

УДК 543.4:54.412.2:541.49

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ НИКЕЛЯ И МЕДИ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ В ФОРМЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ

Т.Ф. Рудометкина\*, В.М. Иванов

(кафедра аналитической химии; e-mail: [trudometkina@yandex.ru](mailto:trudometkina@yandex.ru))

**Найдены оптимальные условия образования и определены химико-аналитические характеристики этилендиаминтетраацетатов (комплексонатов) никеля, меди, кобальта, железа, титана, хрома, ванадия. С использованием двухволновой спектрофотометрии разработаны методики определения никеля и меди в объектах различного состава. Метрологические характеристики не уступают полученным при использовании классических методов анализа, но методики значительно превосходят их по производительности.**

**Ключевые слова:** *этилендиаминтетраацетаты, никель, медь, кобальт, железо, титан, хром, ванадий, двухволновая спектрофотометрия.*

Для современной аналитической химии характерно использование гибридных и комбинированных методов, сочетающих отделение, концентрирование аналита и определение физическими и физико-химическими методами. Вследствие сочетания этих приемов и методов разработаны очень чувствительные методики, пригодные для анализа многих объектов с низким содержанием аналитов. При этом широко используют органические реагенты на всех стадиях анализа. В то же время существует ряд объектов природного и промышленного происхождения, содержащих большие (>10%) количества определяемых компонентов, требующие экспрессности анализа и высоких метрологических характеристик. Так, сплавы типа мельхиор, монель, никонель, нимоник, монетные сплавы содержат в качестве основы Ni (до 73%), Cu (до 7,5%), а в качестве добавок Fe (0,5–0,7%) и Mn (0,2–0,7%) [1]. По ГОСТу медь определяют электролизом на платиновом катоде или титриметрическим иодометрическим методом, а никель гравиметрически в форме диметилглиоксимата после отделения меди [2, 3]. При хороших метрологических характеристиках они длительны, хотя и основаны на использовании доступных реагентов и достаточно селективны.

Фотометрические методы используют для определения как малых содержаний (после разнообразных операций отделения и концентрирования), так и для довольно больших – в дифференциальном варианте. Ранее нами разработаны методы раздельного одновременного определения меди и никеля методом

двухволновой спектрофотометрии [4] и дифференциального фотометрического определения меди [5]. В качестве реагента использована ЭДТА, а в качестве характеристических длин волн 720 и 990 нм, оптимальный pH 4–11. Можно определять 3–15 мг меди и 5–25 мг никеля в объеме 25 мл; 10 мл 0,1 М раствора ЭДТА достаточно для количественного образования комплексонатов с 63 мг меди или 59 мг никеля. Метод применен для определения никеля (11,9–12,8%) в стандартном образце стали, никеля (8,7–30,1%) и меди (28,3–51,9%) в монетном сплаве.

Разработанные методы по правильности, воспроизводимости и доверительному интервалу соответствуют требованиям нормативно-технических документов (ГОСТов, ОСТов, ТУ и др.), а по экспрессности, доступности реагентов и аппаратуры (рН-метры, спектрофотометры и фотометры) даже превосходят их. Позднее методы были применены при анализе геологических и технических объектов [6].

В данной работе в развитие ранее выполненных исследований созданы фотометрические методы определения больших количеств никеля и меди с помощью ЭДТА в ряде актуальных объектов.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и аппаратура.** Использовали растворы солей металлов квалификации “х.ч.”, стандартизованные титриметрически [7], 0,2 М водный раствор ЭДТА из фиксанала. Кислотность создавали 0,1 М растворами HCl и NH<sub>3</sub> и контролировали pH стек-

\*Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского.

лянным электродом (потенциометр рН 340). Оптическую плотность измеряли на фотометре КФК-3ц в стеклянных кюветах с толщиной слоя 1 см.

