

УДК 543.4

DOI: 10.21685/2307-9150-2017-4-8

*А. Н. Вернигора, Н. В. Волкова, А. А. Жевлакова, Е. Н. Гуськова*

## СОВМЕСТНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) ТРИЛОНОМ Б

### **Аннотация.**

*Актуальность и цели.* Поскольку в отходах гальванических производств часто встречаются растворы, содержащие одновременно медь (II) и никель (II) в достаточно высоких концентрациях, то целью работы является разработка метода спектрофотометрического определения меди (II) и никеля (II) при совместном присутствии в виде комплексов с Трилоном Б методом Фирордта.

*Материалы и методы.* Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord S40. Обработку спектральных данных проводили методом Фирордта.

*Результаты.* Проведены исследования, позволившие разработать метод одновременного количественного определения в растворе сравнительно высоких концентраций никеля (II) и меди (II).

*Выводы.* Разработан простой, экспрессный, дешевый спектрофотометрический метод одновременного определения никеля (II) с концентрацией от 0,5 до 3 г/л и меди (II) с концентрацией от 0,1 до 1,7 г/л в растворе при совместном присутствии с относительной погрешностью, не превышающей 10 %.

**Ключевые слова:** никель (II), медь (II), Трилон Б, спектрофотометрическое определение, метод Фирордта.

*A. N. Vernigora, N. V. Volkova, A. A. Zhevlakova, E. N. Gus'kova*

## JOINT SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) AND NICKEL (II) BY TRILON B

### **Abstract.**

*Background.* Since the waste of galvanic production often contains solutions composed of copper (II) and nickel (II) simultaneously in sufficiently high concentrations, the aim of this work is to develop a method of spectrophotometric determination of copper (II) and nickel (II) at joint presence in the form of complexes with Trilon B using the Vierordt method.

*Materials and methods.* Absorption spectra were recorded with a spectrophotometer Specord S40. The spectral data were processed via the Vierordt method.

*Results.* The conducted research has allowed to develop a method for simultaneous quantitative determination of relatively high concentrations of nickel (II) and copper (II) in a solution.

*Conclusions.* The authors have developed a simple, rapid and cheap method of simultaneous spectrophotometric determination of Nickel (II) concentration from 0,5 to 3 g/l and copper (II) concentration from 0,1 to 1,7 g/l at joint presence in a solution with a relative error not exceeding 10 %.

**Key words:** nickel (II), copper (II), Trilon B, spectrophotometric determination, Vierordt method.

### Введение

Медно-никелевые руды широко распространены в природе, а медно-никелевые сплавы используются в различных отраслях техники. В отходах гальванических производств часто встречаются растворы, содержащие одновременно медь (II) и никель (II). Трилон Б (ЭДТА, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) образует окрашенные комплексы со многими ионами металлов [1], в том числе меди (II) [1, 2] и никеля (II) [1, 3] состава Cu–ЭДТА и Ni–ЭДТА [1]. Для обработки результатов спектрофотометрического анализа двухкомпонентных систем используются различные математические методы [4–6]. Наиболее известным, широко используемым и одновременно сравнительно простым является метод Фирордта [7, 8].

Исходя из изложенного, целью работы является разработка метода спектрофотометрического определения меди (II) и никеля (II) при совместном присутствии в виде комплексов с Трилоном Б методом Фирордта.

### Материалы и методы

Стандартные растворы меди (II) и никеля (II) с концентрациями 0,0400 и 0,2000 моль/л соответственно готовили из навесок сухих солей  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  классификации «чда». Для проведения фотометрической реакции брали определенные объемы стандартных растворов, прибавляли 20,00 мл 0,27 М раствора Трилона Б и доводили объем до 50,0 мл дистиллированной водой.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord S40 в кювете толщиной 1 см против контроля в диапазоне длин волн 460–750 нм с шагом 1 нм.

