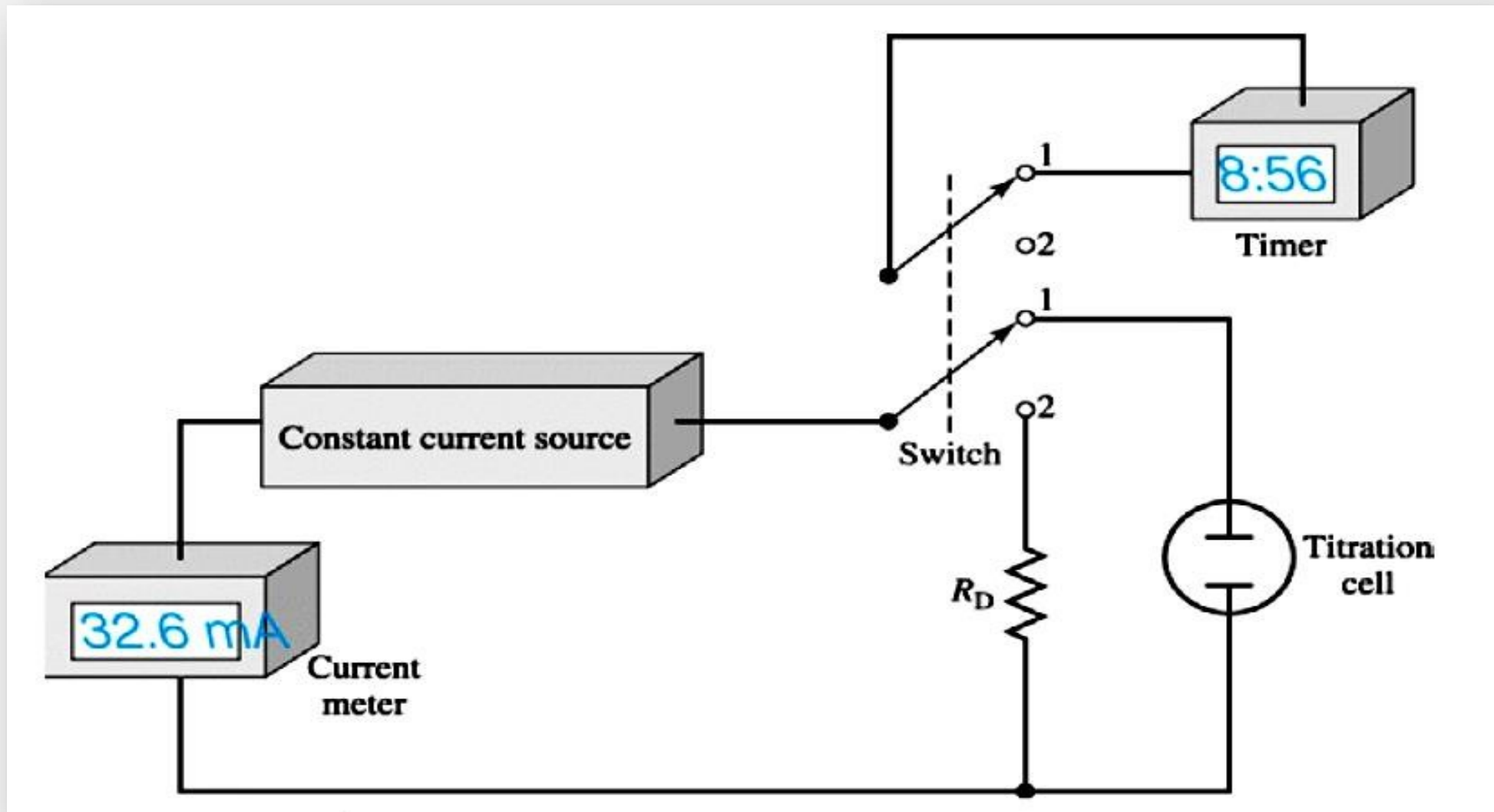
$$Q = I \cdot t$$



Тұрақты ток кезіндегі кулонометрия



Тұрақты ток кезіндегі электролизге $Ox + ne \rightarrow Red$
ұшыраған Ox заттың ток – потенциал қисығы