**Расчеты.** При анализе бинарных смесей, содержащих никель и медь, для расчета концентраций этих элементов учитывали светопоглощение комплексоната меди при 730 и 990 нм и комплексоната никеля при тех же длинах волн, строя соответствующие градуировочные графики в интервалах определяемых концентраций. Для выведения расчетных формул содержания этих элементов решали совместно систему двух уравнений  $A = f(C_{Me})$  с двумя неизвестными, где  $A$  – оптическая плотность соответствующего раствора комплексоната металла при 730 и 990 нм;  $C$  – содержание меди или никеля в растворах для градуировочных графиков. Выведенные формулы можно использовать для определения никеля и меди как при анализе бинарных сплавов, так и для более сложных объектов, содержащих также хром, железо и ряд других сопутствующих элементов без предварительного отделения определяемых и сопутствующих элементов.

### Результаты и их обсуждение

**Влияние посторонних ионов.** Этилендиаминтетраацетаты меди и особенно никеля поглощают аномально в далекой видимой области. Ниже приведены длины волн и молярные коэффициенты поглощения этилендиаминтетраацетатов изученных ионов: Ni(II) (540, 4,5; 730, 2,4; 990, 29,7); Cu(II) (540, 4,4; 730, 91,5; 990, 16,7); Fe(III) (365, 1030; 540, 2,9; 990, 0,36); Ti(IV) (365, 1070); Cr(III) (390, 182; 540, 203; 730, 5,8; 990, 3,5); V(V) (410, 280); Co(II) (490, 154,8; 990, 6,4); Co(III) (540, 355). Это значит, что для более точного определения меди и никеля, расширения диапазона определяемых содержаний и объектов анализа необходимо учитывать светопоглощение комплексонатов не только определяемых, но и сопутствующих элементов. Это прежде всего относится к определению никеля в присутствии Co, Fe, Cr. Так, присутствие в сплаве уже 4% кобальта завывает результаты определения 20–25% никеля примерно на 1 абс.%. Несмотря на весьма низкое поглощение комплексоната железа(III) при 990 нм, при содержании его в образце 15–30% (что соответствует его содержанию в аликвотной части раствора 10 мг и более) необходимо считаться и с его поглощением при 990 нм. Для этого достаточно знать лишь его ориентировочное содержание или измерить оптическую плотность приготовленного анализируемого ра-

створа при 365 нм, а затем, если необходимо, ввести поправку в измеренную оптическую плотность при 990 нм. Если анализируемый раствор содержит ионы хрома(III), то после добавления ЭДТА и установления необходимого значения рН наблюдается постепенное потемнение раствора с появлением красно-фиолетовой окраски комплексоната хрома(III). На холоде комплексонат хрома образуется довольно медленно, но при содержании хрома, не превышающем содержание никеля, помех со стороны хрома при определении никеля, как правило, не наблюдается, даже при продолжительном стоянии растворов и появлении в них фиолетовой окраски. При определении меди в виде комплексоната наблюдается значительно меньше помех со стороны сопутствующих элементов. Это связано прежде всего с тем, что наиболее предпочтительные объекты для определения меди в данном случае должны содержать более 15–20% меди. Это сплавы на основе меди, медно-сульфидные руды и концентраты, отходы медного и медно-никелевого производства, оксиды и соли меди. Определение меди именно в этих объектах по предлагаемым нормативным документам связано с высокой трудоемкостью и вызывает сложности в достижении необходимой точности анализа. Среди сопутствующих меди элементов необходимо отметить ванадий(V), но его мешающее влияние заметно лишь при содержании в аликвотной части анализируемого раствора свыше 1 мг.

**Определение никеля.** Наиболее предпочтительными объектами анализа для определения никеля являются: никель, никелевые и медно-никелевые сплавы, высоколегированные стали с содержанием никеля более 20%, никелевые шламы и отходы никелевого производства. Показатели сходимости и воспроизводимости для таких объектов регламентируют ГОСТы [ 8, 9].

