



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

IV. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2021eko ekainaren 9, 10 eta 11a
Gasteiz, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Nikel estaldura bainuetan
hipofosfito edukiaren kontrola
metodo zinetiko eta kolorimetriko
baten bitartez**

*Gorka Albizu, Mikel Gutierrez,
Miren Ostra eta Mainer Vidal*

297-303 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iv.05.39>



Nikel estaldura bainuetan hipofosfito edukiaren kontrola metodo zinetiko eta kolorimetrico baten bitartez

Albizu, G., Gutierrez, M., Ostra, M. eta Vidal, M.

Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea, 20018 Donostia
gorka.albizu@ehu.eus

Laburpena

Lan honetan metodo kolorimetrico baten garapena azaltzen da nikel estaldura bainuetan hipofosfito determinatzeko molibdeno urdinaren erreakzioaz baliatuz. Horretarako espektrofotometria ultramore-ikuskorra erabili da eta ioi-kromatografia erreferentziazko teknika gisa. Kimiometria ere erabili da, zehazki PLS-a, hipofosfitoaren edukia modelatzeko, laginetan interferentziak egon daitezkeen arren.

Hitz gakoak: Hipofosfito; Nikel-estaldura bainua; Zinetika; Molibdeno urdina

Abstract

This work explains the development of a colorimetric method to determine hypophosphite in nickel plating baths by the molybdenum blue reaction and using ultraviolet-visible spectrophotometry. Ion-chromatography have been used as the reference technique. Chemometry, specifically PLS, has also been used to model the hypophosphite content, although there may be interferences in the sample

Keywords: Hypophosphite; Nickel Plating Baths; Kinetics; Molybdenum blue

1. Sarrera eta motibazioa

Nikela estalduren industrian gehien erabiltzen den metaletako bat da; korrosioarekiko eta urradurarekiko duen erresistentzia handiagatik, bere ezaugarri ferromagnetikoengatik eta estaldurari eskaintzen dizkion propietate estetikoengatik (Kanani, 2004). Horregatik guztiagatik, nikelzko estaldurak hainbat sektoretan erabiltzen dira, hala nola, informatikan, elektronikan edo automobilgintzan (Mallory eta Hajdu, 1990).

Nikel estaldura prozesua deposizio bainuetan egiten da, non metala Ni(II)-tik Ni(0)-ra erreduzitzen den estali beharreko gainazalean ezartzeko. Eraitza egokia izan dadin, bainuen parametroak kontrolatu behar dira, esaterako, tenperatura, pH-a edo agitazioa. Era berean, oso garrantzitsua da bainua osatzen duten konposatu guztien kontzentrazioaren etengabeko kontrola izatea.

Nikelzko estaldurak lortzeko bi modu daude. Alde batetik nikelatze elektrolitikoa (*electroplating*) non anodo baten bidez korrontea pasatzen den eta elektrolitoan (bainuan) dauden Ni(II)-ak erreduzitzen diren katodo batean. Normalean katodoa estali nahi den xafla metalikoa da. Bestalde, estaldura kimikoarekin (*electroless*), ez da beharrezkoa kanpotik korrontea pasatzea bainuan zehar. Kasu honetan, prozesu autokatalitiko baten bidez, erreduktore batek nikelari behar dituen elektroiak ematen dizkio, metala erreduzitu eta estali nahi den gainazala estaltzeko, energia elektrikorik erabili behar izan gabe (Hari Krishnan et al., 2006).

Nikel-bainuetan gehien erabiltzen den erreduktorea sodio hipofosfito (NaH_2PO_2) da, merkea eta korrosioarekiko erresistentzia ona eskaintzen duelako (Sudagar et al., 2013). Hipofosfito erabiliz Ni-P aleazioak lortzen dira; hau da, metala ez ezik, estali nahi den gainazalean fosforoa ere jalkitzen da. Beraz, erreduktorearen kontzentrazioak, estalduren propietateak determinatuko ditu, eta hori dela eta oso garrantzitsua da hipofosfito kontzentrazioa jarraitzea eta kontrolatzea (Mallory eta Hajdu, 1990).

