

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE SOLDAS DE PRATA PELA TÉCNICA DE
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Marcos Antonio SCAPIN¹ e Vera Lucia Ribeiro SALVADOR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

As soldas de prata são ligas metálicas compostas de Ag, Cu, Zn, Cd, Ni, Sn e Mn, e geralmente utilizadas para junções de materiais metálicos, onde não se aceitam soldas ferrosas.

Desenvolveu-se um método analítico para a determinação de Cu, Zn, Cd, Ni, Sn e Mn pela Técnica de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), onde a amostra é analisada na forma de filme fino.

A amostra, na forma de aparas, é totalmente solubilizada com HNO_3 , obtendo-se um precipitado branco de óxido de estanho (IV) hidratado ($\text{SnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), que é solubilizado com a adição de HCl, obtendo-se então a prata precipitada na forma de cloreto.

(1) Cordenadoria para Projetos Especiais - COPESP - Ministério da Marinha

Este precipitado é separado quantitativamente por meio de filtração, onde determina-se o teor de prata gravimetricamente e no filtrado determinam-se os demais elementos por WDXRF.

Para a determinação de todos os elementos foram utilizadas as radiações características K-alfa de primeira ordem e as curvas de calibração, obtidas por meio de padrões sintéticos, foram ajustadas pelo método de mínimos quadrados.

A exatidão do método foi obtida utilizando-se amostras com teores teóricos, por não se dispor de padrões certificados. A precisão do método apresentou desvios inferiores a 5%.

CHARACTERIZATION OF SILVER SOLDERS
BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Marcos Antonio SCAPIN¹ and Vera Lucia Ribeiro SALVADOR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brazil

ABSTRACT

The silver solders are alloys of Ag, Cu, Zn, Cd, Ni, Sn and Mn, and in general are used for junction of metallic material, where it is not accepted iron solders.

An analytic method was developed in order to determine Cu, Zn, Cd, Ni, Sn e Mn for the wavelength dispersive X-ray fluorescence, where a sample is analyzed in thin film form.

The sample, in filings form is completely dissolved with HNO_3 , resulting a white tin hydrated oxide (IV) precipitated ($\text{SnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) that is dissolved with the add of HCl, resulted a AgCl precipitated.

This precipitated is quantitatively separated by a

(1) COPESP - Coordenadoria para Projetos Especiais - Ministério da Marinha

filtration where the silver concentration is determined by Gravimetric Analysis and in the filtered solution the others elements are determined by WDXRF.

All elements were determined by the use of characteristic first-order reflection K - α' line, and the calibration curves were obtained by the synthetic standards. They were adjusted by the least square statistical method.

The method accuracy was obtained by using samples with theoretic values, and the error were less than 5 %.

I - INTRODUÇÃO

As soldas de prata⁽¹⁾ são ligas metálicas compostas de Ag, Cu, Zn, Cd, Ni, Sn e Mn e geralmente são utilizadas nas junções de materiais metálicos, principalmente onde não se aceitam soldas ferrosas.

A variação do teor desses elementos químicos na liga, modifica suas propriedades, permitindo assim uma classificação da solda, como pode ser visto na Tabela I, onde estão relacionados os elementos químicos Ag, Cu, Zn e Cd, e na Tabela II, os elementos Ni, Sn, Li e Mn.

Este trabalho apresenta um método rápido e seguro de análise química para a determinação de Cu, Zn, Cd, Ni, Sn e Mn em soldas de prata pela técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

A técnica de fluorescência de raios-X é muito utilizada na caracterização química de ligas metálicas por não necessitar, na maioria das vezes, de separações químicas prévias, além de ser uma técnica não destrutiva e apresentar boa precisão, exatidão e rapidez nas suas determinações.

Neste método foi necessário a separação química da prata, devido a presença do estanho na liga, mas mesmo assim, ainda apresentou vantagens em relação às outras técnicas analíticas. O teor de prata foi determinado gravimetricamente.