Для выбора аналитических длин волн регистрировали спектры поглощения комплексов стандартных растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$  с Трилоном Б.

Для изучения влияния нагревания на спектры поглощения комплексов меди (II) и никеля (II) с Трилоном Б регистрировали оптическую плотность образцов до кипячения и после него. Для этого к 25,00 мл стандартных растворов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  прибавляли 5,00 мл 0,27 М раствора Трилона Б, 10,00 мл 0,50 М раствора уксусной кислоты и кипятили в течение 5 мин, после чего доводили объем растворов водой до 50,00 мл.

Для исследования влияния объема прибавленного раствора Трилона Б на спектры поглощения исследуемых комплексов к 25,00 мл стандартных растворов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  прибавляли по 1,00, 2,50, 5,00, 7,50, 10,00, 12,50, 15,00, 17,50, 20,00 мл 0,27 М раствора Трилона Б, доводили объем проб до 50,00 мл и регистрировали спектры поглощения.

Для расчета молярных коэффициентов поглощения использовали по 11 стандартных растворов меди (II) и никеля (II) с концентрациями  $\text{CuSO}_4$  0,0010–0,0196 моль/л и  $\text{NiSO}_4$  0,0053–0,0855 моль/л соответственно.

Для определения концентрации меди (II) и никеля (II) при совместном присутствии готовили 35 модельных образцов с концентрациями  $\text{CuSO}_4$  0,0010–0,0157 моль/л и  $\text{NiSO}_4$  0,0053–0,0855 моль/л соответственно.

Обработку спектральных данных проводили с использованием пакета Microsoft Excel. Молярные коэффициенты поглощения рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{A}{lc}, \quad (1)$$

где  $A$  – оптическая плотность;  $l$  – толщина кюветы, см;  $c$  – молярная концентрация раствора сульфата меди или никеля, моль/л.

Расчет концентраций меди (II) и никеля (II) в модельных образцах проводили методом Фирордта [7, 8]. Относительную погрешность  $D_{\text{отн.}}$  рассчитывали по формуле

$$D_{\text{отн.}} = \frac{|c_{\text{расч.}} - c_{\text{приг.}}|}{c_{\text{приг.}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $c_{\text{расч.}}$  и  $c_{\text{приг.}}$  – рассчитанная и приготовленная концентрации соответственно.

### Результаты и обсуждение

**1. Выбор аналитических длин волн.** Максимум поглощения комплекса никеля (II) с Трилоном Б наблюдался при 570–590 нм, комплекса меди (II) с Трилоном Б – при 715–725 нм (рис. 1,а). На рис. 1,б представлен график зависимости разницы оптических плотностей комплексов меди (II) с Трилоном Б и никеля (II) с Трилоном Б от длины волны. На графике наблюдались два отчетливых экстремума при  $\lambda = 569$  нм и  $\lambda = 718$  нм. Поскольку длины волн, при которых наблюдались экстремумы, практически совпадали с максимумами поглощения комплексов никеля (II) с Трилоном Б и меди (II) с Трилоном Б (см. рис. 1,а), то для определения концентрации никеля (II) и меди (II) при совместном присутствии использовали указанные длины волн.

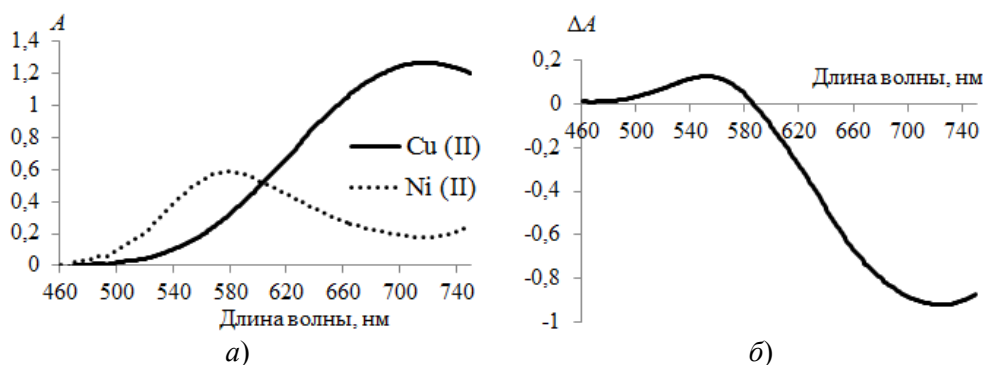


Рис. 1. Зависимость оптических плотностей комплексов меди (II) и никеля (II) с Трилоном Б (а) и их разности (б) от длины волны

**2. Оптимизация условий определения.** Некоторые авторы [1] рекомендуют для получения более интенсивной окраски комплексов ионов металлов с Трилоном Б подкислять растворы и проводить реакцию при кратковременном кипячении. Кипячение в течение 5 мин (рис. 2), а также введение в фотометрируемые смеси 10,00 мл 0,50 М раствора уксусной кислоты (рис. 3) не оказывало влияния на спектры поглощения исследуемых комплексов.

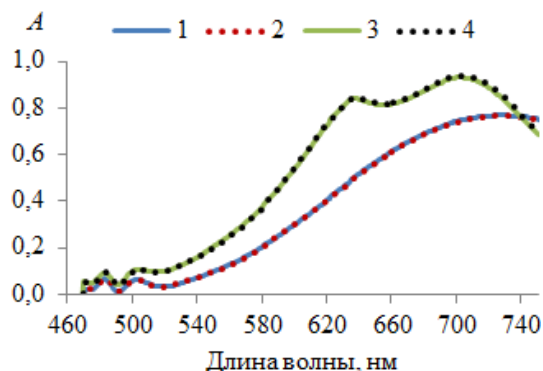


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплексов меди (II) и никеля (II) с Трилоном Б от кипячения: 1 – медь (II) с Трилоном Б до кипячения; 2 – медь (II) с Трилоном Б после кипячения; 3 – никель (II) с Трилоном Б до кипячения; 4 – никель (II) с Трилоном Б после кипячения

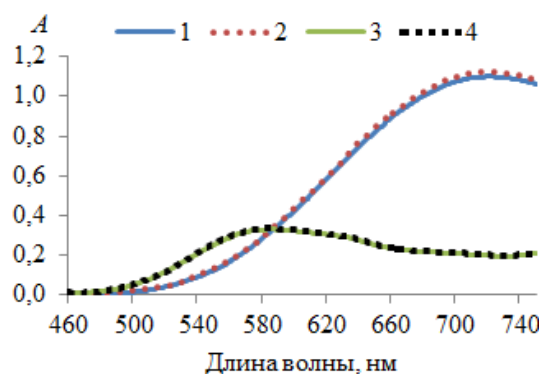


Рис. 3. Зависимость оптической плотности комплексов меди (II) и никеля (II) с Трилоном Б от подкисления уксусной кислотой: 1 – медь (II) + Трилон Б; 2 – медь (II) + Трилон Б +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 3 – никель (II) + Трилон Б; 4 – никель (II) + Трилон Б +  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Объем вносимого в пробы раствора Трилона Б оказывал существенное влияние на оптическую плотность исследуемых комплексов (рис. 4). В случае меди (II) значение оптической плотности сильно увеличивалось при прибавлении от 1,00 до 7,50 мл раствора Трилона Б, при дальнейшем увеличении объема прибавленного реагента оптическая плотность изменялась менее существенно. В случае никеля (II) значительное повышение оптической плотности наблюдалось при увеличении объема прибавленного раствора Трилона Б вплоть до 20,00 мл. Используемая схема эксперимента (общий объем фотометрируемой смеси 50,0 мл) не позволила увеличить объем добавленного раствора Трилона Б больше 20,00 мл.

Таким образом, исходя из полученных результатов по оптимизации условий определения дальнейшие эксперименты проводили без подкисления растворов уксусной кислотой при комнатной температуре. Для проведения фотометрической реакции в пробы вносили 20,00 мл 10 %-го раствора Трилона Б.

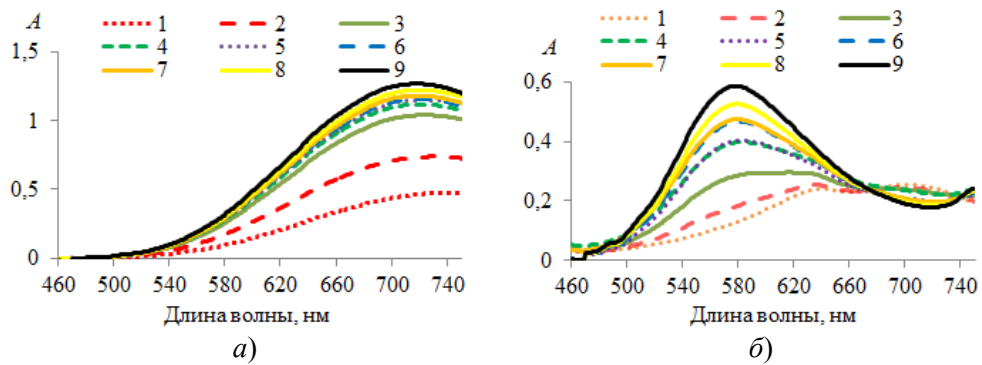


Рис. 4. Влияние объема добавленного раствора Трилона Б на спектры поглощения комплексов меди (II) (а) и никеля (II) (б) с Трилоном Б: 1 – 1,00 мл; 2 – 2,50 мл; 3 – 5,00 мл; 4 – 7,50 мл; 5 – 10,00 мл; 6 – 12,50 мл; 7 – 15,00 мл; 8 – 17,50 мл; 9 – 20,00 мл раствора Трилона Б соответственно

**3. Определение меди (II) и никеля (II) Трилоном Б при совместном присутствии методом Фирордта.** Молярные коэффициенты поглощения составили: для меди (II) при 569 нм –  $13,7 \pm 3,1$  л/(моль·см), при 718 нм –  $70 \pm 16$  л/(моль·см), для никеля (II) при 569 нм –  $9,0 \pm 1,3$  л/(моль·см), при 718 нм –  $1,8 \pm 0,4$  л/(моль·см).

Согласно закону аддитивности оптических плотностей, оптические плотности двухкомпонентных смесей равны

$$\begin{cases} A_{569} = \varepsilon_{569}(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Cu}^{2+}) + \varepsilon_{569}(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{Ni}^{2+}), \\ A_{718} = \varepsilon_{718}(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Cu}^{2+}) + \varepsilon_{718}(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{Ni}^{2+}), \end{cases} \quad (3)$$

где  $A_{569}$  и  $A_{718}$  – оптические плотности при длине волны 569 и 718 нм соответственно;  $\varepsilon_{569}(\text{Cu}^{2+})$  и  $\varepsilon_{718}(\text{Cu}^{2+})$  – молярные коэффициенты поглощения комплексов меди (II) с Трилоном Б при 569 и 718 нм соответственно;  $\varepsilon_{569}(\text{Ni}^{2+})$  и  $\varepsilon_{718}(\text{Ni}^{2+})$  – молярные коэффициенты поглощения комплексов никеля (II) с Трилоном Б при 569 и 718 нм соответственно.

Решая полученную систему уравнений (3) методом Фирордта [7, 8], находим

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{\varepsilon_{718}(\text{Ni}^{2+}) \cdot A_{569} - \varepsilon_{718}(\text{Ni}^{2+}) \cdot A_{718}}{\varepsilon_{718}(\text{Ni}^{2+}) \cdot \varepsilon_{569}(\text{Cu}^{2+}) - \varepsilon_{569}(\text{Ni}^{2+}) \cdot \varepsilon_{718}(\text{Cu}^{2+})}, \quad (4)$$

$$c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{\varepsilon_{569}(\text{Cu}^{2+}) \cdot A_{718} - \varepsilon_{718}(\text{Cu}^{2+}) \cdot A_{569}}{\varepsilon_{718}(\text{Ni}^{2+}) \cdot \varepsilon_{569}(\text{Cu}^{2+}) - \varepsilon_{569}(\text{Ni}^{2+}) \cdot \varepsilon_{718}(\text{Cu}^{2+})}. \quad (5)$$

Подставляя в уравнения (4) и (5) значения молярных коэффициентов поглощения и упрощая, получаем

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1,8 \cdot A_{569} - 9,0 \cdot A_{718}}{-605,34}, \quad (6)$$

$$c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{13,7 \cdot A_{718} - 70 \cdot A_{569}}{-605,34} \quad (7)$$

Для тестирования полученной модели рассчитывали концентрации никеля (II) и меди (II) в 35 модельных образцах (табл. 1). При совместном присутствии никеля (II) и меди (II) раздельное определение каждого из ионов с относительной погрешностью, не превышающей 10 %, было возможно при концентрации никеля (II) 0,0053–0,0320 моль/л (0,5–3 г/л) и меди (II) 0,0010–0,0157 моль/л (0,1–1,7 г/л). При дальнейшем повышении концентрации никеля (II) относительная погрешность определения меди (II) резко увеличивалась. Вместе с тем относительная погрешность определения никеля (II) не превышала 10 % вплоть до концентрации никеля (II) 0,0855 моль/л.

Таблица 1

Сравнение приготовленных и рассчитанных методом Фирордта концентраций никеля (II) и меди (II) в модельных образцах

Номер образца	Ni <sup>2+</sup>			Cu <sup>2+</sup>		
	c <sub>приг.</sub> , моль/л	c <sub>расч.</sub> , моль/л	D <sub>отн.</sub> , %	c <sub>приг.</sub> , моль/л	c <sub>расч.</sub> , моль/л	D <sub>отн.</sub> , %
1	2	3	4	5	6	7
1	0,0053	0,0052	2,7	0,0039	0,0042	7,7
2	0,0053	0,0052	2,5	0,0078	0,0085	9,0
3	0,0053	0,0051	5,3	0,0118	0,0125	6,4
4	0,0053	0,0052	1,9	0,0157	0,0159	1,4
5	0,0107	0,0099	7,5	0,0010	0,0010	9,9
6	0,0107	0,0100	6,8	0,0020	0,0021	6,0
7	0,0107	0,0101	5,0	0,0059	0,0062	6,1
8	0,0107	0,0099	7,2	0,0098	0,0101	2,6
9	0,0107	0,0101	5,1	0,0137	0,0135	1,4
10	0,0107	0,0104	2,4	0,0157	0,0154	2,0
11	0,0214	0,0205	4,0	0,0010	0,0010	1,4
12	0,0214	0,0204	4,7	0,0039	0,0039	1,4
13	0,0214	0,0203	5,1	0,0078	0,0074	5,3
14	0,0214	0,0228	6,8	0,0118	0,0114	3,0
15	0,0214	0,0211	1,1	0,0157	0,0143	8,9
16	0,0320	0,0302	5,7	0,0020	0,0019	3,8
17	0,0320	0,0324	1,0	0,0059	0,0058	2,0
18	0,0320	0,0341	6,5	0,0098	0,0090	8,4
19	0,0320	0,0343	7,3	0,0137	0,0124	9,8
20	0,0427	0,0423	0,9	0,0010	0,0010	0,8
21	0,0427	0,0424	0,7	0,0039	0,0033	16,9
22	0,0427	0,0415	2,8	0,0059	0,0046	21,5
23	0,0427	0,0415	2,8	0,0078	0,0061	22,3

1	2	3	4	5	6	7
24	0,0427	0,0437	2,2	0,0118	0,0093	21,1
25	0,0534	0,0581	8,8	0,0020	0,0025	28,0
26	0,0534	0,0544	1,8	0,0059	0,0047	19,9
27	0,0534	0,0506	5,3	0,0098	0,0072	27,1
28	0,0641	0,0645	0,6	0,0010	0,0011	7,9
29	0,0641	0,0624	2,6	0,0039	0,0026	33,3
30	0,0641	0,0617	3,7	0,0078	0,0053	32,1
31	0,0748	0,0724	3,2	0,0020	0,0012	39,5
32	0,0748	0,0710	5,1	0,0059	0,0036	39,1
33	0,0855	0,0807	5,6	0,0010	0,0004	59,1
34	0,0855	0,0799	6,5	0,0020	0,0009	52,6
35	0,0855	0,0803	6,1	0,0039	0,0022	45,1

**Примечание.** Цветом выделены модельные образцы, для которых относительная погрешность определения меди (II) превышает 10 %.

### Выводы

Таким образом, для одновременного количественного определения в растворе сравнительно высоких концентраций никеля (II) и меди (II) предлагается следующий метод. К анализируемому раствору, объемом не более 30,0 мл, содержащему 0,015–0,09 г (0,5–3 г/л) никеля (II) и 0,003–0,05 г (0,1–1,7 г/л) меди (II), прибавляют 20,00 мл 10 %-го раствора Трилона Б и доводят объем до 50,0 мл дистиллированной водой. Полученный раствор фотометрируют при длине волны 569 и 718 нм, полученные данные обрабатывают методом Фирордта. Концентрацию никеля (II) и меди (II) рассчитывают по формулам (6) и (7). При указанном содержании ионов метод позволяет определять каждый из них с относительной погрешностью, не превышающей 10 %. От ранее описанных методов определения меди (II) и никеля (II) в растворе [2, 3] предлагаемый метод отличается простотой, экспрессностью, возможностью одновременного определения обоих ионов из одной пробы, отсутствием дорогих и токсичных реагентов.

### Библиографический список

1. **Пршибил, Р.** Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М. : Мир, 1975. – 533 с.
2. **Подчайнова, В. Н.** Аналитическая химия меди / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Сиимонова. – М. : Наука, 1990. – 279 с.
3. **Пешкова, В. М.** Аналитическая химия никеля / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М. : Наука, 1966. – 204 с.
4. **Родионова, О. Е.** Хемометрика: достижения и перспективы / О. Е. Родионова, А. Л. Померанцев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 4. – С. 302–321.
5. **Вернигора, А. Н.** Одновременное спектрофотометрическое определение меди (II) и железа (III) при совместном присутствии в виде комплексов с сульфосалициловой кислотой / А. Н. Вернигора, Н. В. Волкова, Е. Н. Гуськова // Вестник Пензенского государственного университета. – 2017. – № 2. – С. 87–94.

6. **Вернигора, А. Н.** Спектрофотометрическое определение кобальта (II) и никеля (II) при совместном присутствии в виде комплексов с диэтилдитиокарбаматом натрия / А. Н. Вернигора, Н. В. Волкова, М. Б. Каюмова // Актуальные проблемы химического образования : сб. науч. ст. Всерос. науч.-практ. конф. учителей химии и преподавателей вузов (г. Пенза, 9 ноября 2016 г.) / под общ. ред. Н. В. Волковой. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2016. – С. 140–143.
7. **Васильева, В. И.** Спектральные методы анализа. Практическое руководство / В. И. Васильева, О. Ф. Стоянова, И. В. Шкутина, С. И. Карпов. – СПб. : Лань, 2014. – 416 с.
8. **Власова, И. В.** Предельно допустимые отклонения от аддитивности при фотометрическом анализе бинарных смесей методом Фирордта / И. В. Власова, Н. А. Исаченко, А. В. Шилова // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 5. – С. 481–487.

### References

1. Prshibil R. *Analiticheskie primeneniya etilendiamintetraakusnoy kisloty i rodstvennykh soedineniy* [Analytical applications of ethylenediaminetetraacetic acid and congenial compounds]. Moscow: Mir, 1975, 533 p.
2. Podchaynova V. N., Simonova L. N. *Analiticheskaya khimiya medi* [Analytical chemistry of copper]. Moscow: Nauka, 1990, 279 p.
3. Peshkova V. M., Savostina V. M. *Analiticheskaya khimiya nikelya* [Analytical chemistry of nickel]. Moscow: Nauka, 1966, 204 p.
4. Rodionova O. E., Pomerantsev A. L. *Uspekhi khimii* [Progress of chemistry]. 2006, vol. 75, no. 4, pp. 302–321.
5. Vernigora A. N., Volkova N. V., Gus'kova E. N. *Vestnik Penzenskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Penza State University]. 2017, no. 2, pp. 87–94.
6. Vernigora A. N., Volkova N. V., Kayumova M. B. *Aktual'nye problemy khimicheskogo obrazovaniya: sb. nauch. st. Vseros. nauch.-prakt. konf. uchiteley khimii i prepodavateley vuzov (g. Penza, 9 noyabrya 2016 g.)* [Topical problems of chemical education: proceedings of an All-Russian scientific and practical conference of chemistry teachers and university lecturers (Penza, 9<sup>th</sup> November 2016)]. Penza: Izd-vo PGU, 2016, pp. 140–143.
7. Vasil'eva V. I., Stoyanova O. F., Shkutina I. V., Karpov S. I. *Spektral'nye metody analiza. Prakticheskoe rukovodstvo* [Spectral methods of analysis. Practical guide]. Saint-Petersburg: Lan', 2014, 416 p.
8. Vlasova I. V., Isachenko N. A., Shilova A. V. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of analytical chemistry]. 2010, vol. 65, no. 5, pp. 481–487.

---

#### **Вернигора Александр Николаевич**

кандидат биологических наук, доцент,  
кафедра химии и теории и методики  
обучения химии, Пензенский  
государственный университет  
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: vanvan7@yandex.ru

#### **Vernigora Alexander Nikolaevich**

Candidate of biological sciences, associate  
professor, sub-department of chemistry  
and theory and methodology of chemistry  
teaching, Penza State University  
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

#### **Волкова Наталия Валентиновна**

кандидат биологических наук, доцент,  
заведующий кафедрой химии и теории  
и методики обучения химии, Пензенский  
государственный университет (Россия,  
г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: balikovan@mail.ru

#### **Volkova Natalija Valentinovna**

Candidate of biological sciences, associate  
professor, head of sub-department  
of chemistry and theory and methodology of  
chemistry teaching, Penza State University  
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)



**Жевлакова Анастасия Александровна**  
студентка, Пензенский государственный  
университет (Россия, г. Пенза,  
ул. Красная, 40)

E-mail: n.jevlgubar@mail.ru

**Zhevlakova Anastasija Aleksandrovna**  
Student, Penza State University  
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

**Гуськова Екатерина Николаевна**  
студентка, Пензенский государственный  
университет (Россия, г. Пенза,  
ул. Красная, 40)

E-mail: drcatryn@yandex.ru

**Gus'kova Ekaterina Nikolaevna**  
Student, Penza State University  
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

---

УДК 543.4

**Вернигора, А. Н.**

**Совместное спектрофотометрическое определение меди (II) и никеля (II) Трилоном Б / А. Н. Вернигора, Н. В. Волкова, А. А. Жевлакова, Е. Н. Гуськова // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2017. – № 4 (20). – С. 96–104. DOI: 10.21685/2307-9150-2017-4-8**