Hipofosfitoak (H_2PO_2^-) metala erreduzitzean fosfito (HPO_3^{2-}) sortzen du oxidazio-produktu gisa (Stankiewicz et al., 2013). Ondorioz, erreduktorearen kontzentrazioa gutxitzen joaten da estaldurak egiten direnean, eta hipofosfitoaren kontzentrazioa estaldura bakoitzaren ondoren doitu behar da. Bestalde, fosfito etengabe metatzen da bainuetan, eta kontzentrazioa handitu

ahala, disoluzioan dauden beste konposatu batzuekin lehiatzen hasten da, bainua baztertu behar izateraino.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Estalduren industrian bainuan dauden konposatuen kontrola bolumentria bidez egiten da normalean. Metodo hauek motelak izan ohi dira eta errektibo bolumen handiak kontsumitzen dituzte. Horregatik, interesgarria da determinazio horiek egiteko metodo errazagoak garatzea. Helburu horrekin, ikerketa taldeak nikel bainuetan nikela, sulfatoa eta amonioa irudi digitalen analisi bidez kontrolatzeko metodo bat garatu zuen (Bordagaray et. al., 2020).

Hipofosfitoaren kasuan, determinazioa oxidazio-erredukzio balorazio baten bitartez egiten da industrian. Balorazio horretan, hipofosfitoak gehiegizko iodoarekin (I_2) errektionatzen du, eta soberan gelditzen den iodoa sodio tiosulfatoarekin ($Na_2S_2O_3$) baloratzen da (Rossman et al., begiratu: 2021/03/08), iodoak almidoiarekin errektionatzean ematen duen kolore urdina desagertzen den arte. Metodo hau prozedura luzea da, izan ere, hipofosfitoaren oxidazio osoa emateko, hipofosfitoaren eta iodoaren nahasketa iluntasunean utzi behar da 30 minutuz. Hona hemen gertatzen diren errektzioak:



Itxarote bazarraz gain, balorazioan lagin kantitate asko behar da (5 mL), horrek, gainera, errektibo kantitate handia eskatzen du eta ondorioz hondakin asko sortzen da.

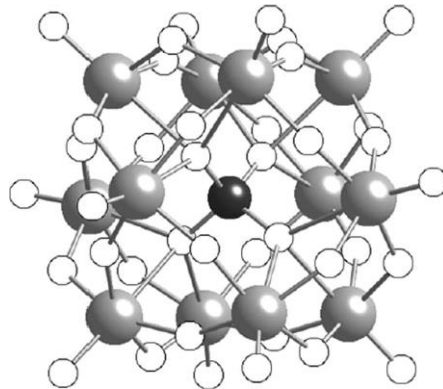
Hipofosfito determinatzeko beste metodo bat ioi-kromatografia da (K.L. Foster et. al., 2004). Ioi-kromatografia ioien determinaziorako erabiltzen den teknika bat da eta ioi-trukean oinarrituta dago. Fase mugikor baten laguntzaz lagina fase geldikor batetik pasaratzen da, eta ioiak fase geldikor horrekiko duten afinitatearen arabera aterako dira. Hau da, zenbat eta afinitate handiagoa, orduan eta beranduago pasatuko da ioia detektatutik. Ioi-kromatografiaren eragozpenik nagusia da garestia dela, erabili behar diren tresnak garestiak baitira.

Gaur egun estalduren industrian hipofosfito determinatzeko erabiltzen diren teknika eta metodoek dituzten eragozpenak ikusita, interesgarria da metodo simple eta azkarrago bat garatzea, eta anioia kontrolatzeko errektibo askorik behar ez duena.

Helburu horrekin, molibdeno urdina izeneko errektzioan oinarritutako metodo kolorimetrico bat garatu da. Errektzio hau fosfatoak (PO_4^{3-}) determinatzeko asko erabiltzen den errektzioa da. Errektzio honek bi etapa ditu: lehenik, molibdenoa fosfatoaren oxigenoekin elkartzen da konplexu bat eratzeke (1. irudia), kolore horikoa eta absortibitate txikia daukana. Horregatik, bigarren pauso bat egiten da, eta konplexuko molibdeno batzuk Mo(VI)-tik Mo(V)-era erreduzitzen dira, kolore urdineko konplexu askoz ere biziago bat sortuz, Ultramore-Ikuskor espektrofotometria (UV-Vis) bidez determinazioa ahalbidetzen duena. Hona hemen prozesu honen bi etapak (Nagui et al., 2015):



1. irudia. P(V)-Mo konplexuaren egitura. Esfera beltzak, grisak eta zuriak P, Mo eta O dira, hurrenez hurren (Nagul et al., 2015).