Os padrões e amostras foram preparados na forma de solução, com posterior deposição em papel de filtro na forma de filme fino, onde o efeito matriz é praticamente eliminado.

TABELA I - Composição Química das Soldas (%)

CLASSIFICAÇÃO	Ag	Cu	Zn	Cd
BAG-1	44.0-46.0	14.0-16.0	14.0-18.0	23.0-25.0
BAG-1 α	49.0-51.0	14.5-16.0	14.5-18.5	17.0-19.0
BAG-2	34.0-36.0	25.0-27.0	19.0-23.0	17.0-19.0
BAG-2 α	29.0-31.0	26.0-28.0	21.0-25.0	19.0-21.0
BAG-3	49.0-51.0	14.5-16.5	13.5-17.5	15.0-17.0
BAG-4	39.0-41.0	29.0-31.0	26.0-30.0	---
BAG-5	44.0-46.0	29.0-31.0	23.0-27.0	---
BAG-6	49.0-51.0	33.0-35.0	14.0-18.0	---
BAG-7	55.0-57.0	21.0-23.0	15.0-19.0	---
BAG-8	71.0-73.0	restante	---	---
BAG-8 α	71.0-73.0	restante	---	---
BAG-9	64.0-66.0	19.0-21.0	13.0-17.0	---
BAG-10	69.0-71.0	19.0-21.0	8.0-12.0	---
BAG-13	53.0-55.0	restante	4.0- 6.0	0.5- 1.5
BAG-13 α	55.0-57.0	restante	---	1.5- 2.5
BAG-18	59.0-61.0	restante	---	---
BAG-19	92.0-93.0	restante	---	---
BAG-20	29.0-31.0	37.0-39.0	30.0-34.0	---
BAG-21	62.0-64.0	27.5-29.5	---	2.0- 3.0
BAG-22	48.0-50.0	15.0-17.0	21.0-25.0	4.0- 5.0
BAG-23	84.0-86.0	---	---	---
BAG-24	49.0-51.0	19.0-21.0	26.0-30.0	1.5- 2.5
BAG-25	19.0-21.0	39.0-41.0	33.0-37.0	---
BAG-26	24.0-26.0	37.0-39.0	31.0-35.0	1.5- 2.5
BAG-27	24.0-26.0	34.0-36.0	24.5-28.5	12.5-14.5
BAG-28	39.0-41.0	29.0-31.0	26.0-30.0	---

TABELA II - Composição Química das Soldas (%)

CLASSIFICAÇÃO	Ni	Sn	Li	Mn
BAG-1	---	---	---	---
BAG-1 ^a	---	---	---	---
BAG-2	---	---	---	---
BAG-2 ^a	---	---	---	---
BAG-3	2,5-3,5	---	---	---
BAG-4	1,5-2,5	---	---	---
BAG-5	---	---	---	---
BAG-6	---	---	---	---
BAG-7	---	4,5- 5,5	---	---
BAG-8	---	---	---	---
BAG-8 ^a	---	---	0,25-0,50	---
BAG-9	---	---	---	---
BAG-10	---	---	---	---
BAG-13	0,5-1,5	---	---	---
BAG-13 ^a	1,5-2,5	---	---	---
BAG-18	---	9,5-10,5	---	---
BAG-19	---	---	0,15-0,30	---
BAG-20	---	---	---	---
BAG-21	2,0-3,0	5,0- 7,0	---	---
BAG-22	4,0-5,0	---	---	7,0-8,0
BAG-23	---	---	---	restante
BAG-24	1,5-2,5	---	---	---
BAG-25	---	---	---	4,5-5,5
BAG-26	1,5-2,5	---	---	1,5-2,5
BAG-27	---	---	---	---
BAG-28	---	1,5-2,5	---	---

Em todas a ligas os outros elementos químicos residuais não ultrapassam a 0,15 %.

relação II-2. o efeito matriz é eliminado teoricamente. Isso é válido para amostras com espessura de até 10 micra. Experimentalmente, verifica-se parte deste efeito, devido estarmos trabalhando com espessuras próximas a este limite máximo.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Preparação da Amostra

A amostra, na forma de aparas, passa inicialmente por um processo de limpeza com solventes orgânicos (benzina, tetracloreto de carbono, éter etílico, álcool e acetona).

