

Н. Ф. Шакуро, ассистент; И. М. Жарский, профессор;
Е. А. Липницкая, студентка; Т. А. Атрахимович, студентка

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ, СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ

Different factors influence on accuracy of H_3BO_3 and SO_4^{2-} spectrophotometric determination has been studied. The possibility of this method using after previous metal-ions separating has been shown. On this basis express method of H_3BO_3 , SO_4^{2-} and Cl^- determination has been recommended for control of nickel electrolyte composition.

Методики определения борной кислоты, сульфатов и хлоридов, применяемые в настоящее время для контроля за составом ванн никелирования на предприятиях отрасли, основаны на использовании химических методов анализа [1]: гравиметрии (SO_4^{2-}), кислотно-основного (H_3BO_3), комплексонометрического (SO_4^{2-}) и осадительного (Cl^-) титрования. При этом каждая методика предполагает конкретный способ маскирования и/или предварительного отделения мешающих ионов.

Так, при определении H_3BO_3 [1] к раствору электролита добавляют нагретый до кипения 20%-ный NaOH до щелочной реакции по фенолфталеину, кипятят 30 мин для удаления аммонийных солей и CO_2 , охлаждают, фильтруют, нейтрализуют HCl (1:2) и (1:1) до кислой реакции по индикаторной бумаге конго и кипятят с воздушным холодильником 30–40 мин для удаления CO_2 . Охлажденный раствор нейтрализуют 10%-ным NaOH, не содержащим CO_2 , а потом HCl (1:1). Мешающие ионы железа (II, III) и цинка (II) осаждают действием Na_2CO_3 , а никеля (II) – действием NaOH. Иногда никель (II) маскируют, связывая в этилендиаминтетраацетатные или оксалатные комплексы. Осаждение проводят, контролируя кислотность среды с использованием ряда редко встречающихся в современной практике индикаторов. Осадки фильтруют и промывают. Фильтрат подвергают точной нейтрализации 0,1 н. растворами NaOH и HCl, а затем добавляют глицерин или маннит и титруют 0,05 н. NaOH в присутствии фенолфталеина. Параллельно обязательно проводят холостой опыт.

Гравиметрический метод анализа [1] позволяет очень точно определить содержание сульфатов в электролите. Однако методика является достаточно длительной: электролит выпаривают досуха в смеси с 12,5 М HCl и 14,9 М HNO_3 , растворяют в воде, подкисляют HCl (1:5) и осаждают 10%-ным раствором $BaCl_2$; осадок отстаивают в темном месте в течение 4–5 ч, отфильтровывают, промывают, прокаливают при 600–800°C и взвешивают.

В упомянутых методиках кислотно-основного и комплексонометрического титрования используются способы обратного титрования или титрования заместителя, что снижает точность анализа. Титрование проводится в спиртовом растворе в присутствии малоупотребительных индикаторов (розовая кислота, ализарин S). Осадок, образующийся в ходе титрования, затрудняет фиксирование конечной точки титрования. Кроме того, сложность в проведении анализа заключается в необходимости точно поддерживать значение pH в узком диапазоне 2,3–3,7, а если в растворе содержится небольшое количество меди (II), то значение pH раствора должно быть равно 2.

Методики осадительного титрования хлоридов (меркуриметрия и аргентометрия) [1] предполагают использование токсичного ($Hg(NO_3)_2$) и подотчетного ($AgNO_3$) реактивов. Применение данных методик также связано с длительным выпариванием пробы электролита, осаждением, фильтрованием и промыванием осадков, использованием редких индикаторов и органических реагентов.

Таким образом, принятые в настоящее время методики сложны в исполнении и не отвечают современным требованиям экспресс-контроля хода технологического процесса. Кроме того, для проведения анализа требуется достаточно большой ассортимент реактивов, многие из которых трудно приобрести или приготовить, и посуда специального назначения (воздушный холодильник и т. п.).

В этой связи целью данной работы было разработать экспресс-методику спектрофотометрического определения борной кислоты, сульфат- и хлорид-ионов в электролите никелирования, пригодную для контроля хода процесса электролиза.

В результате проведенного литературного поиска установлено, что определению H_3BO_3 , ионов SO_4^{2-} и Cl^- мешают все ионы металлов, присутствующие в электролите [1]. Поэтому для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– разработать методику отделения Cl^- , SO_4^{2-} и H_3BO_3 от ионов металлов;

– разработать методики спектрофотометрического определения H_3BO_3 , Cl^- и SO_4^{2-} , адаптировать их к конкретному объекту анализа и оптимизировать условия проведения анализа.

