

УДК 543.554.6:546.56

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) В ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ТРАВЛЕНИЯ

© Ю. И. Матюшкина, А. А. Шабарин¹*Статья поступила 15 апреля 2016 г.*

Показана возможность ионометрического определения меди (II) в виде ее тиосульфатного и роданидного комплексов. Оптимизированы условия анализа. Полученные анионные электродные функции подчиняются уравнению Нернста в интервале 1,5 – 5,2 ед. рС (на фоне 0,38 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и 2,1 – 4,4 ед. рС (на фоне 0,12 М раствора KSCN) и имеют наклон, равный 35 ± 1 и 26 ± 1 мВ/рС соответственно. Методика применена для определения меди (II) в отработанном электролите травления латунных цоколей. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,05.

Ключевые слова: ионоселективный электрод; селективность определения; тиосульфатный и роданидный комплекс меди (II); раствор травления.

Ионы меди (II) относятся к числу нормируемых компонентов в различных объектах окружающей среды и технологических растворах. Поэтому разработано множество методик для определения макро- и микроколичеств Cu (II) [1 – 3]. Известны и ионоселективные электроды (ИСЭ) [4, 5], используемые для анализа медьсодержащих объектов. Практически все предлагаемые электроды обратимы к катионам данного металла, многие из них обладают невысокой селективностью в присутствии посторонних компонентов, что ограничивает их практическое применение.

На наш взгляд, при разработке методики с ионометрическим окончанием следует учитывать высокую склонность ионов меди к комплексообразованию. Введение в исследуемый раствор избытка реагента, выполняющего роль лиганда, способствует образованию прочных комплексных частиц меди, легко экстрагирующихся в органическую фазу жидкостной мем-

браны электрода. В данной работе показана возможность ионометрического определения меди (II) в виде ее тиосульфатного и роданидного комплексов в отработанном электролите травления латунных цоколей.

В работе применяли реактивы квалификации хч, чда. Исходный раствор сульфата меди готовили по навеске соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с последующим установлением точной концентрации комплексонометрическим титрованием.

Потенциометрические измерения проводили с помощью универсального рН-метра-милливольтметра рН-121 с электродной парой, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного и индикаторного электродов. В качестве последнего использовали ионоселективный электрод с жидкостной мембраной на основе 10^{-2} М нитробензольного раствора хлорида тетрадециламмония, изготовленный, как описано в работе [6]. Раствором сравнения служил 10^{-2} М раствор KCl.

¹ Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, г. Саранск, Россия; e-mail: yugusyaeva@mail.ru

Отбор растворов осуществляли при помощи одно-канальных пипеточных дозаторов (Ленпипет Блэк) переменного объема. Концентрацию Cu (II) в анализируемых объектах рассчитывали по формуле методов «разбавления» [7] и «аналитных» добавок [8]. Правильность ионометрического определения подтверждали иодометрически.

Известно, что медь (II) с тиосульфат- и роданид-ионами способна образовывать прочные комплексные соединения в соответствии с уравнениями реакций: $\text{Cu}^{2+} + n\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{2-2n}$ ($n = 1 - 2$) и $\text{Cu}^{2+} + n\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{SCN})_n]^{2-n}$ ($n = 1 - 4$) [9]. В работе в качестве источников лигандов использовали тиосульфат натрия и роданид калия, концентрацию которых в растворе варьировали в пределах от 0,038 до 0,44 моль/л и от 0,02 до 0,29 моль/л соответственно.

Установлено, что при наличии в растворах тиосульфата натрия и роданида калия градуировочные зависимости соответствуют анионной функции. При увеличении концентрации лиганда в растворе линейный динамический диапазон (ЛД) расширяется (табл. 1). Однако в случае роданида калия (при $C > 0,17$ моль/л) интервал линейности немного сужается, что обусловлено высокой гидрофобностью роданид-ионов. Закономерно изменяется и предел обнаружения (ПО). При этом крутизна электродной функции (S) уменьшается от 60 до 34 мВ/рС при наличии в растворе тиосульфат-ионов и возрастает от 20 ± 2 до 26 ± 1 мВ/рС на фоне роданид-ионов, что свидетельствует о более полном протекании процесса комплексообразования и об увеличении мольной доли двухзарядных частиц.