Após a secagem, pesa-se exatamente 1.0000 g da amostra, transfere-se para um béquer e adiciona-se ácido nítrico a 25 %. Aquece-se levemente até a dissolução completa. Deixa-se esfriar e transfere-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água deionizada.

Quando a amostra apresenta estanho na sua liga, esta sofre uma mudança na sua preparação, uma vez que o estanho, sob a ação do ácido nítrico, precipita na forma de óxido de estanho (IV) hidratado, que é facilmente solubilizado com ácido clorídrico, embora precipite a prata na forma de cloreto de prata. Este precipitado é separado quantitativamente por meio de filtração, onde determina-se o teor de prata por gravimetria. O filtrado é transferido para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água deionizada.

Para a preparação dos filmes finos⁽⁸⁾ cola-se, com fita

adesiva, um disco de papel de filtro Millipore de 20 mm de diâmetro no centro de uma folha de papel Mylar (poliestireno) quadrada de 70 mm de lado.

Pipeta-se, com uma micro pipeta automática de ponteiros descartáveis, uma alíquota de 60 μ L da amostra e deposita-se sobre o papel de filtro Millipore, sempre em triplicata. Após a secagem, em estufa especial com circulação de ar, as amostras são cobertas com outra folha de papel Mylar.

As amostras são então acomodadas em porta amostra e levadas ao espectrômetro para a leitura das medidas das intensidades das radiações fluorescentes dos elementos presentes.

III.2 - Preparação dos Padrões

Foi preparada uma série de padrões contendo todos os elementos a serem analisados na amostra, utilizando-se produtos químicos espectrograficamente puros, segundo a composição da Tabela III. Para a preparação das amostras padrões segue-se o mesmo procedimento descrito acima.

III.3 - Equipamento

Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda da Rigaku Denki Co. Ltd., modelo semi automático, com gerador Geigerflex e goniômetro que fornece as posições de Bragg com $0,01^\circ$ de precisão.

Para a excitação e produção das radiações caracterís-

TABELA III - Composição Química dos Padrões (mg/mL)

ELEMENTO	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Cu	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0
Zn	1.0	0.50	0.10	0.05	0.01
Cd	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0
Ni	1.0	0.50	0.10	0.05	0.01
Sn	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0
Mn	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0

ticas, utilizou-se um tubo de raios-X com anodo de Rh, submetido a 40 kV de tensão e 40 μ A de corrente. Foram utilizados também o cristal analisador LiF (200), colimador de 250 μ m e o detector de cintilação de NaI(Tl).

As condições experimentais ótimas estabelecidas para as medidas das radiações fluorescentes para os elementos Cu, Zn, Cd, Ni, Sn e Mn encontram-se na Tabela IV.

III.4 - Resultados Experimentais

A intensidade líquida de cada radiação característica foi obtida pela diferença entre a média das contagens na posição de pico e a média das contagens da radiação de fundo.

As curvas de calibração foram obtidas inter-relacionan-

TABELA IV - Condições Experimentais para os Elementos Cu, Zn, Cd, Ni, Sn e Mn

Condições Experimentais	Cu	Zn	Cd	Ni	Sn	Mn
Radiação Característica	CuK _α	ZnK _α	CdK _α	NiK _α	SnK _α	MnK _α
λ (Å)	1.542	1.436	0.536	1.659	0.492	2.103
Radiação de Bragg (2θ)	45.05°	41.85°	15.33°	48.70°	14.05°	63.05°
Posição da radiação de Fundo (2θ)	44.50° 46.00°	42.85° -	14.50° 15.65°	47.50° -	13.65° 14.50°	62.85° 64.00°
Tempo Fixo (s)	20	20	40	40	20	40

do-se a intensidade líquida com o teor do elemento em questão como pode ser observado na Figura 1.

