

УДК 546.74.543.42.062

Н. П. СИНЯЕВА¹, Л. А. ОМЕЛЬЯНЧИК¹, Л. П. НЕКРАСОВА², О. В. ЛУГАНСКАЯ¹¹Запорожский национальный университет, Запорожье, Украина²ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина», Москва, Россия

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ, МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ В ПРИПОЕ ВПР-4

Предложена методика определения химического состава припоя на медной основе (ВПР-4). Основные компоненты сплава: никель, марганец, кобальт определяли дифференциальным спектрофотометрическим методом из одной навески. Оптимальные условия проведения анализа: анализируемая навеска (0,1 г), растворитель — смесь концентрированных кислот HCl и HNO₃ в соотношении 3:1. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре СФ46 в видимой области спектра. Марганец определяли по окраске Mn(VII) при длине волны $\lambda_{\max} = 540$ нм в кварцевой кювете с длиной поглощающего слоя 30 мм. Раствор сравнения — фоновый раствор с содержанием в объеме 200 см³ 0,2 мг/см³ марганца. Оптическую плотность комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом измеряли при $\lambda_{\max} = 440$ нм в кварцевой кювете с длиной поглощающего слоя 10 мм. Раствором сравнения служил фоновый раствор, содержащий в 100 см³ — 0,4 мг никеля. Кобальт определяли с реагентом нитрозо-Р-соль. Оптическую плотность измеряли при длине волны $\lambda_{\max} = 520$ нм в кварцевых кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм относительно раствора, содержащего все реактивы и 5 см³ фонового раствора. Марганец, никель, кобальт определяли из отдельных аликвотных частей из основного раствора. Количественное определение всех элементов проведено методом градуировочного графика с помощью растворов, моделирующих по составу исследуемые. Методика экономична и экспрессна, по точности сопоставима с классическими стандартизованными методами — гравиметрией и титриметрией.

Ключевые слова: дифференциальный спектрофотометрический метод, припой, никель, марганец, кобальт.

Введение

Для пайки теплообменников различного назначения, тонкостенных конструкций из нержавеющей и жаропрочных сплавов наиболее технологичные самофлюсующиеся припои [1,2]. Перечень припоев, рекомендованных к применению в опытных производствах и авиационно-космической промышленности, обобщен в работе авторов [2].

Технологические свойства припоев определяются, прежде всего, регламентированным составом основных компонентов (марганца, никеля, кобальта), содержание которых определяют химическими методами [6,7,8].

Актуальной задачей химического анализа является создание рациональных методов анализа [3,4]. Предложенные в последнее время методики фотометрического определения элементов из одной навески [4] отражают тенденции развития аналитической практики. Предлагаемая методика спектрофотометрического определения никеля, марганца и кобальта основана на известных цветных реакциях [5-8]. Отличим

данной методики от существующих является то, что для определения высоких массовых долей никеля и марганца вместо традиционно используемых гравиметрического, титриметрического и потенциометрического методов [6,7,8], предлагается дифференциально-спектрофотометрический [9,10]. Преимуществом предлагаемой методики является ее экспрессность и экономичность.

Цель работы

Цель данной работы — разработка рациональной экспрессной методики, позволяющей определять из одной навески в припоях на медной основе основные компоненты (никель, марганец, кобальт), по надежности сопоставимой со стандартизованными, трудоемкими в выполнении, гравиметрией и титриметрией.

Экспериментальная часть

Материалом для исследований выбран самофлюсующийся припой ВПР-4. Образцы были представлены в виде порошка и ленты. В эксперименте использованы не-

органические кислоты HCl по ГОСТ 3118-77 «ХЧ», HNO₃ по ГОСТ 4461-77 «ХЧ», H₂SO₄ по ГОСТ 4204 «ХЧ», H₃PO₄ по ГОСТ 6552-80 «ХЧ», дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72, NaOH по ГОСТ 4328-77 «ХЧ», (NH₄)₂S₂O₅ по ГОСТ 20478-73 «ХЧ», KIO₄ по ТУ 6-09-02, 4ДА, KNaC₄H₄O₆·4H₂O (сегнетова соль) по ГОСТ 5845-79 «ХЧ», диметилглиоксим по ГОСТ 5828-77, ЧДА, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты динатриевой соли гидрат по ГОСТ10553-75(нитрозо-Р-соль), мерные колбы 1 класса по ГОСТ 1770-74, пипетки 1 класса по ГОСТ 29230-99 градуированные.

Отсутствие стандартных образцов, близких по составу ВПР-4, обусловило необходимость использования при построении градуировочных графиков растворов, моделирующих по составу исследуемые образцы. Стандартные растворы Mn, Ni, Co, Cu для уменьшения неопределенности готовили из металлов высокой чистоты как описано в [6,7,8,11]. Концентрация стандартных растворов указанных элементов представлена в таблице 1.

Оптические плотности окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре СФ46, спектральный диапазон которого равен 190-1100 нм.

Таблица 1
Концентрация стандартных растворов металлов, используемых при анализе ВПР-4

Элемент	Раствор А	Раствор Б
	С, мг/мл	С, мг/мл
Марганец	1	0,2
Никель	0,2	0,04
Кобальт	0,2	0,02
Медь	1	-

Подготовка пробы к анализу. Навеску сплава массой 0,1 г растворяли в 30 мл смеси кислот (3 объема соляной кислоты смешивали с 1 объемом азотной кислоты), охлаждали, приливали 10 мл серной кислоты (1:1) и выпаривали до паров SO₃. Колбу с раствором охлаждали, ополаскивали водой и еще раз выпаривали до паров серной кислоты. Соли растворяли в 100 мл воды при нагревании, охлаждали раствор и переводили в мерную колбу вместимостью 250 мл. Затем доводили до метки водой, перемешивали и фильтровали раствор через фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата. Полученный раствор (раствор Х) использовали для определения марганца, никеля и кобальта.

Определение массовой доли марганца.

Аликвотную часть 20 мл раствора Х помещали в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляли 20 мл серной кислоты (1:1), 1 мл фосфорной (1,88), воду до 150 мл и нагревали до 90°С. В горячий раствор добавляли 0,1 г персульфата аммония, 0,3 г периодата калия, доводили до кипения и выдерживали при 95°С в течение 30 минут. Раствор охлаждали, переводили в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводили до метки водой и перемешивали. Оптическую плотность растворов измеряли при λ = 540 нм относительно раствора, содержащего в 200 мл 9,0 мл стандартного раствора Б в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

Обработка результатов. Массовую долю марганца определяли по калибровочному графику. Построение калибровочного графика. В конические колбы вместимостью 250 мл помещали 9,0; 10,0; 10,5; 11,0; 11,5; 12,0; 12,5; 13,0 мл раствора Б, что соответствует 22,5; 25,0; 26,25; 27,5; 28,75; 30,0; 31,25; 32,5% марганца, и поступали так, как описано выше.

Определение никеля. Аликвотную часть раствора Х 5 мл помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляли до 30 мл воды, 2 капли азотной кислоты (1,40), 10 мл 20% раствора сегнетовой соли, 20 мл 20% раствора гидрата окиси натрия, 10 мл 10% раствора персульфата аммония, перемешивая после добавления каждого реактива. Давали постоять раствору 2 минуты, затем приливали 10 мл 1% раствора диметилглиоксима в 5% растворе гидрата окиси натрия, перемешивали и оставляли на 1 минуту. Раствор разбавляли до метки водой, перемешивали и через 10 минут измеряли оптическую плотность растворов при 440 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, относительно раствора сравнения. В качестве раствора сравнения использовали раствор, содержащий в 100 мл 0,4 мг никеля.

Обработка результатов. Массовую долю никеля находили по калибровочному графику. Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл помещали до 5 мл фонового раствора и 10; 12; 13; 14; 15; 16; 17 мл раствора Б, что соответствует 20; 24; 25; 28; 30;

32; 34% никеля и поступали так, как описано выше. Раствором сравнения служил раствор, содержащий 10 мл раствора Б. Фоновый раствор готовили следующим образом: в мерную колбу вместимостью 100 мл помещали 20 мл раствора А меди, 12 мл раствора А кобальта, 12 мл раствора А марганца, доводили до метки водой и перемешивали.

Определение массовой доли кобальта. 5 мл раствора Х помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляли 20 мл воды, 10 мл 50% раствора уксусно-кислого натрия, 10 мл 0,1% раствора нитрозо-Р-соли, перемешивая после добавления каждого реактива, нагревали до кипения и кипятили 3 минуты. Раствор слегка охлаждали на воздухе, добавляли 10 мл азотной кислоты (1:1) и кипятили 1 минуту. Растворы охлаждали, доводили до метки водой, перемешивали и измеряли оптическую плотность растворов при 520 нм в кюветах с

длиной поглощающего слоя 20 мм относительно раствора, содержащего все реактивы и 5 мл фонового раствора. Приготовление фонового раствора: 20 мл раствора А меди, 12 мл раствора А марганца, 50 мл раствора А никеля, доводили объем до 100 мл и перемешивали.

Обработка результатов. Массовую долю кобальта находили по калибровочному графику. Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл помещали 3; 4; 5; 6; 7 мл раствора Б, что соответствует 3; 4; 5; 6; 7% кобальта и по 5 мл фонового раствора и поступали так, как описано ниже.

Относительная погрешность определения кобальта составила в среднем 1%, марганца – 0,3%, никеля – 0,5%. Диапазон определяемых массовых долей указанных элементов, а также допустимые расхождения между результатами двух параллельных определений для данной методики представлены в таблице 2.

Таблица 2

Допустимые расхождения для результатов двух параллельных определений массовой доли никеля, марганца и кобальта.

Определяемый элемент	Массовая доля X, %	Допустимые расхождения, %
Кобальт	4-6	0,2
Марганец	27-30	0,3
Никель	28-30	0,5

Для проверки правильности массовой доли марганца, никеля и кобальта использовались стандартизованные **методы**. [6, 7, 8, 11]

Сравнение результатов исследований со стандартизованными методами показало статистическую незначимость различия результа-

тов стандартизованных трудоемких методов и метода дифференциальной спектрофотометрии, который после метрологических исследований может быть рекомендован для контроля качества припоев на медной основе (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительные результаты определений никеля, марганца, кобальта в припое ВПР-4 (n = 3; P = 0,95)

№ образца	Элемент	Определено % масс		
		Гравиметрический	Титриметрический	Спектрофотометрический дифференциальный
1	Никель	28,6 ± 0,2	28,4 ± 0,3	28,5 ± 0,5
2		28,2 ± 0,3	28,1 ± 0,2	28,5 ± 0,3
3		28,7 ± 0,5	28,7 ± 0,3	28,8 ± 0,3
1	Марганец		28,0 ± 0,2	27,6 ± 0,3
2			27,9 ± 0,2	27,9 ± 0,2
3			28,1 ± 0,2	28,0 ± 0,3
1	Кобальт		5,03 ± 0,05*	5,00 ± 0,05
2			5,03 ± 0,04	5,03 ± 0,05
3			5,06 ± 0,02	5,05 ± 0,05

*Контрольное содержание кобальта определено из отдельной навески атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 12353-78

Выводы

1. Для контроля химического состава припоев на медной основе предложен дифференциально-спектрофотометрический экспрессный метод.

2. Уменьшение неопределенности результатов при градуировке спектрофотометра и количественного определения никеля, марганца и кобальта в припое, ввиду отсутствия стандартных образцов, близких по составу ВПР-4, построение градуировочных графиков необходимо проводить с помощью моделирующих растворов, приготовленных из высокочистых никеля, марганца, кобальта.

3. Методику можно рекомендовать для анализа припоев, не имеющих стандартных образцов, близких по составу.

4. После метрологической аттестации методика рекомендуется для апробации в аналитических лабораториях машиностроительных предприятий и, в первую очередь, – с авиационно-космическими технологиями.

Литература

1. Ткачев В. А. Изготовление паяльных панелей теплообменников [Текст] / В. А. Ткачев, А. К. Федючук, Н. Е. Калинина // Авиационно-космическая техника и технология. – 2005, № 1 (17). – С. 5-11.

2. Рыльников В. С. Припой, применяемые для пайки материалов авиационного назначения [Текст] / В. С. Рыльников, В. И. Лукин. – М. : Труды ВИАМ. – 2013, № 8. – С. 1-10.

3. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционные спектрофотометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра. [Текст] / А. А. Пупышев // Аналитика и контроль: Научно-прикладной журнал по аналитической химии и аналитическому контролю. – 2008. – Т. 12, № 3-4. – С. 64-92 (УГТУ).

4. Пат. 78032. Україна МПК G01N33/29,

G01N21/73, G01NJ3/10, G01J3/42. Спосіб визначення легуючих елементів у сталях та сплавах [Текст] / Омелянчик Л. О., Синяєва Н. П., Луганська О. В., Пряхіна В. М., Курченко Л. Г. Заявник та власник патенту Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет Міністерства освіти і науки молоді та спорту України. № U201208610; заяв. 11.07.2012; опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5.

5. Степин В. В. Анализ черных металлов и сплавов [Текст] / В. В. Степин, В. И. Курбатова, Н. Д. Федорова. – М. : Металлургия, 1980. – 272 с.

6. ГОСТ 6689.2-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения никеля [Текст]. – введен 01.01.93. – М. : Изд-во Госстандарт России, 1992. – 11 с.

7. ГОСТ 6689.6-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения марганца [Текст]. – введен 01.01.93. – М. : Изд-во Госстандарт России, 1992. – 12 с.

8. ГОСТ 6689.6-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения кобальта [Текст]. – введен 01.01.93. – М. : Изд-во Госстандарт России, 1992. – 7 с.

9. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе [Текст] / З. Марченко, М. Бальцежак. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2014. – 711 с.

10. Пентин Ю. А. Основы молекулярной спектроскопии [Текст] / Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина. – М. : Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2008. – 398 с.

11. Дворкин В. И. Метрология и контроль качества количественного химического анализа [Текст] / В. И. Дворкин. – М. : Химия, 2001. – 263 с.

12. Гармаш Л. В. Метрологические основы аналитической химии [Текст] / А. В. Гармаш, Н. М. Сорокина. – М. : МГУ. – 2012. – 47 с.

Н.П. Синяєва, Л.О. Омелянчик, Л.П. Некрасова, О.В. Луганська. Спектрофотометричне визначення вмісту нікелю, марганцю, кобальту з однієї наважки в припої ВПР-4

Запропоновано методику визначення хімічного складу припою на основі міді (ВПР-4). Основні компоненти сплаву: нікель, марганець, кобальт визначали диференціальним спектрофотометричним методом з однієї наважки. Оптимальні умови проведення аналізу: аналізована наважка – 0,1 г, розчинник – суміш концентрованих кислот HCl і HNO₃ у співвідношенні 3:1. Абсорбцію забарвлених розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ46 у видимій області спектру.

Марганець визначали за забарвленням Mn (VII) при довжині хвилі $\lambda_{\max} = 540$ нм у кварцевій кюветі з довжиною поглинаючого шару 30 мм, розчин порівняння – фоновий розчин з вмістом у 200 см³ 0,2 мг марганцю.

Абсорбцію комплексної сполуки нікелю з диметилгліоксимом вимірювали при довжині хвилі $\lambda_{\max} = 440$ нм у кварцевій кюветі з довжиною поглинаючого шару 10 мм. Розчином порівняння служив фоновий розчин, що містив в 100 см³ 0,4 мг нікелю.

Кобальт визначали з реагентом нітросо-Р-сіть. Абсорбцію вимірювали при довжині хвилі $\lambda_{max} = 520$ нм у кварцевій кюветі з довжиною поглинаючого шару 20 мм відносно розчину, який містить всі реактиви і 5 cm^3 фонового розчину.

Марганець, нікель, кобальт визначали з окремих аліквотних частин основного розчину.

Кількісне визначення всіх елементів проведено методом градуювального графіка з допомогою розчинів, моделюючих за складом досліджуваних зразків. Методика економічна, експресна і по точності порівняна до класичних стандартизованих методів – гравіметрії та титриметричних методів.

Ключові слова: диференціальний спектрофотометричний метод, припій, нікель, марганець, кобальт.

N.P. Sinyaeva, L.O. Omelyanchik, L.P. Nekrasova, O.V. Luganskaya. Spectrophotometric determination of nickel, manganese, cobalt in VPR-4 solder using a single sample

A method for determining the chemical composition of the copper-based solder (VPR-4) is proposed. The main components of the alloy: nickel, manganese, cobalt were determined by means of differential spectrophotometric method using a single sample. Optimal conditions for conducting of the analysis: a sample that is being analyzed (0.1 g), the solvent is a mixture of concentrated acids – HCl and HNO₃ with a ratio of 3 to 1. The optical density of stained solutions is measured using a spectrophotometer SF46 within the visible region of the spectrum.

Manganese was determined by staining Mn (VII) at a wavelength $\lambda_{max} = 540$ nm in a quartz cuvette with a length of the absorbent layer equal to 30 mm.

The reference solution – the background solution contained 0.2 mg/cm^3 manganese per 200 cm^3 of volume.

The optical density of the nickel–dimethylglyoxime complex was measured at $\lambda_{max} = 440$ nm in a quartz cuvette with a length of the absorbing layer equal to 10 mm. A reference solution served as the background solution and contained 0.4 mg of nickel per 100 cm^3 .

Cobalt was determined using a nitroso-2-salt reagent. The optical density was measured at a wavelength $\lambda_{max} = 520$ nm in a quartz cuvette with a length of the absorbing layer equal to 20 mm relative to the solution containing all the reagents and 5 cm^3 of the background solution.

Manganese, nickel, cobalt were determined from separate aliquots of the stock solution.

The quantitative determination of all elements was conducted using the calibration graph method utilizing solutions that model the chemical composition of the solution being investigated.

The method is rapid and cost-effective and is comparable in accuracy to classic standardized methods such as gravimetry and titrimetry.

Key words: differential spectrophotometric method, solder, nickel, manganese, cobalt.