

Е. В. Радион, доцент; И. В. Юрьева, ассистент; Н. А. Коваленко, доцент; Н. Ф. Шакуро, ассистент;
А. А. Черник, ст. преподаватель; И. М. Жарский, профессор

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ.

I. ИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА

The procedure of H_3BO_3 , SO_4^{2-} and Cl^- separating from Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Fe (II,III) with following metal-ions separating has been worked out. Consistent using of ionic resins KU-2(H^+), AV-17(Cl^-) and AV-17(OH^-) allows to conduct express separating of nickel electrolyte components including matrix separating from admixtures microquantities. The procedure has been recommended for control of nickel electrolyte composition.

Развитие техники и технологий способствует созданию новых сплавов с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами. В связи с этим развиваются старые и создаются новые составы электролитов, совершенствуется режим работы гальванических ванн, что, в свою очередь, требует обновления и совершенствования методов анализа электролитов, в т. ч. с целью постоянного контроля химического состава ванны в процессе работы.

В настоящее время для получения никелевых покрытий электролиз ведут в сульфат-хлоридных электролитах, основным компонентом которых является $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ [1]. Для активирования анодов в электролиты вводят ионы Cl^- в виде $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Для поддержания pH на постоянном, максимально допустимом уровне, обеспечения высокого выхода по току и предотвращения образования взвесей гидроксидов в растворы вводится кислота H_3BO_3 , которая способствует также получению плотных катодных осадков никеля с гладкой матовой поверхностью [2].

Используемые на предприятиях отрасли методики анализа гальванических ванн [2] предполагают предварительное отделение или маскировку мешающих ионов. При чем за счет стадии пробоподготовки эти методики являются достаточно сложными и длительными, требуют большого количества вспомогательных реактивов и посуды специального назначения. Многие из них включают в себя операции длительного кипячения с концентрированными кислотами в присутствии обратного или воздушного холодильников, многократной нейтрализации растворов кислотами или щелочами и т. д. Сами методики анализа в большинстве случаев основаны на использовании химических методов анализа, в т. ч. длительного гравиметрического. Таким образом, подготовка пробы и определение каждого компонента электролита требует больших затрат времени и материальных средств. В то же время использование инструментального метода анализа позволило бы не только объективно зафиксировать изме-

ряемый параметр, но и автоматизировать аналитический процесс.

Одним из наиболее распространенных физико-химических методов анализа является спектрофотометрия, которая характеризуется высокой чувствительностью, точностью, простотой и доступностью оборудования.

В этой связи целью настоящего исследования, представленного в виде серии из четырех статей, является разработка спектрофотометрических экспресс-методик определения основных (Ni^{2+} , H_3BO_3 , SO_4^{2-} , Cl^-) и примесных (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) компонентов электролита никелирования.

Проведение анализа пробы сложного состава с использованием спектрофотометрического метода подразумевает обязательный этап пробоподготовки, который включает стадию отделения и/или маскирования мешающих ионов. Поэтому до разработки собственно спектрофотометрических методик определения отдельных компонентов пробы необходимо было решить задачу их разделения, что и является целью первой статьи указанной серии.

Для достижения поставленной цели надо было разработать схему разделения, которая включала бы в себя следующие этапы:

- разделение катионов, анионов и молекулярных форм, присутствующих в электролите, поскольку большие количества H_3BO_3 мешают определению Ni^{2+} , а определению SO_4^{2-} , Cl^- и H_3BO_3 мешают все ионы металлов;

- отделение микрокомпонентов электролита от макрокомпонентов (матрицы), поскольку матрица, особенно Ni^{2+} , учитывая его более чем 1000-кратный избыток, мешает определению всех примесных компонентов;

- разделение микрокомпонентов, так как Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} мешают определению друг друга.

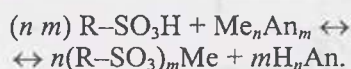
Разделение катионов и анионов может быть выполнено методами ионного обмена, осаждения, экстракции, дистилляции и диализа [3]. Для решения задач настоящего исследования был выбран метод ионного обмена, который является селективным, достаточ-

но простым и доступным в техническом исполнении, позволяет быстро провести количественное разделение ионов и многократно использовать иониты за счет возможности их регенерации.

