

Д. Т. Зунг, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Sn(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ С МНОГОКРАТНЫМ ВНУТРЕННИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, сульфат олова, вода.

Разработана методика количественного определения концентрации Sn(II) в водных растворах методом рентгеновской флуоресценции с многократным внутренним отражением. Рассчитаны метрологические характеристики градуировочных функций в диапазоне концентраций $1.00 \cdot 10^{-2}$ - $0.75 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Данная методика использована для построения зависимости остаточной концентрации Sn(II) в системе $\text{SnSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ от pH раствора с целью моделирования процесса синтеза тонких пленок оксида олова

Keywords: X-ray fluorescence analysis, cadmium sulphide, water.

Technique was developed by method of X-ray fluorescence with multiple internal reflection for quantitative analysis of concentration Sn(II) in aqueous solution. Metrological characteristics of calibration function were designed in concentration region of $1.00 \cdot 10^{-2}$ - $0.75 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Given technique has been used for formation dependence of residual concentration Sn(II) in the system $\text{SnSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ on pH of solution. Data is necessary for simulation of synthesis of tin oxide thin films.

Введение

Исследования по оптимизации синтеза тонких пленок оксида олова и халькогенидов металлов [1 - 3] требуют наличия экспрессных и экономичных методик измерения концентраций ионов металлов в водных растворах в широком диапазоне концентраций. Разработанный в настоящей работе метод измерения концентрации ионов олова в водных растворах необходим для измерения остаточной концентрации Sn(II) в системе $\text{SnSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ в зависимости от величины pH раствора. Полученные данные применены для построения математической модели системы с целью выбора оптимальных условий синтеза тонких пленок SnO_2 .

Экспериментальная часть

Оборудование

1. Автоматическая микропипетка объемом 0,50-5,00 мл;
2. Стаканы с меткой объемом 500 мл, 1000 мл.
3. Магнитная мешалка ММ1.
4. Весы аналитические марки OHAUS Adventurer Pro AV264.
5. Рентгенофлуоресцентные спектрометры марок СУР-02 «Реном ФВ» и S2 PICOFOX.
6. pH - метр - милливольтметр «pH-673.М»;
7. Центрифуга «Janetzki T23»

Реактивы

1. SnSO_4 (ч) ТУ 2623-033-00205067-2003.
2. CdI_2 (чда) ГОСТ 8421-57
3. KOH (хч) ГОСТ 24363-80

Растворы

1. SnSO_4
2. CdI_2
3. Дистиллированная дегазированная вода.

С целью изучения равновесий в гетерогенных системах в 36 стаканов помещали взвешенные с точностью до 0,0001 г навески SnSO_4 , после чего в каждый стакан добавляли

0,0950М раствор KOH в объемах указанных в табл.1. Объем смеси доводили до 100,0 мл дегазированной дистиллированной водой при комнатной температуре и стаканы герметично закрывали. Приготовленные растворы выдерживали в течение двух недель в герметичных условиях для установления равновесия. В течение двух недель растворы перемешивались ежедневно с помощью магнитной мешалки, причем магнит для перемешивания раствора находился внутри герметичного стакана.

Методика подготовки образцов для проведения анализа на спектрометре S2 Picofox

С помощью автоматической микропипетки последовательно отбирали 10,0 мкл раствора, начиная с максимальной концентрации, и помещали на диск из кварцевого стекла. Далее каплю высушивали с помощью теплого воздушного потока по методике, изложенной в работе [4]. После высушивания образец анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре. Время измерения каждого образца составляло 200 с. Параметры рентгеновской трубки с анодом из молибдена: 50 кВ, 600 мкА.

В качестве внутреннего стандарта для определения остаточных концентраций Sn(II) использовали раствор Cd(II). Для приготовления этого раствора брали навеску ($m=1,8365$ г) йодистого кадмия (CdI_2) и растворяли ее в 500 мл дистиллированной воды ($C_{\text{CdI}_2}=0,0100$ моль/л). Аликвоту градуировочного раствора 5,00 мл смешивали с 10,00 мл раствора внутреннего стандарта. С помощью автоматической пипетки отбирали 5,00 мкл полученной смеси и наносили на кювету для РФА с внешней стороны [4].

В таблице 2 представлены сигналы олова и кадмия. По этим данным рассчитаны метрологические характеристики градуировочной функции, которые представлены на рис. 1.

Таблица 1 - Рецептура приготовления растворов Sn(II) для эксперимента по остаточной концентрации

№	Масса SnSO ₄ , г	Конц. SnSO ₄ , М	Объем КОН, мл	Объем воды, мл
1	4	5	6	7
1	0,2160	0,00101	0	100
2	0,2186	0,00102	1.0	99.0
3	0,2166	0,00101	2.0	98.0
4	0,2155	0,00100	3.0	97.0
5	0,2169	0,00101	4.0	96.0
6	0,2122	0,00099	5.0	95.0
7	0,2159	0,00101	6.0	94.0
8	0,2161	0,00101	7.0	93.0
9	0,2156	0,00100	8.0	92.0
10	0,2127	0,00099	9.0	91.0
11	0,2167	0,00101	10.0	90.0
12	0,2152	0,00100	11.0	89.0
13	0,2152	0,00100	12.0	88.0
14	0,2150	0,00100	13.0	87.0
15	0,2153	0,00100	14.0	86.0
16	0,2143	0,00100	15.0	85.0
17	0,2130	0,00099	16.0	84.0
18	0,2136	0,00099	17.0	83.0
19	0,2130	0,00099	18.0	82.0
20	0,2143	0,00100	19.0	81.0
21	0,2153	0,00100	20.0	80.0
22	0,2170	0,00101	21.0	79.0
23	0,2164	0,00101	22.0	78.0
24	0,2150	0,00100	23.0	77.0
25	0,2136	0,00099	24.0	76.0
26	0,2163	0,00101	25.0	75.0
27	0,2161	0,00101	26.0	74.0
28	0,2158	0,00100	27.0	73.0
29	0,2138	0,00100	28.0	72.0
30	0,2144	0,00100	29.0	71.0
31	0,2163	0,00101	30.0	70.0
32	0,2160	0,00101	31.0	67.0
33	0,2145	0,00100	32.0	68.0
34	0,2146	0,00100	33.0	67.0
35	0,2143	0,00100	34.0	65.0
36	0,2120	0,00099	50.0	50.0

Таблица 2 - Концентрации стандартных растворов SnSO₄ и сигналы олова и кадмия

№	C(SnSO ₄), моль/л	Сигнал Sn(II), имп/сек	Сигнал Cd(II), имп/сек
1	0.01	3443	4019
2	0.008	3171	4204
3	0.0061	2258	3297
4	0.003	1852	3648
5	0.001	1045	2538
6	0.0008	701	1743
7	0.0006	858	2182
8	0.0003	676	1889
9	0.0001	747	2189

Заключение

Разработана методика анализа ионов олова(II) в водных растворах в области концентраций $\text{Sn(II)} = 1.00 \cdot 10^{-2} - 0.75 \cdot 10^{-3}$ моль/л без предварительного концентрирования и разделения элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания и федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7012.

Литература

1. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Расчет областей выделения твердых фаз в системах ион металла – вода – комплексообразующий агент // Журн. физ. химии. - 2009. -Т.83. -№12.- С.2395-2397.
2. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Смердова С.Г. Расчет областей существования осадков в системах ион металла – H₂O – комплексообразующий агент с учетом растворимости интермедиатов // Журн. физ. химии.- 2010. -Т.84. -№7.- С.1391-1393.
3. Юсупов, Р.А. Глубокий ионный обмен в металлосульфидных имплантатах / Р.А. Юсупов, О.В.Михайлов. – Казань: ФЭН. – 2004. – 220 с.
4. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Гатиятуллин И.Р. Методика выполнения измерений концентрации серебра в технологических водах предприятий // Вестник Казанского технологического университета. - 2011.- №19. -С.306-308.

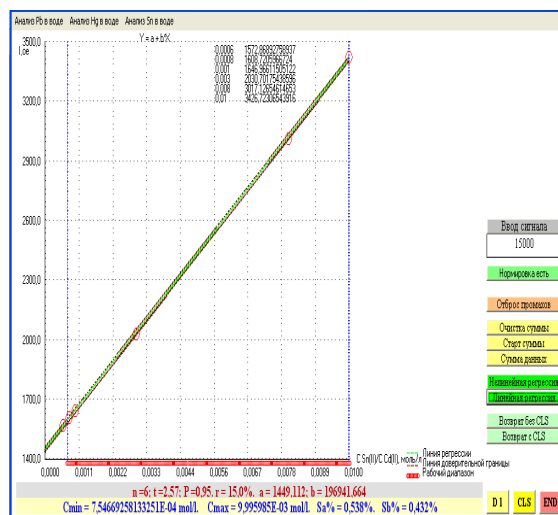


Рис. 1 -Зависимость приведенного сигнала Sn(II) от концентрации Sn(II)

© Д. Т. Зунг – студ. КНИТУ; С. А. Бахтеев – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, said-bah@yandex.ru; Р. А. Юсупов – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.