

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-20-27>

ВЫБОР МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ И БОРА В ЛИТИЙ-БОРНОМ СПЛАВЕ

© Анна Алексеевна Калинина*, Ирина Андреевна Конопкина,
Ольга Викторовна Вахнина, Ирина Викторовна Королева,
Кира Борисовна Жогова, Светлана Александровна Анникова

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»), Россия, 607190, Нижегородская область, г. Саров, пр. Мира, д. 37;

*e-mail: otd4@expd.vniief.ru

*Статья поступила 11 сентября 2022 г. Поступила после доработки 3 ноября 2022 г.
Принята к публикации 24 ноября 2022 г.*

В химических источниках тока в качестве анодного материала для батарей с соевым расплавом используют литий-борный сплав с высоким содержанием лития (до 70 %). В данной статье представлен комплекс разработанных методик определения свободного лития, общего лития и общего бора в литий-борном сплаве, содержащем не более 70 % лития и не менее 26 % бора. Найдены оптимальные условия проведения пробоподготовки литий-борного сплава и экстракции из него свободного лития. Разработанные методики предназначены для экстракционно-титриметрического определения свободного лития в диапазоне содержаний от 20 до 50 % с относительной суммарной погрешностью не более 1,1 %, определения общего лития методом атомно-эмиссионной спектроскопии с атомизацией в пламени в диапазоне от 59,0 до 96,0 % с относительной суммарной погрешностью не более 2,7 % и общего бора методами потенциометрического титрования в диапазоне содержаний от 5 до 40 % с относительной суммарной погрешностью не более 1,3 % и атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени в диапазоне от 4,9 до 50,7 % с относительной суммарной погрешностью не более 4,9 %. Представлены результаты анализа производственных проб литий-борного сплава на содержание свободного лития, общего лития и общего бора. Показано, что применение двух методик для определения общего бора в литий-борном сплаве позволяет получить результаты, имеющие сходимость в рамках погрешности измерений. Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут быть использованы для входного контроля и сопровождения технологического процесса производства литий-борного сплава и изделий из него.

Ключевые слова: литий-борный сплав; свободный литий; определение общего лития; определение общего бора; экстракционно-титриметрический метод; потенциометрия; атомно-эмиссионная спектроскопия с атомизацией в пламени (ПАЭС); атомно-абсорбционная спектроскопия с атомизацией в пламени (ПААС).

THE CHOICE OF METHODS FOR LITHIUM AND BORON DETERMINATION IN LITHIUM-BORON ALLOYS

© Anna A. Kalinina*, Irina A. Konopkina, Ol'ga V. Vakhnina,
Irina V. Koroleva, Kira B. Zhogova, Svetlana A. Annikova

FSUE "RFNC VNIIEF", 37, Mira prosp., Sarov, Nizhni Novgorod obl., 607190, Russia; *e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Received September 11, 2022. Revised November 3, 2022. Accepted November 24, 2022.

A lithium-boron alloy (LBA) with a high lithium content (up to 70%) is used as an anode material for molten salt batteries in chemical sources of current. We present a complex of developed techniques for determining mass fractions of free lithium, total lithium, and total boron in lithium-boron alloys containing lithium mass fractions no more than 70%, boron mass fractions — no less than 26%. Optimal conditions for preparation of LBA samples and subsequent free lithium extraction from them are determined. The developed techniques are intended for i) extraction-titrimetric determination of free lithium in a content range of 20 – 50% (the relative total error no more than 1.1%); ii) determination of the total lithium content using flame atomic emission spectrometry in a content range of 59.0 – 96.0% (the relative overall error no more than 2.7%); iii) determination of the total boron content by two methods, i.e., potentiometric titration within a content range of 5 – 40% (the relative total error no more than 1.3%) and flame atomic absorption spectrometry within a content range of 4.9 – 50.7% (the relative total error no more than 4.9%). The results of analysis of full-scale LBA samples for the content of free lithium, total lithium and

total boron are presented. It is shown that the application of two techniques for the determination of total boron content in lithium-boron alloys makes it possible to get the convergent results within the limits of measurement errors. The developed techniques are certified by the metrological service of the enterprise and can be used for the incoming and process control of the LBA production.

Keywords: lithium-boron alloy; free lithium; determination of total lithium; determination of total boron; extraction-titrimetric method; potentiometric method; flame atomic emission spectrometry (FAES); flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Введение

Химические источники тока (ХИТ) используют в различных отраслях техники. Существует множество вариантов ХИТ, которые широко применяются для энергоснабжения переносной и стационарной аппаратуры, а также различных бытовых устройств. Развитие ряда направлений современной техники (электроники, ракетостроения, космических исследований и др.) привело к росту объема производства ХИТ и, как следствие, к необходимости повышения их основных показателей и постоянному контролю качества.

В качестве анодного материала для изготовления ХИТ часто применяют металлический литий благодаря большому отрицательному потенциалу в ряду напряжений металлов и малому атомному весу. Эти характеристики позволяют создать источники тока с анодным материалом на основе лития с очень высокой удельной энергией [1, 2]. Однако при разработке энергоемкого ХИТ необходимо учитывать, что вследствие низкой температуры плавления чистого лития (+180,6 °C) накладывається ограничение на его использование в качестве анодного материала для батарей с соевым расплавом (расплавленными электролитами). Эту проблему решают, используя сплавы с высокой температурой плавления, которые позволяют предотвратить растекание свободного лития при температуре выше 180 °C, в частности, литий-борный сплав. Существуют технологии получения материала с высоким (до 70 %) содержанием лития, что позволяет максимально повысить энергоемкость ХИТ. Одним из способов получения литий-борного сплава является растворение бора в расплавленном литии при медленном повышении температуры до отверждения при ~680 °C [3]. При этом образуется несколько фаз, одна из которых — свободный литий, количество которого является основным показателем качества сплава. Определение в составе литий-борного сплава свободного лития, общего лития и общего бора является актуальной задачей для контроля процесса производства сплава или изделий из него. В литературе описано много способов определения лития и бора в различных материалах [4–16]. Среди инструментальных методов определения бора широко применяют атомно-абсорбционную спектрометрию с атомизацией в пламени (ПААС) [15]. Метод

ПААС является селективным и позволяет определить бор в широком диапазоне концентраций с минимальными затратами времени на подготовительные операции. Однако по точности метод ПААС уступает другому не менее распространенному методу — потенциометрическому титрованию, для которого, кроме того, не требуется дорогостоящего оборудования.

Поскольку соединения лития чрезвычайно востребованы в промышленности и народном хозяйстве, для контроля его содержания в различных объектах применяют множество методов — от классических методов анализа до современных физико-химических [12]. Гравиметрические, титриметрические и фотометрические методы характеризуются невысокой селективностью, значительной продолжительностью и трудоемкостью анализа. Альтернативой указанным методам при определении Li в литий-борном сплаве может служить атомно-эмиссионная спектрометрия с атомизацией в пламени (ПАЭС) благодаря удобству, скорости, селективности и относительно малому влиянию матричных помех [15].

Несмотря на большой выбор методов определения содержания общего лития в литературе можно найти лишь некоторые сведения о способах определения свободного лития. Существующие публикации посвящены определению свободного лития в литий-борном сплаве титриметрическим методом, а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии, с использованием которой и было подтверждено присутствие металлического Li в сплавах, обогащенных литием [11, 12]. Указанные методы достаточно трудоемки в реализации и характеризуются высокой продолжительностью анализа. Альтернативным способом определения свободного лития в литий-борном сплаве может стать экстракционно-титриметрический метод, отличающийся высокой точностью анализа [11].

Таким образом, цель настоящей работы — адаптация известных подходов для определения в литий-борном сплаве общего содержания бора методами ПААС и потенциометрического титрования, общего содержания лития — методом ПАЭС, свободного лития — экстракционно-титриметрическим методом и разработка соответствующих методик.

Экспериментальная часть

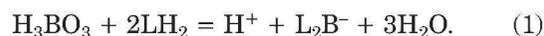
В работе использовали литий-борный сплав, изготавливаемый на предприятии ООО «НПП «ЛИБОР» (г. Верхний Уфалей Челябинской области). Пробы хранили в боксе в атмосфере аргона с содержанием влаги не выше $0,04 \text{ г/м}^3$. Образцы представляли собой ленты различной толщины, покрытые налетом серого или асфальтового цвета. Налет на ленте образуется в связи с высокой реакционной способностью литий-борного сплава, поскольку он легко гидролизует и быстро тускнеет вследствие образования оксида и нитрида лития.

Пробоподготовка. Перед отбором проб в боксе проводили зачистку образцов со всех сторон до металлического блеска с помощью скальпеля на пластине из нержавеющей стали. Очищенную пробу массой $\sim 0,30 \text{ г}$ взвешивали на весах неавтоматического действия специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 с допускаемой погрешностью взвешивания при эксплуатации $\pm 0,0001 \text{ г}$ в интервале до 50 г включительно (обозначение по реестру средств измерений — № 26554-04).

Для определения общего лития и общего бора пробу литий-борного сплава предварительно растворяли. Для этого навеску пробы помещали в кварцевую колбу, которую соединяли с обратным холодильником, и по каплям приливали 4 см^3 дистиллированной воды, при этом стенки колбы охлаждали. По окончании бурной реакции растворения прибавляли по каплям 4 см^3 концентрированной азотной кислоты. По окончании выделения густых бело-желтых паров прибавляли 1 см^3 дистиллированной воды, перемешивали покачиванием и ставили колбу с холодильником на электрическую плитку. Раствор в колбе нагревали до кипения и кипятили в течение 30 мин , не допуская бурного кипения. После раствор охлаждали до температуры $\sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , обмывая стенки колбы и холодильник горячей водой. После охлаждения мерной колбы с раствором до комнатной температуры объем раствора доводили до метки водой и тщательно перемешивали.

Определение общего содержания бора методом потенциометрического титрования. В результате приведенной пробоподготовки в растворе пробы образуется борная кислота. Прямое титрование борной кислоты щелочью неприменимо, так как H_3BO_3 в водных растворах слабо диссоциирована ($K_{\text{дисс}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$) и точка эквивалентности находится при pH 11. В этой области pH трудно найти индикатор, который дает четкий переход окраски [13]. На практике в количественном химическом анализе используют

способность борной кислоты в присутствии полиолов (LH_2), например, маннита, образовывать стабильный анионный комплекс по реакции



Реакция борной кислоты с маннитом в растворах протекает количественно с образованием достаточно сильной маннитоборной кислоты, которую титруют щелочью [14]. На этом основан метод алкалиметрического титрования, используемый в данной работе для определения бора в виде маннитоборной кислоты. Для индикации точки эквивалентности использовали pH-метр-иономер «Экотест-120» (ТУ 4215-004-41541647) с пределом допускаемой абсолютной погрешности измерительного преобразователя не выше $\pm 0,2 \text{ мВ}$ при значении измеряемых потенциалов до $\pm 4000 \text{ мВ}$ (обозначение по реестру средств измерений — № 17659-03).

Градуировку иономера проводили с использованием буферных растворов, для получения которых использовали стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов СТ-12 pH 2 разряда по ГОСТ 8. 135 (обозначение по реестру средств измерений — № 43928-10):

pH 9,18 — натрий тетраборат 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (СТ-12-5);

pH 6,86 — калий дигидрофосфат KH_2PO_4 , натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 (СТ-12-4);

pH 1,65 — калий тетраоксалат 2-водный $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (СТ-12-1).

Для установления точной концентрации раствора титранта — гидроксида натрия — использовали вещество известного состава (ВИС) — раствор бора с концентрацией ионов В $9967 \pm 52 \text{ мкг/см}^3$ в растворе NH_4OH с объемной долей 1,5 % (Inorganic Ventures, США, Lot Number — M2-B661778, Starting Material — Recrystallized Boric Acid, 100,0000 %).

Для титрования аликвоту раствора пробы объемом 10 см^3 , отобранную пипеткой, помещали в стакан вместимостью 150 см^3 , прибавляли цилиндром 60 см^3 воды, погружали электроды ЭСЛ-43-07 и ЭВЛ-1М3.1. Доводили pH раствора до значения 6,90, добавляя 20 %-ный раствор гидроксида натрия, затем — 10 %-ный и 0,1 М раствор NaOH , фиксируя показания pH-метра. Затем в стакан добавляли 4 г маннита и титровали маннитоборную кислоту из бюретки 0,1 М раствором гидроксида натрия до значения pH 6,90. Добавляли еще порцию маннита массой 4 г и в случае снижения pH продолжали титрование раствора до значения pH 6,90. Фиксировали объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование. По полученному значению

рассчитывали общее содержание бора (%) в навеске пробы литий-борного сплава по формуле

$$X = \frac{100TV}{10m \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2)$$

где T — концентрация раствора гидроксида натрия по бору, мг/см³; V — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование аликвоты пробы, см³; 100 — объем раствора пробы, см³; 10 — объем аликвоты раствора пробы, см³; m — масса навески пробы, г; 1000 — коэффициент перевода массы навески из г в мг.

Определение общего содержания бора методом ПАЭС. Для атомизации бора использовали сильно обогащенное пламя ацетилен — закись азота [15, 16]. Скорость потока ацетилена составляла 8,6 дм³/мин, N₂O — 11 дм³/мин, длина щели горелки — 50 мм.

Для определения общего бора в сплаве использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-7000 (Shimadzu, Япония) (обозначение по реестру средств измерений — № 19381-09) с лампой с полым катодом из бора (Heraeus, Англия) в качестве селективного источника излучения ($\lambda = 249,8$ нм).

Рабочие растворы проб литий-борного сплава для анализа готовили путем разбавления исходного раствора в два раза.

Градуировку спектрофотометра для определения 4,9 – 50,7 % бора проводили с использованием серии растворов сравнения с концентрацией бора 200, 600, 1000 мкг/см³, что соответствует ~0,100 – 0,500 единиц абсорбции. Растворы сравнения готовили путем разбавления водного раствора ионов бора с концентрацией 9967 ± 52 мкг/см³ с введением растворов аммиака, карбоната лития, концентрированной азотной кислоты и бидистиллированной воды. Аппроксимацию градуировочной зависимости поглощения (Y_i) от концентрации (C_i) и расчет содержания бора осуществляли с помощью программного обеспечения спектрофотометра по квадратичной зависимости вида

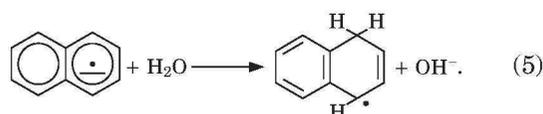
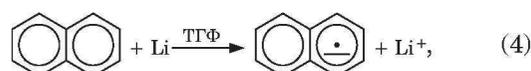
$$Y_i = a_i C_i^2 + b_i, C_i + c_i, \quad (3)$$

где a_i , b_i и c_i — коэффициенты, рассчитанные методом регрессионного анализа.

Общее содержание бора в литий-борном сплаве вычисляли как среднее арифметическое трех результатов параллельных определений.

Определение свободного лития экстракционно-титриметрическим методом. Щелочные металлы взаимодействуют с ненасыщенными ароматическими соединениями в полярных эфирных растворителях и образуют ароматические анион-радикалы, которые участвуют в хи-

мической реакции путем передачи электрона реакционноспособному партнеру с дальнейшей регенерацией нейтрального ароматического углеводорода [11]. В качестве ненасыщенного ароматического соединения был выбран нафталин, а эфирного растворителя — тетрагидрофуран (ТГФ) [11]. Экстракцию свободного лития из литий-борного сплава проводили осушенным нафталином (Acros Organics) с содержанием основного вещества не менее 98 %, растворенным в безводном тетрагидрофуране (Merck) с содержанием основного вещества не менее 99,9 %. Для этого помещали навеску сплава в колбу Кн-1 (ГОСТ 25336) с раствором нафталина, плотно закрывали колбу пробкой и ставили на перемешивающее устройство ПЭ-6300, установив частоту колебаний платформы 40 мин⁻¹. Пробу перемешивали в течение 5 ч, а затем оставляли на ночь. За это время вследствие прохождения реакции образуется анион-радикал изумрудно-зеленого цвета:

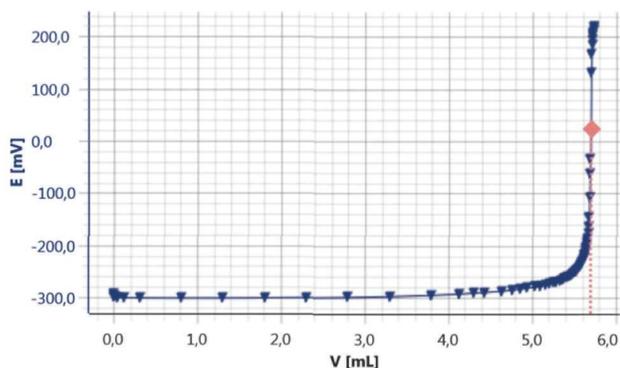


Образование окрашенного анион-радикала является одновременно и качественной реакцией на присутствие в исследуемом образце свободного лития. Это связано с тем, что фазы типа «борид лития» ($\text{Li}_x\text{-B}_y$) не взаимодействуют с нафталином, о чем свидетельствуют данные, приведенные в статье [7].

Для отделения продукта реакции (4) от связанного с бором лития применяли метод декантации. Для этого окрашенный в зеленый цвет раствор переносили в делительную воронку таким образом, чтобы нерастворившаяся часть литий-борного сплава осталась в колбе. Колбу с раствором обмывали 10 см³ ТГФ, который также переносили в делительную воронку.

Для проверки полноты экстракции лития из литий-борного сплава твердый остаток ($\text{Li}_x\text{-B}_y$) после экстракции снова помещали в свежий раствор нафталина в ТГФ и проводили дополнительную экстракцию. Массовая доля свободного лития после дополнительной экстракции составила не более ~0,072 %.

После декантации в делительную воронку добавляли 100 см³ дистиллированной воды и перемешивали. В результате протекает гидролиз окрашенного анион-радикала по реакции (5), и органическая фаза обесцвечивается. При этом количество образовавшегося гидроксида лития эквивалентно содержанию свободного лития.



Кривая титрования при определении свободного лития в литий-борном сплаве

Titration curve at determining free lithium in lithium-iron alloy

После расслаивания фаз водную фазу переносили в колбу для титрования, не допуская попадания в нее органической фазы, затем в делительную воронку добавляли еще 10 см³ дистиллированной воды, перемешивали и после расслаивания переносили водную фазу в ту же колбу для титрования. Выделившийся в результате гидролиза гидроксид лития титровали раствором соляной кислоты с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Титрование проводили с использованием автоматического титратора серии Titration Excellence T50 (Mettler-Toledo) утвержденного типа (обозначение по реестру средств измерений — № 33902-07) и комбинированного стеклянного pH-электрода Plug & Play DGI 115-SC для титрования в водной среде. Типичная кривая титрования при определении свободного лития в литий-борном сплаве представлена на рисунке.

Содержание свободного лития в литий-борном сплаве (%) вычисляли по формуле

$$X_1 = \frac{100T_1V_1}{10m \cdot 1000} \cdot 100, \quad (6)$$

где V_1 — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³; T_1 — концентрация раствора соляной кислоты по литию, мг/см³; 1000 — коэффициент пересчета массы из г в мг.

Определение общего содержания лития методом ПАЭС. Метод ПАЭС позволяет определять литий с очень высокими чувствительностью и селективностью [16] по резонансной атомной линии 670,8 нм.

Для атомизации лития применяли пламя ацетилен-воздух и горелку с длиной щели 97 мм. Скорость потока ацетилена составляла 2,2 дм³/мин, воздуха — 15 дм³/мин.

Для определения общего содержания лития в диапазоне от 59,0 до 96,0 % использовали спек-

трофотометр AA-7000 (Shimadzu, Япония). Перед анализом раствор пробы разбавляли в 5000 раз бидистиллированной водой. В качестве ионизационного буфера в раствор пробы вводили раствор хлорида цезия с концентрацией 2 мг/см³. Градуировку спектрофотометра проводили с использованием серии растворов сравнения с концентрацией лития 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 мкг/см³, что соответствует ~0,100–0,600 единиц интенсивности (I). Для приготовления растворов сравнения использовали следующие реактивы: ВИС водного раствора, содержащего ионы лития с концентрацией $1,00 \pm 0,01$ мг/см³ (материал ГСО 7780 – 2000 — раствор хлорида лития в 0,1 М соляной кислоте), ВИС водного раствора, содержащего ионы бора с концентрацией $10,037 \pm 0,054$ мг/см³ (Inorganic Ventures, USA; matrix 1,5 % (v/v) NH₄OH). Растворы сравнения готовили путем разбавления раствора, содержащего ионы лития, с введением раствора, содержащего ионы бора, учитывая теоретическое соотношение Li и B в растворе пробы.

Аппроксимацию градуировочной зависимости и расчет концентрации лития осуществляли по квадратичной зависимости вида (3).

Обсуждение результатов

Для оценки случайной составляющей погрешности определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом потенциометрического титрования проводили двадцать параллельных определений. Систематическую составляющую рассчитывали в соответствии с РМГ 61–2010 [17], учитывая погрешность взвешивания, погрешность приготовления растворов и отбора аликвоты пробы, погрешность, приписанную ВИС, погрешность бюретки и случайную погрешность определения концентрации раствора гидроксида натрия по бору.

Метрологические характеристики разработанной методики определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом потенциометрического титрования приведены в табл. 1.

Для оценки случайной составляющей погрешности определения общего содержания бора методом ПАЭС проводили двадцать параллельных определений. Систематическую составляющую погрешности рассчитывали с учетом погрешностей установления градуировочной зависимости, приготовления растворов для получения градуировочной зависимости и приготовления рабочих растворов проб.

Метрологические характеристики разработанной методики определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом ПАЭС приведены в табл. 2.

Случайную составляющую погрешности при экстракционно-титриметрическом определении свободного лития оценивали по результатам двадцати параллельных определений. Систематическую составляющую рассчитывали с учетом погрешности взвешивания, погрешностей приготовления растворов и отбора аликвоты пробы, погрешности, приписанной ВИС, и случайной погрешности определения концентрации раствора соляной кислоты по литию.

Метрологические характеристики разработанной методики определения свободного лития в литий-борном сплаве приведены в табл. 3.

Случайную составляющую погрешности определения общего содержания лития методом ПАЭС оценивали по результатам двадцати параллельных определений. Систематическую составляющую рассчитывали с учетом погреш-

ностей установления градуировочной зависимости, приготовления растворов сравнения и рабочих растворов проб.

Метрологические характеристики разработанной методики определения общего содержания лития методом ПАЭС приведены в табл. 4.

В табл. 5 приведены результаты анализа производственных проб литий-борного сплава из нескольких партий.

Полученные результаты определения общего бора методами ПААС и потенциометрического титрования в партиях сплава, приведенные в табл. 5, имеют сходимость в пределах оцененных границ погрешностей описанных методик. Следовательно, для определения общего содержания бора в пробах литий-борного сплава в зависимости от требований к точности результатов и

Таблица 1. Метрологические характеристики методики определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом потенциометрического титрования ($n = 3; P = 0,95$)

Table 1. Metrological performance of the technique for determination of the total boron content in lithium-boron alloys using potentiometric titration ($n = 3; P = 0.95$)

Характеристика	Значение
Диапазон определяемых содержаний бора, %	От 5,0 до 40,0
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения S_r^B	0,0046
Границы относительной случайной погрешности $\delta\epsilon$, %	$\pm 0,54$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности $\delta\theta$, %	$\pm 1,2$
Границы относительной суммарной погрешности δ , %	$\pm 1,3$

Таблица 2. Метрологические характеристики методики определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом ПААС ($n = 3; P = 0,95$)

Table 2. Metrological performance of the technique for determination of the total boron content in lithium-boron alloys using a flame atomic absorption spectroscopy ($n = 3; P = 0.95$)

Характеристика	Значение
Диапазон определяемых содержаний бора, %	От 4,9 до 50,7
Диапазон концентраций бора для установления градуировочной зависимости, мкг/см ³	От 200 до 1000
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения S_r^B	0,039
Границы относительной случайной погрешности $\delta\epsilon$, %	$\pm 4,5$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности $\delta\theta$, %	$\pm 1,9$
Границы относительной суммарной погрешности δ , %	$\pm 4,9$

Таблица 3. Метрологические характеристики экстракционно-титриметрического определения свободного лития в литий-борном сплаве ($n = 3; P = 0,95$)

Table 3. Metrological performance of the technique for determination of the free lithium content in lithium-boron alloys using extraction-titrimetric method ($n = 3; P = 0.95$)

Характеристика	Значение
Диапазон определяемых содержаний свободного лития, %	От 20 до 50
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения S_r^B	0,0086
Границы относительной случайной погрешности $\delta\epsilon$, %	$\pm 1,0$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности $\delta\theta$, %	$\pm 0,44$
Границы относительной суммарной погрешности δ , %	$\pm 1,1$

продолжительности анализа можно использовать оба метода химического анализа.

Заключение

Разработан комплекс методик определения общего содержания бора, общего содержания лития и свободного лития в литий-борном сплаве. Свободный литий определяли экстракционно-титриметрическим методом в диапазоне содержаний от 20 до 50 % с относительной суммарной погрешностью не более $\pm 1,1$ %. Общий литий определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с атомизацией в пламени в диапазоне содержаний от 5,9 до 96,0 % с относительной суммарной погрешностью не более $\pm 2,7$ %. Общий бор определяли двумя методами: потенциометрического титрования в диапазоне содержаний от 5 до 40 % с относительной суммарной погрешностью не более $\pm 1,3$ % и атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени в диапазоне от 4,9 до 50,7 % с относительной суммарной погрешностью не более $\pm 4,9$ %. Показано, что результаты определения общего содержания бора в литий-борном сплаве двумя методами имеют сходимость в рамках оцененных границ погрешностей методик.

Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут применяться для входного контроля или сопровожде-

ния процесса производства литий-борного сплава и изделий из него.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Поваров Ю. М.** Об использовании лития в химических источниках тока / Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов. — М.: Наука, 1977. С. 107.
2. **Морачевский А. Г.** Применение лития и его сплавов в высокотемпературных источниках тока / Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов. — М.: Наука, 1977. С. 108.
3. **Wang F. A., Mitchell M. A., Sutura I., et al.** Crystal structure study a new compound Li_5B_4 / *J. Less-Common Met.* 1978. Vol. 61. N 2. P. 237 – 251. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90219-9
4. **Ахсанова О. Л., Загитов Р. М., Гатиятуллина Л. Я.** Определение бора в алмосиликатном катализаторе методом эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 9. С. 26 – 29.
5. **Элвелл В. Г., Буд Д. Ф.** Анализ новых металлов. — М.: Мир, 1970. — 220 с.
6. **Портер Г., Шуберт Р. К.** Бор. Колориметрические методы определения неметаллов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 217 с.
7. **Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.** Экстракционное концентрирование. — М.: Химия, 1971. — 286 с.
8. **Клитина В. И.** Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья. — М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1976. — 22 с.
9. **Золотарева Н. И., Гражулене С. С.** Использование химически активных добавок для определения бора в графите дуговым атомно-эмиссионным методом / *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. № 2. С. 124 – 129. DOI: 10.31857/S0044450220120166
10. **Sasi Bhusan K., Preeti G. Goswami, Vekatesh K., et al.** Fusion method for sample preparation for isotopic composition determination of boron in refractory materials by thermal ioni-

Таблица 4. Метрологические характеристики определения общего содержания лития в литий-борном сплаве методом ПАЭС ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Metrological performance of the technique for determination of the total lithium content in lithium-boron alloys using a flame atomic emission spectroscopy ($n = 3$; $P = 0.95$)

Характеристика	Значение
Диапазон определяемых содержаний лития, %	От 59,0 до 96,0
Диапазон концентраций лития для установления градуировочной зависимости, мкг/см ³	От 0,3 до 1,2
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения S_p^B	0,013
Границы относительной случайной погрешности $\delta\epsilon$, %	$\pm 1,5$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности $\delta\theta$, %	$\pm 2,2$
Границы относительной суммарной погрешности δ , %	$\pm 2,7$

Таблица 5. Результаты определения свободного лития, общего лития и общего бора в литий-борном сплаве по ТУ 1717-001-12577213-2003

Table 5. Results of determining mass fractions of free lithium, total lithium and total boron in lithium-boron alloys according to technical specifications TU 1717-001-12577213-2003

Номер образца	Свободный литий, экстракционно-титриметрический метод	Общий литий, ПАЭС	Общий бор	
			ПАЭС	Потенциометрическое титрование
1	$37,9 \pm 0,4$	$65,0 \pm 1,8$	$31,0 \pm 1,5$	$30,6 \pm 0,4$
2	$38,1 \pm 0,4$	$66,0 \pm 1,8$	$31,0 \pm 1,5$	$29,4 \pm 0,4$
3	$37,6 \pm 0,4$	$64,1 \pm 1,7$	$28,8 \pm 1,4$	$28,8 \pm 0,4$

- zation mass spectrometry with validation using dissolved and purified samples / *Int. J. Mass Spectrom.* 2021. Vol. 467. 116624. DOI: 10.1016/j.ijms.2021.116624
11. **Kilroy W. P., Angres I.** The extraction and determination of free lithium in Li-B alloys / *J. Less-Common Met.* 1979. Vol. 63. N 1. P. 123 – 128. DOI: 10.1016/0022-5088(79)90215-7
 12. **Полуэктов Н. С.** Аналитическая химия лития. — М.: Наука, 1975. — 203 с.
 13. **Немодрук А. А., Каралова З. К.** Аналитическая химия бора. — М.: Наука, 1964. — 282 с.
 14. **Гурский В. С., Харитонова Е. Ю.** Проточно-инжекционное определение борной кислоты с кондуктометрическим детектированием / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2018. Т. 84. № 12. С. 20 – 24.
 15. **Пупышев А. А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
 16. **Хавезов И., Цалев Д.** Атомно-абсорбционный анализ: Пер. с болг. под ред. С. З. Яковлевой. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.
 17. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012. — 58 с.
 5. **Elwell W. T., Wood D. F.** Analysis of the New Metals: Titanium, Zirconium, Hafnium, Tantalum, Tungsten and Their Alloys. — Elsevier Science & Technology, 1966. — 275 p.
 6. **Porter G., Shubert R. K.** Boron. Calorimetric methods of nonmetals determination. — Moscow: Izd. inostr. lit., 1963. — 217 p. [in Russian].
 7. **Zolotov Yu. A., Kuzmin N. M.** Extraction concentrating. — Moscow: Khimiya, 1971. — 286 p. [in Russian].
 8. **Klitina V. I.** Atomic-absorption analysis of commercial and raw materials. — Moscow: F. É. Dzerzhinskii MDNTP, 1976. — 22 p. [in Russian].
 9. **Zolotareva N. I., Grazhulene S. S.** Using chemically active additives for the arc atomic emission determination of boron in graphite / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 2. P. 185 – 190. DOI: 10.1134/S1061934820120163
 10. **Sasi Bhushan K., Preeti G. Goswami, Vekatesh K., et al.** Fusion method for sample preparation for isotopic composition determination of boron in refractory materials by thermal ionization mass spectrometry with validation using dissolved and purified samples / *Int. J. Mass Spectrom.* 2021. Vol. 467. 116624. DOI: 10.1016/j.ijms.2021.116624
 11. **Kilroy W. P., Angres I.** The extraction and determination of free lithium in Li-B alloys / *J. Less-Common Met.* 1979. Vol. 63. N 1. P. 123 – 128. DOI: 10.1016/0022-5088(79)90215-7
 12. **Poluektov N. S.** Analytical chemistry of lithium. — Moscow: Nauka, 1975. — 203 p. [in Russian].
 13. **Nemodruk A. A., Karalova Z. K.** Analytical chemistry of boron. — Moscow: Nauka, 1964. — 282 p. [in Russian].
 14. **Gurskii V. S., Kharitonova Ye. Yu.** Flow injection determination of boric acid with conductometric detection / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 12. P. 20 – 24 [in Russian].
 15. **Pupyshev A. A.** Atomic absorption spectral analysis. — Moscow: Technosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].
 16. **Chavezov I., Tsalev D.** Atomic absorption analysis. — Leningrad: Khimiya, 1983. — 144 p. [Russian translation].
 17. РМГ 61–2010. GSI. Indicators of accuracy, correctness, precision of quantitative chemical analysis techniques. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2012. — 58 p. [in Russian].

REFERENCES