

碱卤化合物色心晶体中微量 OH^- 的测定及其分布

黄德兴 张敏英

(材料物理化学研究所)

摘要 本文研究碱卤化合物色心晶体中,微量 OH^- 的最佳分析条件和提高检测灵敏度,减少晶体样品的使用量(0.1—0.2g),扩大分析浓度的线性范围(0—24ppm)制作测定和分析KCl, NaCl晶体的工作曲线,结果满意.还对大小为 $30 \times 60 \text{mm}$ 的NaCl单晶进行剖析实验,探讨其中 OH^- 的分布状态以及有关结果的分析.

关键词 氢氧根, 碱卤化合物, 色心晶体

0 引言

在碱金属卤化物晶体中,掺入微量(ppm级) OH^- ,能形成 $(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 色心.这类色心是当前色心激光材料中性质最好、应用价值最高的一类.要获得优质的 $(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 色心激光材料,必须严格控制 OH^- 的有效掺入量,确切了解它在晶体中的分布状态.因此,精确分析碱卤化合物晶体中的微量 OH^- 及其分布状态,不仅对研制优质 $\text{RX}(\text{OH}^-):(\text{F}_2^+)_\text{H}$ 激光晶体材料具有重要意义,而且对于 OH^- 的扰动效应的理论研究也是必不可少的依据.

晶体中微量氢氧根的测定,可采用单色酸碱指示剂对-硝基酚直接光度法测定.文献^[1]介绍了在分析过程中采用去离子水,以及为抵消盐的影响在标准溶液中加入与试样同重的碱卤化合物.经实验发现,由于一般蒸馏水的制备和保存过程中pH不稳定会给分析结果带来很大的误差,同时空白溶液的吸光度较大,使分析灵敏度下降,试样量增加.为了克服上述的不足,我们提出在分析过程中采用预先调整pH值为5.0左右的蒸馏水来代替一般蒸馏水,使分析灵敏度得到提高,所需试样量大大减少,分析结果比较稳定,基本满足实际要求.在水溶液中,对-硝基酚存在如下平衡



酸式(无色) 碱式(黄色)

其中, R^- 的浓度是 OH^- 浓度的函数(当HR浓度固定),溶液的吸光度与其pH成单值对应关系,即 $A = f(\text{pH})$.

1 分析方法实验部分

1.1 仪器与试剂

721型分光光度计, 5cm玻璃比色池, 石英二次水蒸馏装置, PHS-2C 醋度计, Tl-59微处理机.

NaCl , KCl 为基准试剂, NaOH : GR, 配成200.0 ppm贮备液, 使用时稀释成2.00ppm. 对-硝基酚: CP, 配成0.06%.

1.2 对-硝基酚的颜色变化与pH值的关系

为了解对-硝基酚颜色变化灵敏的pH范围, 可以在50ml容量瓶中加入0.06%5cm 的对硝基酚, 1.5g NaCl 固体, 调节成无色 (HCl) 用水稀释至刻度, 然后用 NaOH 溶液滴定, 观察溶液颜色变化, 到深黄色后, 用 HCl 溶液反滴至无色, 如图1所示. 由图可见, 对-硝基酚有明显的颜色变化规律, 即无色 \rightarrow 过渡色 \rightarrow 黄色. 其重要的变化过渡区 pH 在 4.82—6.74 范围. 因此, 将比色溶液的 pH 值调整至5.0时, 对-硝基酚的颜色对 OH^- 的浓度变化最灵敏.

1.3 分析方法

1.3.1 NaCl 晶体的分析工作曲线

在50ml容量瓶中加入1.5g碱卤盐, 加入 (μg)2,

4, 8, 12, 16, 20, 24 的标准 NaOH 溶液,

以及5ml0.06%-硝基酚指示剂. 以试剂作空白测其吸光度, 作 A - CNaOH 曲线, 在Tl-微处理机上得出线性方程及相关系数, 如图2所示. 线性方程为 $y = 0.0318x + 0.0102$, 相关系数为 $r = 0.9986$, OH^- 分析浓度范围为0—24 μg .

