

Н. А. Коваленко, доцент; Е. В. Радион, доцент; И. М. Жарский, профессор

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ.**IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) И ЦИНКА (II)**

Different factors influence on accuracy of Cu (II) and Zn (II) spectrophotometric determination has been studied. The possibility of this method using after previous separation of interfered elements with applying of ionic resins has been shown for control of nickel electrolyte composition.

Для получения качественных электрохимических покрытий на основе никеля необходимо поддерживать постоянный состав никелевого электролита. Известно [1], что существенное влияние на качество никелевых покрытий оказывает наличие в электролите примесных ионов Cu (II) и Zn (II). Присутствие Cu (II) и Zn (II) в концентрациях, превышающих 0,02 и 0,01 мг/л соответственно, приводит к получению темных, пятнистых покрытий. Поэтому необходим постоянный контроль количественного состава электролита, позволяющий своевременно проводить корректировку последнего на основании данных химического анализа.

Для фотометрического определения ионов Cu (II) и Zn (II) широко используются соединения различной природы, образующие окрашенные комплексы с ионами этих элементов [2, 3]. Сложность определения катионов Cu (II) и Zn (II) в электролите никелирования обусловлена их малым содержанием на фоне большого избытка ионов Ni (II). В настоящее время определение Cu (II) и Zn (II) в электролитах никелирования ведут комплексонометрическим и полярографическим методом [1]. Широкое распространение получило экстракционно-фотометрическое определение меди (II) и цинка (II) в электролите никелирования с использованием дитизона [2, 3]. Однако дитизон не является селективным реагентом и реагирует со многими элементами с образованием комплексных соединений различной окраски. Специфичность дитизона по отношению к ионам Cu (II) и Zn (II) можно обеспечить строгим регулированием условий проведения реакции, прежде всего регулированием pH среды. Так, в [4] описано определение меди (II) в присутствии больших количеств (10^3 – 10^5 -кратных) ионов цинка, железа, никеля. Экстракцию дитизоната меди вели при pH = 1. В этих условиях сопутствующие элементы не мешают определению. Селективность реакции можно повысить также за счет применения маскирующих агентов. К числу серьезных недостатков можно отнести необходимость тщательной очистки дитизона от примесей. Для проведения измерений растворы всех реагентов, в

том числе кислот и воды, должны быть многократно перегнаны (желательно в кварцевой посуде). Кроме того, для выполнения анализов дитизиновым методом требуется высокая квалификация персонала.

Фотометрическое определение ионов Cu (II) и Zn (II) с использованием 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) лишено недостатков, характерных для дитизинового метода. Однако ПАР образует окрашенные комплексы с многими элементами. Поэтому при количественных расчетах Cu (II) и Zn (II) необходимо провести отделение этих ионов друг от друга, а также от ионов Ni (II) и Fe (II, III), мешающих определению с ПАР.

Для отделения ионов Cu (II) и Zn (II) от мешающих элементов применяют различные виды хроматографии. Анализ литературных данных показал, что широко используют ионообменное отделение этих элементов на катионитах или анионитах [2, 3, 5].

Цель данной работы – разработка методики отделения и фотометрического определения с применением ПАР примесных ионов Cu (II) и Zn (II) в электролите никелирования.

Методика эксперимента. Для приготовления стандартных растворов меди (II) и цинка (II) по [6] использовали реактивы марки «х. ч.» – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Определение концентрации Cu (II) и Zn (II) в стандартных растворах проводили йодометрическим и комплексонометрическим методами соответственно [6].

Ионообменные колонки с катионитом КУ-2-8 и анионитом АВ-17 готовили по стандартным методикам, описанным в [5, 6].

Для проведения исследований был приготовлен модельный раствор электролита никелирования, состав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1

Модельный электролит никелирования

Компонент	Концентрация, г/л
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50
H_3BO_3	35
$\Sigma \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0,1
$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0786
$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0440

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре SOLAR в кюветках с толщиной оптического слоя 1 см относительно раствора ПАР. Контроль pH среды осуществляли с помощью универсального иономер И-160.

