

# 超纯物质分析报告集

1963

科学出版社

## 内 容 简 介

本报告集共收 54 篇文章,分为五个部分:

第一部分 综合报告《催化波的理论及其在超纯分析中的应用》。

第二部分 半导体材料的分析,包括:纯硅中 6 种杂质元素的活化分析,用姜黄素法测定硼的若干问题,镓中杂质的光谱分析,用极谱催化波测微量砷和铟等 12 篇。

第三部分 纯金属、合金、纯氧化物的分析,包括:微量金的孔雀绿比色测定,高纯铂的光谱分析,溶剂萃取法分离痕量铈、铀,碳钢、低合金钢及铁、镍基高温合金中希土总量测定,高温合金中痕量有害杂质的化学光谱测定,氧化铯中微量钾的测定等 29 篇。

第四部分 气体的分析,包括:纯气体的质谱分析,固体中痕量氩的测定等 5 篇。

第五部分 其他,包括:多重同位素稀释法测定痕量钴,用载带-蒸发光谱法分析痕量铍,无基质样品的持久曲线光谱定量分析等 7 篇。

## 超 纯 物 质 分 析 报 告 集

1963

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1973 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1973 年 12 月第一次印刷 印张:19 1/4

印数:0001—4,500 字:548,000

统一书号:13031·182

本社书号:313·13—4

定 价: 2.00 元

限 国 内 发 行

## 編 者 的 話

1963 年 10 月在长春召开了超纯分析报告会。本报告集是会上提出报告之一部分,共计 54 篇。

这十年来,尤其是无产阶级文化大革命以来,随着三大革命实践不断深入,我国的分析化学技术有了很大发展。本书排版于 1965 年,考虑到报告集对当前工作仍有一定参考价值,因此在征求有关部门意见后,仍予出版。

本报告集可能有些错误,希读者指正。

編 者

1973 年 5 月

# 目 录

## 综 合 报 告

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| 催化波的理论及其在超纯分析中的应用····· | 高小霞 ( 1 ) |
|------------------------|-----------|

## 半导体材料的分析

|                           |                                    |
|---------------------------|------------------------------------|
| 纯硅中微量硫的比色测定·····          | 孔詠梅、袁秀顺 ( 8 )                      |
| 纯硅中碘的比色测定·····            | 杜新元、董万堂 ( 15 )                     |
| 纯硅中 6 种杂质元素的活化分析···       | 王中纪、金凤鸣、李鸿业、韩阶平、侯 英、冯锡章、杨绍晋 ( 20 ) |
| 纯硅中磷的中子活化分析·····          | 王中纪、金凤鸣、李鸿业、韩阶平、侯 英、冯锡章、杨绍晋 ( 29 ) |
| 高纯硼酸、氧化硼中杂质的化学光谱测定·····   | 朱冬妹、张敏铃 ( 33 )                     |
| 用姜黄素法测定硼的若干问题·····        | 沈锡恩、俞洁莲、王慧娟 ( 35 )                 |
| 纯锗、镓中某些杂质元素的化学光谱定量分析····· | 孙良彦、黄锡珉 ( 42 )                     |
| 镓的苯芴酮分光光度法测定 ·····        | 常业諦、袁秀顺 ( 48 )                     |
| 镓中杂质的光谱分析 ·····           | 王广仪、沈曾国 ( 53 )                     |
| 锑、砷和铟中痕量硫的示波极谱测定·····     | 徐兆瑜、卞生鲁 ( 59 )                     |
| 用极谱催化波测微量砷和锑·····         | 华惠珍、谭 琬、黄薇文、高小霞 ( 66 )             |
| 微量磷的测定——双铂极电流测量法 ·····    | 华惠珍、王维通 ( 69 )                     |

## 纯金属、合金、纯氧化物的分析

|                                       |                         |
|---------------------------------------|-------------------------|
| 微量金的孔雀绿比色测定——铂族纯金属及其合金中微量金的分析·····    | 吴瑞霖 ( 72 )              |
| 高纯铂的光谱分析·····                         | 赵宝书、高天寿、李惠芬 ( 81 )      |
| 高纯铂中微量钨、铈、铀的水解分离·····                 | 金正华 ( 88 )              |
| 高纯铂中痕量铁、镍、铜的分析 ·····                  | 李振亚、赵敏政 ( 93 )          |
| 纯铂、铈、钨、铀及其合金中痕量铁的 8-羟基喹啉萃取分光光度测定····· | 赵敏政 ( 99 )              |
| 高纯钨的光谱定量分析 ·····                      | 江明津、孙树祥 ( 106 )         |
| 纯钨中微量镍的离子交换-溶剂萃取分离测定·····             | 赵敏政、王崇义 ( 113 )         |
| 溶剂萃取法分离痕量铈、铀·····                     | 赵敏政 ( 118 )             |
| 碘化亚锡法分光光度测定微量铀 ·····                  | 中国科学院贵金属研究所 ( 122 )     |
| 氯化亚锡-氢溴酸法分光光度测定微量铀·····               | 李寿明 ( 128 )             |
| 高纯钨的光谱分析——载体法·····                    | 高树楨、李玉珍 ( 132 )         |
| 纯钨中杂质的光谱定量分析·····                     | 郑衍生 ( 134 )             |
| 纯钨的光谱分析·····                          | 高树楨、李传芳、申金海、李玉珍 ( 139 ) |
| 金属钨及其氧化物中微量钨的测定 ·····                 | 李云陔 ( 141 )             |

|                                           |                       |
|-------------------------------------------|-----------------------|
| 纯钼、纯铁中痕量砷的测定——钼蓝分光光度法·····                | 庞忠丽、戈儒彬 (145)         |
| 纯钼、纯铁中痕量锡的测定——苯芴酮分光光度法·····               | 庞忠丽、张佩珂 (149)         |
| 方波极谱法测定纯钼、纯铁中痕量铅·····                     | 张月霞、张宝文、赖永宁 (153)     |
| 纯铁、纯钼中痕量铈的测定——结晶紫分光光度法·····               | 韦君之、谢金富 (157)         |
| 高纯度金属锡中杂质的化学光谱分析·····                     | 陈祿荣、童月琴 (161)         |
| 金属铬中微量硫的测定·····                           | 王文彭 (164)             |
| 碳钢、低合金钢及铁、镍基高温合金中希土总量测定——偶氮胂 I 分光光度法····· | 毛希敬、庞明英、张佩珂 (169)     |
| 镍基合金中铈、镧的化学光谱测定法·····                     | 谢梅英、刘长安、焦文瑞、黄新海 (175) |
| 高温合金中痕量有害杂质的化学光谱测定·····                   | 孙永定、李晶茹、张伟露 (180)     |
| 用离子交换法和打萨腺萃取比色法测定锆中镉·····                 | 郭竞南、郑佩瑩 (187)         |
| 用硫氰酸盐-孔雀绿萃取比色测定锆中钨·····                   | 杨淑鈞、郭竞南 (192)         |
| 光谱载体分馏法测定金属锆中的杂质·····                     | 徐升美、张志刚 (198)         |
| 纯氧化钙、氧化镁中铝的分光光度测定·····                    | 黄静华、黄友芬 (205)         |
| 方波极谱法测定纯氧化钙和氧化镁中的微量杂质·····                | 王昌纹、陈兰楨 (211)         |
| 氧化铈中微量钾的测定·····                           | 张秀纹、岱莉莉 (217)         |