Исследования проведены на модельном растворе электролита следующего состава (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 – 40; Fe(II, III) – 0,1; Cu(II) – 0,02; Zn(II) – 0,01. В работе использованы сильноокислотный сульфокатионит КУ-2(H^+) и высокоосновный анионит АВ-17 в Cl^- - и OH^- -формах, подготовленные по общепринятым методикам [4].

Разработаны две схемы ионообменного разделения компонентов электролита никелирования, представленные на рис. 1, 2. Одна из них может быть использована при полном анализе электролита (рис. 1), вторая – при определении только примесных ионов (рис. 2).

Разделение катионов, анионов и молекулярных форм. Отделить анионы и молекулярные формы от катионов можно с использованием сильноокислотного сульфокатионита в водородной форме КУ-2(H^+). При пропускании раствора через колонку с катионитом протекает реакция катионного обмена:



Таким образом, ионы металлов остаются в фазе ионита, а анионы SO_4^{2-} , Cl^- и борная кислота остаются в элюате (рис. 1).

В результате проведенных исследований разработана следующая методика разделения применительно к электролиту никелирования. Из усредненной лабораторной пробы электролита отбирают aliquоту 10,0 мл, переносят ее в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой. Затем 10,0 мл полученного раствора пропускают через колонку с катионитом КУ-2(H^+) со скоростью 1 капля в секунду, собирая вытекающий раствор в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. Промывают колонку дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. После этого содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают (*элюат № 1*). Затем в мерную колбу (50,0 мл) вносят 5,0 мл этого раствора, доводят объем дистиллированной водой до метки и используют для проведения анализа на содержание SO_4^{2-} и H_3BO_3 (см. статью II).

После этого ионы металлов вымывают 3 н. соляной кислотой (*элюат № 2*). Полученный раствор используют для определения Ni^{2+} (см. статью III) и последующего разделения Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} .

Время, необходимое для выполнения разделения, составляет 1 ч.

Отделение микроколичеств примесных ионов металлов от матрицы. Для отделения Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} от матрицы (Ni^{2+}) была разработана методика анионообменного разделения на анионите АВ-17 в хлоридной форме в среде 9 н. HCl . Хлоридные комплексы Ni^{2+} значительно менее устойчивы, чем соответствующие комплексы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} [5], поэтому они не поглощаются анионитом [6]. При пропускании раствора через колонку анионные комплексы $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_3]^-$ задерживаются анионитом, а положительно заряженные ионы Ni^{2+} проходят свободно.

Это свойство было использовано для разработки методики отделения матрицы, которая заключается в следующем (рис. 2). К пробе электролита объемом 200,0 мл (или к *элюату № 2*, рис. 1) добавляют 50 мл конц. HNO_3 для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . Полученный раствор пропускают через колонку с анионитом АВ-17(Cl^-) со скоростью 1 капля в секунду. После этого через колонку пропускают ~100 мл 9 н. HCl . Выходящий из колонки *элюат № 3*, содержащий Ni^{2+} и H_3BO_3 , отбрасывают.

Затем через анионит пропускают ~150 мл дистиллированной воды. При этом ионы Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} десорбируются за счет разрушения хлоридных комплексов из-за понижения концентрации Cl^- . Промывание продолжают до нейтральной реакции промывных вод, собирая *элюат № 4* для последующего отделения Fe^{3+} от Zn^{2+} и Cu^{2+} .

Время, необходимое для выполнения разделения, составляет 1 ч.

Отделение Fe(III) от Zn(II) и Cu(II) . Для отделения Fe^{3+} от Zn^{2+} и Cu^{2+} была разработана методика анионообменного разделения на анионите АВ-17(OH^-) в среде 10%-ного раствора аммиака. Разделение основано на способности катионов Zn^{2+} и Cu^{2+} образовывать достаточно устойчивые катионные аммиачные комплексы [5], которые не поглощаются анионитом. Ионы Fe^{3+} не образуют аммиачных комплексов и остаются в фазе анионита, насыщенного раствором аммиака, за счет образования гидроксида.

