

З. Т. Динь, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов

ПОДБОР МАРКЕРА ДЛЯ НОРМАЛИЗАЦИИ СИГНАЛА ПРИ АНАЛИЗЕ Sn(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РФА

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, сульфат олова, тетра гидрата хлорид марганца (II), вода.

Разработана методика количественного анализа Sn(II) в водных растворах методом рентгеновской флуоресценции с многократным внутренним отражением и использованием $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, CdI_2 для нормализации сигналов Sn(II). При концентрациях Sn(II) менее 10^{-3} моль/л предложено применение в качестве репера $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ вследствие отсутствия взаимного влияния на аналитические сигналы и отсутствия примеси Sn(II) в исходном реактиве.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, cadmium sulphide, Manganese(II) Chloride Tetrahydrate, water.

Technique for quantitative analysis of concentration Sn(II) in aqueous solution was developed by method of X-ray fluorescence with multiple internal reflection and using $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, CdI_2 for standardization of signal Sn(II). With concentration Sn(II) lower than $10^{-3}M$, it is necessary to use in quality of internal standard $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ because of absence of interference on analytical signal and absence of impurity Sn(II) in original reagent $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Введение

Исследования по оптимизации синтеза тонких пленок оксида олова и халькогенидов металлов [1 - 4] требуют наличия экспрессных и экономичных методик измерения концентраций ионов металлов в водных растворах в широком диапазоне концентраций. В диапазоне концентраций Sn(II) менее 10^{-3} моль/л применение в качестве репера CdI_2 затруднено из-за наличия примеси Sn(II) в данной соли ($C_{Sn(II)} = 0.04\%$), а также подавления сигнала Sn(II) вследствие присутствия атомов Cd.

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.

Реактивы

1. $SnSO_4$ (ч), ТУ 2623-033-00205067-2003.
2. CdI_2 (чда), ГОСТ 8421-57
3. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (ч), ГОСТ 612-75

Растворы

1. $SnSO_4$
2. CdI_2
3. $MnCl_2$
4. Дистиллированная вода
5. Дистиллированная дегазированная вода

Построение градуировочного графика с использованием репера Cd(II)

Для построения градуировочного графика готовили растворы $SnSO_4$ со следующими концентрациями (моль/л):

Для первой серии: 0,00100; 0,000800; 0,000600; 0,000300; 0,000100.

Для второй серии: 0,00100; 0,000900; 0,000800; 0,000700; 0,000600; 0,000500; 0,0004; 0,0003; 0,0002; 0,0001.

Для третьей серии: 0,00112; 0,000892; 0,000669; 0,000446; 0,000223.

Для четвертой серии: 0,000956; 0,000743; 0,000531; 0,000319; 0,000106; 0.

Для приготовления раствора навеску йодистого кадмия (CdI_2) растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе в соответствии с табл.1. После этого брали аликвоту градуировочного раствора 5,0 мл и смешивали с 10,0 мл аликвоты раствора внутреннего стандарта. С помощью автоматической пипетки отбирали 5.0 мкл этой смеси и наносили каплю на кювету для РФА с внешней стороны по методике, описанной в [4].

Таблица 1 - Рецепт приготовления раствора Cd(II)

Объем дистиллированной воды, мл	Масса CdI_2 , г	Концентрация Cd(II), моль/л
Первая серия		
250	0,9156	0,010
Вторая серия		
250	0,9207	0,010
Третья серия		
100	0,3753	0,010
Четвертая серия		
100	0,0376	0,001

После анализа методом рентгеновской флуоресценции с многократным внутренним отражением с помощью прибора S2 PICOFOX получены данные, представленные на рис.1 - 2. Из рисунка 1 видно, что в диапазоне малых концентраций Sn(II) (10^{-3} - 10^{-4} моль/л) существует зависимость аналитического сигнала Sn(II) от концентрации Cd(II) ($C_{Cd(II)}=0.01$ моль/л). При малой концентрации Cd(II) ($C_{Cd(II)}=0.001$ моль/л) и в диапазоне малых концентраций Sn(II) (10^{-3} - 10^{-4}

моль/л) заметен сигнал примеси Sn(II) в веществе CdI₂ (рис.2).

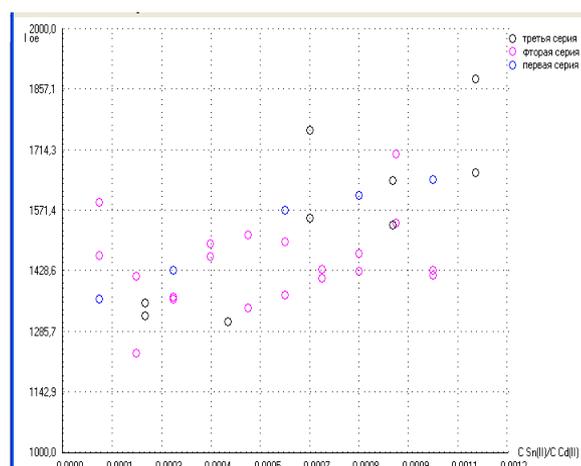


Рис. 1 - Зависимость приведенного сигнала Sn(II) от концентрации Sn(II) при концентрации репера C_{Cd(II)} = 0.01 моль/л

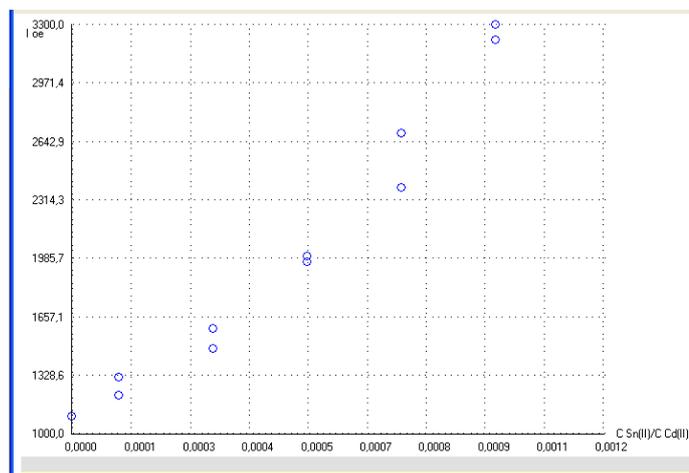


Рис. 2 - Зависимость приведенного сигнала Sn(II) от концентрации Sn(II) при концентрации репера C_{Cd(II)} = 0.001 моль/л

Построение градуировочного графика с использованием репера Mn(II)

Растворы SnSO₄ готовили аналогично по описанной выше методике следующих концентраций (моль/л): 0,000928; 0,000722; 0,000515; 0,000309; 0,000103; 0.

Для приготовления раствора Mn(II) навеску 0,1984 г хлорида марганца (MnCl₂•4H₂O) растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 100 мл (C_{Mn(II)} = 0,010 моль/л). После этого аликвоту градуировочного раствора 5,0 мл смешивали с 10,0 мл раствора внутреннего стандарта. С помощью автоматической пипетки отбирали 5,00 мкл этой смеси и наносили каплю на кювету для РФА с внешней стороны [4].

После анализа методом рентгеновской флуоресценции с многократным внутренним отражением с помощью прибора S2 PICOFOX получен график, представленный на рис.3.

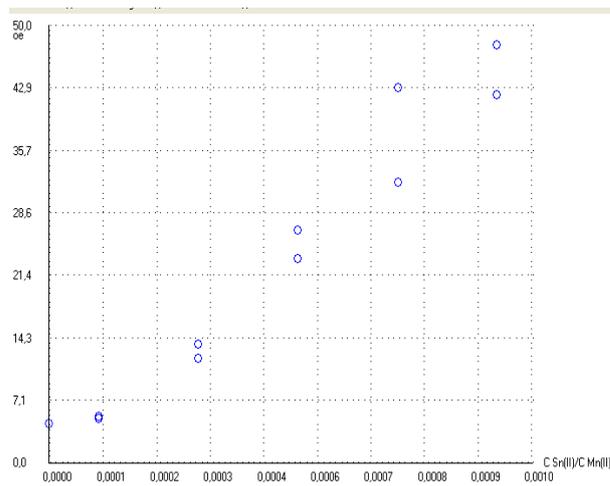


Рис. 3 - Зависимость приведенного сигнала Sn(II) от концентрации Sn(II) при концентрации репера C_{Mn(II)} = 0.01 моль/л

После отброса промахов мы получили градуировочный график определения концентрации Sn(II) в диапазоне 10⁻³-10⁻⁴ моль/л в зависимости от приведенных сигналов Sn(II) (рис.4). По этому графику видно, что вещество MnCl₂•4H₂O содержит очень малое количество олова, которое не влияет на аналитический сигнал Sn(II) в указанном диапазоне концентрации Sn(II).

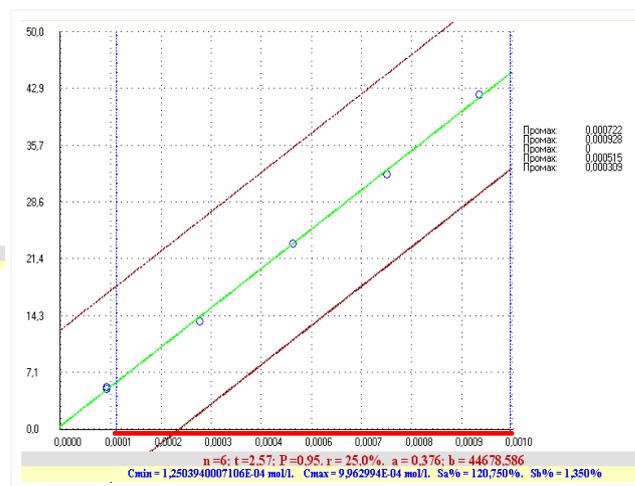


Рис. 4 - Градуировочный график определения концентрации Sn(II) в диапазоне 10⁻³-10⁻⁴ моль/л в зависимости от приведенных сигналов Sn(II)

Заключение

Разработана методика количественного анализа Sn(II) в водных растворах методом рентгеновской флуоресценции с многократным внутренним отражением и использованием MnCl₂•4H₂O, CdI₂ для нормализации сигналов Sn(II)

В связи с отсутствием взаимного влияния на аналитические сигналы и отсутствия примесей Sn(II) при аналитических определениях предложено использование в качестве репера MnCl₂•4H₂O.

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., Бахтеев С.А., Гатиятуллин И.Р. Методика выполнения измерений концентрации серебра в технологических водах предприятий // Вестник Казанского технологического университета. - 2011.- №19. С.306-308.

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.

© **З. Т. Динь** – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; **С. А. Бахтеев** – канд. хим. наук, асс. той же кафедры, said-bah@yandex.ru; **Р. А. Юсупов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.