

北京大学院士文库

稀土农用与电分析化学

北京大学出版社

北京大学院士文库

稀土农用与电分析化学

高小霞 著

北京大学出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

稀土农用与电分析化学/高小霞著. —北京:北京大学出版社, 1997

(北京大学院士文库)

ISBN 7-301-03311-7

I. 稀… II. 高… III. ① 稀土化合物-微量元素肥料-应用-农业 ② 稀土化合物-电化学分析 IV. S143.7

书 名: 稀土农用与电分析化学

著作责任者: 高小霞

责任编辑: 朱新邨

标准书号: ISBN 7-301-03311-7/O·0387

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话: 出版部 62752015 发行部 62559712 编辑部 62752032

排 印 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787×1092 毫米 16 开本 20 印张 480 千字

1997 年 5 月第一版 1997 年 5 月第一次印刷

定 价: 38.00 元



高小霞院士



高小霞与先生徐光宪院士

序

最近,北京大学出版社告诉我,北京大学资源集团设立出版基金,资助出版一套《北京大学院士文库》,为北京大学的中科院院士和工程院院士每人出一本学术专著或学术论文集,以记载他们为祖国的科学技术事业所作出的贡献。全套书共30本。这套书现已列入国家“九五”重点出版计划。北大出版社邀我为这套书写个序。

考虑到我较长时间在中国科学院工作,为科学家树碑立传,把他们的伟业记载下来并留传给后人,自然是我应该大力支持的事情。同时,我也曾在北大学习过,这些院士中有的就是我过去的老师,他们对我精心培育的情景,使我终生难忘;有的曾是我的同学或同事,我们之间有着非常深厚的友谊,他们为科学事业无私奉献的精神,给我留下了极为深刻的印象,至今历历在目。无论从工作上考虑还是从师生、同事情义出发,我都愿意为这本书写个序。

我认为,北京大学出版社出版《北京大学院士文库》这套书,是一件非常有意义的事。

首先,《北京大学院士文库》将为我国科学技术文献宝库增添新的内容。北京大学是我国一所著名的高等学府,也是世界上一所有影响的大学。它不仅为国家培养了大批栋梁之材,而且为国家提供了大批重要的科技成果,成为我国一个重要的科学中心。在这所大学里聚集了一批我国最著名的专家和学者,其中仅就自然科学而言,就有中科院院士和工程院院士30人。他们中既有学识渊博、造诣精深、蜚声中外的老专家、学者,也有一批成绩卓著,近年来为祖国科学技术事业作出过重大贡献的中年学者。他们在我国科学技术发展史上占有重要的地位,是我国科技大军中的中坚力量。现在,北大出版社把他们的科学技术著作收集起来,集中出版,无论是他们当年成名之作,还是新发表的学术专著和学术论文,都将为我国科学技术文献宝库增添重要的内容。

其次,《北京大学院士文库》还将为我国科学技术事业的发展提供

宝贵的经验。这套学术文库不仅完整地记载了这些学术大师的发明和创造,而且还生动地描绘了他们在不同历史时期为科学事业奋斗的历程。他们以亲身的经历,丰富的史料,独特的见解,深奥的思想,总结了科学技术发展的规律。例如,科学家最需要什么样的支持,在什么样的条件下最容易出成果等。这里既有成功的经验,也有失败的教训;既有成功的喜悦,也有受挫的苦恼。有的院士还从他们的切身感受出发,对我国科技人才的培养,科技体制的改革提出了很好的建议。这些都为我们科技管理部门和科技管理工作,特别是为我国制定有关的科技政策,提供了很好的经验和借鉴。

第三,《北京大学院士文库》不仅是一套科学技术著作,而且是一套富有教育意义的人生教科书。这套文库详细地记载了这30位科学家的学术成就,也如实地记载了他们的人生经历。他们不仅学问好,而且人品好。他们的一生是在爱国主义旗帜下,为科学事业奋斗的一生。他们通过自己的勤奋努力,走了一条成功之路。他们的成功经验无论对年轻人,还是对一切有志于献身科学事业的人,都有极好的教育意义。

最后,我向这30位院士为祖国科技事业作出的贡献表示衷心的感谢!对《北京大学院士文库》的出版表示热烈的祝贺!也希望能有更多的科学家的学术著作和传记问世,因为科学是推动我们社会发展的强大动力。

中国科学院院长

周光召

1996年10月

序

北京大学出版社决定编辑出版《北京大学院士文库》，这件事情很有意义，我非常赞成。

从世界高等教育的发展看，教师是大学的核心，他们构成学校的基调。世界一流大学都具有很强的教师阵容，拥有一批世界公认的学术权威和知名学者。正是他们能够培养出世界公认的优秀人才。其中一部分毕业生能够成为当代世界政治、经济、文化、科学领域里的杰出代表。同时，他们能够取得重大的科研成果，特别是在基础研究方面，能取得具有划时代意义的科研成果。

