

LiNbO₃晶体中痕量Pt的催化极谱测定

209所 张树英

一、前言

在激光调制晶体LiNbO₃中,即使只有痕量的Pt存在,也是十分有害的。因Pt粒子在LiNbO₃熔体中不溶解,一旦被捕获到LiNbO₃晶体中去,就成为固态第二相粒子,成为LiNbO₃中的光散射中心和固体包裹物。这种包裹物的特性与基体不同,在高功率密度激光通过LiNbO₃晶体时,有Pt粒子的地方,易于遭到破坏,这就降低了LiNbO₃的破坏阈值。当晶体中的Pt粒子较多时,对激光的散射作用就会增加,影响激光的效率。因此,弄清原料、熔体和晶体中Pt的含量,并从工艺入手,避免杂质的带入,对提高LiNbO₃晶体的质量就显得十分迫切而重要了。

LiNbO₃晶体中痕量Pt的测定还未见报导,不过矿石中的微量Pt已有人用极谱法测定过[1,2,3],但是它们的方法都不能用来测定LiNbO₃晶体中的痕量Pt。因为溶样就是一个大问题,分离、测定就更谈不上了。

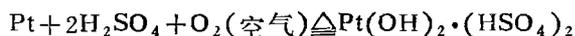
本文根据LiNbO₃晶体的组成特点,介绍了一种用浓硫酸溶样,催化极谱测定痕量Pt的特殊方法。经大量实验证明此方法不仅测量波形好,而且准确性重现性也好,灵敏度极高,检测下限为0.00007微克/毫升。催化电流与Pt的浓度在0.00007~0.01微克/毫升范围内成直线关系。

二、原理

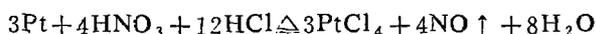
在较高的温度下,样品能在较短的时间内完全溶于硫酸,这时样品中的Pt与硫酸在密闭容器里发生如下的反应[4]:



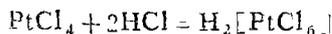
若不密闭容器则有Pt(OH)₂·(HSO₄)₂生成[5],其反应式可认为是这样的:



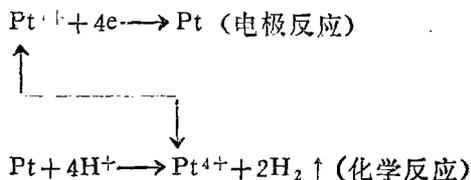
样品溶解后,溶液中Pt的化合物不论价态如何,均能被活性炭吸附。将活性炭灼烧,残渣用王水溶解,Pt最后完全被转化为四价状态,其反应式如下[5]:



收稿日期:1981年2月26日。



微量的四价态铂在滴汞电极上得到电子，被还原成铂原子，此铂原子不形成汞齐，而聚积在汞滴表面，形成一个类似于Pt电极的微电极。H⁺在Pt电极上的超电势比在汞电极上的超电势小，使氢的超电势由-1.20伏（对饱和甘汞电极而言）向正方向移动为-1.05伏，H⁺被这些Pt原子催化还原而产生氢催化波，其波峰高度（即催化电流的大小）与微铂催化剂的浓度在一定范围内成正比，据此便可进行痕量Pt的定量测定。其反应式如下：



三、实验部分

(一) 仪器与试剂

1. 仪器：本实验中使用的是JP-1型示波极谱仪，三电极系统，阴极化导数测定。

2. 一般试剂及浓度：H₂SO₄（浓度15N），HCl（浓度6N），HNO₃（浓），以上试剂均为优级纯；15%NH₄Cl，0.04M六次甲基四胺、40%柠檬酸和活性炭均为分析纯；金属铂（含Pt99.95%，经6N HCl处理），氯化铂钾为分析纯。

3. 标准铂溶液及其配制

铂贮备液：

贮备液A：称取0.03465克金属铂加热溶解于40毫升王水中，低温蒸干，用30毫升6N HCl分三次赶硝酸，其后用20毫升6N HCl溶解残渣配成10000毫升，浓度为34.65微克Pt/毫升。

