

УДК 543.427: 543.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Д.Г. Филатова, Н.В. Алов, П.Ю. Шаранов, А.В. Марикуца

(кафедра аналитической химии, e-mail fdg@laser.chem.msu.ru)

Предложен подход к определению золота в новых наноматериалах на основе диоксида олова с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Проведено сравнение результатов определения золота и олова, полученных бесстандартным способом для порошков и с применением внутреннего стандарта в водных суспензиях. Показана правильность определения золота в порошковых наноматериалах методом РФА ПВО без разложения пробы.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, полупроводниковые наноматериалы, золото, диоксид олова, суспензии.

Разработка подхода к определению состава новых функциональных материалов на основе SnO_2 представляет исключительную важность для установления взаимосвязи «условия синтеза – состав – структура – функциональные свойства» [1]. Применение метода рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением позволяет проводить твердотельный анализ образцов малой массы с высокой чувствительностью и минимальной предварительной пробоподготовкой [2]. Однако точность результатов определений указанным методом зависит от состава матрицы, морфологии поверхности и массы образца, способа градуировки [3–5]. Ранее нами показано, что определение рутения бесстандартным методом в твердых пробах приводит к большой погрешности, а воспроизводимость определения добавки методом РФА ПВО в растворе выше, чем при анализе суспензий [6]. Данных о применении РФА ПВО для определения золота в пробах различного состава в литературе недостаточно. Описано определение золота в фармпрепаратах в растворах после разложения с использованием марганца в качестве внутреннего стандарта, в биологических жидкостях [7, 8]. В то же время существуют различные варианты пробоподготовки без разложения для последующего анализа методом РФА ПВО, в том числе нанесение твердой пробы непосредственно на подложку, приготовление суспензии, содержащей внутренний стандарт [9].

Цель настоящей работы – разработка подхода к определению золота в новых полупроводниковых наноматериалах на основе диоксида олова методом РФА ПВО без предварительного разложения образцов.

Так как стандартные образцы состава для новых материалов отсутствуют, нами разработан способ и аттестованы результаты определения золота в анализируемых образцах на основе диоксида олова с применением метода ИСП-МС после разложения [10].

Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты. Измерения в порошковых образцах проводили с помощью спектрометра РФА ПВО «S2 PICOFOX» («Bruker Nano GmbH», Германия). Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение $\text{Mo K}\alpha$. Время набора спектра 250 с. Для приготовления растворов использовали дозаторы объемом 100–500 мкл производства «LabMate» (Польша), дозаторы «Thermo Scientific» объемом 1–5 мкл (Финляндия), одноразовые наконечники («VWR», США) и полипропиленовые пробирки объемом 2 мл («Greiner Bio-One GmbH», Германия). Навески порошков взвешивали на весах «Sartorius 1702MP8» (Германия) с точностью взвешивания $\pm 0,1$ мг. В качестве внутреннего стандарта для РФА ПВО использовали растворы галлия 1–100 мг/л («Sigma-Aldrich», США). Все измерения проводили на кварцевых подложках.

Методика эксперимента. Золото определяли методом РФА ПВО в порошковых пробах и суспензиях. Для определения золота и олова бесстандартным методом в твердой пробе закрепляли образец непосредственно на кварцевой подложке с помощью вазелиновой смазки. Получали соотношение золота и олова в массовых процентах, принимая их сумму за 100%. Для определения в суспензии к навеске порошка про-

бы добавляли водный раствор внутреннего стандарта галлия, перемешивали, отбирали 3 мкл суспензии на подложку, высушивали в эксикаторе. Получали содержание олова и золота в пробе в мг/л и рассчитывали их соотношение в массовых процентах.

Результаты и их обсуждение

При определении золота и олова бесстандартным методом в твердой пробе установлено, что посторонние примеси в образце отсутствуют (рис. 1). Поэтому суммарное содержание золота и олова при расчетах принимали за 100%. При сравнении спектров РФА ПВО, полученных для порошка и его водной суспензии, показано, что они полностью совпадают, поэтому возможно сравнение результатов, полученных для этих способов пробоподготовки. Как видно из представленных данных (таблица), прямое определение

соотношения золота и олова бесстандартным методом в порошковых пробах возможно с $s_r = 0,14$. Для количественных определений методом РФА ПВО в качестве внутренних стандартов традиционно используют такие элементы, как Sc, Ga, Ge, Se, Y [9]. Так как линия Sc K α (4,093 кэВ) перекрывается с линией Sn L β_2 (3,905 кэВ), линия Ge K α (9,886 кэВ) перекрывается с линией Au L α (9,713 кэВ), а Se K α (11,224 кэВ) перекрывается с линией Au L β (11,442 кэВ), в качестве элемента внутреннего стандарта выбран галлий (линия K α , 9,251 кэВ) (рис. 2). Следует отметить, что иттрий не пригоден при использовании молибденового анода, так как линия Y K α (14,958 кэВ) находится в области некогерентно рассеянного излучения трубки. Установлено, что результаты определений и их воспроизводимость в суспензиях и в порошках не различаются,