Разработанная методика заключается в следующем (рис. 2). Берут промытую дистиллированной водой колонку с анионитом АВ-17, которая использовалась для отделения матрицы, пропускают через нее 100 мл 10%-ного раствора NH_4OH со скоростью 1 капля в секунду. К 100 мл *элюата № 4* добавляют 50 мл конц. NH_4OH и пропускают через колонку с той же скоростью. Далее через колонку пропускают 50 мл 10%-ного раствора NH_4OH . Вытекающий из колонки *элюат № 5* используют для последующего разделения Zn^{2+} и Cu^{2+} .

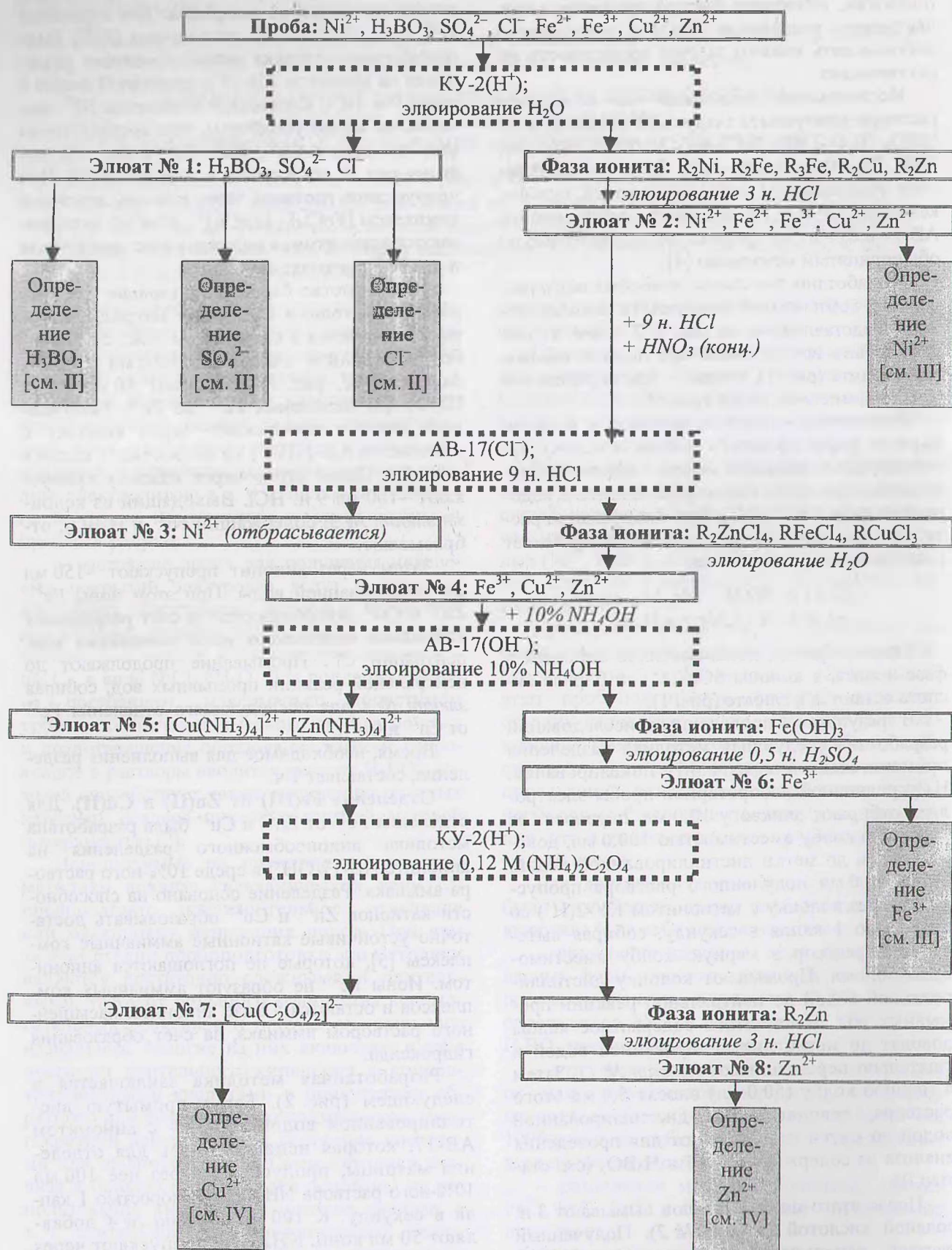


Рис. 1. Схема ионообменного разделения компонентов электролита никелирования (ссылки даны на последующие статьи серии)