## 气 体 的 分 析

|                              |                   |
|------------------------------|-------------------|
| 纯气体的质谱分析·····                | 何永年、陈维大、赵会元 (220) |
| 稀有气体中微量氮的光谱定量分析·····         | 林新森、胡哲生、史子燕 (228) |
| 同位素 $N^{15}$ 光谱定量分析·····     | 林新森、高云娥、史子燕 (236) |
| 真空熔融法测定纯金属钼、钨、铌和铁中的气体含量····· | 漆颐邦 (246)         |
| 固体中痕量氩的测定·····               | 戴撞冀、邱纯一 (255)     |

## 其 他

|                                                          |                       |
|----------------------------------------------------------|-----------------------|
| 多重同位素稀释法测定痕量钴 I. 2-亚硝基-1-萘酚-四氯化碳萃取法·····                 | 李煜荣、程介克、曾云鸷 (262)     |
| 用光密度计作纸色谱的定量测定·····                                      | 庞叔薇、沈长宜 (267)         |
| 用载体-蒸发光谱法分析痕量铍·····                                      | 闾学敏、樊子仪 (273)         |
| 铝-铬蓝黑 R 络合物的极谱测定·····                                    | 张寿松、张桂英 (276)         |
| 蒸发法中几种载体作用的比较·····                                       | 张 銳、朴相烈、何家林、张长庚 (283) |
| 乙醇-盐酸-水- $Pb^{++}$ - $SO_4^{2-}$ / $PbSO_4$ 体系的极谱研究····· | 邝生鲁、徐兆瑜 (291)         |
| 无基质样品的持久曲线光谱定量分析·····                                    | 朱冬妹 (299)             |

## 催化波的理论及其在超纯分析中的应用

高 小 霞

(北 京 大 学)

极谱分析是一种比较灵敏的分析方法,一般可以在滴汞电极上氧化或还原的无机离子准确测定至  $10^{-4}$  克分子/升(M)是不困难的。但是,尖端科学技术的发展,要求测定的量只有  $10^{-7}$ — $10^{-9}M$  或甚至更少。为了提高极谱分析的灵敏度,近年来从仪器上应用示波、方波、脉冲和射频等新技术,有很大进展。我们因限于实验室条件,且考虑到既要研究极谱分析的基本原理又要结合分析任务,不如先从极谱催化波做起,一边探索催化波的机理,一边寻找新方法。因为催化波的灵敏度一般可达  $10^{-6}$ — $10^{-7}M$ ,个别的元素可测至  $10^{-9}$ — $10^{-10}M$ ,是一个有发展前途的分析方法,而且使用的仪器简单,在普通的 V-301 型或 LP-55 型极谱仪上便可以做起来。当然,要系统地进行这方面的工作也还存在着不少困难。例如催化波的机理是一个比较复杂的问题,目前我们掌握的研究工具和研究方法不够多,有关的知识也不丰富;而且现有的催化波不多,实验条件要求严格,尚不知能否适用于痕量物质的测定?我们自 1960 年开始,收集有关催化波的资料,初步做了文献总结<sup>[1]</sup>,并试探将极谱催化反应用于测定痕量的催化剂。文献上已有关于钛-草酸和羟氨及钛-草酸和氯酸盐的催化反应,并按捷克斯洛伐克学派<sup>[2]</sup>对催化电流的理论求出反应速率常数。我们试图改变实验条件,成为极谱测定微量钛的一种方法。结果证明这类催化波能用来测定纯硅中的钛<sup>[2]</sup>,干扰很少,条件掌握不困难。理论上也有启发,对电极过程和催化反应有了进一步的了解,因此我们树立了信心,打算在这方面系统地开展工作。本文总结一下我们这二、三年来的工作、存在的问题,并展望未来。

为了讨论方便,我们将催化波分成几类,逐一加以介绍。

### 一、氢 催 化 波

捷克斯洛伐克早在 1930 年已有关于氢催化波的研究。我们对这方法很感兴趣。因为氢离子的放电机理至今还是理论电化学中一个没有完全解决的问题,而如何产生氢催化波更是一个值得深入研究的课题;且氢催化波一般比较灵敏,在有机化学的极谱中已有出色的应用。我们首先试做了砷的氢催化波<sup>[3]</sup>。当我们重复 Хлопин<sup>[4]</sup>的工作时,发现没有有机酸的存在,即只有  $Na_2SO_4$ ,  $CoSO_4$  和微量  $As(III)$  时也出现催化波,波高与砷的  $10^{-7}M$  数量级浓度成正比。为了探讨机理,我们在催化峰的电位下电解数小时,结果峰高在电解前后不变,证明  $As(III)$  不还原。 $Co^{2+}$  在此底液中也不还原,而电解质  $Na_2SO_4$  浓度的改变会引起峰电位的改变, pH 的改变也有相应的改变,基本上符合 Фрумкин 关于氢超电压的理论,从而证明催化波是氢的催化波。但氢离子为什么能催化放电呢?我们根

据有机物如半胱氨酸在  $\text{Co}^{2+}$  存在下的氢催化波机理,认为  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{As(III)}$  之间也有可能形成络合物。由于催化波发生在  $\text{pH} = 3-4$ ,  $\text{As(III)}$  有如下的离解平衡:  $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$ , 所以它们可能形成  $\text{Co}(\text{H}_2\text{AsO}_3)_2$  络合物。我们用类似于分光光度中的 Job 浓度递变法,在极谱上证明当  $\text{Co}^{2+}:\text{As(III)} = 1:2$  时电流最大,并以此络合物组成在  $\text{Co}^{2+}$  浓度对电流影响的曲线上计算此络合物的稳定常数  $K = 10^{23.2}$ 。催化波是一个畸峰,不是一般的极大,这也是氢催化波的一个特征。我们解释为  $\text{Co}(\text{H}_2\text{AsO}_3)_2$  络合物吸附于汞滴,催化络合物中氢的离解和放电,而络合物又不断从溶液中得到氢离子,在电极上循环放电,所以这络合物是一个催化剂。且由于吸附和解吸,形成畸峰。我们最近看到了 Mairanovskii<sup>[5]</sup> 关于有机极谱中氢催化波的理论,也以络合物的吸附来解释畸峰,称之为表面氢催化波。所以我们认为砷的氢催化波也是属于表面催化的一种类型。利用此催化波,最低可测砷至  $4 \times 10^{-7} \text{M}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.4M,  $\text{Co}^{2+} 10^{-4} \text{M}$ ,  $\text{pH} = 3$ )。钼和铈(III)有干扰,但有适量的酒石酸 ( $1.5-4.5 \times 10^{-2} \text{M}$ ) 和  $\text{pH}$  稍大 ( $\approx 3.7$ ) 时可以避免。铈(III)在类似于砷的底液中也有催化波,波高与铈的  $10^{-7}$  数量级浓度成正比。若有一定量砷存在,波形变好,铈浓度与波高度仍有正比关系。我们通过电解试验和直接观察气泡的发生以及对波的性质的分析,证明也是氢催化波<sup>[6]</sup>。波也呈峰形,波高的温度系数在  $10-25^\circ$  间为负值,即温度升高电流反而降低。在  $25^\circ$  左右电流变化不大。加入表面活性的大阳离子  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$  能使催化波与正常氢波分开,这些现象说明铈的催化波也是络合物吸附的氢催化波。又从阴-阳离子交换剂的实验证明,此络合物为中性分子,因此电极过程可能为:

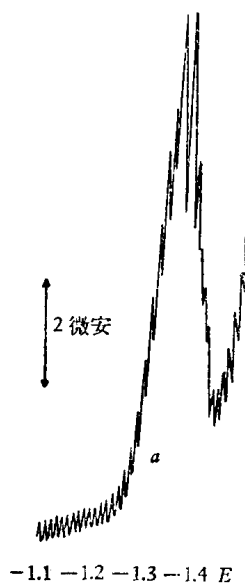
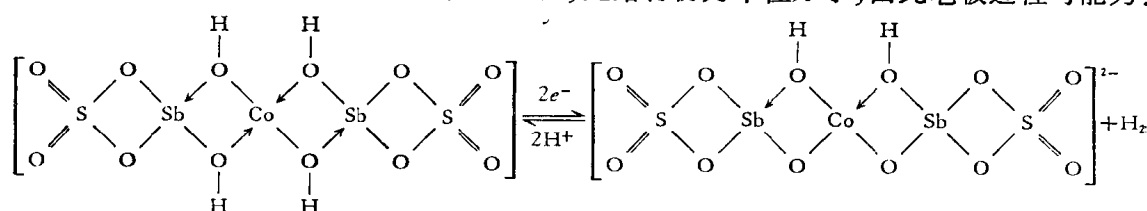


图1 Sb 的氢催化波  
 $\text{Sb } 4.5 \times 10^{-6} \text{M}$ ,  $\text{Co}^{2+} 1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.4M,  $\text{pH} = 2.05$ ,  $16^\circ\text{C}$ ,  
 汞柱高 39 厘米。

在最宜的条件下 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.4M,  $\text{Co}^{2+} 10^{-4} \text{M}$ ,  $\text{pH } 2-3$ ), 可以测定  $2 \times 10^{-7} \text{M}$  的铈 [加  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+ 9 \times 10^{-5} \text{M}$ ]。利用以上试验可以在同一样品中测定微量砷和铈, 即在一份溶液中有酒石酸存在下测定砷, 而在另一份溶液中加入砷使其总浓度约为  $10^{-6} \text{M}$ , 并调节溶液  $\text{pH}$  或加入季胺盐后测定铈。这方法是目前极谱测定砷和铈的一个灵敏的方法。我们曾用来测定半导体硅和二氧化硅中的砷和铈, 因在铂坩埚中处理试样时引入微量的铂, 使催化波不稳定, 现正以聚四氟乙烯坩埚代替铂坩埚, 可望结果重现。砷和铈的氢催化波见图 1。

从砷和铈催化波的研究中, 可以看到这两元素在溶液中以阴离子状态存在, 并且这两原子含有孤对电子, 所以能与金属阳离子络合。无机离子中具有同样性质的还有硒和碲。文献上已有关于硒、碲极谱还原时伴随着氢的催化波<sup>[7]</sup>的报导。我们正进行硒、碲极谱性质的研究, 拟结合氢催化波的机理来探索反应的机理, 并推广方法

的应用。

在无机离子中产生氢催化波最有希望的要算铂族元素,因铂族元素的化学性质复杂,又彼此非常相似,曾经以为它们的催化波没有应用价值。最近我们因生产上的需要,在重复了铂的氢催化波后,试探铱的催化波。我们在盐酸、碘化钾和硫脲的复合底液中在-1.1伏(对饱和甘汞电极,下同)左右得到一个催化波,可测铱至  $10^{-9}M$ <sup>[8]</sup>。因为铑、铂有干扰,用自装振动子方波极谱可以在同浓度或浓度大1—2倍下准确测定铱。关于铂族元素的氢催化波机理,一般均以氢在贵金属上放电的超电压低于在汞上的超电压,因而还原在汞上痕量的贵金属能催化氢离子的放电。在铱的催化波中也证明汞滴上有铱,但是否只

是铱(IV)还原催化氢的放电,还是 Ir(IV) 与  $I^-$  和  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$  的络离子也能催化氢的放电?

我们从这个例子中看到铂族元素的氢催化波有研究的意义,不仅在理论上而是在应用上若能在一个与铂族离子形成络合物的底液中得到催化波,也许有可能找到几种离子同时存在不需一一分离而加以测定的方法。我们打算对这一族元素进行系统研究。

## 二、化学反应与电极反应相平行的催化波

当一离子或络离子在电极上还原为低价的离子时,若溶液中有一氧化剂能把它氧化为原来的价态,且此化学反应的速度是如此之快,以致离子在没有扩散到溶液中去以前又在电极上还原,这样循环进行,则波的半波电位基本上不变而电流大为增加。这是提高分析灵敏度的一个简单而巧妙的办法。这种催化波是动力波中的一个特殊形式,催化剂是电活性的,电流是由它产生的,可是它的量在反应前后不变,因为通过平行的化学反应使它得到再生。根据这原理,这类催化波应该是很多的。我们从钛与羟氨和钛与氯酸根的催化波中<sup>[2]</sup>认识到利用这类催化波是可以测定痕量金属离子的,电极反应最好是可逆的,被催化还原的物质(如羟氨和氯酸盐)在成波的电位内没有电化学反应,而化学反应的速率常数  $k$  值则愈大愈好。例如钛在羟氨中  $k = 37$  升/克分子·秒,钛在氯酸盐中  $k = 2.8 \times 10^4$  升/克分子·秒,则钛在前者溶液中可测至  $10^{-5}M$ ,而在后者溶液中可测至  $10^{-6}M$ 。我们曾把文献上已有的这类催化波的  $k$  值作一比较,的确是这样, $k$  值大的,即是化学反应速度快的,可测的灵敏度也高。例如 U(III) 与  $\text{NO}_3^-$  的  $k$  值为  $10^6$  数量级,催化电流大,可测铀的灵敏度也较高,但是这两者之间并没有一个简单的正比关系。捷克斯洛伐克学者如 Koutečky 和 Koryta 等人在理论上给了我们不少启发,我们要从更多的实验数据中逐渐来寻找规律。

根据以上线索,我们先试验  $\text{Fe}^{3+}$  在碱性三乙醇胺(TEA)中与羟氨的催化波( $k = 1.86 \times 10^2$  升/克分子·秒)<sup>[9]</sup> 能否作为测定微量铁的一个方法。实验的结果,很是有趣,当  $\text{Fe}^{3+}$  浓度减低时,羟氨不但不能增加波高,反而降低波高,而不加羟氨,溶液不除氧,即使  $\text{Fe}^{3+}$  浓度低至  $10^{-6}M$  也有极谱波,证明是  $\text{H}_2\text{O}_2$  的作用。因此我们改作  $\text{Fe}(\text{TEA})-\text{H}_2\text{O}_2$  的催化波的研究。这个催化波文献上也曾提到<sup>[10]</sup>,但不作定量分析之用。我们试验了  $\text{NaOH}$ ,  $\text{TEA}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和相应  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度的关系,找到在最宜的条件下:  $0.5-0.1N \text{ NaOH}$ ,  $10^{-3}-10^{-4}M \text{ TEA}$  和  $10^{-3}-2 \cdot 10^{-4}M \text{ H}_2\text{O}_2$ , 所形成的催化波可测定  $2 \times 10^{-7}M$  的铁。波