Наилучшие электродные параметры (см. табл. 1) были получены на фоне 0,38 моль/л $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и

Таблица 1. Характеристики ИСЭ для определения меди (II) в виде тиосульфатного и роданидного комплексов

Концентрация комплексообразующего вещества, моль/л	Характеристики ИСЭ		
	S , мВ/рС	ЛД, ед. рС	ПО, моль/л
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			
0,038	60 ± 2	2,4 – 4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
0,057	57 ± 2	2,0 – 4,3	$3 \cdot 10^{-5}$
0,091	48 ± 1	1,3 – 5,0	$3 \cdot 10^{-6}$
0,17	40 ± 1	1,4 – 5,1	$4 \cdot 10^{-6}$
0,29	40 ± 1	1,4 – 5,2	$3 \cdot 10^{-6}$
0,38	35 ± 1	1,5 – 5,2	$3 \cdot 10^{-6}$
0,44	34 ± 1	1,6 – 5,3	$3 \cdot 10^{-6}$
KSCN			
0,02	20 ± 2	2,3 – 4,0	$4 \cdot 10^{-5}$
0,038	24 ± 2	2,3 – 4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
0,057	26 ± 1	2,2 – 4,0	$4 \cdot 10^{-5}$
0,091	26 ± 1	2,0 – 4,3	$2 \cdot 10^{-5}$
0,12	26 ± 1	2,1 – 4,4	$2 \cdot 10^{-5}$
0,17	25 ± 1	2,1 – 4,4	$2 \cdot 10^{-5}$
0,29	26 ± 1	2,2 – 4,2	$2 \cdot 10^{-5}$

0,12 моль/л SCN^- , эти концентрации лигандов выбрали в качестве оптимальных. Значения крутизны электродной функции (35 ± 1 и 26 ± 1 мВ/рС) близки к теоретическим для двухзарядных ионов. Это дает основание предполагать, что электрохимически активными являются анионы состава $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Возможность ионометрического определения меди в виде ее тиосульфатного и роданидного комплексов апробирована для анализа меди в отработанном электролите травления латунных цоколей. В производстве цоколей чаще используют латунь марки Л62, содержащую 62 % меди и 38 % цинка. Цоколя травят последовательным погружением их в два раствора, содержащих азотную и серную кислоты. Предварительно был установлен качественный и количественный состав отработанного электролита. Комплексонометрически определили суммарную концентрацию ионов меди и цинка, иодометрически — концентрацию меди. Суммарное содержание серной и азотной кислот установили титрованием раствором гидроксида натрия, содержание сульфатов — титрованием раствором хлорида бария в водно-спиртовой среде с pH 3,2 – 3,6 в присутствии индикатора ализаринового красного S. Состав электролита следующий (моль/л): $8,9 \cdot 10^{-2} \text{Cu}^{2+}$; $0,183 \text{Zn}^{2+}$; $5,9 \text{HNO}_3$; $1,75 \text{H}_2\text{SO}_4$. Следует отметить, что в условиях производства состав электролита изменяется незначительно.

Исследовали влияние ионов цинка, серной и азотной кислот разной концентрации на значение потенциала индикаторного электрода, обратимого к тиосульфатному или роданидному комплексу меди. Для качественной оценки селективности разработанной методики использовали метод Плеккетта и Бармана [10]. В матрице планирования нижнему уровню отвечала нулевая концентрация постороннего компонента, верхнему — его определенный кратный избыток. Теоретическое значение критерия Стьюдента t ($P = 0,95$; $f = 6$) для восьми опытов и трех реально действующих факторов (три посторонних иона) составляет 2,45. Для Zn^{2+} , H_2SO_4 , HNO_3 рассчитанные значения $t > 2,45$, что свидетельствует об их влиянии на результаты определения.

При использовании метода дисперсионного анализа [11] вычислили предельные соотношения концентраций определяемого и мешающих ионов (табл. 2).

Таблица 2. Предельное соотношение концентраций определяемого (i) и мешающего (j) компонентов

Мешающий компонент	$C_i:C_j$	
	$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
Zn^{2+}	1:0,01	1:0,01
H_2SO_4	1:0,1	1:0,1
HNO_3	1:0,1	1:0,1

Таблица 3. Результаты определения меди (II) в электролите травления латунных цоколей ($n = 5$; $P = 0,95$)

Метод определения	Найдено меди (II), моль/л			
	$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	S_r	$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	S_r
Ионометрический метод «разбавления»	$(8,98 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$	0,03	$(9,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	0,04
Ионометрический метод «аналатных» добавок	$(9,09 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$	0,04	$(9,07 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	0,05
Иодометрический метод		$(8,92 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$		0,04

Таким образом, все присутствующие в отработанном электролите травления компоненты в указанных количествах (см. табл. 2) существенным образом влияют на значение потенциала индикаторного электрода при определении меди. Поэтому использование метода «ограничивающих растворов» при ионометрическом определении меди (II) в реальном объекте нецелесообразно, однако применение методов «разбавления» [7] и «аналатных» добавок [8] вполне оправдано.