Навеску анализируемого образца (0,5–1 г) растворяют в 10–30 мл смеси (1:1) HCl и HNO<sub>3</sub>. Добавляют 5–10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и упаривают до паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавляя осторожно по каплям HNO<sub>3</sub> для разрушения карбидов. Снова упаривают до паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и охлаждают. Соли растворяют с добавлением воды при нагревании и кипячении раствора. Полученный раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100–200 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора, содержащую от 2,5 до 25 мг никеля, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 5–10 мл 0,2 М раствора ЭДТА, раствор аммиака до рН 5,7–5,9, разбавляют до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на

фотометре при 730 и 990 нм в кювете с  $l = 1$  см относительно воды.

Содержание никеля рассчитывают по формулам [4–6], вводя, если необходимо, соответствующие поправки на поглощение сопутствующих элементов для оптической плотности, измеренной при 990 нм. Результаты приведены в табл. 1.

По ГОСТу [9] при содержании никеля от 15,00 до 25,00; 25,00–35,00 и 35,00–45,00 допускаемые отклонения между крайними результатами не должны превышать (в абс.%) 0,20; 0,25 и 0,30% соответственно. Этим требованиям удовлетворяют полученные нами результаты.

**Определение меди.** Наиболее предпочтительными объектами являются сплавы на основе меди, медно-сульфидные руды и концентраты, отходы медного и медно-никелевого производства, оксиды и соли меди.

Навеску анализируемого образца 0,5–2 г помещают в стакан, растворяют в 10–50 мл смеси (1:1)  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ . При анализе медно-сульфидных руд в раствор добавляют 5–10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и упарива-

ют до выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для полного разложения сульфидов добавляют еще несколько капель конц.  $\text{HNO}_3$ . Соли растворяют с добавлением воды при нагревании до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр, фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100–500 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора, содержащую от 5 до 20 мг меди, отбирают в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 5–10 мл 0,2 М раствора ЭДТА, перемешивают и добавляют раствор аммиака до pH 5,7–6,0. Полученный раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотометре при 730 и 990 нм в кювете с  $l = 1$  см относительно воды. Содержание меди вычисляют по расчетной формуле. Результаты определения меди приведены в табл. 2.

Предлагаемый метод определения меди может быть использован также для определения низкого содержания меди (от 0,5 до 10 %). Для этого необходимо увеличить анализируемую навеску.

Полученные результаты соответствуют требованиям ГОСТов по определению меди в медных концент-

Таблица 1

Результаты фотометрического определения никеля в виде комплексоната ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

Образец (состав указан в %)	Определено фотометрически	Определено гравиметрически
Никелевый порошок	$71,3_0 \pm 0,5_0$	$71,0_7 \pm 0,5_1$
Сплавы ПЗСЛ		
Ni $\approx$ 40; Fe 3; Co 0,5	$39,5_6 \pm 0,3_0$	$39,3_0 \pm 0,3_5$
Ni $\approx$ 50; Fe 24; Co 0,5	$50,8_2 \pm 0,4_2$	$50,4_5 \pm 0,4_0$
Ni $\approx$ 30; Co 4,2	$29,0_1 \pm 0,3_0$	$28,8_0 \pm 0,3_0$
Ni $\approx$ 40; Co 7,0	$42,7_9 \pm 0,3_8$	$42,4_5 \pm 0,2_9$
ГСО № 714 Легированная сталь Ni 34,0 $\pm$ 0,2; Cu 17,4	$34,1_1 \pm 0,2_5$	–
ГСО 2ФМ5 Легированная сталь Ni 19,1 $_3 \pm 0,1_8$	$19,2_1 \pm 0,2_0$	–
Никелевый шлам	$54,4_6 \pm 0,3_9$	5555555 не мешает $5454,63 \pm 0,45$ $5454,63 \pm 0,45$ $54,6_3 \pm 0,4_5$
ГСО 1862-93П (Н 2) Ni 76,3 $\pm$ 0,3	$76,1 \pm 0,3$	–

Т а б л и ц а 2

Результаты фотометрического определения меди в виде комплексоната ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