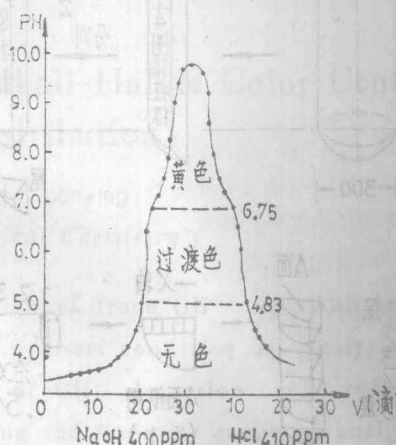


图1 对-硝基酚的颜色变化与pH关系

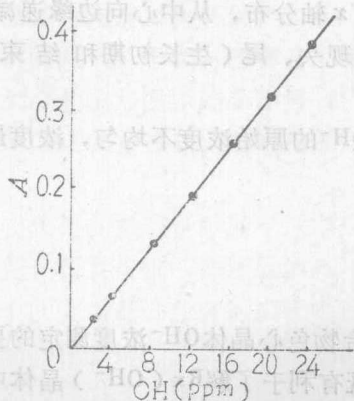


图2 NaCl 晶体的分析工作曲线

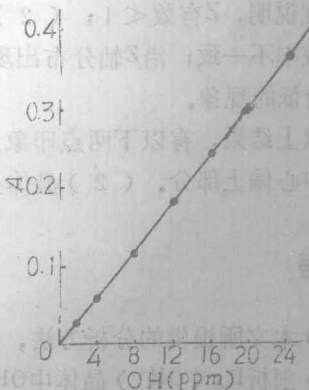


图3 KCl 晶体的分析工作曲线

1.3.2 KCl 晶体的分析工作曲线

操作原理同1.3.1, 结果如图3所示. 其线性方程为

$y = 0.0313x - 0.00562$, 相关系数为 $r = 0.9991$, OH^- 分析浓度范围为 $0-24\mu\text{g}$.

2 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体的剖析实验

目的在于探讨整个晶体中 OH^- 的分布情况。现将一块大小 $30 \times 60\text{mm}$ 的 $\text{NaCl}(\text{OH})$ 晶体, 按图 4 所示过程进行剖析。其分析结果如图 5 所示。

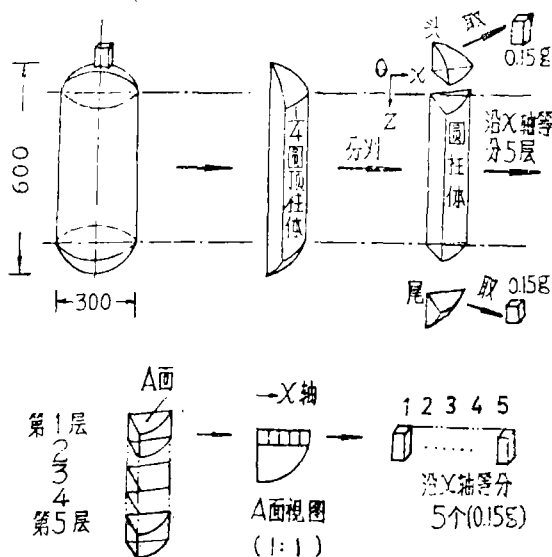


图 4 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体剖析过程示意图

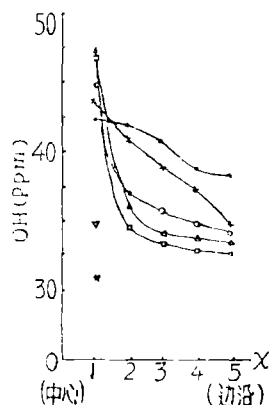


图 5 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体中 OH^- 的分析状态
 —●— 1 层;
 □ — 2 层; × — 3 层;
 △ — 4 层; ○ — 5 层;
 ▼ — 头; * — 尾

3 结果与讨论

图 5 的结果表明, 在所剖析的 $\text{NaCl}(\text{OH}^-)$ 晶体中: (1) 晶体中 OH^- 的平均浓度小于熔体中的浓度说明, $Z_{\text{有效}} < 1$; (2) 晶体中的 OH^- 沿 x 轴分布, 从中心向边缘递减, 而且各层的递减率不一致; 沿 Z 轴分布出现很大的波动, 出现头、尾 (生长初期和结束阶段) OH^- 浓度最低的现象。

综合以上结果, 有以下两点印象。(1) 熔体中 OH^- 的原始浓度不均匀, 浓度最大的区域在熔体中心偏上部分。(2) 晶体生长速度不均匀。

4 结束语

(1) 本文所提供的分析方法, 基本满足碱卤化合物色心晶体 OH^- 浓度测定的要求。

(2) 剖析 $\text{R}_x(\text{OH}^-)$ 晶体中 OH^- 的分布状态, 既有利于了解 $\text{R}_x(\text{OH}^-)$ 晶体中各部分 OH^- 的浓度, 而且对晶体生长的各有关条件和质量的控制, 也可提供有效的参考依据。

参 考 文 献

- [1] 陈福泉, 碱卤晶体中氢氧根的光度测定. 分析测试通报, 7, 5 (1988), 67—70.
- [2] 杭州大学化学系分析化学教研室, 分析化学手册(第二分册), 化学工业出版社, (1982), 426—447.
- [3] 斯内尔, F. D., 斯内尔, C. T. (徐幼云译), 比色分析法, (第一册), 化学工业出版社, (1960), 139—155.
- [4] 柯尔蜀夫, I. M., 斯登格, V. V. (梁树权译), 容量分析(卷一), 科学出版社, (1965), 70—119.

Determination of Trace OH^- in Alkali-Halide Color Center Crystal and Its Distribution

Huang Dexing Zhang Duanying

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

Abstract With the purpose of the determination of trace OH^- in alkali-halide color center crystal, this paper deals with the optimal condition of analysis as well as the means of enhancing the sensitivity of OH^- detection and reducing crystal sample amount (0.1—0.2g) and extending the linearity range of analytical concentration (0—24ppm). A working curve for determining trace OH^- is made and applied to the sampling analysis of KCl and NaCl crystals with a satisfactory result. Within a single NaCl crystal of 30×60 mm the distribution of OH^- is studied in detail by split test.

Key words OH^- ion, alkali-halide compound, color center crystal