Согласно литературным данным [2, 3], бор не обладает собственным хромофорным действием, и поэтому для его фотометрического определения применяют только окрашенные реагенты. Неорганические фотометрические реагенты применяются редко из-за их малой чувствительности и избирательности. В настоящее время предложен ряд органических высокочувствительных и избирательных реагентов на бор. Наибольшее распространение получили:

1) α -окси- и α -аминоантрахиноны и их производные (наиболее применяемые):

– хиализарин (чувствительность метода до 0,1 мкг/мл В);

– кармин или карминовая кислота (чувствительность метода составляет 0,0017 мкг/мл В в 98%-ной H_2SO_4 и 0,095 мкг/мл В в 92%-ной H_2SO_4);

– ализарин красный (чувствительность метода 0,22 мкг/мл В) и др.

Характерной особенностью их является способность давать окрашенные продукты реакции с бором в среде концентрированной серной кислоты;

2) азосоединения (по чувствительности реакций с бором уступают реагентам антрахинового ряда):

– арсеназо;

– стильбазо и др.

На основании анализа литературных данных и предварительных исследований в качестве фотометрического реагента выбран кармин, который обладает высокой чувствительностью.

Поскольку для ионов SO_4^{2-} не характерно образование окрашенных соединений, то их не определяют спектрофотометрически. Однако спектрофотометр позволяет проводить турбидиметрические измерения, поэтому на основании литературного поиска [4, 5] выбрана оптимальная методика турбидиметрического определения SO_4^{2-} , которая основана на реакции образования дисперсной системы малорастворимого в кислых растворах сульфата бария BaSO_4 ($\text{IP} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ [5]). Для увеличения скорости выпадения осадка и обеспечения устойчивости суспензии во времени реакцию проводят в присутствии стабилизирующих веществ (агар-агар, крахмал, желатин).

Спектрофотометрическое определение ионов Cl^- возможно провести только в турбидиметрическом варианте (по мутности суспензии AgCl), но для этого необходимо использование

подотчетного реактива, содержащего драгметалл (AgNO_3). Поэтому с целью исключения операций с использованием реактива AgNO_3 была разработана методика расчета содержания Cl^- по данным о содержании Ni^{2+} и SO_4^{2-} .

Для разработки методик анализа был приготовлен модельный раствор электролита, состав которого приведен в статье I. Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию ч. д. а. Измерение значений оптической плотности A выполнено на спектрофотометре SOLAR при толщине поглощающего слоя 1 см.

Для разработки методики определения H_3BO_3 применялся стандартный раствор борной кислоты (0,572 г/л), приготовленный по точной навеске H_3BO_3 , согласно [6], и 0,03%-ный раствор кармина, приготовленный на концентрированной серной кислоте. Согласно литературным данным [2], чувствительность метода зависит от концентрации H_2SO_4 , поэтому для проведения фотометрической реакции использовалась концентрированная серная кислота (93,5%).

Трудности в проведении анализа связаны с тем, что растворы фотометрического реагента (кармина) и его комплекса с борной кислотой окрашены. В литературе [2] приводятся разные данные по оптимальной длине волны – 585 нм и 590–610 нм. Поэтому с целью определения оптимальной спектральной области проведения анализа были сняты спектры поглощения $A = f(\lambda)$ фотометрируемого комплекса и применяемого реагента. В связи с тем, что растворы окрашены, измерения оптической плотности A выполняли в видимой области спектра (интервал длин волн 400–700 нм) относительно дистиллированной воды. Полученные зависимости представлены на рисунке.

Из приведенных данных видно, что спектры поглощения фотометрируемого соединения и применяемого реагента перекрываются. В этом случае фотометрическое определение необходимо проводить при такой длине волны, при которой наблюдается максимальная разность поглощения комплекса и реагента (ΔA), а также обеспечивается высокая чувствительность приемника излучения (наблюдается максимум поглощения) [7]. Данным условиям соответствует длина волны, равная 540 нм ($\Delta A = 0,257$).

Реакция образования окрашенного комплекса требует некоторого избытка фотометрического реагента, так как в этом случае лучше выполняется основной закон светопоглощения и повышается устойчивость комплекса [7]. Поэтому было изучено влияние концентрации фотометрического реагента на результаты анализа. Значения концентрации реагента варьирова-

ли в интервале 0,06–0,27 г/л. Установлено, что оптимальная концентрация кармина составляет 0,13 г/л, что соответствует 3–4-кратному избытку реагента.

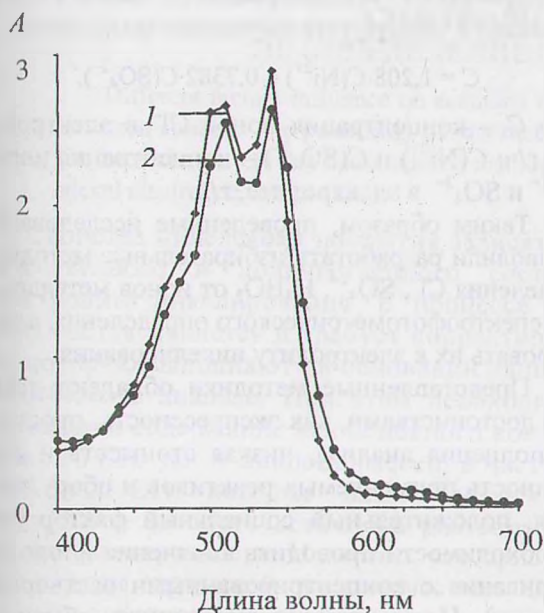


Рисунок. Спектры поглощения: 1 – фотометрический реагент; 2 – комплекс реагента с борной кислотой

Одним из важных условий проведения реакции является время развития окраски. Согласно литературным данным [2], окрашенные комплексы борной кислоты с фотометрическими реагентами образуются медленно, и для полного развития окраски требуется от 1 до 3 ч. Полученные нами данные показали, что в интервале 40–80 мин поглощение комплекса стабильно, а с течением времени – увеличивается.

С целью нахождения области концентраций, в которой зависимость $A = f(C)$ является линейной, проведены исследования на модельных растворах борной кислоты в области концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ – $195 \cdot 10^{-4}$ г/л.

Установлено, что при длине волны 540 нм в исследуемом диапазоне концентраций не удается получить прямолинейную зависимость. Поэтому были проведены исследования при других длинах волн. Для изучения были выбраны длины волн 570–590 нм, при которых значения A попадают в рабочий интервал оптической плотности (0,1–0,7) и характеризуются воспроизводимостью результатов.

Установлено, что при 570, 580 и 590 нм линейная зависимость $A = f(C)$ соблюдается в диапазоне концентраций $6 \cdot 10^{-4}$ – $37 \cdot 10^{-4}$ г/л. При дальнейшем повышении концентрации наблюдается отрицательное отклонение от закона светопоглощения. Полученные данные свидетельствуют о том, что измерение значений оптической плотности лучше всего проводить при

570 нм, поскольку значения коэффициента чувствительности $S = \Delta A / \Delta C$ больше ($S = 39,34$), чем при 580 нм ($S = 36,91$) и 590 нм ($S = 22,59$).

График вида $A = a + b \cdot C$, обработанный методом наименьших квадратов (при $P=0,95$, $n = 6$), имеет вид:

$$A = (0,0017 \pm 0,02) + (58,89 \pm 0,04) \cdot C$$

На основании полученных экспериментальных данных разработана следующая методика определения борной кислоты.

Для построения градуировочного графика в мерные пробирки вносят пипеткой 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60 мл раствора H_3BO_3 с концентрацией 0,0572 г/л, а затем добавляют пипеткой по 4,00 мл 0,03%-ного раствора кармина и доводят объем до 9 мл 93,5%-ной серной кислотой. В раствор сравнения вносят 4,00 мл 0,03%-ного раствора кармина и доводят объем до 9 мл 93,5%-ной серной кислотой. Растворы тщательно перемешивают и измеряют их оптическую плотность через 1 ч при длине волны 570 нм относительно раствора сравнения.

При проведении анализа электролита никелирования (в четырех параллельных пробах) в пробирку вносят V мл *элюата № 1*, содержащего только определяемые анионы (см. статью I). Добавляют 4,00 мл 0,03%-ного раствора кармина, доводят объем до 9 мл 93,5%-ной серной кислотой, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность полученных растворов через 1 ч. Полученные значения усредняют. Концентрацию H_3BO_3 в растворах определяют по градуировочному графику.

По разработанной методике проведено определение борной кислоты в модельном и реальном электролите никелирования. Анализ модельного электролита показал, что относительная ошибка определения составляет 3–5%. Время, необходимое для выполнения анализа серии из 3–5 проб, составляет 1,5–2 ч без учета времени на разделение ионов.