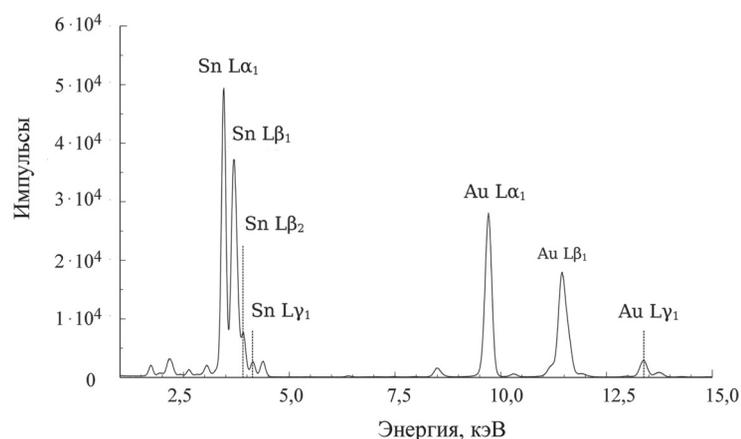


Рис. 1. Спектр РФА ПВО порошка SnO₂, импрегнированного золотом

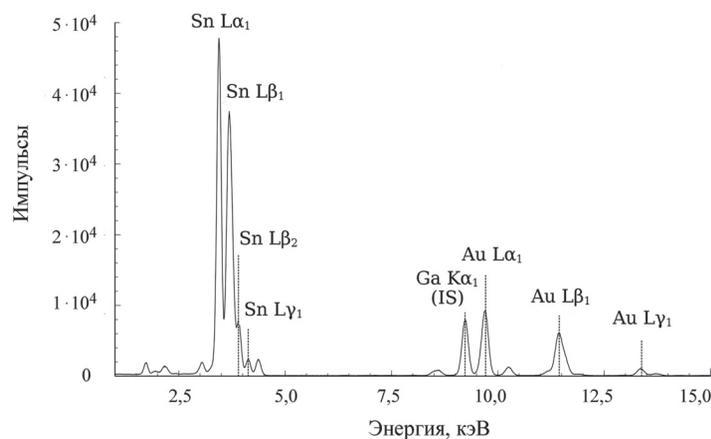


Рис. 2. Спектр РФА ПВО суспензии порошка SnO₂, импрегнированного золотом (внутренний стандарт 20 мг/л Ga)

Сравнение результатов определения золота и олова методом РФА ПВО и ИСП-МС [10] (для $P = 0,95$, $n = 5$)

Введено при синтезе, мас.%	Порошок (бесстандартный способ), мас.%	Суспензия (способ внутреннего стандарта), мас.%	Раствор (способ внешнего стандарта) ИСП-МС, мас.%
Au/Sn 1	1,0±0,2	1,0±0,2	1,0±0,1
Au/Sn 3	2,8±0,4	2,7±0,4	3,0±0,2

поэтому в отсутствие посторонних примесей возможно определение соотношения золота и олова бесстандартным методом. Показано, что оптимальная концентрация внутреннего стандарта (Ga) для определения золота и олова в образцах может составлять от 20 до 100 мг/л. Следует отметить, что полученные водные суспензии устойчивы короткое время. При этом согласно условиям синтеза размер частиц диоксида олова не превышает 50 нм. Неустойчивость полученных суспен-

зий, вероятно, связана с агрегацией частиц и последующей седиментацией в растворе. Отмечено, что воспроизводимость результатов определения методом РФА ПВО ниже, чем методом ИСП-МС, что, согласно данным растровой электронной микроскопии, связано с локальной неоднородностью нанесения золота на диоксид олова. Тем не менее результаты определения золота в суспензии являются правильными, что подтверждено результатами, полученными ранее методом ИСП-МС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marikutsa A., Romyantseva M., Gaskov A. // Key Engineering Materials. 2014. **605**. С. 227.
2. Fernandez-Ruiz R. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2009. **64**. P. 672.
3. Hellin D., De Gendt S., Valckx N., Mertens P. W., Vinckier C. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2006. **61**. P. 496
4. Sparks Ch.M., Fittschen U.E.A., Havrilla G.J. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2010. **65**. P. 805.
5. Horntrich C., Kregsamer P., Prost J., Stadlbauer F., Wobrauschek P., Strelci C. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2012. **77**. P. 31
6. Филатова Д.Г., Алов Н.В., Марикуца А.В., Серегина И.Ф. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2015. в печати.
7. Meyer A., Grotfeld S., Gross A., Wätzig H., Ott I. // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2012. **70**. P. 713
8. Messerschmidt J., von Bohlen A. Alt F., Klockenkämper R. // Analyst. 2000. 25. N 3. P. 397.
9. De La Calle. I., Cabaleiro N., Romero V., Lavilla I., Bendicho C. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2013. **90**. P. 23.
10. Туркин А.А., Серегина И.Ф., Филатова Д.Г., Чижов А.С., Карнов Ю.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. **80**. № 10. С. 5.

Поступила в редакцию 20.11.14

GOLD DETERMINATION IN TIN OXIDE BASED ADVANCED NANOMATERIALS BY TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

D.G. Filatova, N.V. Alov, P.Yu. Sharanov, A.V. Marikutsa

(Division of Analytical Chemistry)

Novel approach to the gold determination in tin dioxide based advanced nanomaterials by TXRF method is suggested. The results of determination are obtained by standartless in powders and an internal standard in aqueous suspensions methods. The accuracy of the gold determination in powder nanomaterials by TXRF without sample decomposition is demonstrated.

Key words: Total reflection X-ray fluorescence analysis, nanomaterials, gold, tin dioxide, suspensions.

Сведения об авторах: Филатова Дарья Геннадьевна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (gak1.analyt@gmail.com); Алов Николай Викторович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. физ-матем. наук, доцент (alov@analyt.chem.msu.ru); Шаранов Павел Юрьевич – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ; Марикуца Артем Валерьевич – мл. науч. сотр. кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.