Отработанный электролит травления содержит значительные количества ионов меди (II), поэтому реальный объект предварительно был разбавлен в 100 раз. Значение pH полученного раствора меньше 1, что, видимо, обусловлено неполным взаимодействием серной и азотной кислот с компонентами сплава. Оптимальное значение pH для определения меди (II) составляет 3,5–5. Для достижения указанного значения pH использовали гидроксид натрия.

Определение меди (II) методом «разбавления». Отбирали 5,00 мл предварительно разбавленного в 100 раз отработанного электролита травления. Вводили 215 мкл 1 М гидроксида натрия и 710 мкл 1 М раствора роданида калия и измеряли разность потенциалов электродов (E_1). Далее к этому раствору добавляли 5,925 мл раствора разбавления, содержащего (моль/л) ионы цинка ($1,83 \cdot 10^{-3}$), нитрат- ($5,9 \cdot 10^{-2}$), сульфат- ($1,75 \cdot 10^{-2}$) и роданид- ($0,12$)-ионы. В результате кратность разбавления исходного раствора составляла 2 раза. Измеряли разность потенциалов электродов (E_2), затем к полученному раствору прибавляли 0,001 М раствор $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ до достижения первоначального значения потенциала E_1 . Содержание меди (II) рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{C_i V_i}{(n-1)V_1 + V_i}, \quad (1)$$

где C_i , V_i — концентрация (моль/л) и объем (мл) стандартного раствора роданидного комплекса меди (в данном случае $C_i = 0,001$ моль/л); n — кратность разбавления; V_1 — начальный объем исследуемого раствора, мл (в данном случае $V_1 = 5,925$ мл).

Далее определяли концентрацию ионов меди в отработанном электролите с учетом всех разбавлений: $C(\text{Cu}^{2+}) = C_x \cdot 100 \cdot 5,295/5$.

Аналогичные измерения и расчет содержания меди (II) по формуле (1) в реальном объекте проведены на фоне тиосульфат-ионов: к 5,00 мл предвари-

тельно разбавленного в 100 раз отработанного электролита травления добавляли 215 мкл 1 М гидроксида натрия и 1,22 мл 2 М раствора тиосульфата натрия. Измеряли разность потенциалов электродов (E_1). Далее к этому раствору добавляли 6,435 мл раствора разбавления, содержащего ионы цинка, нитрат- и сульфат-ионы в указанных выше концентрациях и 0,38 моль/л тиосульфат-ионов. В результате кратность разбавления исходного раствора составляла 2 раза. Измеряли разность потенциалов электродов (E_2), затем к полученному раствору прибавляли 0,001 М раствор $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ до достижения первоначального значения потенциала E_1 . Содержание ионов меди в отработанном электролите с учетом всех разбавлений определяли следующим образом: $C(\text{Cu}^{2+}) = C_x \cdot 100 \cdot 6,435/5$.

Определение меди (II) методом «аналатных» добавок. Сначала измеряли разность потенциалов электродов в 10^{-3} М растворе $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ($V_0 = 20,0$ мл) (E_1). Далее к этому раствору добавляли 0,200 мл исследуемого раствора и измеряли разность потенциалов электродов (E_2). Расчет содержания меди (II) проводили, используя следующие формулы:

$$\Delta E = E_2 - E_1; \quad (2)$$

$$C_x = C_1 \frac{(V_0 + V_x)(1 - 10^{\Delta E/S})}{V_x \cdot 10^{\Delta E/S}}, \quad (3)$$

где C_1 , V_0 — концентрация (моль/л) и объем (мл) стандартного раствора роданидного комплекса меди (в данном случае $C_1 = 0,001$ моль/л); C_x , V_x — концентрация (моль/л) и объем (мл) исследуемого раствора; S — крутизна электродной функции, мВ/рС (26 мВ/рС — для роданидного и 35 мВ/рС для тиосульфатного комплекса меди).

Аналогичные измерения и расчет содержания меди (II) по формулам (2–3) в реальном объекте проведены на фоне тиосульфат-ионов: сначала измеряли разность потенциалов электродов в 10^{-3} М (C_1) растворе $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ ($V_0 = 20,0$ мл) (E_1). Далее к этому раствору добавляли 0,200 мл исследуемого раствора и измеряли разность потенциалов электродов (E_2).

Правильность полученных результатов подтверждена иодометрическим методом (табл. 3). По критерию Фишера все серии измерений равнозначны.

Таким образом, предложен новый способ ионометрического определения меди (II) в виде ее анионных тиосульфатного и роданидного комплексов.

