

И. В. Юрьева, ассистент; И. М. Жарский, профессор;
М. В. Мойсеенок, студентка; А. А. Иванова, студентка

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (II) И ЖЕЛЕЗА (II, III)

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

Свойства никелевого покрытия зависят от качественного и количественного состава электролита никелирования. В процессе работы состав меняется и требует корректировки, которую выполняют на основании данных химического анализа. При этом необходимо определять содержание как основного компонента Ni (II), так и микропримесей, в частности Fe (II, III), которые накапливаются в электролите за счет частичного растворения деталей электролизера. Известно, что присутствие этих примесей в количествах 0,1–0,01 г/л отрицательно сказывается на качестве покрытий [1].

В настоящее время на предприятиях отрасли Ni (II) в электролитах никелирования определяют фотометрическим, комплексонометрическим, гравиметрическим, полярографическим и амперометрическим методами [2]. Полярографический и амперометрический методы весьма чувствительны и предназначены для определения микроколичеств элементов, поэтому их использование в данном случае нецелесообразно. Комплексонометрическое титрование Ni (II) в присутствии индикатора мурексида является достаточно простым и удобным методом контроля состава электролита, однако подготовка пробы к такому определению включает стадию длительного выпаривания концентрированной серной кислоты. Гравиметрические методики не удовлетворяют требованиям экспресс-контроля технологического процесса. В то же время фотометрическая методика определения Ni (II) по собственному поглощению является достаточно простой, экспрессной и селективной. Однако присутствующая в электролите борная кислота мешает определению за счет образования с никелем (II) комплексного соединения, не поглощающего свет в нужной области спектра [3, 4].

Железо в электролите никелирования определяют фотометрическим (с сульфосалициловой кислотой или роданидом аммония) и полярографическим методами [2, 3]. Основным недостатком полярографической методики является достаточно сложная и длительная пробоподготовка – кипячение в смеси азотной и соляной кислот, фильтрование с промыванием

горячей соляной кислотой и последующее восстановление Fe (II) до Fe (III). При фотометрическом определении железа с роданидом калия и сульфосалициловой кислотой требуется предварительное отделение его от мешающих ионов Cu (II) и Zn (II) [2].

Таким образом, принятые в настоящее время методики контроля состава электролита сложны в исполнении и длительны за счет стадии пробоподготовки.

В связи с этим цель настоящего исследования – разработать методики определения Ni^{2+} , а также микроколичеств Fe^{2+} и Fe^{3+} , адаптировать их к конкретному объекту анализа (электролиту никелирования) и оптимизировать условия проведения анализа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) выбрать подходящий фотометрический реагент;
- 2) выбрать оптимальные условия проведения фотометрической реакции и измерений;
- 3) выбрать оптимальный прием нахождения неизвестной концентрации по результатам измерений;
- 4) провести апробацию методики на реальном электролите.

Для определения никеля (II) используется ряд органических и неорганических реагентов, образующих с ним комплексы различной окраски: оксимы (диметилдиоксим), серусодержащие органические реагенты (диэтилдитиокарбаминат натрия, дитизон, меркаптокарбоновые кислоты), азосоединения (пиридилазонафтол) и т. д. При этом определению в той или иной степени мешают ионы – компоненты электролита: Fe (II, III), Cu (II), Zn (II) [5]. Кроме того, в отсутствие окрашенных соединений никель (II) можно определять спектрофотометрически по собственному поглощению при 395 и 720 нм. Определению мешает H_3BO_3 [4].

Поскольку концентрация солей Ni (II) в электролите приближается к максимально возможной, то необходимо было выбрать поглощающую форму с низким значением молярного коэффициента поглощения (ϵ) с тем, чтобы избежать ошибок, связанных с многократным

разбавлением раствора. В качестве этой формы был выбран аква-ион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, для которого значение ϵ составляет менее 30 л/моль·см [6]. Кроме того, методики определения Ni (II) с органическими или неорганическими реагентами требуют больших затрат времени на отделение мешающих ионов металлов и характеризуются высокой себестоимостью, а определению его по собственному поглощению мешает лишь борная кислота.