贮备液B：称取0.01820克金属铂按上述方法配成72.80微克Pt/毫升。

贮备液C：称取0.02250克氯化铂钾，按上述方法配成250毫升，Pt含量为36.10微克/毫升。

铂稀释液，其浓度分别如下：

稀释液A为0.1732微克Pt/毫升；

稀释液B为2.912微克Pt/毫升；

稀释液C为1.444微克Pt/毫升。

(二) 底液用量的选择

通过实验得到了底液各组分的用量以下列数据为最好：

0.04M (CH₂)₆N₄ 2.50毫升；

15N H₂SO₄ 2.50毫升；

15% NH₄Cl 1.00毫升。

实际测定时是在25毫升容量瓶中加入稀释液A 1.00毫升和上述用量的底液，再用水稀释至刻度。

(三) 底液稳定性实验

取1.00毫升稀释液A同上述用量的底液混合，在25毫升容量瓶中加水稀至刻度，放置不同的时间测图，结果表明，在选定的条件下，溶液应放置半小时才能测定，但此后1.5小时内

所测定的数据是稳定的，波高基本不变，说明在此时间内底液是稳定的。

(四) 铂工作曲线

在12个25毫升容量瓶内加入15N H₂SO₄ 2.5毫升，0.04M (CH₂)₆N₄ 2.5毫升，15% NH₄Cl 1.00毫升，再依次加入不同量的铂稀释液A，用水稀释至刻度，摇匀，放置半小时后测定（原点电位为-0.70伏，峰电位在-1.05伏左右），所得数据列于表1，其工作曲线如图1所示。从工作曲线看出峰电流*i_p*与Pt(毫升)在0.01~1.50毫升（约0.00007~0.01微克/毫升）内成直线关系。

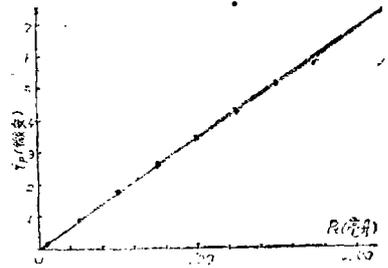


图1 铂标准工作曲线

表1

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pt(毫升)	0	0.005	0.01	0.05	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
<i>i_p</i> (微安)	/	/	0.006	0.13	0.88	1.78	2.62	3.45	4.24	5.10	5.76	6.15

图2是Pt在各种不同浓度下的催化极谱波形。其中a是空白；b是当Pt稀释液A在0.2毫升以下时的波形（电流倍率是0.06~0.10）；c是当Pt稀释液A在0.2~0.8毫升时的波形（电流倍率是0.6~0.4）；d是当Pt稀释液A在0.8毫升以上的波形（电流倍率是0.6~1.5）；e是当电流倍率为4.0（降的灵敏度），Pt稀释液A在0.8毫升以上时的全波波形。