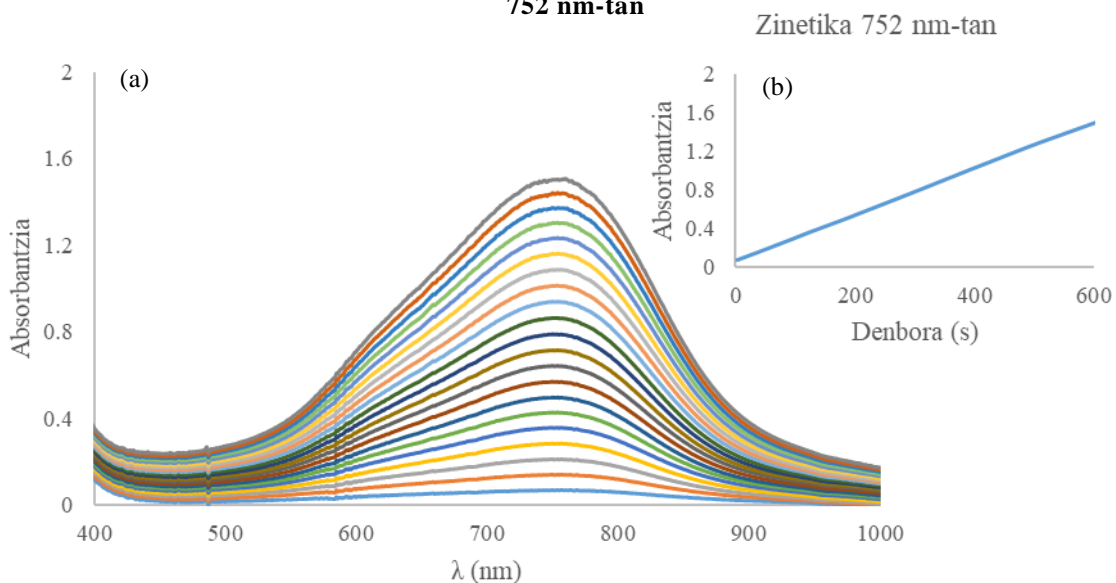
Erreakzio horrekin hipofosfitoa determinatzeko erreferentziak aurki daitezke bibliografian. Horietako batean fosfatoen interferentziak ezinezkoa egiten du hipofosfitoaren kontzentrazioa aurrerata (Scanzillo, 1954), eta beste batean (Anton, 1965) 30 minutu itxaron behar dira determinazioa egiteko. Horregatik, lan honetan hipofosfitoaren analisia optimizatu nahi da molibdeno urdina erreakzioa oinarri hartuta, azido klorhidrikoa (HCl) erabiliz erreakzio ingurunea azidoa izan dadin, eta sodio sulfitoa (Na_2SO_3) erreduktore gisa.

3. Ikerketaren muina

3.1. Hipofosfitoaren determinazioa

Lehenik eta behin, hipofosfitoaren determinazioa egiteko baldintzak optimizatu dira. Horretarako, HCl kontzentrazioa optimoa eta neurketa-denbora zehaztu dira, azken hori erreakzioa ez delako berehalakoa eta zinetika baten bidez jarraitu behar baita. 2.(a) irudian, 0.8 mM hipofosfito neurketa baten espektroak agertzen dira, 10 min-tan zehar 30 segunduro neurtu ondoren. 2.(b) irudian, berriz, zinetikaren kurba ikus daiteke absorbantzia maximoan, hau da, 752 nm-tan.