Образец (состав указан в %)	Определено фотометрически	Определено другим методом
ГСО Сплав М 21 Cu 62,5±0,1; Zn 36,4	62,3 <sub>7</sub> ± 0,3 <sub>7</sub>	–
ГСО Латунь Cu 56,9 <sub>9</sub> ±0,1 <sub>0</sub>	57,0 <sub>7</sub> ± 0,3 <sub>0</sub>	–
ОСО КМ 7 Медно-сульфидная руда Cu 14,6 <sub>0</sub> ±0,1	14,6 <sub>5</sub> ± 0,1 <sub>9</sub>	–
ГСО 2841-81 Концентрат медный Cu 40,4±0,4	40,5 <sub>5</sub> ± 0,3 <sub>2</sub>	–
Медно-сульфидная руда МСР	25,2 <sub>1</sub> ± 0,3 <sub>0</sub>	25,1 <sub>0</sub> ±0,2 <sub>5</sub> *
Медно-сульфидные руды месторождения «Искра»		
1	7,77	7,69*
2	9,65	9,62*
3	11,57	11,59*
4	18,94	19,10*
5	0,75	0,73**
6	2,64	2,56**
7	0,68	0,66**
8	2,03	2,06**
9	1,68	1,71**
10	1,05	1,04**

\*Получено иодометрическим методом по ГОСТ 15934.1-91 [10].\*\*Получено атомно-абсорбционным методом.

ратах [9] и в бронзах оловянных [11] по абсолютным допускаемым расхождениям сходимости ( $d$ ) и воспроизводимости ( $D$ ) табл. 3.

Таким образом, нами показана возможность экспрессного определения больших количеств никеля и меди в разнообразных промышленных и минераль-

ных объектах фотометрическим методом в виде этилендиаминтетраацетатов. Предлагаемые варианты соответствуют требованиям ГОСТов по правильности и воспроизводимости результатов, однако гораздо экспресснее и используют всего один и доступный реагент – этилендиаминтетрауксусную кислоту.

Т а б л и ц а 3

Сопоставление результатов по допускаемым расхождениям

Содержание Cu, %	10,00–13,00	13,00–16,00	16,00–20,00	25,00–40,00	>40,00
$d$ , %	0,15	0,18	0,19	0,25	0,34
$D$ , %	0,18	0,21	0,26	0,33	0,47

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилов И.И. Никель и его сплавы. М., 1958.
2. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. М., 1990.
3. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М., 1966.
4. Иванов В.М., Фигуровская В.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. № 5. С. 484.
5. Фигуровская В.Н., Иванов В.М., Махов Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. № 6. С. 577.
6. Рудометкина Т.Ф., Ефремова И.О. // Минеральное сырье. 2000. № 8. С. 16.
7. ГОСТ 25794.2-83. Методы приготовления титрованных растворов.
8. ГОСТ 12352. Стали легированные и высоколегированные. Метод определения содержания никеля.
9. ГОСТ 6689.3. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Метод определения суммы никеля и кобальта.
10. ГОСТ 15934.1-91. Концентраты медные. Методы определения меди. П. 2.1.5.2.
11. ГОСТ 1953.1. Бронзы оловянные. Методы определения меди.

Поступила в редакцию 20.02.10

## PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MACROQUANTITIES NICKEL AND COPPER IN NATURAL AND INDUSTRIAL OBJECTS IN THE FORM ETHYLENDIAMINOTETRAACETATES

T.F. Rudometkina, V.M. Ivanov

*(Division of analytical chemistry)*

**The optimum conditions of formation are found and the chemico-analytical characteristics ethylenediaminetetraacetates (complexonates) nickel, copper, cobalt, iron, titan, chrome, vanadium are determined. With use two-wave spectrophotometry the techniques of definition nickel and copper in objects of various structure are developed. The metrological characteristics do not concede received at use of classical methods of the analysis, but the techniques considerably surpass them in productivity.**

**Key words:** *ethylenediaminetetraacetates, nickel, copper, cobalt, iron, titan, chrome, vanadium, two-wave spectrophotometry.*

**Сведения об авторах:** Рудометкина Татьяна Федоровна – вед. науч. сотр. факультета почвоведения МГУ, канд. хим. наук (rudometkina@jandex.ru); Иванов Вадим Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru).