

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 CdI₂ затруднено из-за наличия примеси Sn(II) в данной соли (CSn(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 MM1. 4. Весы аналитические марки OHAUS Adventurer Pro AV264. 5. Рентгенофлуоресцентные спектрометры марок CYP-02 «Реном ФВ» и S2 Picofox. Реактивы 1. SnSO₄ (ч), ТУ 2623-033-00205067-2003. 2. CdI₂ (чда), ГОСТ 8421-57 3. MnCl₂·4H₂O (ч), ГОСТ 612-75 Растворы SnSO₄ CdI₂ MnCl₂ Дистиллированная вода Дистиллированная дегазированная вода Построение градуировочного графика с использованием репера Cd(II) Для построения градуировочного графика готовили растворы SnSO₄ 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 четвёртой серии: 0,000956; 0,000743; 0,000531; 0,000319; 0,000106; 0. Для приготовления раствора навеску йодистого кадмия (CdI₂) 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)

Объём 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
Четвёртая 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) (CCd(II)=0.01моль/л). При малой концентрации Cd(II) (CCd(II)=0.001моль/л) и в диапазоне малых концентраций Sn(II) (10⁻³-10⁻⁴ моль/л) замечен сигнал примеси Sn(II) в веществе CdI₂ (рис.2). Рис. 1 - Зависимость приведенного сигнала Sn(II) от концентрации Sn(II) при концентрации репера CCd(II) = 0.01моль/л Рис. 2 - Зависимость приведенного сигнала Sn(II) от концентрации Sn(II) при концентрации репера CCd(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 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 100 мл ($\text{CMn(II)} = 0,010$ 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 $\text{CMn(II)} = 0.01$ 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 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CdI_2 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 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.