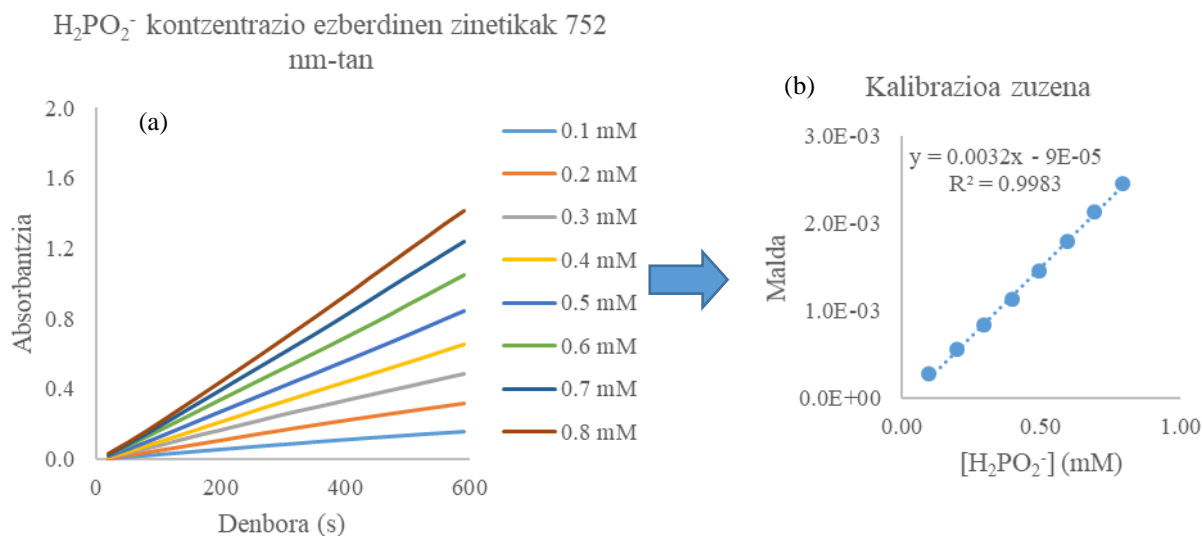
2. irudia. (a) Espektroak denbora desberdinetan, 0.8 mM hipofosfito patroiarentzat. (b) Zinetika 752 nm-tan



Aurreko irudian ikus daitezkeen bezala, hipofosfitoaren eta molibdenoaren arteko erreakzioak 752 nm-tan absorbantzia maximo dauka, eta gainera, erreakzioa berehalakoa ez denez, denborak aurrera egin ahala konplexuak kolore gehiago hartzen du. Horregatik, kalibrazio zuzen bat

egitea erabaki da, seinale gisa 752 nm-tako zinetikaren malda erabiliz, 3. irudian ikusten den bezala.

3. irudia. (a) Hipofosfito kontzentrazioaren araberrako zinetikak 752 nm-tan. (b) 752 nm-tako maladak erabiliz eraikitako kalibrazio zuzena.



3.(b) irudian ikus daitekeenez, modu honetan hipofosfito determinatzeko kalibrazio zuzen on bat lortu da. Lortutako detekzio-muga (LOD, *Limit of Detection*) 0,03 mM-ekoa da, eta tarte lineala 0,1 – 0,8 mM bitartekoa. Gainera, doitasuna eta zehaztasuna onak izan dira (% 1,1 - % 3,2 eta % 1,2 - % 5,5 artekoak hurrenez hurren).

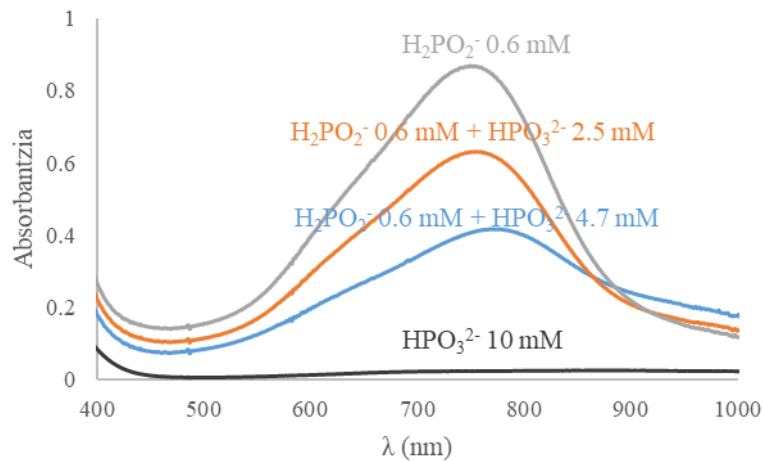
Emaitza horiek ikusita esan daiteke metodo kolorimetrico bat garatu dela hipofosfitoaren kontzentrazioa modu zehatz batean neurtu ahal izateko. Gainera, oso hondakin gutxi sortzen dira, guztira 2,6 mL, erreakzioa zuzenean kubetan gauzatzen baita, eta estalduren industrian tradizionalki erabiltzen diren metodoak baina azkarragoa da.

3.2. Fosfitoaren interferentzia

Sarreran azaldu den bezala, hipofosfitoaren degradazio-produktua fosfito da, eta nikel-bainuetan etengabe metatzen da. Anioi honek molibdenoarekin konplexu koloredunak eratzen ez duen arren, eta hasiera batean hipofosfitoaren determinazioan eraginik izango ez duela eman dezakeen arren, esperimentalki fosfitoaren presentziak molibdenoak eta hipofosfitoak osatzen duten konplexu urdinaren absorbantzia maximoa murrizten duela frogatu da. 4. irudian fosfitoak (HPO_3^{2-}) berez kolorea xurgatzen ez duela ikus daiteke, hipofosfitoak (H_2PO_2^-) 752 nm-tan maximo ematen duen bitartean. Aldiz, fosfito gehitzeak maximoa gutxitzea eragiten duela ere ikus daiteke, eta gainera, eskuinerantz desplazatzen dela.

Fosfitoak eragiten dituen aldaketek nikel-bainuetan hipofosfito determinatzeko arazo bat suposatzen dute. Lehen neurketetan fosfito askorik ez dagoen arren, bainua erabiltzen den heinean geroz eta gehiago eratzen da, eta ondorioz ezin da hipofosfitoaren determinazioa egin 752 nm-ko malda erabiliz. Horregatik guztiagatik, kontzentrazio-matrize batekin lan egitea erabaki da; matrize horretan, hipofosfito kontzentrazioa ez ezik, fosfitoak espektroei ematen dien aldakortasuna ere gehitu nahi izan da. Horrela, 47 puntuko matrize bat osatu zen, non hipofosfitoaren kontzentrazioa 0,2 mM-etik 1 mM-era doan, eta fosfitoarena 0,4 mM-etik 6 mM-era.

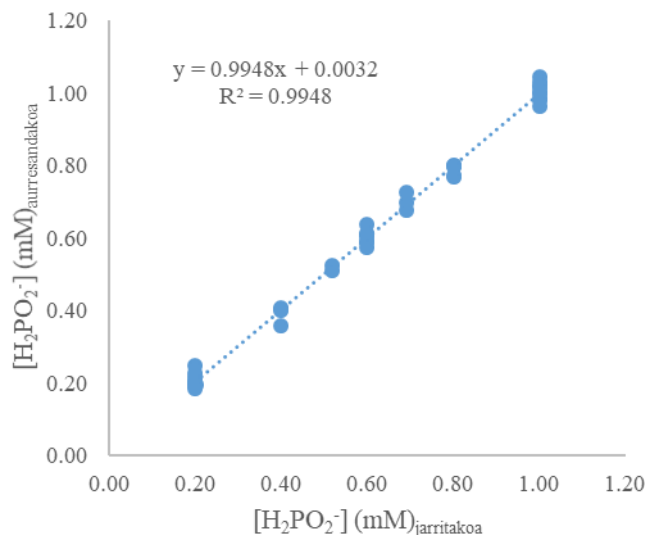
4. irudia. Fosfitoaren interferentziak espektroan sortzen dituen aldaketak.



Kasu honetan hipofosfito-kontzentrazioaren eta zinetikaren maldaren arteko erlazio lineala galtzen denez, erregresio lineala baino erregresio-eredu konplexuagoak bilatu behar dira, PLS-a bezalakoa. PLS (*Partial Least Squares Regression*) edo Minimo Karratu Partzialen Bidezko Erregresioa aldagai anitzeko kalibratze teknika bat da eta datu multzoen arteko erlazioak aurkitzeko balio du. Kasu honetan espektroek eta zinetikek ematen duten informazioa hipofosfito edukiarekin erlazionatzea bilatuko da. Horrela, laginen kontzentrazioa aurrerata ahalbidetzen duen kalibratze-eredu bat sortzen da.

Eredu onena 400 eta 1000 nm arteko espektro-eremua eta 10 minutuko zinetikak erabiliz lortu da. 5. irudian erakusten den kalibratze ereduak aurrerandako eta erreferentziako balioen artean % 3,1eko errore erlatiboa du, eta detekzio-muga (LOD, *Limit of Detection*), fidagarritasunez detekta daitezkeen kontzentrazio txikiena, 0,06 mM-ekoa da. Detekzio-muga kalkulatzeko 5. irudian erakusten den maldaren (aurrerandako kontzentrazioa vs jarritako kontzentrazioa) desbideratzea erabili da. Metodoaren tarte lineala 0,2 eta 1 mM artekoa da.