Os parâmetros "a" (intersecção) e "b" (coeficiente angular) das curvas de calibração foram calculados pelo método de mínimos quadrados e encontram-se relacionados na Tabela V. junta-

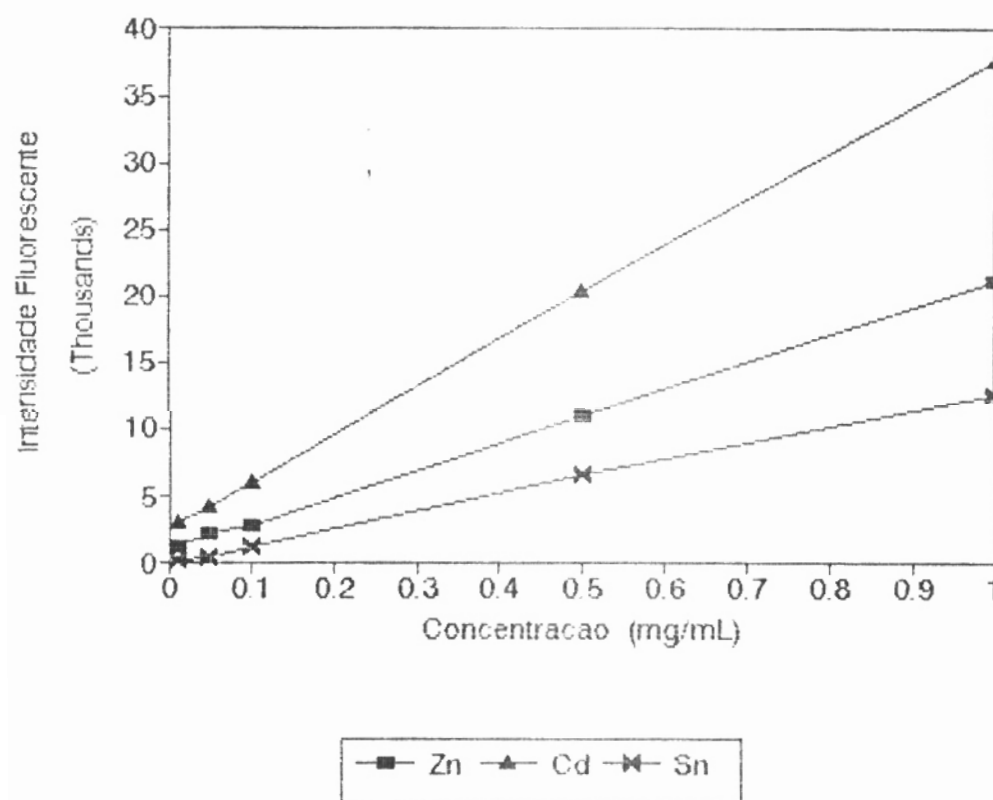
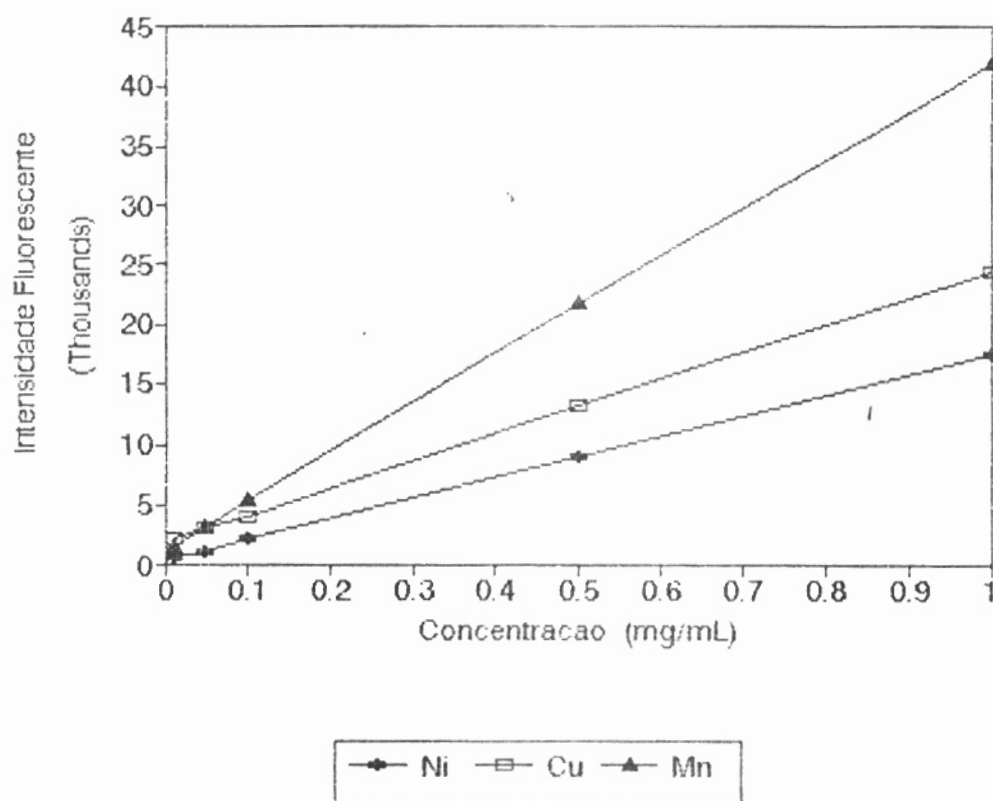