Он позволяет экспрессно, селективно и с высокой точностью проводить анализ на содержание меди (II) на уровне до $4 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л в сложных по составу жидких средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Т. П., Шевцова О. Н. Вольтамперометрическое определение меди в электролитах химического травления на основе FeCl_3 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 2. С. 14 – 17.
2. Петрова Ю. С., Неудачина Л. К., Пестов А. В., Яременко Д. А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. 1. С. 11 – 16.
3. Мозжухин А. В., Москвин А. Л., Худяков Ю. С. Проточно-инжекционное фотометрическое определение микроколичеств меди (II) в природных водах / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 3. С. 247 – 251.
4. Татаева С. Д., Рамазанов А. Ш., Зейналов Р. З., Муртузалиева З. М. Полимерный хелатный сорбент как активный компонент мембраны медьселективного электрода / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 12 – 15.
5. Пат. 2152609 РФ G 01 N 27/333. Ионоселективный электрод для определения ионов тяжелых металлов / Мовчан Н. И., Умарова Н. Н., Юсупов Р. А., Сопин В. Ф., Зинкичева Т. Т.; заявитель и патентообладатель Казанский государственный технологический ун-т; заявл. 15.09.99; опубл. 10.07.2000.
6. Русяева Ю. И., Шабарин А. А., Лазарева О. П. ИонOMETрическое определение молибдена (VI) / Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 12. С. 20 – 23.
7. Гурьев И. А., Гурьева З. М., Кузенкова Г. В. Определение нитрат-ионов ионOMETрическим методом разбавления / Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 6. С. 627 – 630.
8. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. — М.: Мир, 1980. — 288 с.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
10. Чарыков А. К. Селективность методик химического анализа и способы ее численной оценки / Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 9. С. 1708 – 1714.
11. Чарыков А. К., Тихонова И. Б. Методы количественного оценивания селективности методик химического анализа / Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 3. С. 398 – 406.

REFERENCES

1. Aleksandrova T. P., Shevtsova O. N. Vol'tamperometricheskoe opredelenie medi v élektrolitakh khimicheskogo travleniya na osnove FeCl_3 [Voltammetric copper determination in chemical etching electrolytes on FeCl_3 basis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 2. P. 14 – 17 [in Russian].
2. Petrova Yu. S., Neudachina L. K., Pestov A. V., Yaremenko D. A. Sorbtionno-atomno-absorbtsionnoe opredelenie medi v prirodnykh i pit'evykh vodakh s predvaritel'nym kontsentririvaniem sorbentom na osnove N-2-sul'foétilkhitozana [Sorption-atomic-absorption determination of copper in natural and drinking waters with preconcentration by the sorbent based on N-2-sulfoethyl chitosan] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part 1. P. 11 – 16 [in Russian].
3. Mozhukhin A. V., Moskvina A. L., Khudyakov Yu. S. Flow-injection photometric determination of copper (II) microconcentrations in natural waters / J. Anal. Chem. 2013. Vol. 68. N 3. P. 228 – 232.
4. Tataeva S. D., Ramazanov A. Sh., Zeinalov R. Z., Murtuzaliyeva Z. M. Polimernyi khelatnyi sorbent kak aktivnyi komponent membrany med'selektivnogo élektroda [Polymeric chelate sorbent as an active component of the membrane of copper-selective electrode] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 7. P. 12 – 15 [in Russian].
5. RF Pat. No. 2152609 G 01 N 27/333. Ionoselektivnyi élektrod dlya opredeleniya ionov tyazhelykh metallov [The ion-selective electrode for the determination of heavy metal ions] / Movchan N. I., Umarova N. N., Yusupov R. A., Sopin V. F., Zinkicheva T. T.; applicant and owner Kazanskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii un-t; appl. 15.09.99; publ. 10.07.2000.
6. Rusyaeva Yu. I., Shabarin A. A., Lazareva O. P. Ionometricheskoe opredelenie molibdena (VI) [The ionometric determination of molybdenum (VI)] / Izv. Vuzov. Ser. Khimiya Khim. Tekhnol. 2010. Vol. 53. N 12. P. 20 – 23 [in Russian].
7. Guriev I. A., Gurieva Z. M., Kuzenkova G. V. Ionometric nitrate-ion determination by the dilution method / J. Analyt. Chem. 1996. Vol. 51. N 6. P. 627 – 630.
8. Kamman K. Rabota s ionoselektivnymi élektrodami [Working with ion-selective electrodes]. — Moscow: Mir, 1980. — 288 p. [Russian translation].
9. Lur'e Yu. Yu. Spravochnik po analiticheskoi khimii [Analytical chemistry handbook]. — Moscow: Khimiya, 1989. — 448 p. [in Russian].
10. Charykov A. K. Selectivity chemical analysis methods and methods of its numerical evaluation / J. Analyt. Chem. 1984. Vol. 39. N 9. P. 1708 – 1714.
11. Tcharykov A. K., Tikhonov I. B. Methods of quantitative evaluation of selectivity of chemical analysis methods / J. Analyt. Chem. 1987. Vol. 42. N 3. P. 398 – 406.