Тұрақты тоқ кезіндегі кулонометриялық қондырғының схемасы

КЕМШІЛІКТЕРІ

- ❑ Сандық реакциялар жүргізу үшін өте көп уақыт жұмсалады және осы реакция жүруіне қажетті тоқ басқа қажетсіз реакциялардың жүзеге асуына жұмсалуы мүмкін. Осының әсерінен тоқ бойынша шығым кеміп, 100 % аз болады.
- ❑ Тұрақты тоқта және белгілі уақытта өлшенген Нәтижелердің қайталанымдылығы, тек таңдалған приборлардың қателігімен анықталады

Тұрақты тоқ кезіндегі заряд санын өлшеу

Математикалық
интегралдау

Электромеха
никалық
интегралдау

Электронды
интегралдау

Химиялық
кулонометр

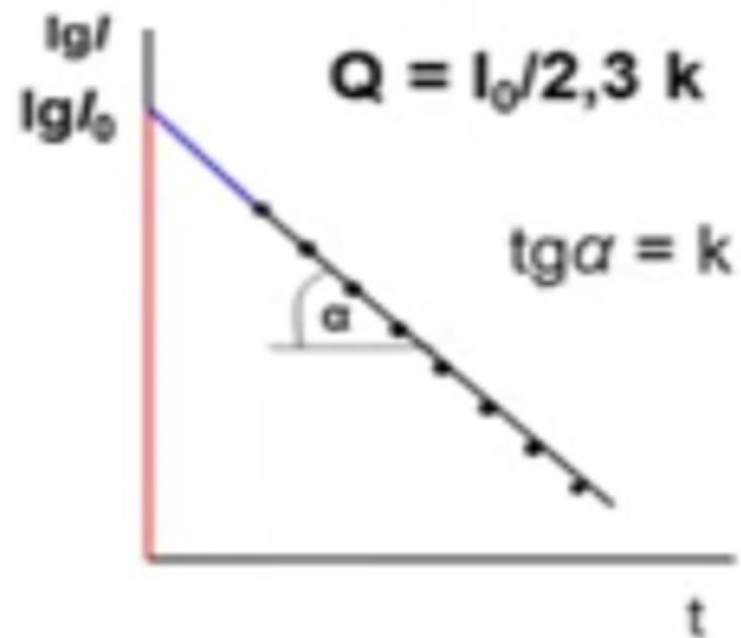


Измерение Q:

1. Графически (площадь под кривой I-t): $Q = \int I dt$

2. Расчетный метод

$$\lg I = \lg I_0 - kt$$



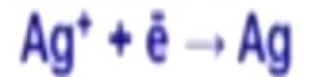
ХИМИЯЛЫҚ КУЛОНОМЕТРЛЕР

- Бұл электролизерлер, олардың жұмыс электродтары бойынша белгілі стехиометрияның электрохимиялық реакциялары 100% ток күшімен жүреді. Олар электр тізбегінен өткен электр энергиясының нақты мөлшерін анықтау үшін қолданылады. Массалық, көлемдік және титрлеу кулометрлерін ажыратыңыз.



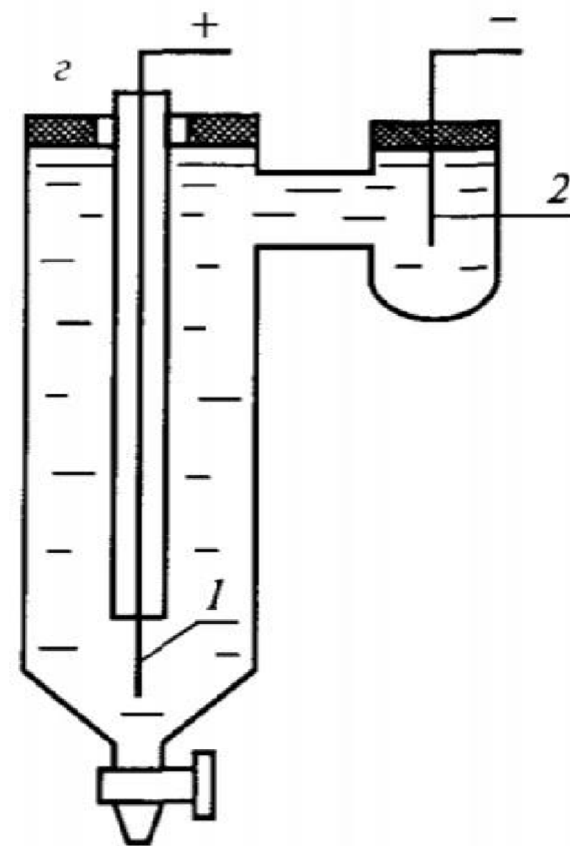
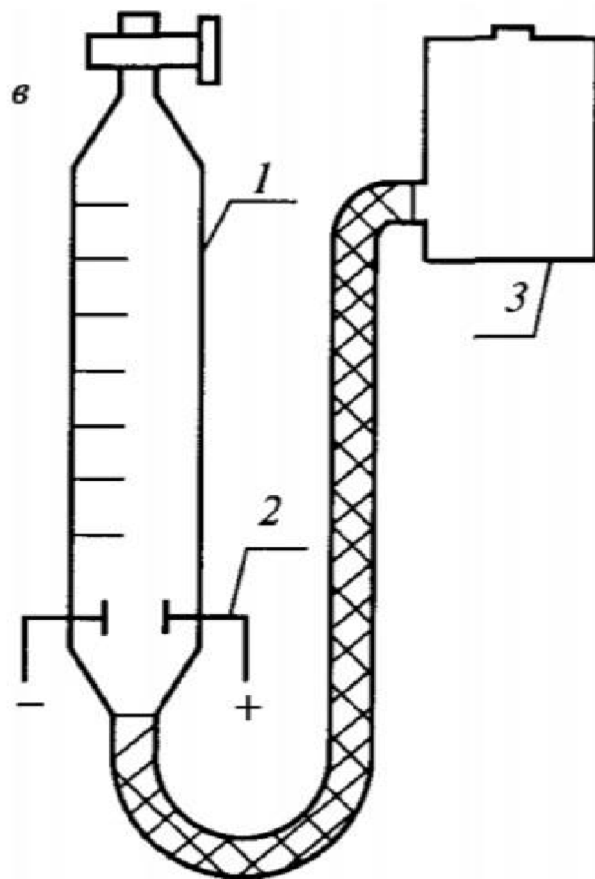
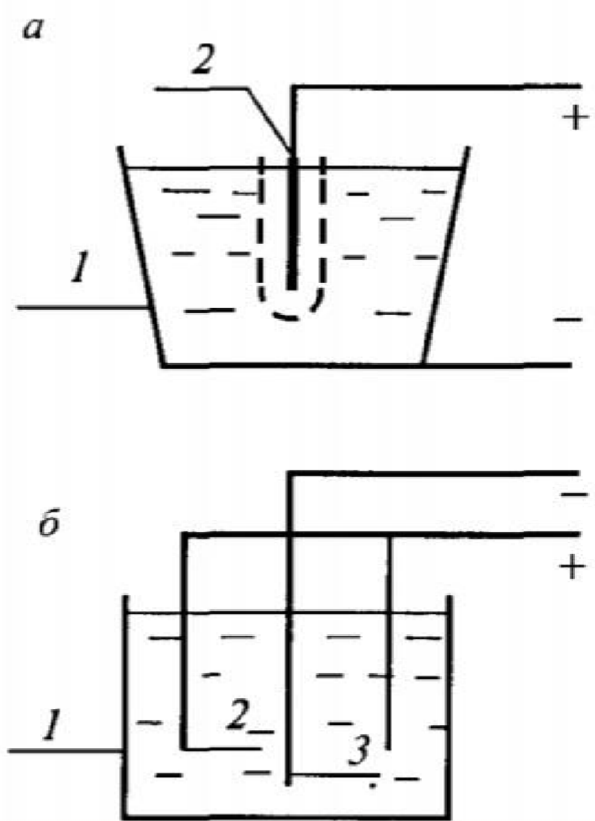
Серебряный кулометр.

- 1 – Pt-катод (ИЭ);
- 2 – стекл. тигель;
- 3 – Ag-анод (ЭС);
- 4 – р-р AgNO₃



$$m_{\text{Ag}} \rightarrow Q$$

$$1 \text{ Кл} \rightarrow 1,118 \text{ мг Ag}$$



Кулометры:

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

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

Кулометры:

Үлкен адрон коллайдеріндегі суперөткізгіш жіптерде sn-ag қабаттарының қалыңдығын кулонометрия әдісімен өлшеу

- Амперостатикалық кулонометр 3 электродтан тұрады, платина, салыстырмалы каломельді электрод, жұмысшы электрод.
- Потенциалдың өзгерісі:
- - 0,43 – -0,05 В аралығында Sn еруін көрсетеді,
- 0,15 В кезінде электрод бетінде CuCl түзілгендігін білдіреді яғни Sn электродта жоқ.

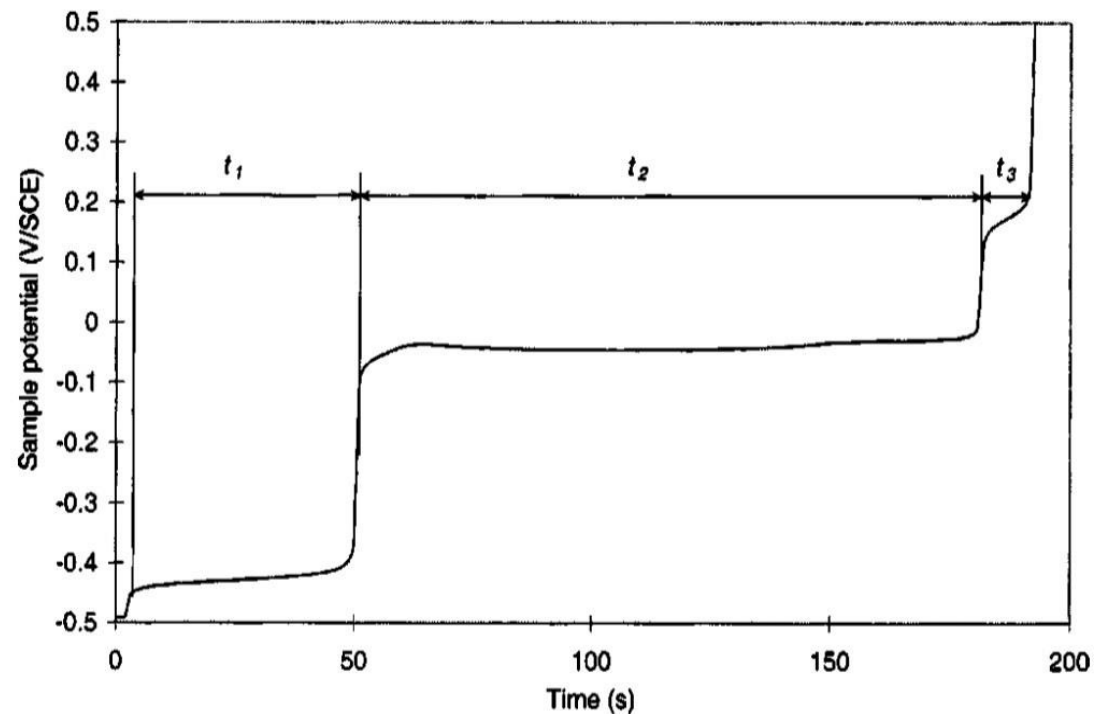


Figure 1. Sample potential (vs. SCE) as a function of dissolution time t . Under the applied experimental conditions three potential plateaus are observed at -0.43 , -0.05 , and $+0.15$ V/SCE.

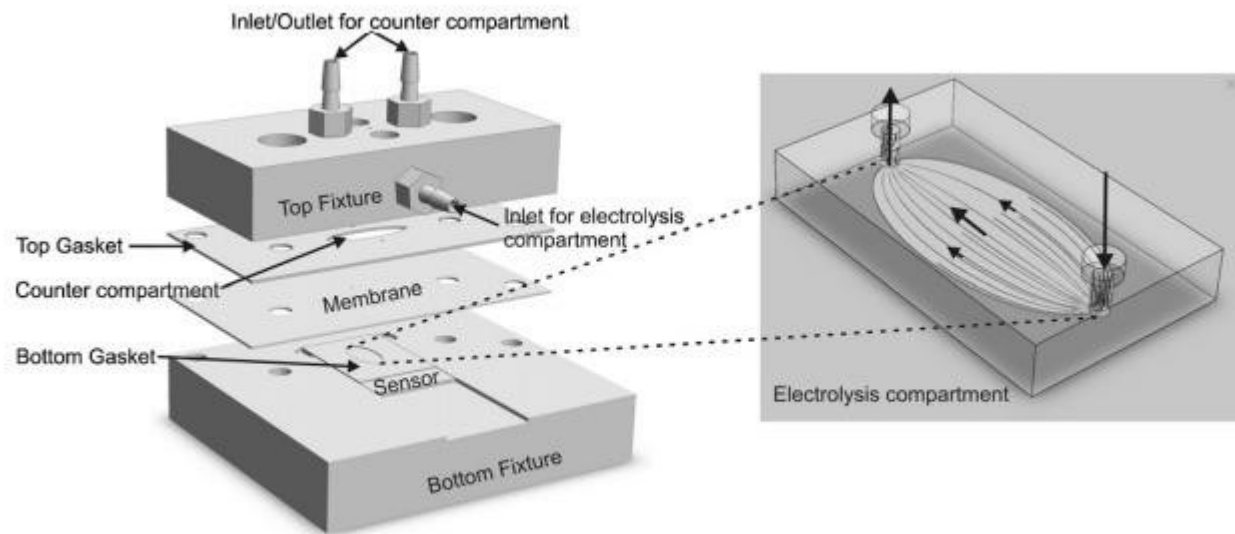


Fig. 2. Schematic view of the flow cell assembly. Inset shows isometric view of simulated laminar flow inside electrolysis compartment (8 mm × 4 mm × .08 mm).

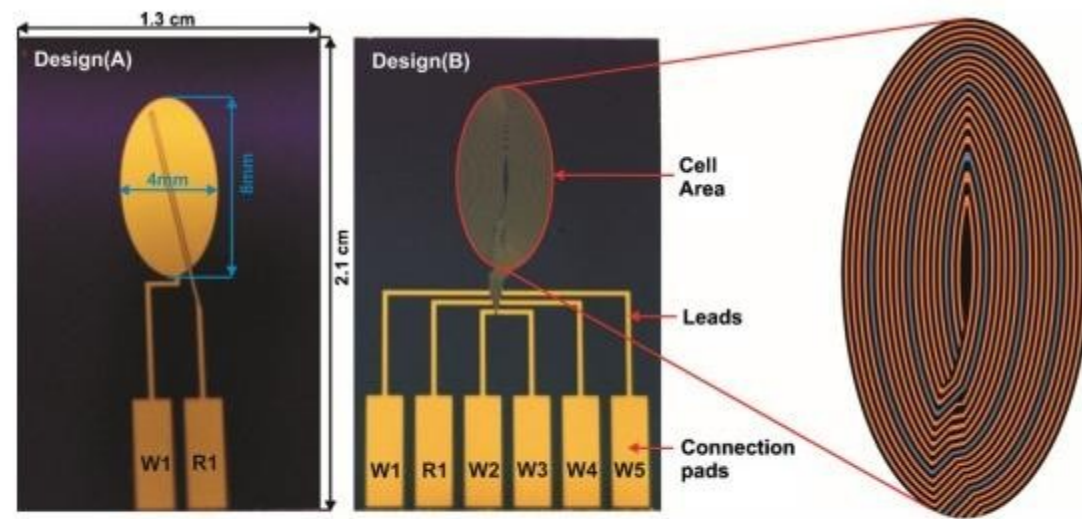
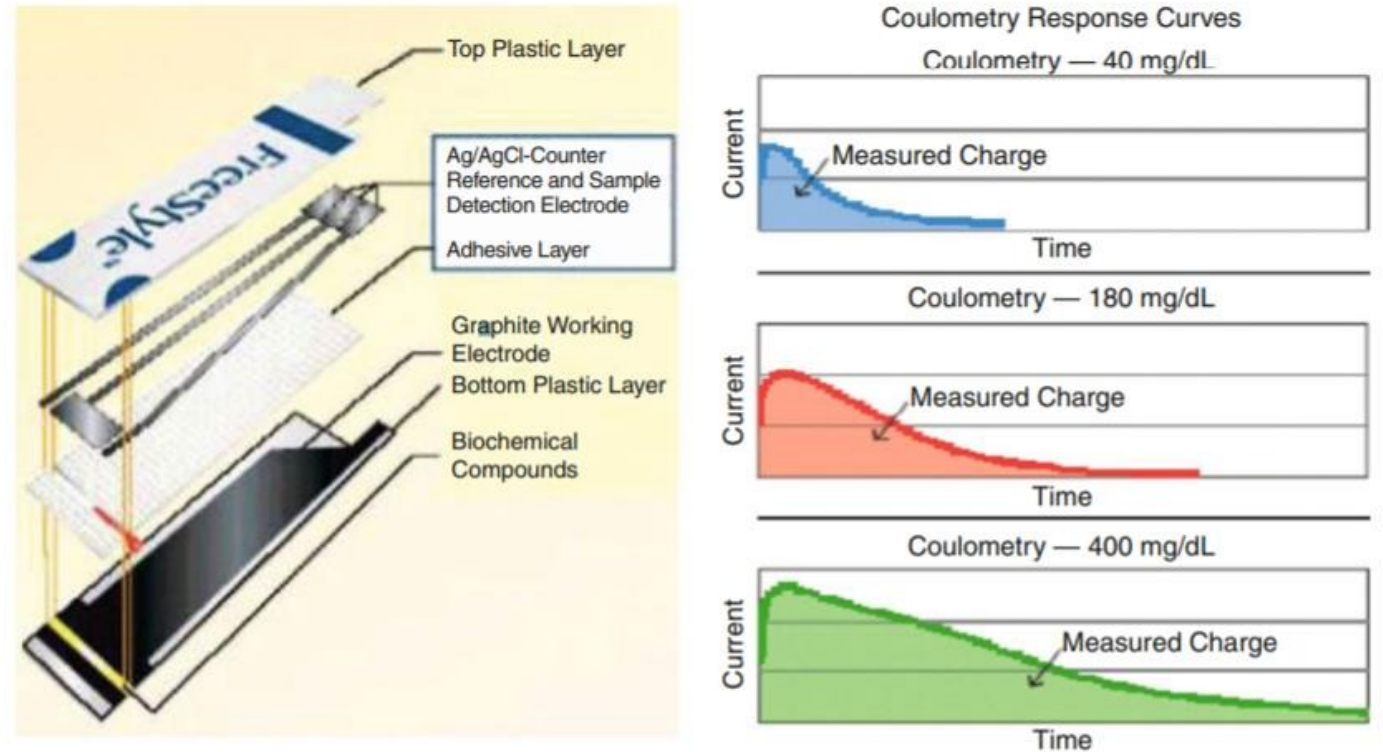


Fig. 1. Photographs illustrating two sensor chip layouts. Design (A) contains working electrode (W1) and reference electrode (R1), whereas Design (B) has five working electrodes (W1–W5) and one reference electrode (R1). Exploded view indicates detail of concentric spiral electrode design.

Модифицированная методика кулонометрии управляемого потенциала применяется в биочувствительных приложениях [15, 16]. Исходя из точки зрения ухода и практического назначения, для осаждения на рабочую зону сенсорного устройства требуется образец небольшого объема. Таким образом, исчерпывающее истощение интересующего вида может быть быстро осуществлено за несколько минут. Датчик глюкозы FreeStyle Lite [17], один из известных коммерческих глюкометров, основан на кулонометрическом измерении. В кулонометрическом анализе вариации от партии к партии можно свести к минимуму, контролируя вводимый объем

образца в датчик, в котором размеры канала точно ограничены. Во время работы датчика глюкозы 300 мкл пробы крови оценивают по окислению медиатора осмия глюкозодегидрогеназой.

Биосенсорная система FreeStyle и кривые кулонометрического отклика представлены на рис. 4.



Coulometric Analysis, Fig. 4 (left) Schematic layer-by-layer illustration of FreeStyle glucose sensor, and (right) coulometric response by integration of current–time curve at a given concentration of glucose [17]

$$i = \frac{dQ}{dt} = nFAmC.$$

$$dQ = -nFVdC,$$

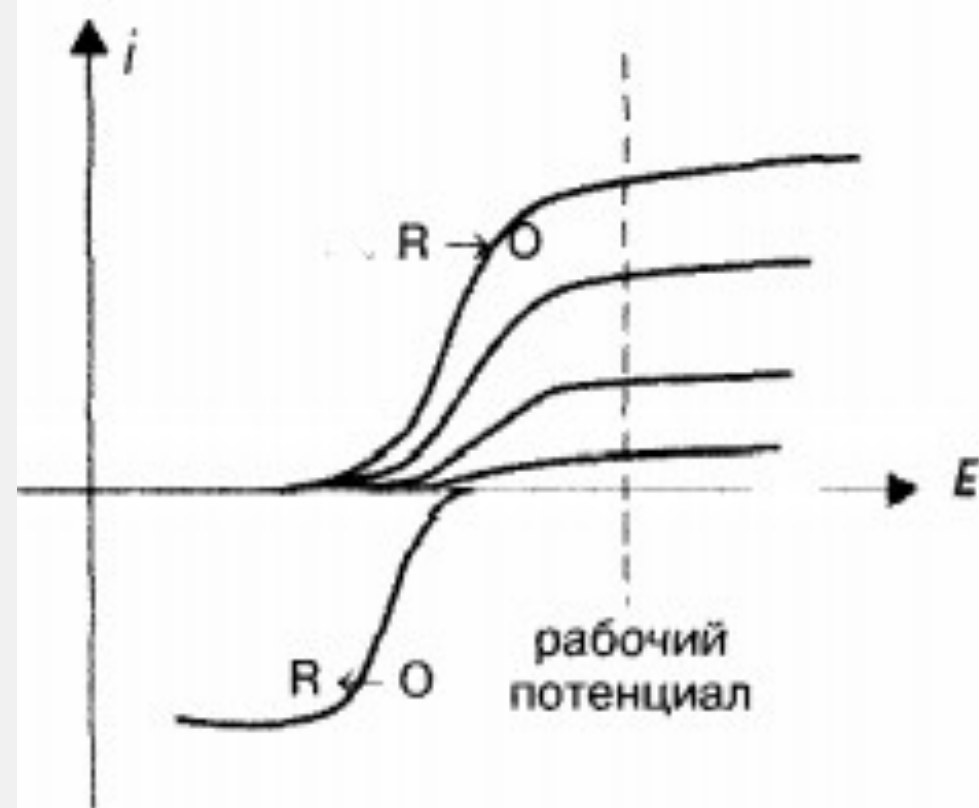
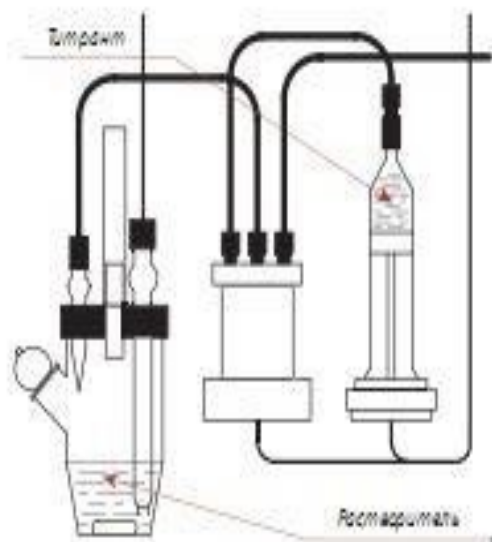


Рис. 8.11. Кривые для выбора потенциала, используемого в кулонометрии

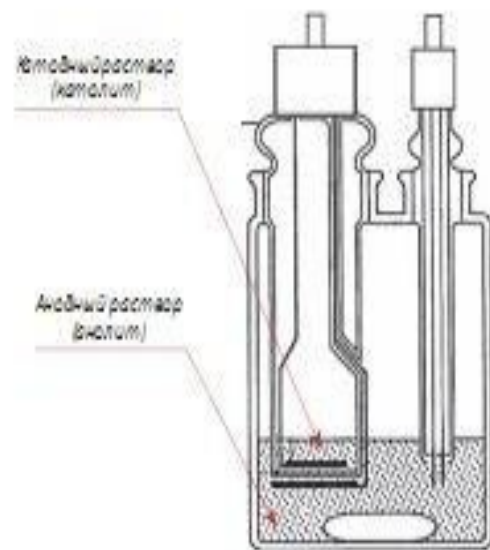
Волюметрический

Измеряется объем титранта



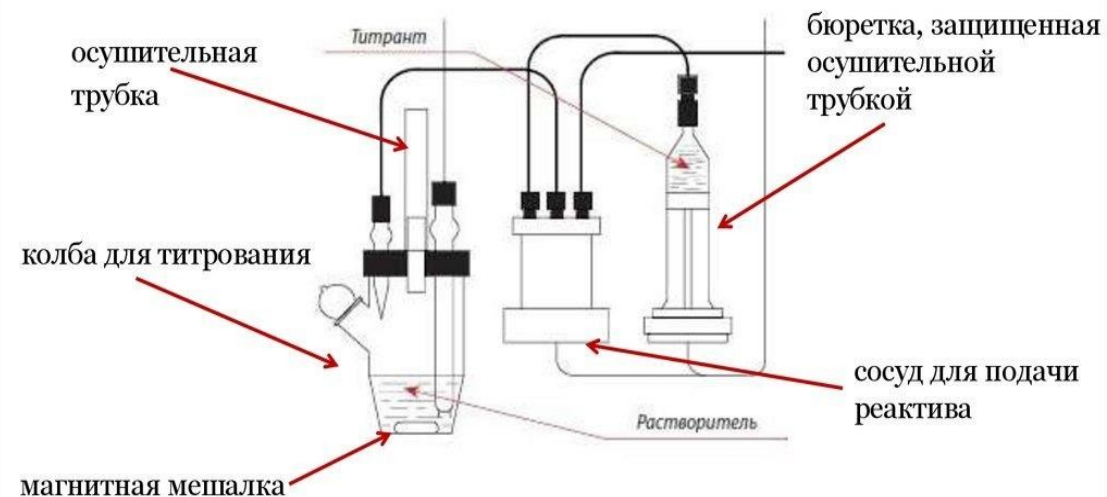
Кулонометрический

Измеряется количество электричества, необходимого для электролиза



Метод титрования реактивом К. Фишера

Схема прибора:



ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Encyclopedia of Applied Electrochemistry под ред. G. Kreysa, K. Ota, R. F. Savinell, New York, NY: Springer New York, 2014.
2. Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено Электрохимия Москва: Техносфера, 2008-збос