FIGURA 1 - Curvas de Calibração - Intensidade Fluorescente em Função da Concentração

mente com os valores obtidos para o coeficiente de correlação.

TABELA V - Parâmetros das curvas de calibração ajustadas pelo método de mínimos quadrados.

ELEMENTO	INTERSECÇÃO (a)	COEFICIENTE ANGULAR (b)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO
Cu	1956 ± 15	22603 ± 955	0,9999
Zn	1086 ± 89	20050 ± 177	0,9999
Cd	1157 ± 999	36738 ± 998	0,9934
Ni	517 ± 40	17054 ± 80	0,9999
Sn	46 ± 97	12652 ± 163	0,9999
Mn	1263 ± 136	40707 ± 271	0,9999

A linearidade das curvas de calibração foi comprovada por meio de testes estatísticos (Teste F e Teste t)^(2,7).

Na Tabela VI são apresentados os valores dos teores determinados e dos nominais, para os elementos Ag, Zn, Cu e Sn que foram determinados na amostra BAg-7 e para os elementos Ag, Zn, Cu e Cd na amostra BAg-27 e os respectivos valores para a imprecisão em termos de desvio padrão relativo e para a inexatidão em termos de erro relativo percentual.

Os valores calculados pelo critério "3 σ "⁽⁴⁾ para o limite mínimo de detecção e os valores obtidos para a sensibili-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook Ninth Edition. Powder Metallurgy. v. 7, 837-841, 1984.
2. ATALLA, L.T. Interpretação Quantitativa de Resultados Experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Mai. 1978 (IEA - 60).
3. BERTIN, E. P. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. New York, Plenum, 1970.
4. JENKINS, R. An Introduction to X-Ray Spectrometry. London, Heyden, 1974.
5. JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. Chemical Analysis. v. 99, Wiley, 1988.
6. MÜLLER, R. Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence. London, Heyden, 1967.
7. NALIMOV, V.V. The Application of Mathematical Statistic to Chemical Analysis. Oxford, Pergamon, 1963.
8. SCAPIN JR., W.S. e SALVADOR, V.L.R. "Determinação pela Técnica de Fluorescência de Raios-X de Zr, Hf

e Fe na Fase Aquosa e Orgânica no Processo de Purificação do Zircônio". XXVII Congresso Brasileiro de Química. Niterói - RJ. Out. 1987.

9. TERTIAN, R. and CLAISSE, F. Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. London, Heyden, 1982.