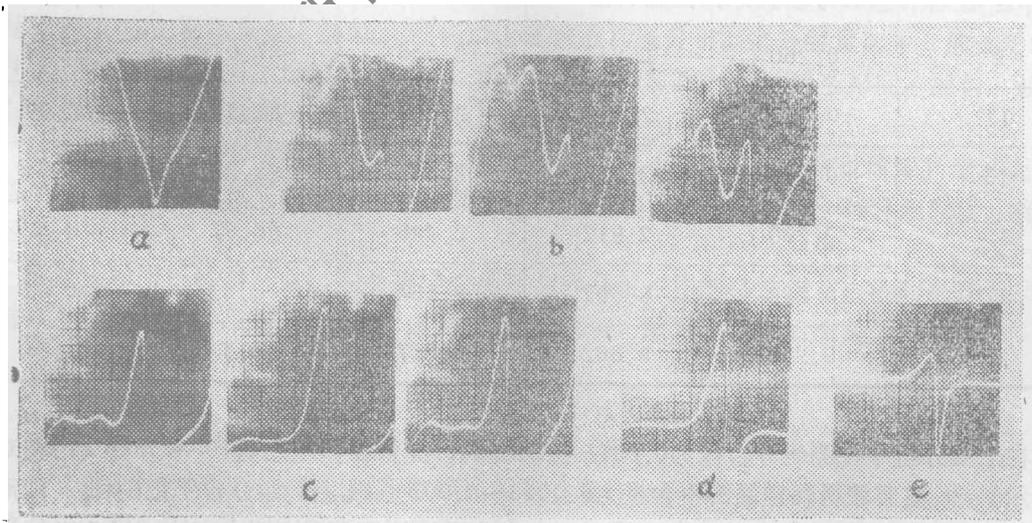


图2 pt在各种不同浓度下的催化极谱波形

(五) 干扰元素试验

针对晶体及其原料中可能存在的杂质元素, 以及分析时所用试剂可能带入的杂质元素, 作了如下各元素的干扰实验。证明在25毫升溶液中1.2毫克Nb, 7.0毫克Li, 32毫克K, 1.5毫克Ca, 0.5毫克Fe⁺⁺⁺、Mg, 1.0毫克Bi⁺⁺⁺, 3.5毫克Ni⁺⁺, 15毫克Mo⁶⁺, 0.2毫克Ti⁴⁺, 26微克Pb⁺⁺, 5.0微克Te⁴⁺, 23微克As³⁺, 16微克W⁶⁺, 0.34毫克Mn⁷⁺, 10毫克NO₃⁻, 0.45毫克F⁻对0.1732微克Pt的测定均无干扰。此外, 柠檬酸和酒石酸的存在会使Pt的催化电流降低(但在测定时溶液中已无柠檬酸存在)。而HCl、HNO₃对Pt的催化波有影响, 需严格控制。

(六) 回收率试验

Pt的回收率试验具体作法是这样的, 把LiNbO₃晶体作为基体, 采用加入标准法, 经与样品同样的溶解、络合、吸附分离等处理后, 再进行极谱测定。把标准加基体所得的峰电流值与单独的基体(溶样等处理相同)的峰电流值相减, 便得到加入标准Pt(经溶样等处理)的峰电流值。此值再与1.00毫升稀释液A(未经溶样等那样的处理)的峰电流值相比, 即为Pt的回收率。表2是标准加基体所得Pt的回收率, 表3是标准未加基体所得Pt的回收率。

表 2

编 号	基 体 量 (克)	加 入 Pt 量 (微克)	回 收 Pt (微克)	回 收 率 (%)	相 对 误 差 (%)
1	0.260	1.444	1.370	94.88	-5.12
3	0.260	1.444	1.258	87.12	-12.88
5	0.260	1.444	1.549	107.27	+7.27
7	0.260	1.444	1.445	100.07	+0.07
9	0.260	2.912	2.535	87.07	-12.93
11	0.260	2.912	2.397	82.31	-17.69
13	0.260	2.912	2.457	82.28	-17.72
15	0.260	2.912	2.486	85.37	-14.63
17	0.260	8.662	8.664	100.02	+0.02
19	0.260	8.662	8.277	95.56	-4.44

在工业分析中被测组分含量为0.001~0.01%时, 允许误差范围是100~50% (用相对误差表示) [5]。本实验所配样品的Pt含量为0.0006~0.007%, 比上列组分含量范围低, 因而允许的误差范围更大。但从表2和表3看出, 本实验所用的催化极谱测定方法, 回收率的最大相对误差也未超过18%。由此看来, 此方法对痕量Pt的测定是准确、灵敏的, 结果是满意

的。

表 3

编 号	加 入 Pt	回 收 Pt	回 收 率 (%)	相 对 误 差 (%)
1	0.1732	0.1756	101.39	+1.39
2	0.1732	0.1819	105.05	+5.05
3	0.1732	0.1741	100.34	+0.34
4	1.444	1.453	100.62	+0.62
5	8.662	9.138	105.50	+5.50
6	8.662	8.277	95.56	-4.44