5. Irudia. PLS ereduaren erabilera hipofosfito eta fosfito kontzentrazio ezagunak dituzten patroiaren aurrerandako kontzentrazioak, erreferentziako kontzentrazioaren aurrean.

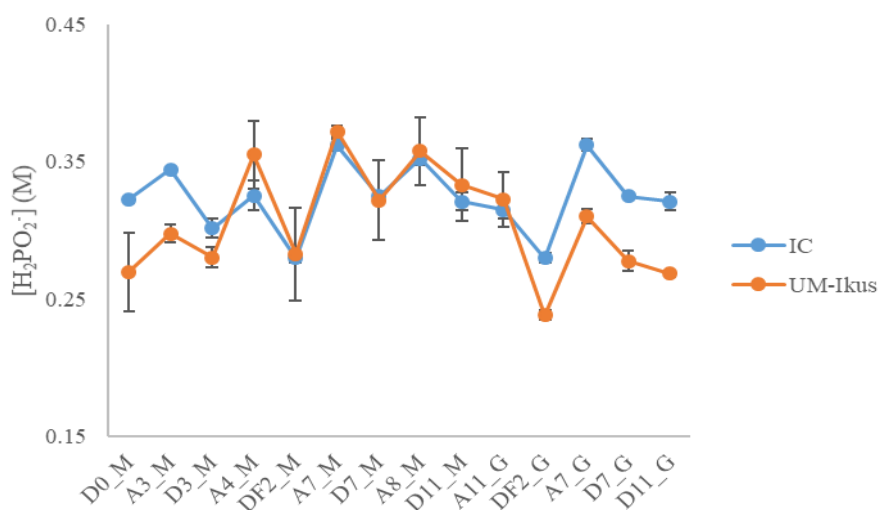


Bestalde, doitasuna eta zehaztasuna hiru egun ezberdinetan neurtutako zinetikekin kalkulatu dira. Egun bakoitzean eta sei aldiz 0,4 eta 0,8 mM kontzentrazioko patroiak prestatu eta neurtu dira, fosfito kontzentrazio desberdinak gehituz (1 mM eta 3 mM). Doitasuna desbideratze

estandarren bidez kalkulatu da eta zehaztasuna lortutako kontzentrazioa balio teorikoarekin konparatuz.. Doitasunean lortutako desbideratze estandar erlatiboak % 7,6 eta % 25,0 artean daude; eta zehaztasunaren kasuan erroreak % 8,5 eta % 23,0 artean. Kasu guztietan, errore altuak lortzen dira gehitutako fosfitoa 3 mM denean. Hori normala da, fosfito kontzentrazio altuagoetan honen interferentzia handiagoa baita, eta ondorioz, determinazioa zailagoa.

Aldagai anitzeko kalibratio-eredua erabiliz lortutako erroreak maldarekin lortutakoak baino handiagoak izan arren, modu horretan hipofosfito kontzentrazioaren jarraipena egin daiteke ingurunean fosfitoa egon arren. Horregatik, eredu hau laborategian prestatutako Ni-P bainu batetik ateratako laginetan hipofosfito determinatzeko erabili da, eta erreferentzia-metodo gisa, metodoaren zehaztasuna balioztatzeko, ioi-kromatografia. 6. irudian bi teknikak aplikatuz lortutako emaitzak laburbildu dira.

6. irudia. Ioi-kromatografia (IC) eta espektrofotometria ultramore-ikuskorraren bidez aurreesandako laginen hipofosfito kontzentrazioa eta bakoitzaren desbiderazio estandarra.



6. irudian ikus daitekeenez, lagin batzuk berdin aurreikusten dira bi tekniken bidez, eta beste kasu batzuetan, bi metodoek antzeko joerak dituzte, hau da, kontzentrazioa lagin batetik beste batera igotzen bada, bi teknikekin antzeman daiteke. Gainera, PLS ereduarekin lortzen diren errore erlatiboak, IC bidez lortutako balioak erreferentziatzen hartuta, guztiak % 16,6tik beherakoak dira, eta, batzaz beste, % 8,5eko errore erlatiboa ematen dute.