Оптимизация условий определения Cu (II) и Zn (II). В связи с тем, что растворы ПАР и его комплекса с ионами Cu (II) и Zn (II) окрашены, были сняты спектры поглощения $A = f(\lambda)$ фотометрируемых комплексов Cu – ПАР и Zn – ПАР, а также аналитического реагента. Измерения проводили в видимой области (400–700 нм) относительно дистиллированной воды. Установлено, что в интервале длин волн 460–560 нм спектры содержат полосы поглощения и ПАР, и фотометрируемых комплексов. В этом случае оптимальной длиной волны $\lambda_{\text{опт}}^{\text{ПАР}}$ является длина волны, при которой наблюдается максимальная разность в значениях молярных коэффициентов $\Delta \epsilon$ и положениях максимумов поглощения комплекса и реагента $\Delta \lambda$. Этим условиям для комплекса Cu – ПАР отвечает длина волны $\lambda_{\text{опт}}^{\text{Cu}} = 540$ нм, а для Zn – ПАР – $\lambda_{\text{опт}}^{\text{Zn}} = 500$ нм.

Для повышения воспроизводимости и надежности результатов анализа были изучены условия проведения фотометрической реакции.

По литературным данным [2, 3] ПАР образует с ионами Cu (II) и Zn (II) комплексы различного состава (1:1, 1:2) в зависимости от кислотности среды. Ионы меди (II) в кислой и нейтральной среде образуют преимущественно комплексы состава Cu:ПАР=1:1, в то время как ионы цинка (II) с ПАР дают комплексы состава Zn:ПАР=1:2. С целью нахождения оптимальной кислотности среды были сняты спектры поглощения фотометрируемых комплексов Cu – ПАР и Zn – ПАР в интервале pH 1–9 и определены оптимальные значения pH (табл. 2).

При проведении фотометрических определений для повышения устойчивости окрашенных комплексов необходим некоторый избыток аналитического реагента. Для установления оптимальной концентрации ПАР было изучено влияние его концентрации в интервале 0,002–0,100 г/л на оптическую плотность. Показано, что при определении ионов Cu (II) необходим 1,2–1,5-кратный избыток ПАР. При определении ионов Zn (II) оптимальным является 2–3-кратный избыток реагента.

Проведенные исследования показали, что окрашенные комплексы ионов Cu (II) и Zn (II) с ПАР образуются быстро и являются достаточно устойчивыми при комнатной температуре (табл. 2).

Для нахождения области концентраций ионов Cu (II) и Zn (II), где наблюдается линейная зависимость $A = f(C)$, проведены исследования стандартных растворов в интервале концентраций 0,1–15 мкг/мл. В табл. 2 приведены диапазоны линейной зависимости оптической плотности от концентрации для комплексов ионов Cu (II) и Zn (II) с ПАР.

Таблица 2
Оптимальные условия проведения фотометрической реакции Cu (II) и Zn (II) с ПАР

Оптимальные условия	Ион	
	Cu (II)	Zn (II)
$\lambda_{\text{опт}}^{\text{ПАР}}$, нм	540	500
pH	6,0–6,2	6,0–6,2
Интервал линейной зависимости $A = f(C)$, мг/л	0,2–2,5	0,20–0,75
Концентрация ПАР, г/л	0,0020–0,0025	0,0020–0,0025
Избыток ПАР	1,2–1,5	2,5–3
Время развития окраски, мин	3–5	3–5
Устойчивость комплекса, ч	6–8	6–8

По экспериментальным данным, полученным для 6 стандартных растворов, содержащих Cu (II) и Zn (II), рассчитаны параметры уравнения градуировочной прямой $A = a + b \cdot C$. При расчете использовали метод наименьших квадратов при доверительной вероятности результатов $P = 0,95$.

Уравнение градуировочной прямой для ионов Cu (II) имеет вид:

$$A = (0,086 \pm 0,027) + (0,1698 \pm 0,019) \cdot C.$$

Уравнение градуировочной прямой для ионов Zn (II) имеет вид:

$$A = -(0,021 \pm 0,109) + (0,729 \pm 0,275) \cdot C.$$

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения фотометрических реакций ПАР с ионами Cu (II) и Zn (II) для определения этих элементов в электролите никелирования.

Определение Cu (II) и Zn (II) в модельном электролите. Определение Cu (II) и Zn (II) проводилось после предварительного отделения H_3BO_3 , ионов Cl^- , SO_4^{2-} , катионов Ni (II) и Fe (II, III), а также ионообменного разделения Cu (II) и Zn (II) по методикам, изложенным в статье I этой серии. Для устранения мешающего влияния фона и повышения точности определений использовали метод добавок.

Таблица 3

Результаты определения Cu (II) и Zn (II)
в модельном электролите ($n = 3$)

Ион	Содержание, мг/л		S_r
	Введено	Найдено	
Cu (II)	25,1	25,0 ± 0,6	0,024
Zn (II)	12,3	12,0 ± 0,4	0,038

Сущность методики определения Cu (II) заключается в следующем. *Элюат № 7* [см. статью I], содержащий оксалатные комплексы Cu (II), собирали в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и доводили до метки дистиллированной водой. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл вносили пипеткой Мора аликвоты полученного раствора объемом 5,0 мл. Затем в одну из колб вносили пипеткой 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 7,4 мг/л меди (II). В каждую колбу добавляли пипеткой 5 мл 0,025%-ного раствора ПАР и доводили дистиллированной водой до метки. Необходимую кислотность ($pH = 6,0-6,2$) создавали добавлением 0,1 М HNO_3 или 0,1 М КОН. После добавления каждого компонента содержимое колб тщательно перемешивали. Полученные растворы выдерживали 3–5 мин и фотометрировали при длине волны 540 нм относительно раствора сравнения. Раствор сравнения готовили следующим образом. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл вносили пипеткой 5,0 мл 0,025%-ного раствора ПАР и доводили дистиллированной водой до метки.

Определение Zn (II) проводили в *элюате № 8* [см. статью I] после десорбции ионов Zn (II) из колонки с катионитом 3 н. раствором HCl. *Элюат № 8* собирали в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и доводили до метки дистиллированной водой. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл вносили пипеткой Мора по 5,0 мл полученного раствора. Затем в одну из колб вносили пипеткой 1,0 мл стандартного раствора с концентрацией Zn (II) 6,5 мг/л. В каждую колбу добавляли пипеткой 5,0 мл 0,025%-ного раствора ПАР и доводили дистиллированной водой до метки. Необходимую кислотность ($pH = 6,0-6,2$) создавали добавлением 0,1 М HNO_3 или 0,1 М КОН. После добавления каждого компонента содержимое колб тщательно перемешивали. Полученные растворы выдерживали 3–5 мин. Раствор сравнения готовили так же, как и при определении Cu (II). В приготовленных растворах фотометрически определяли Zn (II) в виде комплекса с ПАР, измеряя оптическую плотность при длине волны 500 нм относительно раствора сравнения. Результаты, полученные при анализе модельного электролита, а также рассчитанные значения стандартного отклонения (S_r), приведены в табл. 3.

Анализ модельного электролита показал, что ошибка определения Cu (II) и Zn (II) – не более 5%. Время, необходимое для проведения анализа, составляет 1–2 ч без учета времени на разделение ионов.

Определение Cu (II) и Zn (II) в реальном электролите. В состав реального электролита никелирования, помимо указанных выше основных компонентов, могут входить различные добавки, природа и содержание которых не всегда указывается производителем. Поскольку ионы Cu (II) и Zn (II) способны к образованию прочных комплексов с соединениями различной природы, то для проведения количественных определений необходимо разрушить эти комплексы. С целью разрушения комплексов Cu (II) и Zn (II), образование которых возможно в реальных электролитах, перед проведением спектрофотометрических измерений пробы подвергали мокрому озолению.

Пробу электролита объемом 200,0 мл, отобранную с помощью пипетки Мора, переносили в стакан вместимостью 150 мл. К содержимому стакана осторожно, при перемешивании стеклянной палочкой, добавляли мерным цилиндром 50 мл концентрированной HNO_3 для окисления Fe (II) в Fe (III). Полученный раствор пропускали через колонку с анионитом АВ-17(Cl⁻) со скоростью 1 капля в секунду [см. статью I]. После этого через колонку пропускали 100 мл 9 н. HCl. *Элюат*, содержащий Ni (II) и H_3BO_3 , сливали в емкость для кислотных отходов. Затем через анионит пропускали ~150 мл дистиллированной воды. При этом десорбировались ионы Fe (III), Zn (II) и Cu (II) (*элюат № 4*). Промывание продолжали до нейтральной реакции выходящих из колонки вод по метиловому оранжевому. *Элюат № 4* и промывные воды собирали в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Пробу *элюата № 4* объемом 100,0 мл, отобранную с помощью пипетки Мора, после добавления 50 мл 10%-ного NH_4OH пропускали через колонку с анионитом АВ-17(OH⁻), предварительно обработанную 25%-ным раствором NH_4OH [см. статью I]. Вытекающий из колонки раствор собирали в стакан на 150 мл и нейтрализовали избыток аммиака добавлением по каплям концентрированной HNO_3 до $pH = 6-7$. Полученный раствор (*элюат № 5*) помещали в мерную колбу вместимостью 250,0 мл, доводили до метки дистиллированной водой и пропускали через колонку с катионитом КУ-2(H⁺). При этом ионы Cu (II) и Zn (II) сорбировались катионитом. После промывки колонки дистиллированной водой до