形良好,曾用于测定超纯盐酸和半导体硅中的痕量铁,数据与其他方法测得的相符合<sup>[11]</sup>。关于这催化波的机理是清楚的,因为  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}_2$  的催化波是这类催化波中研究得最早的一个。一个分子的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与二个  $\text{Fe}^{2+}$  离子(或络离子)作用,  $\text{Fe}^{2+}(\text{络离子}) + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightleftharpoons{k} \text{Fe}^{3+}(\text{络离子}) + \text{OH}^- + \text{OH}$ ;  $\text{Fe}^{2+}(\text{络离子}) + \text{OH} \xrightleftharpoons{\text{快}} \text{Fe}^{3+}(\text{络离子}) + \text{OH}^-$ 。其中自由基的存在是需要加以证明的。我们按 Kolthoff 的方法用丙烯腈能降低催化电流的一半来验证在碱性 TEA 溶液中反应也按上二式进行,因此可用 Koutecký 公式来求  $k$  值。但是,文献上可以看到出入很大的一些数值,  $k = 10^{11}, 10^6, 10^3, 10^2$  升/克分子·秒。当然,溶液性质不同是会有很大差别的。可是这里的问题恐怕还在于碱性 TEA 中铁的催化波的半波电位在  $-1.04$  伏,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的还原波在  $-1.1$  伏左右。上面说到被催化还原的物质不应有电化学反应,而这里  $\text{H}_2\text{O}_2$  有还原,它的扩散电流加到催化电流之中,造成情况的复杂化。不过,作为分析方法时,因为  $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}_2$  的反应很快,  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以用得很少,如我们测定痕量铁时,只用  $5 \times 10^{-4}M$ ,影响并不大。我们在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度大于  $\text{Fe}^{3+}$  浓度的 50—100 倍下,按  $i_1/i_d = 0.812\sqrt{2kt_1[\text{H}_2\text{O}_2]}$  求得  $k = 2.8 \times 10^5$  升/克分子·秒。从我们具体的实验条件来看,这数值似乎是合理的,但 Koryta<sup>[12]</sup> 认为在滴汞上求此  $k$  值不相宜,因为催化波受  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原波的干扰,所以他用汞电极求得  $k = 3 \cdot 10^6$  升/克分子·秒,而 Brezina<sup>[13]</sup> 在沒有 TEA 存在下,从  $\text{Fe(OH)}_2^{2-}-\text{H}_2\text{O}_2$  的催化电流求  $k$  时,考虑到  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较小,电极表面的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度应加以校正,校正后再按 Koutecký 公式求得的  $k = 6 \cdot 10^8$  升/克分子·秒。我们对此很感兴趣,有这样大的差别是理论上的问题,还是化学动力学上的问题值得研究。

从铁的催化波很容易联想到锰是否有催化波? 因为  $\text{Mn(VII)}$  的还原电位太正,而  $\text{Mn(II)}$  还原为金属  $\text{Mn}$ ,不便产生这类催化波。只有在碱性 TEA 中  $\text{Mn(II)}$  才可被空气氧化为  $\text{Mn(III)}$ ,后者在极谱上产生一个电子转移的可逆还原波<sup>[14]</sup>,  $E_{\frac{1}{2}} = -0.50$  伏。我们企图找一个合用的氧化剂把  $\text{Mn(II)}$  又氧化到  $\text{Mn(III)}$ 。实验首先证明少量的  $\text{Mn(II)}$  在  $0.5N$   $\text{NaOH}$  和  $2\%$  TEA 溶液中,空气能把它氧化成暗绿色的  $\text{Mn(III)}$ ,在极谱上还原能与铁的波分开 ( $E_{\frac{1}{2}} = -1.04$  伏)。关于  $\text{Mn(II)}$  和  $\text{Mn(III)}$  在  $\text{NaOH}$  和 TEA 的络离子组成,用克分子比率法和极谱  $E_{\frac{1}{2}}-\log(\text{TEA})$  作图法求得  $\text{Mn(II)}:\text{TEA} = 1:2$ ,  $\text{Mn(III)}:\text{TEA} = 1:2$ ,这与文献报导相符,且改变  $\text{NaOH}$  的浓度,半波电位没有显著的变化,所以绿色络离子可以简单地认为是  $\text{Mn(TEA)}_2^{3+}$ 。然后我们试找氧化剂,试过了  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  等都没有催化作用。其中  $\text{H}_2\text{O}_2$  应该是有希望的,可是加入少量  $\text{H}_2\text{O}_2$  时,  $\text{Mn(III)}$  的波形变坏,波高降低。最后找到了  $\text{IO}_4^-$ ,能使波高增加 10 倍,可测锰至  $1 \cdot 10^{-5}M$ <sup>[15]</sup>。虽然这方法的灵敏度不够高,有待进一步改进,但这里的化学反应引起了我们的兴趣。加入  $\text{IO}_4^- (3 \cdot 10^{-2}M)$  时溶液由绿色变为橙红色,此红色溶液与绿色的不同,沒有最大吸收峰(460 毫微米),所以是另一个组成的络合物。但极谱上  $E_{\frac{1}{2}} = -0.50 \sim -0.51$  伏,基本上不变,将此波作对数分析,电子迁移数  $n = 2$ 。文献<sup>[16]</sup>上说这红色络合物不可能是  $\text{Mn(IV)}$  络离子,而是  $\text{Mn(III)}$  的一过氧化物。在另一文献<sup>[17]</sup>上说到  $\text{Mn(I)}-\text{CN}$  络离子时,认为络离子是氧桥二聚合体,所以我们也假设此红色络离子是  $\text{Mn(III)}$  的过氧二聚合体,  $[(\text{TEA})_2\text{Mn}-\text{O}-\text{O}-\text{Mn}(\text{TEA})_2]^{4+}$ ,而  $\text{IO}_4^-$  起一个与  $\text{H}_2\text{O}_2$  相似的作用。我们曾以电子迁移法来比较绿色离子与

红色离子电子迁移的速度, 定性地看出红色的跑得比绿色的慢, 它们的电荷不同也许是二聚体的扩散系数较小的缘故。由于过氧络合物的复杂性, 我们这里仅是探索的一个开始。