(七) 样品分析

称取经细磨的LiNbO₃晶体0.240~0.260克，于250毫升干烧杯中，加10毫升浓H₂SO₄，盖上表皿，在电炉上加热溶解完后，冷至室温，加入10毫升40%柠檬酸溶液充分混匀，放置片刻，用80毫升水洗涤表皿和烧杯壁，剩下的水全部加入烧杯中，用1克活性炭在搅拌下分三次加入，此后每隔1小时搅拌一次（共2~3次），静置过夜。滤前先搅拌，沉淀用2% H₂SO₄洗涤几次，沉淀连同滤纸转入15毫升瓷坩埚内，经碳化后放入高温炉内，缓慢升温到840℃时，保温3~4小时后，取出，加4毫升王水，于低温下加热溶解，并蒸至近干，用3毫升6N HCl赶HNO₃三次。残渣用6N HCl 2.00毫升温热浸取过滤于50毫升容量瓶中，水洗滤纸若干次，稀至刻度，摇匀。准确取上述溶液10毫升于25毫升容量瓶中，加入2.5毫升15N H₂SO₄，2.50毫升0.04M (CH₂)₆N₄和1.00毫升15% NH₄Cl，稀至刻度，摇匀，放置半小时后用示波极谱导数部分进行测定。

用1毫升微量吸管吸取Pt稀释液A0.50~1.00毫升（以样品中铂含量而定）于25毫升容量瓶中，加入与样品相同的底液，再补加与样品相同的HCl（空白），稀释至刻度，摇匀，放置半小时测定。

活性炭和所用试剂空白：取经溶样处理后与样品量相同的活性炭空白液10毫升于25毫升容量瓶中，加入与样品相同的底液，稀至刻度，摇匀，放置半小时后测定。

样品中Pt的含量按下式计算：

$$\text{Pt}\% = (i_{\text{P样}} - i_{\text{P空}}) \times W_{\text{标}} / i_{\text{P标}} \times W_{\text{样}} \times 10$$

式中： $i_{\text{P样}}$ ——测定时实际取样所得峰电流值（微安）； $i_{\text{P空}}$ ——测定时实际空白的峰电流值（微安）； $W_{\text{标}}$ ——测定时所取标准的微克数； $i_{\text{P标}}$ ——测定时所取标准的峰电流值（微安）； $W_{\text{样}}$ ——测定时所取样品的毫克数。

各种样品的分析结果如表4、表5、表6、表7和表8。

表4 料块、晶体和熔体的分析结果

项目 样品号	料块中Pt%	晶体中Pt%	熔体中Pt%
8007	1.1×10^{-4}	6.6×10^{-5} (未极)	} 混合熔体 4.0×10^{-3}
8005	2.5×10^{-4}	3.0×10^{-7} (等径上)	
8025 ₁	1.8×10^{-4}	4.0×10^{-6} (8025 ₁)	2.8×10^{-3}
		8.7×10^{-6} (8025 ₂ 尾)	5.1×10^{-3} (次料拉出)
8027	2.7×10^{-4}	—	4.9×10^{-3}
8023 ₁	1.1×10^{-4}	无 (肩部)	—
		1.4×10^{-4} (尾部)	2.5×10^{-3}
8029	3.8×10^{-4}	1.5×10^{-4} (次肩部)	—
		2.4×10^{-7} (中一下)	—
8020	2.7×10^{-4}	—	3.6×10^{-3} (一次拉出)
		—	6.1×10^{-3} (余熔体)
8006	1.3×10^{-4}	—	2.0×10^{-3} (3 ¹)
8003 ₁	—	1.0×10^{-6} (散中速)	1.8×10^{-3} (散射实验)
8003 ₂	—	3.4×10^{-5} (慢速)	—
8003 ₃	—	1.1×10^{-4} (散晶尾)	—
8009 ₁	—	无 (上部)	—
8009 ₂	—	5.7×10^{-7} (尾部)	—
8024	—	2.2×10^{-5} (肩部)	—
8024	—	6.0×10^{-6} (快、尾部)	—
8032	—	2.0×10^{-7} (中速)	—
		3.8×10^{-5} (上部)	—
		2.1×10^{-4} (尾部)	—