нейтральной реакции фильтрата по метиловому оранжевому через катионит пропускали 30–40 мл 0,12 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. При этом из катионита десорбировались ионы Cu (II) (элюат № 7), образующие более устойчивые оксалатные комплексы по сравнению с ионами Zn (II) [см. статью I].

Элюат № 7, содержащий Cu (II), собирали в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и доводили до метки дистиллированной водой. В фарфоровую чашку объемом 25 мл вносили пипеткой Мора 10,0 мл полученного раствора, добавляли цилиндром по 5 мл концентрированной HNO_3 и 6%-ного раствора H_2O_2 . Чашку осторожно нагревали на электроплитке с асбестовой сеткой и кипятили до полного удаления жидкости и прекращения выделения паров. После охлаждения в чашку добавляли 10–15 мл дистиллированной воды, и полученный раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25,0 мл. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл вносили пипеткой Мора аликвоты полученного раствора объемом 10,0 мл. Затем в одну из колб вносили пипеткой 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 7,4 мг/л Cu (II). В каждую колбу добавляли пипеткой 5 мл 0,025%-ного раствора ПАР, доводили дистиллированной водой до метки и поступали, как при определении Cu (II) в модельном электролите.

После десорбции ионов Zn (II) из колонки с катионитом 3 н. раствором HCl [см. статью I] элюат № 8 собирали в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и доводили до метки дистиллированной водой. В фарфоровую чашку объемом 25,0 мл вносили пипеткой Мора 10,0 мл полученного раствора и после добавления 10 мл смеси концентрированной HNO_3 и 6%-ного раствора H_2O_2 (1:1) содержимое чашки осторожно кипятили на электроплитке с асбестовой сеткой до сухих солей. После охлаждения в чашку добавляли 10–15 мл дистиллированной воды, и полученный раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25,0 мл. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл вносили пипеткой Мора аликвоты полученного раствора объемом 5,0 мл. Затем в одну из колб вносили пипеткой 1,0 мл стандартного раствора, содержащего 6,5 мг/л Zn (II). В каждую колбу добав-

ляли 5 мл 0,025%-ного раствора ПАР, доводили дистиллированной водой до метки и поступали, как при определении Zn (II) в модельном электролите.

Расчет результатов определения Cu (II) и Zn (II) вели по формуле

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

где $C_{\text{анализ}}$ – концентрация Cu (II) и Zn (II) в анализируемой пробе электролита, мг/л;

$C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартных растворов Cu (II) и Zn (II), мг/л;

K – поправочный коэффициент, учитывающий промежуточные разбавления;

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

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

Таким образом, разработанная методика фотометрического определения Cu (II) и Zn (II) с ПАР, включающая предварительное ионообменное отделение мешающих элементов и разделение ионов Cu (II) и Zn (II), отличается селективностью и может быть использована для определения малых количеств Cu (II) и Zn (II) в электролитах гальванических ванн никелирования.

Литература

1. Жендарева О. Г., Мухина З. С. Анализ гальванических ванн. – М.: Химия, 1970. – 280 с.
2. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Медь. – М.: Наука, 1990. – 279 с. – (Аналитическая химия элементов).
3. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. – М.: Наука, 1975. – 200 с.
4. Сергеев Г. М., Калугин А. А., Гуреева Е. Г., Косюга Е. А. Экстракционно-фотометрическое определение меди в электролитах гальванических ванн никелирования // Зав. лаб. – 1983. – Т. 49, № 9. – С. 26–27.
5. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. – М.: Химия, 1966. – 416 с.
6. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев, И. П. Харламов, П. Я. Яковлев, Е. Ф. Яковлева. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.