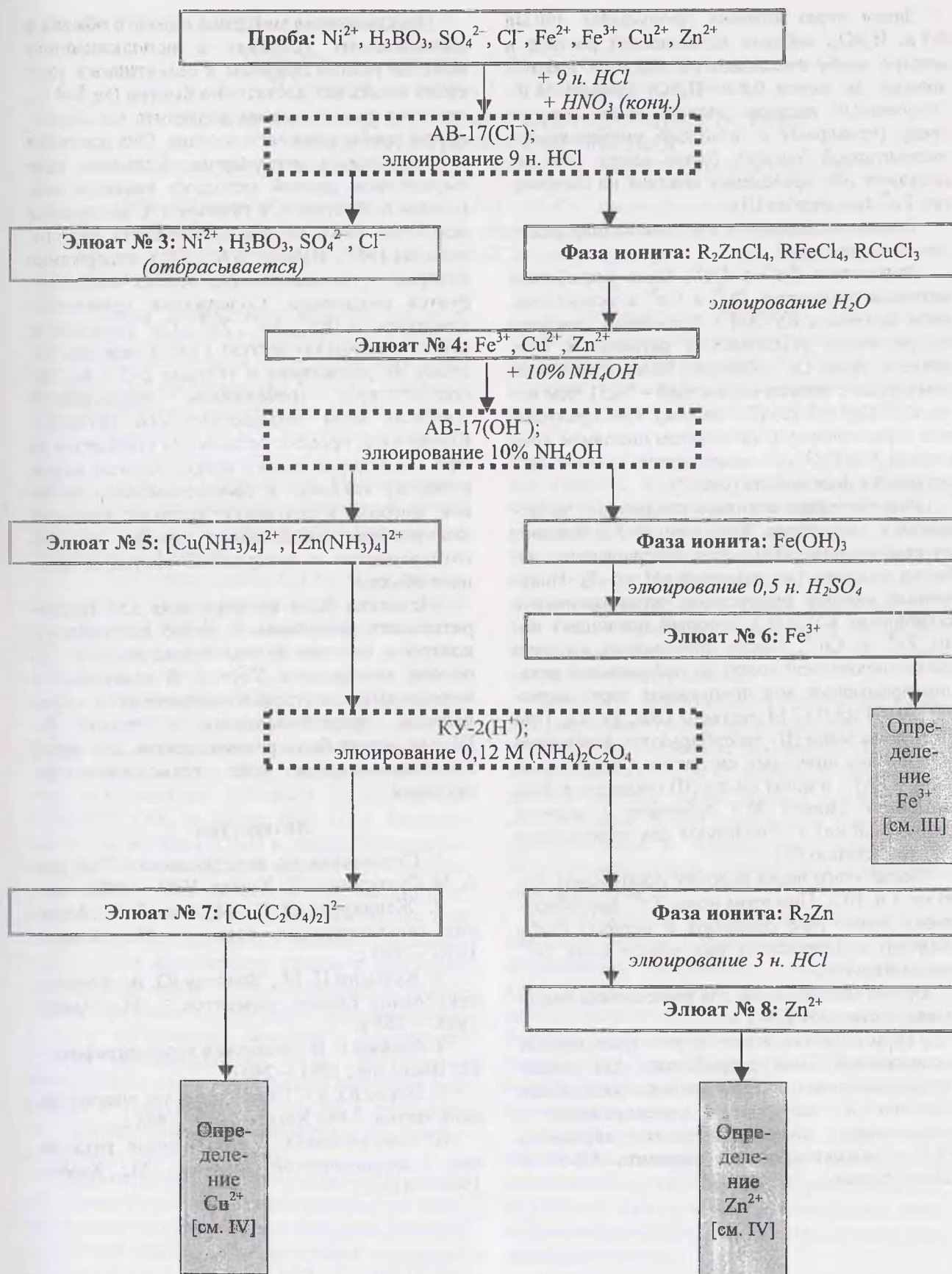


Рис. 2. Схема ионообменного отделения матрицы электролита никелирования и разделения микрокомпонентов пробы (ссылки даны на последующие статьи серии; нумерация элюатов та же, что на рис. 1)

Затем через колонку пропускают 100 мл 0,5 н. H_2SO_4 , собирая вытекающий раствор в мерную колбу вместимостью 100,0 мл. Раствор доводят до метки 0,5 н. H_2SO_4 (элюат № 6). Полученный раствор должен иметь кислую среду (проверяют с помощью универсальной индикаторной бумаги). Далее элюат № 6 используют для проведения анализа на содержание Fe^{3+} (см. статью III).

Время, необходимое для выполнения разделения, составляет 1 ч.

Разделение Zn^{2+} и Cu^{2+} . Была разработана методика разделения Zn^{2+} и Cu^{2+} с использованием катионита КУ-2(H^+). Разделение основано на различной устойчивости оксалатных комплексов. Ионы Cu^{2+} образуют более устойчивые комплексы с оксалат-ионом ($\lg\beta = 10,3$), чем ионы Zn^{2+} ($\lg\beta = 8,15$) [5], поэтому при пропускании через колонку с катионитом анионные комплексы $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ вымываются, а ионы Zn^{2+} остаются в фазе ионита (рис. 2).

Разработанная методика разделения заключается в следующем. К элюату № 5 добавляют по каплям конц. HNO_3 для нейтрализации избытка аммиака (до значения $\text{pH} = 6-7$). Полученный раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2(H^+), который поглощает ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} . После промывания колонки дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод пропускают через катионит 30–40 мл 0,12 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. При этом ионы меди (II) десорбируются вследствие образования анионных оксалатных комплексов $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, а ионы цинка (II) остаются в фазе катионита. Элюат № 7 собирают в мерную колбу (50,0 мл) и используют для определения Cu^{2+} (см. статью IV).

После этого через колонку пропускают 30–40 мл 3 н. HCl . При этом ионы Zn^{2+} десорбируются. Элюат № 8 собирают в мерную колбу (50,0 мл) и используют для определения Zn^{2+} (см. статью IV).

Время, необходимое для выполнения разделения, составляет 1,5–2 ч.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны две схемы последовательного ионообменного разделения компонентов электролита никелирования с применением сильнокислотного катионита КУ-2 и высокоосновного анионита АВ-17 в разных формах.

Предложенная методика ионного обмена в динамических условиях с использованием ионитов разной природы и селективных элюентов позволяет достаточно быстро (за 3–4 ч), просто и количественно разделить все компоненты пробы сложного состава. Она доступна в техническом исполнении. Большим преимуществом данной методики является возможность быстрого, в течение 1 ч, разделения основных компонентов электролита никелирования (Ni^{2+} , H_3BO_3 , SO_4^{2-} , Cl^-), содержание которых в гальванических ваннах контролируется ежедневно. Содержание примесных компонентов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) контролируется с периодичностью 1 раз в неделю, поэтому их разделение в течение 2–3 ч вполне соответствует требованиям оперативного контроля хода технологического процесса. Кроме того, процесс разделения ускоряется за счет последовательного использования одних и тех же катионо- и анионообменных колонок, которые в результате предшествующего элюирования оказываются заодно и подготовленными к следующей операции ионного обмена.

Методика была использована для предварительного разделения с целью дальнейшего контроля состава ванны никелирования на основе электролита Уоттса. В комплексе с методиками спектрофотометрического определения, представленными в статьях II–IV, она может быть рекомендована для целей экспресс-контроля хода технологического процесса.

Литература

1. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.: ил.
2. Жандарева О. Г., Мухина З. С. Анализ гальванических ванн. – М.: Химия, 1970. – 280 с.
3. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
4. Айвазов Б. В. Введение в хроматографию. – М.: Высш. шк., 1983. – 240 с.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
6. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. – М.: Химия, 1966. – 416 с.