以上铁和锰的催化波是正常的极谱波, 波高与汞柱高度的关系和温度的关系均有动力波的性质, 其波形见图 2。

钼的催化波是文献上报导得最多的一个, 也有具体应用, 我们曾对钼的各种催化体系作了比较<sup>[18]</sup>, 并对其中 Mo 催化还原  $\text{KClO}_3$  的一种作了比较详细的研究。Mo(VI) 在 0.07M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.02M 酒石酸钾 ( $\text{K}_2\text{Tart.}$ ) 和 0.14M  $\text{KClO}_3$  中的催化波是非常灵敏的, 可达  $8 \times 10^{-8}\text{M}$ , 且波的重现性好, W, V 等不干扰, 适宜作为分析方法。我们从  $\text{Mo}-\text{ClO}_3^-$  催化波上观察各种阴离子的影响, 与一般减低催化波高相反, 少量的络合剂反而增加波高, 而在酒石酸中可得一个特有的宽胖的催化峰<sup>[19]</sup>。因为峰电位在 -0.24 伏, 我们探讨了产生峰的原因。从加入表面活性物质的影响, 电毛细管曲线上的现象说明  $\text{Mo}-\text{Tart.}$  络离子是先吸附而后还原, 吸附还原而又脱附形成了畸峰。畸峰横跨电位 0.4 伏, 峰电位相当于 Mo(VI) 还原为 Mo(IV), 因此假设催化活性的离子是 Mo(IV) 与酒石酸的络离子。从还原得到的 Mo(IV) 和 Mo(III) 在同底液中观察极谱波, 证明 Mo(IV) 络离子是主要的催化活性离子, 而 Mo(V) 和 Mo(III) 也有一定的催化性能。所以催化峰的主要电极反

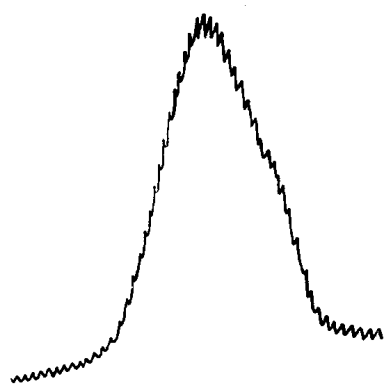


图3 钼-酒石酸的催化波  
Mo(VI)  $10^{-6}\text{M}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.07M,  
 $\text{K}_2\text{Tart.}$  0.02M,  $\text{KClO}_3$  0.14M,  
 $E_{\text{峰}} = -0.24$  伏 (S.C.E.).

态等。钼-酒石酸催化波见图 3。

由上述数例可以看出, 能否得到一个催化波决定于一个适用的催化反应, 如 U 与  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  体系除有催化作用外, U(V) 还可以催化还原 V(IV) 而形成催化波<sup>[20]</sup>。目前这种催化体系不算太多。

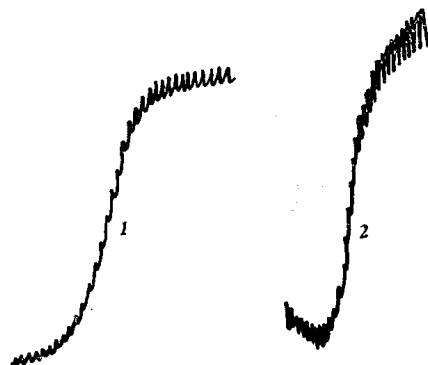


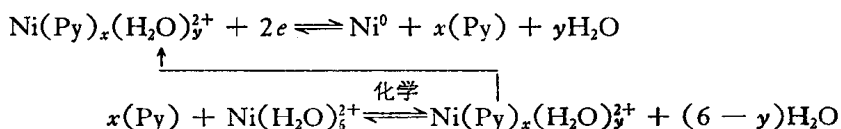
图2 铁和锰的催化波

1. Fe (III)  $10^{-6}\text{M}$ , NaOH 0.1M,  
TEA  $10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  
 $E_{1/2} = -1.04$  伏 (S.C.E.);
2. Mn (III)  $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ , NaOH 0.4M,  
TEA 2%,  $\text{KIO}_4$   $3.3 \times 10^{-2}\text{M}$ ,  
 $E_{1/2} = -0.51$  伏 (S.C.E.).

应写为  $\text{Mo(V)}-\text{酒石酸} + e = \text{Mo(IV)}-\text{酒石酸}$ 。主要的化学反应写为  $6\text{Mo(IV)}-\text{酒石酸} + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \xrightleftharpoons{k} 6\text{Mo(V)}-\text{酒石酸} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。进一步要知道 Mo(VI)-酒石酸络离子的组成是有困难的, 因为  $\text{MoO}_4^{2-}$  在溶液中的状态因浓度和 pH 不同而异。我们从离子交换实验中知道络离子是阴离子, 因此也许有这样的组成:  $[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 。至于求  $k$  值, 上面的化学反应式是一个总的反应式, 其中控制速度的一步目前还写不出来, 故没有计算。钼与  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  体系都有催化作用, 钼酸根又能与阴离子和有机阴离子形成能吸附于汞滴的络离子, 所以研究它们之间的关系有可能弄清楚催化机理、络离子组成以及钼在溶液中的离子状态等。

### 三、絡合物的催化波

文献中提出絡合物的催化波<sup>[21]</sup>,我们暂将它归为一类。所谓絡合物的催化波是指下列反应:



作者认为有氢催化波的反应机理。我们本想通过这催化波来测定微量的 Ni, 但实验证明不能应用, 而可用来测定微量的吡啶衍生物。我们进行另一 Ni 的催化波的研究。Ni(II) 在 KSCN 溶液中能可逆地还原, 加入少量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 电流大为增加, 可测 Ni 至 10<sup>-6</sup>M<sup>[22]</sup>。Ni(II)-SCN 还原时在滴汞上可以检出金属 Ni, 当有 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 存在, 滴汞上检查不到 Ni, 因此认为可能有零价 Ni 络离子的形成, 后者被 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 氧化为 Ni(II) 络离子, 因而产生催化电流。有兴趣的是零价 Ni 的化合物, Ni<sup>0</sup>(CN)<sub>4</sub><sup>4-</sup> 是有的, 故 Ni(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 络离子也是有可能的。这类催化波应属于第二类催化波, 但还原产物是零价的化合物。Co<sup>3+</sup> 干扰这催化波, 应用时需要分离。这例中我们也看到了 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的催化作用, 拟对 Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, U(VI), Mo(VI) 等与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的催化反应作些研究。

### 四、鉑表面上的催化波

这是我们临时分的一类, 文献上并不多见。我们在研究 Nb, Ta 的极谱波时, 记得文献上<sup>[23]</sup>有这么一句话“……Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在鉑坩埚中熔融, 引入微量鉑会产生一个很大的催化波”。我们便试探了这催化波。首先我们在 0.1M EDTA 中得到了 Ta 的正常还原波,

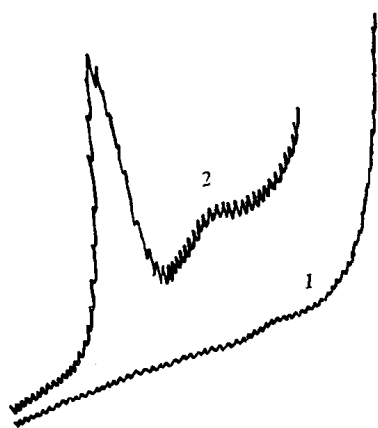


图4 钽的催化波

1. Ta(V) 93.5 微克/毫升, EDTA 0.1M, pH = 3.6,  $E_{1/2} = -1.33$  伏 (S.C.E.);
2. 同 1, 加入  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$   $10^{-4}\text{M}$ ,  $E_{1/2} = -1.15$  伏 (S.C.E.).

$E_{1/2} = -1.35$  伏, 证明是 2 个电子的还原。另一方面又从 H<sup>+</sup> 的参加数, 和 EDTA 与 Ta(V) 的配位数, 认为电极反应有可能写为:  $\text{TaOY}^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{TaY}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。若利用此还原波来测定 Ta 则既不灵敏又不准确, 因为测量的浓度范围很窄, 波高很低。我们在此溶液中加入  $10^{-4}\text{M}$  的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 则在 -1.15 伏左右得到一个高峯, 峯电流与 Ta 浓度 10—50 微克/毫升间成正比关系。此峯电流比正常波的电流要大 50 倍<sup>[24]</sup>。我们初步探讨了这催化波的机理, 由表面活性物质如樟脑或季胺盐等的影响, 温度系数, 毛细管曲线上的反常现象认为  $\text{TaOY}^-$  络离子吸附在鉑上, 鉑催化使它还原, 从而产生吸附催化峯。PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> 在 -1.15 伏左右先还原, 有一个很小的峯, 此时汞滴上呈皱纹, 所以形成了鉑的表面。络离子的吸附有利于电极反应<sup>[25]</sup>, 电流可以增加,  $E_{1/2}$  可以前移, 但在 Ta 的情况下, 电流增加颇多, 除了  $\text{TaOY}^-$  的吸附还原电

流外, 是否还有氢催化电流的性质尚须深入研究。Nb(V), V(V) 和 Mo(VI) 干扰这催化波, 同克分子浓度的催化波远大于 Ta(V) 的催化波。我们曾试以柠檬酸代替 EDTA 来分离 Nb 和 Ta, 但发觉在柠檬酸中催化波均变得很大。因此我们想对这些能在鉑表面

产生催化波的离子进行研究,以了解非均相催化的极谱波的机理。钽在铂上的催化波见图4。

## 五、自催化波

有机化合物如吡啶、甲醛和某些有机阴离子的还原过程中有自催化现象。我们对U(V)的歧化反应进行研究。当U(VI)在极谱上还原为U(V)时,若溶液酸度不太大,则发生歧化反应,  $2\text{UO}_2^+ + \text{H}^+ \xrightarrow{k} \text{UO}_2^{2+} + \text{UOOH}^+$ ,又把  $\text{UO}_2^{2+}$  送回电极,电流因此增加,所以是自催化波。我们根据  $i_1/\bar{i}_d = 1 + D_1 a^* k t$  公式<sup>[26]</sup>在  $\text{HClO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中求歧化反应的速率常数  $k$ ,所得数据与文献值 ( $k_0 = k/[\text{H}^+] = 1.43 \times 10^2 \text{ 升}^2/\text{克分子}^2 \cdot \text{秒}$ )相符,并证实离子强度增加,  $k$  值亦增大。在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  底液中还有络离子的影响,  $[\text{H}^+]$  与自催化电流大小不成正比关系。我们想进一步通过催化电流与U(VI, V, IV)各价态的络合物之间的关系来研究铀的极谱性质,铀络离子的组成和稳定常数等。

总结以上,我们在各类催化波中虽然只做了很少的工作,但可以看出无论在理论上或应用上,极谱分析中的催化波有较大的发展前途。今后我们想建立一些必要的仪器设备,有意识地结合有关的电化学、物理化学、络合物、吸附和化学动力学等各方面的知识,运用多种研究方法深入系统地进行研究。

## 参 考 文 献

- [1] 高小霞,化学通报,1962(1),18.
- [2] 周性尧、高小霞,北京大学学报(自然科学),157(1961).
- [3] 华惠珍、黄薇文、高小霞,化学学报,30(5),488(1964).
- [4] Н. Я. Хлопин, ЖОХ, 18, 315, 1009, 1019 (1948).
- [5] S. G. Mairanovskii, J. Electroanal. Chem., 6, 77 (1963).
- [6] 华惠珍、恽 琬、高小霞,中国科学,12, 1588(1963).
- [7] Е. Ф. Сперанская, ЖАХ, 17, 347 (1962).
- [8] 姚修仁、陈惠仙,待发表.
- [9] J. Koryta, Coll. Czech. Chem. Commun., 19, 666 (1954).
- [10] J. Říha, L. Serak, ibid., 20, 640 (1955).
- [11] 高小霞、陈月团、廉宇声,化学通报,30, 5 (1965).
- [12] J. Koryta, Coll. Czech. Chem. Commun., 20, 1125 (1955).
- [13] M. Brezina, ibid., 22, 339 (1957).
- [14] I. M. Issa, R. M. Issa, I. F. Hewaidy, E. E. Omar, Anal. Chem. Acta, 17, 434 (1957).
- [15] 高小霞、陈月团、朱叔韬、陆风泉,待发表.
- [16] E. R. Nightingale, Anal. Chem., 31, 146 (1959); 32, 625 (1960).
- [17] S. A. Moros, L. Meites, J. Electroanal. Chem., 5, 103 (1963).
- [18] 高小霞、史殿久,科学通报,1963(7),53.
- [19] 高小霞、李南强,北京大学学报(自然科学),9, 407(1963).
- [20] 郑淑蕙、岳 载、李 义,同上,9, 39(1963).
- [21] H. B. Mark, Jr. C. N. Reilley, J. Electroanal. Chem., 4, 189 (1962).
- [22] 恽 琬、周曾昊,金属分析会议会刊(1964).
- [23] R. E. Kirby, M. Freiser, J. Phys. Chem., 65, 191 (1961).
- [24] 高小霞、江子伟,北京大学学报(自然科学),2, 200 (1964).
- [25] A. A. Vlček, J. Kůta, Nature, 185, 95 (1960).
- [26] J. Koryta, J. Koutečky, Coll. Czech. Chem. Commun., 20, 423 (1955).

# 半导体材料的分析

## 纯硅中微量硫的比色测定

孔詠梅 袁秀順

(中国科学院应用化学研究所)

微量硫的比色测定以次甲基蓝法为最灵敏,选择性亦高。Mecklenberg 和 Rosenkranzer<sup>[1]</sup> 首先提出次甲基蓝法的定量测定硫化氢条件; Fogo 和 Popowsky<sup>[2]</sup> 应用次甲基蓝法测定了气体中的硫化氢,对发色反应温度作了详细研究。Roth<sup>[3]</sup> 和 Johnson 等<sup>[4]</sup> 研究了植物及生物中含量低至 1 微克硫的测定。Gustafsson<sup>[5,6]</sup> 全面地研究了次甲基蓝方法的条件试验,包括温度、酸度、稳定时间、试剂浓度等。Kriege 等<sup>[7]</sup> 根据 Fogo 等提出的方法,应用于铁合金中微量硫的测定,并利用示踪原子检查了方法的准确性,得到了满意的结果。

次甲基蓝法测定微量硫的困难,在于将硫的化合物转变成硫化氢状态。Johnson 等<sup>[4]</sup> 使用碘氢酸、甲酸、红磷的混合液还原硫酸根成为硫化氢。Roth<sup>[3]</sup> 用碘氢酸、甲酸、次磷酸盐的混合液作为还原剂, Gustafsson<sup>[5]</sup> 认为,碘氢酸、乙酸、次磷酸钠的混合液还原效果最好。另外,Steinbergs 等<sup>[8]</sup> 用碘氢酸、甲酸、次磷酸混合液作为测定土壤和植物中的总硫量的还原剂,得到了满意的结果。我们对这几种不同组成的还原剂进行了比较,最后选择了碘氢酸、甲酸、次磷酸的混合液作为还原剂,此还原剂除了可将硫酸盐还原成硫化氢状态外,还可将游离硫还原成硫化氢,后一种还原反应还未见有人研究过。

关于纯硅中硫的测定未见有文献报导。本工作的目的在于寻求纯硅中微量硫的测定法。工作中,拟定了硅试样以硝酸和氢氟酸分解及加少量高氯酸以消除硝酸根和氟离子对还原反应的影响,用碘氢酸、甲酸、次磷酸的混合液为还原剂,及 Kriege<sup>[7]</sup> 的次甲基蓝比色条件进行测定。方法的灵敏度为  $5 \times 10^{-5}\%$ , 加入硫酸盐和硫化钠标准液的回收率在 90% 以上,对试样中可能存在的硫化合物状态以及它们在分析过程中的状态转变作了讨论。

### 实 驗 方 法

#### (一) 仪器

- (1) Unicam SP500 型分光光度计, 4 厘米液槽。
- (2) 红外线灯泡为 250 瓦。
- (3) 还原装置见图 1<sup>[3]</sup>。

#### (二) 试剂

(1) 混合还原剂: 加 50 毫升碘氢酸(比重 1.7), 25 毫升甲酸(90%), 12.5 毫升次磷酸(50%), 在 100 毫升烧瓶中, 加热至 115—117°C 煮沸迴流 1 小时, 同时通入氮气, 以除

去硫化氢,此试剂可稳定二周。

(2) 纯化氮气的溶液: 2% 高锰酸钾溶液以固体  $\text{HgCl}_2$  饱和。

(3) 水: 蒸馏水经离子交换后,在石英蒸馏器中蒸馏二次而得。

(4) 乙酸锌溶液: 1% 水溶液,过滤后使用。

(5) 氢氧化钠溶液: 12% 水溶液。

(6) 三氯化铁溶液: 6.2克  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 400 毫升 1.2N 盐酸中。

(7) 对氨基二甲苯胺-氯化物: (*p*-amino-N, N-dimethylaniline) 称取 0.5 克溶于 500 毫升 6N 盐酸中。

(8) 标准硫酸盐溶液: 溶解 5.434 克分析纯硫酸钾(曾在  $105^\circ\text{C}$  干燥 2 小时)于 1 升水中,此溶液含硫每毫升为 1 毫克,然后可根据所需浓度将此溶液进行稀释后使用。

(9) 标准硫化钠溶液: 取用水冲洗过表面的分析纯  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  结晶 3.5—4.0 克,溶于 500 毫升新煮沸的并在氮气保护下冷却的水中,然后用碘容量法<sup>[10]</sup>进行标定,得到硫的浓度。

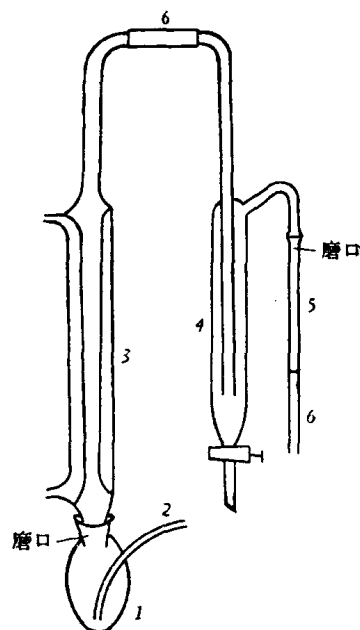


图1 还原装置

1.蒸馏瓶; 2.通氮管; 3.冷凝管;  
4.洗气柱; 5.吸收管; 6.聚乙烯管。

### (三) 操作程序

(1) 将蒸馏装置用盐酸及水洗涤干净,在洗气柱中加入 10 毫升蒸馏水,通氮气(经 2%  $\text{KMnO}_4$ - $\text{HgCl}_2$  溶液洗涤过的) 5 分钟。

(2) 吸取硫标准溶液(硫酸钾)于蒸馏瓶中,使体积不超过 1 毫升(若体积过大,则可在红外灯下蒸发),用注射器吸取 3 毫升碘氢酸、甲酸、次磷酸混合还原液加于蒸馏瓶中。

(3) 接上冷凝部分,并把冷凝管和洗气柱用聚乙烯管连接起来。

(4) 由蒸馏瓶的通气管,通入氮气 3 分钟,以除去装置中的空气。

(5) 在吸收硫化氢的 50 毫升容量瓶中,加入 25 毫升 1% 乙酸锌溶液,和 1 毫升 12% 氢氧化钠溶液。

(6) 将吸收管的一头和洗气柱的出气部分连接上,另一头放入 50 毫升吸收瓶中,使管的尖端插入溶液中,离瓶底约 0.5 厘米左右。

(7) 此时开始通入冷水冷却,并调整氮气流量至每分钟为 100—200 毫升。

(8) 开始加热,保持在低温煮沸 1 小时。

(9) 然后停止加热,闭上氮气,取下吸收瓶和吸收管。

(10) 通过吸收管加入 5 毫升对氨基二甲苯胺试剂,缓慢地摇动,直至白色沉淀完全溶解为止。

(11) 用少量水把吸收管洗净,取出,立刻用吸管加入 1 毫升三氯化铁溶液,盖上容量瓶塞子,激烈振摇 5 秒钟。

(12) 将溶液稀释至刻度,并混合均匀。

(13) 放置 15 分钟后,在分光光度计上 670 毫微米波长,使用 4 厘米液槽,读取光密度。

## 实 验 结 果

### (一) 还原剂的选择和还原效率

Gustafsson<sup>[6]</sup> 认为,碘氢酸、乙酸、次磷酸钠作还原剂为最满意。我们对此混合剂作了实验,发现在蒸馏时白色蒸气不被洗气液吸收,且影响发色,可能有磷化氢产生,并且此混合液必须在黑暗避光处于氮气保护下贮存,否则极易氧化。Gustafsson 在使用此还原剂时,水分影响很大,必须蒸干试样溶液,否则还原率降低。Johnson 等<sup>[4]</sup> 建议使用碘氢酸、甲酸、红磷的混合液作还原剂,但根据他们的提纯方法试验时发现红磷溶解很慢,加热时产生泡沫,向外溢出。Gustafsson 尚指出,由于红磷的逐渐溶解,有硫化物析出,引起空白高而不稳定,因此上述二种还原剂都不理想。

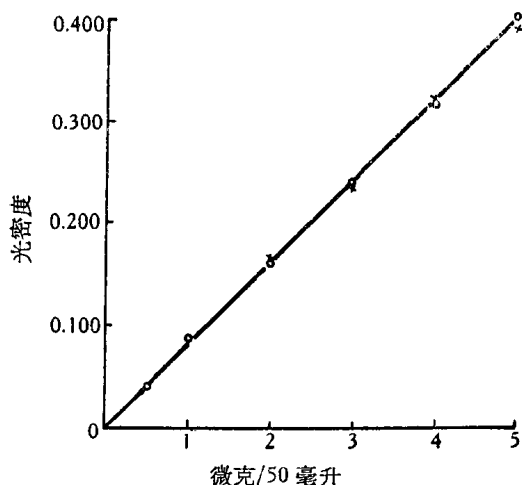


图 2 标准曲线

× 加入  $K_2SO_4$  还原后再发色;  
○ 直接以  $Na_2S$  发色。

Steinbergs 等<sup>[8]</sup> 提出碘氢酸、甲酸、次磷酸的混合液作还原剂,我们实验结果较好,提纯容易,空白稳定,试剂可保存二周。二周后还原率降低约 10%。