表5 原料分析结果

名称	含Pt%	产地	备注
Nb ₂ O ₅	7.0 × 10 ⁻⁵	上跃	
Nb ₂ O ₅	7.7 × 10 ⁻⁴	勤工	
Nb ₂ O ₅	1.1 × 10 ⁻⁶	601厂	
Nb ₂ O ₅	1.8 × 10 ⁻⁵	上跃	79年产品
Nb ₂ O ₅	3.1 × 10 ⁻⁶	上跃	78年产品
Nb ₂ O ₅	1.7 × 10 ⁻⁴	上跃	
Nb ₂ O ₅	4.9 × 10 ⁻⁶	905厂	
Nb ₂ O ₅	9.3 × 10 ⁻⁴	北京有色院	
Li ₂ CO ₃	1.3 × 10 ⁻⁶	上海试剂一厂	光谱纯
Li ₂ CO ₃	无		
Li ₂ CO ₃	2.2 × 10 ⁻⁶	新疆	4N

表6 原料在铂器皿中灼烧后Pt的变化

名称	烧前Pt%	烧后Pt%	灼烧温度
上海Nb ₂ O ₅	7 × 10 ⁻⁵	2.8 × 10 ⁻⁴	1200 ℃
Li ₂ CO ₃	无	8.8 × 10 ⁻⁵	750 ℃

表7 Nb₂O₅中不同氟含量经灼烧后带入Pt含量的变化

含氟量 %	灼烧后含Pt %	灼烧温度
4.16	9.3 × 10 ⁻⁴	800 ℃
2.01	3.6 × 10 ⁻⁵	800 ℃

表8 Nb₂O₅直接接触铂皿与不直接接触铂皿灼烧后Pt含量的变化

不直接接触铂皿 Pt %	直接接触铂皿 Pt %
9.3 × 10 ⁻⁴	6.9 × 10 ⁻³

参 考 文 献

- [1] 《分析化学》，1974，2(4)，P.255。
- [2] Talanta, 1977, 24(9), P.543~554.
- [3] 《分析化学》，1976，4(1)，P.53。
- [4] 陈寿椿著，《重要的无机化学反应》。
- [5] 武汉大学编，《无机化学》(下册)。

点 燃 氙 灯 的 倍 压 预 燃 电 路

为了解决高压闪光灯预燃中的特殊困难，我们将倍压预燃电路用于我所研制的20次/秒机载激光器的电源上，收到了较好的效果。预燃电路如图1所示。电源以400赫兹、115伏供电，也可以直流27伏逆变供电。平时，电路以四倍压的高压加在氙灯两端。触动开关K，电容C经K及脉冲变压器B₂的初级线圈放电，次级产生一高压去触发氙灯。氙灯激励后，由D₁、D₂、C₁、C₂、R₁、R₂组成的二倍压通过D₃、D₄、D₅、R维持氙灯处于正常的预燃状态，这时C₄被短路。D₁、D₂、D₃、D₄为倍压整流二极管，D₅为隔离二极管，R为限流电阻。D₃、D₄在氙灯不导通时是处于高压状态，所以它们的耐压应当是D₁、D₂的两倍。因C₃、C₄仅给氙灯提供一较高的V₂，容值可取得较小，而应使C₁、C₂ ≫ C₃、C₄，否则电源就提供不出足够的电流维持氙灯的正常预燃。R₁、R₂一般为1兆欧以上。氙灯的触发不但要求有一定幅值的电压，而且还要有足够的触发功率，所以C一般要大于0.1微法。

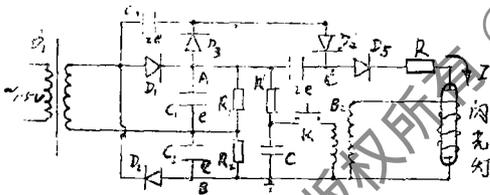


图1 倍压预燃电路图

倍压预燃电路限流电阻R所消耗的功率为一般预燃电路消耗功率的40%，触发电压V_s为一般预燃电路的60%。因此，倍压预燃电路降低了装机使用的聚光腔与外界的绝缘要求，降低了耗电，减小了电阻散热器，显著地提高了预燃可靠性。但用在机载激光器中时，因飞机电能有限，散热困难，此种电路仍不够理想，若采用多级倍压整流，进一步降低初级电压，把电阻R上消耗的能量减少到最低限度，则效果更好。

(三机部613所 王明安 陈永常 供稿)