Для оптимизации методики определения ионов SO_4^{2-} использованы: стандартный раствор H_2SO_4 с концентрацией 0,1000 н., приготовленный из фиксанала; свежеприготовленный насыщенный раствор $BaCl_2$; 0,5%-ный раствор агар-агара.

Известно, что для работы с бесцветными суспензиями в видимой области спектра используется желто-зеленый светофильтр ($\lambda = 540$ нм), характеризующийся высокой чувствительностью. С целью нахождения области концентраций, в которой зависимость $A = f(C)$ является линейной, проведены исследования на модельных растворах серной кислоты в области концентраций $24 \cdot 10^{-4}$ – $123 \cdot 10^{-4}$ г/л.

Установлено, что при длине волны 540 нм в исследуемом диапазоне значений концентраций не удается получить линейную зависимость. Поэтому были проведены исследования при других длинах волн. Экспериментально определена длина волны 590 нм, при которой выполняется линейная зависимость $A = f(C)$ и соблюдается воспроизводимость результатов анализа.

График вида $A = a + b \cdot C$, обработанный методом наименьших квадратов (при $P = 0,95$, $n = 6$), имеет вид:

$$A = (0,008217 \pm 0,013) + (8,22 \pm 0,038) \cdot C.$$

На основании полученных экспериментальных данных разработана следующая методика определения сульфатов.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100,0 мл вносят цилиндром реагенты в строго указанном порядке: 2 мл насыщенного раствора $BaCl_2$, затем его немного разбавляют дистиллированной водой и прибавляют 3 мл 0,5%-ного раствора агар-агара. При перемешивании вводят пипеткой последовательно в каждую из колб 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мл 0,001000 н. раствора H_2SO_4 . Дистиллированной водой доводят объем до метки, закрывают и тщательно перемешивают. Раствор сравнения содержит все компоненты, кроме H_2SO_4 . Кажущееся светопоглощение полученных растворов измеряют через строго определенное время от момента добавления $BaCl_2$ (например, через 5 мин) при длине волны 590 нм относительно раствора сравнения. Определение проводят при комнатной температуре.

Затем выполняют четыре параллельных определения содержания сульфат-ионов в *элюате № 1*, содержащем только определяемые анионы (см. статью I). Усредняют полученные значения. Концентрацию ионов SO_4^{2-} в анализируемых растворах определяют по градуировочному графику.

По разработанной методике проведено определение сульфат-ионов в модельном и реальном электролите никелирования. Анализ модельного электролита показал, что относительная ошибка определения составляет 5–8%. Время, необходимое для выполнения анализа

серии из 3–5 проб, составляет 1 ч без учета времени на разделение ионов.

На основании данных о содержании Ni^{2+} (см. статью III) и SO_4^{2-} разработана методика расчета содержания Cl^- . Концентрацию Cl^- -ионов в пробе исходного электролита вычисляют по формуле

$$C = 1,208 \cdot C(Ni^{2+}) - 0,7382 \cdot C(SO_4^{2-}),$$

где C – концентрация ионов Cl^- в электролите, г/л; $C(Ni^{2+})$ и $C(SO_4^{2-})$ – концентрация ионов Ni^{2+} и SO_4^{2-} в электролите, г/л.

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать избирательные методики отделения Cl^- , SO_4^{2-} , H_3BO_3 от ионов металлов и их спектрофотометрического определения, адаптировать их к электролиту никелирования.

Представленные методики обладают такими достоинствами, как экспрессность, простота выполнения анализа, низкая стоимость и доступность применяемых реактивов и оборудования, положительный социальный фактор (нет необходимости проводить кипячение и/или выпаривание с концентрированными растворами кислот). Использование катионного обмена в динамических условиях позволяет провести отделение сразу всех катионов, присутствующих в растворе электролита, от определяемых анионов и борной кислоты.

Литература

1. Жендарева О. Г., Мухина З. С. Анализ гальванических ванн. – М.: Химия, 1970. – 280 с.
2. Немодрук А. А. и др. Аналитическая химия бора. – М.: Наука, 1964. – 283 с.
3. Поповская Н. Ф. Определение бора в силикатных материалах // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорганич. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 111–118.
4. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
6. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев, И. П. Харламов, П. Я. Яковлев, Е. Ф. Яковлева. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
7. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.