我们对上述还原剂作了还原效率的实验,即以定量的新配制的硫化物状态的硫,直接生成次甲基蓝,和以已知量的硫酸根经还原后发色的结果相比较,证明还原率是 100%。如图 2 所示。同时亦进行了对游离硫的还原率试验,将分析纯的硫溶于苯中,配成标准溶液,取 5 微克进行还原,结果亦满意。

### (二) 水分稀释还原剂的影响

Gustafsson 发现,蒸馏时即使以 0.5 毫升的水稀释还原剂,就使结果偏低 6%,我们加含硫 5 微克 ( $K_2SO_4$  状态) 的标准溶液,使其体积为 1.0—2.0 毫升,再加 3 毫升还原剂进行实验,和经过蒸发至干的结果比较,如表 1。

表 1 水分稀释还原剂的影响

| 硫量, 微克 | 5     | 5     | 5     | 5     |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 水量, 毫升 | 0     | 1.0   | 1.5   | 2.0   |
| 光密度*   | 0.406 | 0.404 | 0.330 | 0.201 |

\* 二次以上结果的平均值。

表中数据说明,以 1 毫升水稀释前述配制方法的还原剂 3 毫升没有影响。若加标准溶液时体积不超过 1 毫升,则可节省蒸发时间;但再稀释时,对还原率有影响,则蒸发手续不能省略。

### (三) 载带气体

我们使用大连化学厂生产的氮气,作为载带硫化氢的气体,其中含氧率约千分之几,曾作了以活性铜于 250—300℃ 进行脱氧的与不经脱氧的比较试验,结果如表 2。

表 2 氮气脱氧与不脱氧结果的比较

| 硫, 微 克 | 光 密 度   |            |               |            |
|--------|---------|------------|---------------|------------|
|        | 不 经 脱 氧 |            | 经活性铜在 250℃ 脱氧 |            |
| 5      | 0.400   | 0.405 (平均) | 0.404         | 0.406 (平均) |
|        | 0.407   |            | 0.407         |            |
|        | 0.408   |            | 0.406         |            |

表 2 结果表明,氮气含氧在千分之几时可以直接使用,因此简化了操作。但在通入蒸馏装置前,必须经 2%  $\text{KMnO}_4$ - $\text{HgCl}_2$  溶液洗涤,以除去其中可能含有的微量杂质硫化氢等。

### (四) 蒸馏时间

正如 Johnson 所述,蒸馏时间与加热温度以及氮气流量有些关系,但影响不大;在煤气火焰与蒸馏瓶之间置一石棉网,加热 1 小时,氮气流量为 100—200 毫升/分,得到良好的结果。我们的实验也证实了这一点。若以电炉直接加热,得到的空白值与煤气加热的相一致。

### (五) 洗气液的组成

在进行蒸馏时,为了避免微量的碘和氢碘酸进入乙酸锌吸收液中,Johnson 等用焦性没食子酸和磷酸钠的溶液洗涤硫化氢气体,而 Gustafsson 则认为以去离子水就可有效地作为洗气液,我们对这二种洗气液作了比较实验,结果证实了水可以作为洗气液,二者比较的结果如表 3。

表 3 二种不同洗气液的比较

| 硫, 微 克 | 光 密 度 |            |                          |            |
|--------|-------|------------|--------------------------|------------|
|        | 水     |            | 焦性没食子酸(10%)-<br>磷酸钠(10%) |            |
| 5      | 0.400 | 0.406 (平均) | 0.409                    | 0.409 (平均) |
|        | 0.411 |            | 0.414                    |            |
|        | 0.405 |            | 0.414                    |            |
|        | 0.405 |            | 0.406                    |            |
|        | 0.409 |            | 0.404                    |            |

所用的洗气水,含铜量必须小于 0.01ppm,否则硫化氢通过洗气水时形成硫化铜,使结果偏低。每次用量为 10 毫升,可作 6—8 次还原试验。换水后,必先通氮气 5 分钟以除去氧。

## 試 样 分 析

### (一) 分析方法

称取纯硅试样(已粉碎的) 0.3—1.0 克于铂坩埚中,加 4 毫升氢氟酸,逐滴加入 1 毫升硝酸,俟激烈反应完了后,将坩埚置于沸水浴上蒸发至干,再加 1 毫升氢氟酸和 1 毫升硝酸,使尚未溶解的试样溶解完全,此时加入三滴(相当 0.1 毫升)高氯酸,继续蒸发至干,并观察所有白烟冒尽,然后加少量水溶解残渣,再蒸发至干。加 1—2 毫升水溶解残渣,并微微加热,将溶液移入蒸馏瓶中,用最少量水洗涤坩埚 2—3 次,洗液并入蒸馏瓶中,置于红外线灯下蒸发(约 100°C)至体积小于 1 毫升,取下蒸馏瓶,冷却后,加入 3 毫升还原剂,以下即按前述实验方法中的操作程序进行,同时必须做空白实验,并将空白结果在试样分析结果中扣除。

**高氯酸量的影响:** 试样用氢氟酸、硝酸分解,蒸干后在残渣中留有少量硝酸根和氟离子,前者有强氧化性,后者对蒸馏瓶有侵蚀性,因此对还原反应有严重影响。Johnson 等在消除硝酸根的干扰时,应用 10% 氯化钡沉淀硫酸根,然后经离心,把沉淀移入蒸馏瓶中进行实验,此法不适用于微量硫的测定。另外又用高氯酸、盐酸驱除硝酸根,此法不适用于硅试样,因试样是在铂容器中分解的,对器皿有侵蚀。我们将蒸干了的残渣用水溶解加入少量高氯酸,继续在水浴上蒸干,再反复加水蒸干一次,基本上消除了硝酸根和氟离子的影响,得到稳定结果。至于高氯酸加入量的影响试验,是在蒸馏瓶中,加入不同量高氯酸进行蒸馏,得到结果如表 4。

表 4 高氯酸量对还原反应的影响

| 硫, 微 克 | 高 氯 酸,滴* | 光 密 度 | 减空白后的光密度 |
|--------|----------|-------|----------|
| 0      | 0        | 0.055 | —        |
| 5      | 0        | 0.462 | 0.407    |
| 5      | 1        | 0.464 | 0.409    |
| 5      | 2        | 0.462 | 0.407    |
| 0      | 3        | 0.070 | —        |
| 5      | 3        | 0.470 | 0.400    |
| 0      | 5        | 0.092 | —        |
| 5      | 5        | 0.478 | 0.386    |
| 5      | 10       | 0.298 | —        |

\* 用每毫升 30 滴的滴管加入。

表 4 结果说明,加 3 滴(相当于 0.1 毫升)高氯酸对还原反应是没有影响的,而应用此量来消除硝酸根和氟离子的干扰,结果也很满意。

### (二) 分析结果

考虑到试样分析过程中,有可能产生游离硫,因此将元素硫、硫酸盐及硫化物按试样分析步骤进行测定,得到结果如表 5。

表 5 结果说明,不论硫酸盐还是硫化物和游离硫都是定量回收的。