Существует множество фотометрических реагентов для определения железа [7], как неорганических (роданид аммония или калия), так и органических. Лучшими из них считаются о-фенантролин и α, α' -дипиридил. Комплексы обоих реактивов с железом (II) отличаются большой прочностью, окраска их растворов в широком интервале концентраций подчиняется закону Бера. Однако они взаимодействуют с Fe (II), поэтому необходимо предварительно восстанавливать Fe (III) до Fe (II), а также маскировать или отделять мешающие ионы меди (II), никеля (II) и цинка (II).

Вторую важную группу реактивов составляют салициловая и сульфосалициловая кислоты, а также их многочисленные производные. Они образуют с Fe (III) как в кислой, так и в щелочной (аммиачной) средах прочные внутрикомплексные соединения, причем методики определения в аммиачном растворе отличаются большей чувствительностью. Сульфосалициловая кислота, благодаря хорошей растворимости в воде, получила более широкое распространение. Определению железа (II, III) с использованием этого реактива в аммиачной среде мешают медь (II) и никель (II).

Исходя из анализа литературных данных, в качестве фотометрического реагента для определения микроколичеств Fe (II, III) в *элюате* № 5 (см. статью I) была выбрана сульфосалициловая кислота.

Определение содержания Ni (II) в модельном электролите. Для проведения исследований использованы следующие реактивы и растворы:

- стандартный раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), содержащий 5,87 г/л никеля (№ 1);
- стандартный раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), содержащий 58,7 г/л никеля (№ 2);
- модельный электролит с содержанием никеля (II) 350,0 г/л.

Для приготовления эталонных растворов в мерные колбы вместимостью 50,0 мл вводили по 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 9,0 мл стандартного раствора Ni (II) № 1 и доводили объем дистиллированной водой до метки. Растворы тщательно перемешивали. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Далее

измеряли оптическую плотность (A) эталонных растворов на спектрофотометре SOLAR при длине волны 395 нм. По полученным данным строили градуировочный график.

Было установлено, что в диапазоне концентраций 0,12–1,2 г/л линейная зависимость оптической плотности от концентрации не соблюдается, причем при дальнейшем уменьшении концентрации наблюдается положительное отклонение от основного закона светопоглощения.

При использовании в качестве стандартного раствора № 2 оказалось, что в диапазоне концентраций 5,0–90,0 г/л зависимость линейна, т. е. выполняется закон Ламберта – Бугера – Бера. График вида $A = a + \epsilon \cdot C$, обработанный методом наименьших квадратов [8, 9] (при доверительной вероятности $P = 0,95$ и количестве результатов измерений $n = 5$), имеет следующий вид:

$$A = -(0,0064 \pm 0,0527) + (97,6578 \pm 6,7683) \cdot C,$$

где C – концентрация Ni (II), г/л.

Как видно из уравнения, значение коэффициента чувствительности весьма велико ($S = \Delta A / \Delta C = 97,6578$), что свидетельствует о достаточной чувствительности данной методики анализа.

Поскольку в указанном диапазоне концентраций зависимость $A = f(C)$ линейна, то для нахождения содержания Ni (II) в электролите никелирования можно воспользоваться расчетным методом сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов (метод одного стандарта) [8].

Методика отделения никеля от мешающих компонентов и его последующего определения была апробирована на электролите никелирования и адаптирована для спектрофотометра SOLAR. Относительная ошибка определения с использованием метода одного стандарта – не более 5%. Время, необходимое для выполнения анализа без разделения ионов, составляет около 1 ч.

Определение содержания Fe (II, III) в модельном электролите. Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд интенсивно окрашенных комплексных соединений различного состава в зависимости от кислотности среды [3, 10].

Так, при pH 1,8–2,5 образуется комплексное соединение фиолетового цвета, имеющее состав 1:1. Моносульфосалицилат железа имеет $\lambda_{\text{max}} = 510$ нм и молярный коэффициент поглощения $\epsilon_{510} = 1,8 \cdot 10^3$.

При увеличении pH до 4–8 образуется комплексное соединение, имеющее состав 1:2.

При рН 9–11,5 образуется комплекс состава 1:3, растворы которого окрашены в желтый цвет. Трисульфосалицилат железа имеет $\lambda_{\text{max}} = 416$ нм и молярный коэффициент погашения $\epsilon_{416} = 5,8 \cdot 10^3$.

При рН > 12 происходит разложение комплексного соединения с выделением в осадок гидроокиси железа.

Железо (II) не образует с сульфосалициловой кислотой окрашенных комплексов, но вследствие легкой окисляемости Fe (II) в Fe (III) в щелочной среде можно определять сумму Fe (II) и Fe (III).

Исходя из вышесказанного, для решения задач настоящего исследования была выбрана методика спектрофотометрического определения Fe (II, III) с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде при длине волны 416 нм.

Для проведения исследований использованы следующие реактивы и растворы:

- стандартный раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), содержащий 0,056 г/л железа;
- сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор;
- аммиак водный, 10%-ный раствор;
- модельный электролит с содержанием железа (III) 0,05 г/л.

Для приготовления эталонных растворов в мерные колбы вместимостью 50,0 мл вводили по 10 мл дистиллированной воды, затем в каждую из колб вносили по 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 и 11,0 мл стандартного раствора Fe (III), добавляли в каждую колбу по 5 мл 10%-ных растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака и доводили объем дистиллированной водой до метки. Раствор сравнения готовили следующим образом: в колбу вместимостью 50,0 мл вносили по 5 мл 10%-ных растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака, доводили дистиллированной водой до метки. Все растворы тщательно перемешивали. Затем измеряли оптическую плотность эталонных растворов на спектрофотометре SOLAR при длине волны 416 нм. По полученным данным строили градуировочный график.

Было установлено, что в диапазоне концентраций $1,12\text{--}12,32 \cdot 10^{-3}$ г/л Fe (III) соблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается отрицательное отклонение от основного закона светопоглощения. График вида $A = a + b \cdot C$, обработанный методом наименьших квадратов [8, 9] (при доверительной вероятности $P = 0,95$ и количестве результатов измерений $n = 5$), имеет следующий вид:

$$A = -(0,0182 \pm 0,1079) + (0,0889 \pm 0,0159) \cdot C,$$

где C – концентрация Fe (III), г/л.

Так как в указанном диапазоне концентраций зависимость $A = f(C)$ линейна, то для нахождения суммарного содержания Fe (II) и Fe (III) в электролите никелирования можно воспользоваться расчетным методом одной добавки, что значительно упростит как проведение анализа, так и обработку результатов.

Анализ с использованием метода одной добавки проводили следующим образом. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл вносили по 25,0 мл модельного раствора электролита. Затем в одну из колб вносили 10,0 мл стандартного раствора железа (III). В каждую колбу добавляли по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и по 5 мл 10%-ного раствора аммиака и доводили дистиллированной водой до метки. Готовили раствор сравнения: в колбу вместимостью 50,0 мл вносили по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 10%-ного раствора аммиака, доводили дистиллированной водой до метки. Все растворы тщательно перемешивали и измеряли оптическую плотность этих растворов относительно раствора сравнения на спектрофотометре SOLAR при 416 нм. Далее проводили расчет неизвестной концентрации.

Методика отделения Fe (II, III) от мешающих компонентов и его последующего определения с сульфосалициловой кислотой была апробирована на электролите никелирования и адаптирована для спектрофотометра SOLAR. Относительная ошибка определения составляет не более 5%. Время, необходимое для выполнения анализа без разделения ионов, составляет около 1 ч.

Методика определения Ni (II) в электролите никелирования. Поскольку определению никеля (II) по собственному поглощению мешает борная кислота, то с целью устранения мешающего влияния борная кислота предварительно отделяется (см. статью I).

В качестве стандартного раствора использовали раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $\sim 58,7$ г/л Ni^{2+} . Точную концентрацию раствора устанавливали комплексонометрически [11].

Для проведения анализа методом одного стандарта в мерную колбу вместимостью 100,0 мл вносят 1,0 мл стандартного раствора и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают. Полученный раствор и *элюат № 2* (см. статью I) фотометрируют при длине волны 395 нм относительно дистиллированной воды. Содержание Ni (II) в исходном электролите вычисляют по формуле

При pH 9–11,5 образуется комплекс состава 1:3, растворы которого окрашены в желтый цвет. Трисульфосалицилат железа имеет $\lambda_{\max} = 416$ нм и молярный коэффициент погашения $\epsilon_{416} = 5,8 \cdot 10^3$.

При pH > 12 происходит разложение комплексного соединения с выделением в осадок гидроксиды железа.

Железо (II) не образует с сульфосалициловой кислотой окрашенных комплексов, но вследствие легкой окисляемости Fe (II) в Fe (III) в щелочной среде можно определять сумму Fe (II) и Fe (III).

Исходя из вышесказанного, для решения задач настоящего исследования была выбрана методика спектрофотометрического определения Fe (II, III) с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде при длине волны 416 нм.

Для проведения исследований использованы следующие реактивы и растворы:

- стандартный раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), содержащий 0,056 г/л железа;
- сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор;
- аммиак водный, 10%-ный раствор;
- модельный электролит с содержанием железа (III) 0,05 г/л.

Для приготовления эталонных растворов в мерные колбы вместимостью 50,0 мл вводили по 10 мл дистиллированной воды, затем в каждую из колб вносили по 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 и 11,0 мл стандартного раствора Fe (III), добавляли в каждую колбу по 5 мл 10%-ных растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака и доводили объем дистиллированной водой до метки. Раствор сравнения готовили следующим образом: в колбу вместимостью 50,0 мл вносили по 5 мл 10%-ных растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака, доводили дистиллированной водой до метки. Все растворы тщательно перемешивали. Затем измеряли оптическую плотность эталонных растворов на спектрофотометре SOLAR при длине волны 416 нм. По полученным данным строили градуировочный график.

Было установлено, что в диапазоне концентраций $1,12\text{--}12,32 \cdot 10^{-3}$ г/л Fe (III) соблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается отрицательное отклонение от основного закона светопоглощения. График вида $A = a + b \cdot C$, обработанный методом наименьших квадратов [8, 9] (при доверительной вероятности $P = 0,95$ и количестве результатов измерений $n = 5$), имеет следующий вид:

$$A = -(0,0182 \pm 0,1079) + (0,0889 \pm 0,0159) \cdot C,$$

где C – концентрация Fe (III), г/л.

Так как в указанном диапазоне концентраций зависимость $A = f(C)$ линейна, то для нахождения суммарного содержания Fe (II) и Fe (III) в электролите никелирования можно воспользоваться расчетным методом одной добавки, что значительно упростит как проведение анализа, так и обработку результатов.

Анализ с использованием метода одной добавки проводили следующим образом. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл вносили по 25,0 мл модельного раствора электролита. Затем в одну из колб вносили 10,0 мл стандартного раствора железа (III). В каждую колбу добавляли по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и по 5 мл 10%-ного раствора аммиака и доводили дистиллированной водой до метки. Готовили раствор сравнения: в колбу вместимостью 50,0 мл вносили по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 10%-ного раствора аммиака, доводили дистиллированной водой до метки. Все растворы тщательно перемешивали и измеряли оптическую плотность этих растворов относительно раствора сравнения на спектрофотометре SOLAR при 416 нм. Далее проводили расчет неизвестной концентрации.

Методика отделения Fe (II, III) от мешающих компонентов и его последующего определения с сульфосалициловой кислотой была апробирована на электролите никелирования и адаптирована для спектрофотометра SOLAR. Относительная ошибка определения составляет не более 5%. Время, необходимое для выполнения анализа без разделения ионов, составляет около 1 ч.

Методика определения Ni (II) в электролите никелирования. Поскольку определению никеля (II) по собственному поглощению мешает борная кислота, то с целью устранения мешающего влияния борная кислота предварительно отделяется (см. статью I).

В качестве стандартного раствора использовали раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $\sim 58,7$ г/л Ni^{2+} . Точную концентрацию раствора устанавливали комплексонометрически [11].

Для проведения анализа методом одного стандарта в мерную колбу вместимостью 100,0 мл вносят 1,0 мл стандартного раствора и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают. Полученный раствор и *элюат № 2* (см. статью I) фотометрируют при длине волны 395 нм относительно дистиллированной воды. Содержание Ni (II) в исходном электролите вычисляют по формуле

$$C_{\text{анализ}} = 58,7 \cdot K \cdot \frac{A_{\text{анализ}}}{A_{\text{ст}}}$$

где $C_{\text{анализ}}$ – концентрация Ni (II) в исходном электролите, г/л;

K – поправочный коэффициент к концентрации стандартного раствора никеля (II);

$A_{\text{анализ}}$ – оптическая плотность анализируемого раствора никеля (II);

$A_{\text{ст}}$ – оптическая плотность стандартного раствора никеля (II).

Методика определения Fe (II, III) в электролите никелирования. Для отделения Fe (II, III) от матрицы, мешающих микрокомпонентов пробы и последующего концентрирования использован метод ионного обмена в динамических условиях (см. статью I).

При проведении анализа методом добавок используют стандартный раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $\sim 5,6$ г/л Fe^{3+} . Точную концентрацию полученного раствора устанавливают комплексонометрически [11]. Затем из этого раствора отбирают аликвоту 10,0 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 1000,0 мл и доводят дистиллированной водой до метки (*раствор А*).

В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл вносят по 25,0 мл *элюата № 6* (см. статью I). Затем в одну из колб вносят 10,0 мл стандартного раствора *А*. В каждую колбу добавляют по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 10%-ного раствора NH_4OH и доводят дистиллированной водой до метки.

Готовят раствор сравнения: в колбу вместимостью 50,0 мл вносят по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 10%-ного раствора NH_4OH , доводят дистиллированной водой до метки. Все растворы тщательно перемешивают. Полученные растворы фотометрируют при длине волны 416 нм относительно раствора сравнения.

Содержание Fe (II, III) в исходном электролите вычисляют по формуле

$$C_{\text{анализ}} = 0,0224 \cdot K \cdot \frac{A_{\text{анализ}}}{(A_{\text{анализ+доб}} - A_{\text{анализ}})}$$

где $C_{\text{анализ}}$ – суммарная концентрация Fe (II) и Fe (III) в анализируемой пробе электролита, г/л;

K – поправочный коэффициент к концентрации стандартного раствора железа (III);

$A_{\text{анализ}}$ – оптическая плотность анализируемого раствора без добавки;

$A_{\text{анализ+доб}}$ – оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного раствора.

Таким образом, разработаны экспресс-методики спектрофотометрического определения Ni (II) и Fe (II, III) в электролите никелирования, пригодные для контроля его состава.

Литература

1. Гинберг А. М. Технология гальванотехники. – Л.: Судпромгиз, 1961. – 280 с.
2. Жендарева О. Г., Мухина З. С. Анализ гальванических ванн. – М.: Химия, 1970. – 280 с.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 503 с.
4. Пешкова В. М., Савостина В. М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1966. – 203 с.
5. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. – 359 с.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: В 2 ч. – М.: Мир, 1987. – Ч. 2. – 445 с.
7. Химические реактивы и препараты. Серия: «Органические реактивы на неорганические ионы. Железо» / Под ред. В. И. Титова. – М.: НИИТЭХИМ, 1972. – 60 с.
8. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
9. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
10. Радион Е. В., Залевская Т. Л. Определение железа (II, III) в технологических водах, содержащих комплексон III // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. – 2002. Вып. X. – С. 34–38.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.