4. Ondorioak

Lan honen lehen ondorioa hipofosfito molibdeno urdinaren erreakzioaren bidez eta espektrofotometria UM-Ikuskorra erabiliz determina daitekeela da. Bibliografian hipofosfito determinatzeko aurki daitezken metodoak teknika kromatografiko edo metodo bolumetrikoetan oinarritzen dira. Garatutako metodoak zenbait abantaila ematen ditu metodo hauekiko; balorazioa baino azkarragoa da, eta ioi-kromatografia baino merkeagoa.

Bigarren ondorioa da fosfitoaren presentzian, hipofosfitoaren determinazioa proposatutako metodoa aplikatuz ezin dela modu erraz batean egin eta PLS bezalako erregresio-eredu konplexuak erabili behar dira. Horrela, molibdeno urdinaren erreakzioa erabiltzea lortu da nikel bainuetan hipofosfito-kontzentrazioaren bilakaera kontrolatzeko. Metodo espektrofotometrikoak bi abantaila nagusi eskaintzen ditu balorazio tradizionalarekiko: alde batetik, neurketa egiteko 10 minutu bakarrik behar dira, eta iodometriarekin, aldiz, 30. Bestalde, beharrezkoa den lagin kantitatea murrizten da, 5 mL-tik 5 µL-ra, hau da 1000 aldiz, eta sortzen diren hondakinak 2,6 mL besterik ez dira. Beraz, metodo erabilgarria izan daiteke hipofosfitoaren kontrola egiteko elektroless bainuetan.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lan honetatik abiatuta egiteko lana dago. Batetik, hipofosfitoaren determinazio bera hobetzea dago, erreakzio baldintzak eta kalibratze-eredua guztiz optimizatzea. Bestetik, erreakzio bera garatzen saiatzea baina espektrofotometria UM-Ikuskorra erabili ordez, irudi digitalaren analisisa erabilita. Halaber, interesgarria izango litzateke fosfitoa kontrolatzeko metodo bat garatzea. Horretarako lehen urratsa lan honetan ikusitako interferentzia modelatzen saiatzea izan litzateke, eta bestela alternatibaren bat bilatzea.

6. Erreferentziak

- Albizu, G., Bordagaray, A., Dávila, S., Garcia-Arrona, R., Ostra, M., Vidal, M. (2020), Analytical control of nickel coating baths by digital image analysis, *Microchemical Journal*, 154, 104600.
- Anton, A. (1965), Spectrophotometric determination of hypophosphite in the presence of phosphate, *Analytical Chemistry*, 37, 1422-1423.
- Hari Krishnan, K., John, S., Srinivasan, K.N., Praveen, J., Ganesan, M., Kavimani, P.M. (2006), An overall aspect of electroless Ni-P depositions - A review article, *Metallurgical and materials transactions A*, 37A, 1917-1926.
- Kanani, N. (2004), *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier, Alemania.
- Mallory, G.O. eta Hajdu, J.B. (1990), *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, William Andrew, Orlando, FL.
- McDowell, M. M., Ivey, M. M., Lee, M. E., Firpo, V. V.V.D., Salmassi, T. M., Khachikian, C. S., Foster, K. L. (2004), Detection of hypophosphite, phosphite, and orthophosphate in natural geothermal water by ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1039, 105-111.
- Nagul, E. A., Mckelvie, I.D., Worsfold, P., Kolev, S.D. (2015), The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box, *Analytica Chimica Acta*, 890, 60-82.
- Rossmann, J., Portala, F., Kirner, G., Steinbach, A. (begiratua: 2021/03/08), Monitoring of nickel sulfate, hypophosphite and alkalinity in electroless nickel plating baths, Methrom..
- Scanzillo, A. P. (1954), Spectrophotometric determination of sodium hypophosphite as a molybdenum blue complex, *Analytical Chemistry*, 26, 411-412.
- Stankiewicz, A., Szczygieł, S., Szczygieł, B. (2013), Summary of existing models of the Ni-P coating electroless deposition process, *International Journal of Chemical Kinetics*, 45, 755-762.
- Sudagar, J., Lian, J., Sha, W. (2013), Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 183-204.

7. Eskerrak

Lan hau Euskal Herriko Unibertsitateak (PIF 18/282) emandako dirulaguntzei esker eraman da aurrera.