在中国科技、教育界，院士是最高学术水平的象征。他们对国家科学技术的发展起着相当重要的作用。北大是拥有院士最多的大学，北大人一直为此而自豪。北大的几十位院士可分为两部分，一部分是老院士，他们在中国科学院成立之初就因为各自取得的成就而成为最早的一批院士（当时称学部委员）。这些老院士德高望重、学风严谨、蜚声国内外，为北大乃至中国的科学技术和文化事业的发展作出了奠基性贡献。他们当中有理科的王竹溪、叶企孙、江泽涵、许宝騄、周培源、胡宁、段学复、饶毓泰、黄昆、张青莲、黄子卿、傅鹰、汤佩松、李继侗、张景钺、陈桢、乐森珥等教授。北大的盛名，在很大程度上是与这些堪称大师的第一代院士的名字联系在一起。这一长串院士名单，奠定了北大在中国学术界、科学界的地位。谈起他们，像我这样的后辈无不怀有敬仰之情。他们像一块块强力磁铁，吸引着一代代中华学子到燕园求学，在他们的教诲、指导、影响下，新中国急需的大批优秀人才源源不断地从北大培养出来，成为社会主义建设的栋梁之材。当院士文库推出的时候，这些老院士当中已有不少人离开了我们，但他们为北大、为国家建立的功勋，他们的英名将永远为人们铭记！

北大的学术生命是长青的，继第一批院士之后，80年代、90年代，北大又一批理科教师，其中许多是建国以后培养出来的，成为中国科学院院士和中国工程院院士，他们可以说是北大那些与新中国风雨同

舟、不畏清贫、不怕艰险、为教育和科学事业执着奉献的中年教师的代表，是今日北大的骨干依靠力量、学术中坚。

人类就要进入 21 世纪，北大也即将迎来建校 100 周年，当此世纪交替之际，北大雄心勃勃地提出：到 21 世纪初叶建成世界一流的社会主义大学。这是一个需要为之付出极其艰苦努力的、振奋人心的目标。以院士为代表的一流教师队伍是我们实现这一目标在学术上的最重要依托。有这样一支老年、中年教师队伍，再加上我们正在迅速成长起来的生气蓬勃、富有想象力和创造力、奋发向上、成为北大未来希望所在的青年教师，我们的目标是一定能够达到的。

院士们的工作成就，有很多都是在相当困难的条件下取得的，他们的奋斗精神和他们的成果一样，都是我们建设世界一流大学的宝贵财富和源泉。为院士出版文集，将他们的代表性学术成果或成名之作结集出版，是对院士们成就的肯定，也将使人们从他们的奋斗足迹中，得到某种启迪和鼓舞。院士文库将为我校的学术宝库增添重要的内容，成为哺育青年学生成长的极好教材。

北大出版社的决定得到了北大资源集团的热情支持，他们出资建立北大资源集团出版基金，资助院士文库的出版。我作为北大校长和一个院士、一个教师，要向北大出版社和北大资源集团为学术专著的出版和学校建设所作的努力表示敬意！

北京大学校长
中科院院士

陈佳洱

1997 年 1 月

高小霞教授简介

高小霞(女)1919年7月出生于浙江萧山。1944年毕业于上海交通大学化学系。1946—1948年在上海前中央研究院化学研究所任助理员。1949—1951年初在美国纽约大学研究生院攻读分析化学、微量分析,1951年初获硕士学位,论文发表在《微量化学学报》,38,21(1951)。

1951年5月回到北京,一直在北京大学化学系任讲师、副教授、教授和分析化学教研室主任等职。1980年当选为中国科学院学部委员,1993年后称为中科院院士。1978—1991年担任过第一、二届国务院学位委员会理科评议组成员。她是第三届全国人大代表,第五、六、七届全国政协委员;北京市第五届政协委员及北京市政府第一届科学技术顾问(1980—1985年)。她担任过中国化学会第21、22届常务理事(1982—1990年)以及《分析化学》、《中国稀土学报》、《高等学校化学学报》等期刊编委。

高小霞45年来从事分析化学的教学和科研工作。在50年代初,开设讲授仪器分析和电化学分析等课程。1960年后,集中于极谱催化波的理论和应用研究,现已有硕士研究生20余人、博士研究生12人毕业以及博士后2人出站留校。他们大多数已成为高等院校和科学院、研究院所的教学和科研骨干。

她在国内外刊物上发表论文200篇,研究内容与国家建设需要密切相关。她领导小组人员开创了一类简捷、灵敏的几十种微量元素的极谱催化波分析方法,引发国内对催化波的研究兴趣和方法的广泛应用,具有我国特色。主编《分析化学丛书》(科学出版社已出版13册)。她著有《铂族元素的极谱催化波》(1977年,是与地质科学院姚修仁合著)、《电化学分析法在环境监测中的应用》(1982年)、《电分析化学导论》(1986年,是与同事们编著)。她总结国内外催化波的理论和应用,著有《极谱催化波》一册,1991年出版,1994年第二次印刷。她曾获国家自然科学三等奖(1982年),国家教委科技进步二等奖(1988年)以及北京市科技进步三等奖(1985年)。

近十多年来,她致力于稀土农用的机理研究,并把研究成果简要地写在本书《稀土农用与电分析化学》中,由北京大学出版社出版,作为她的另一册专著。

寄语青年读者

本书内容是想阐明我国首创稀土农用中的一些机理问题。由于研究涉及交叉学科和问题本身的复杂性,我们只作了初步探索。稀土是我国丰产资源之一,近年开发、利用给国民经济以巨大的推动,其中稀土农用的机理研究对发展农业具有十分重要的意义。认识自然,改造自然,为人民造福,是人生最大的快乐!我们认为在科学的不平坦道路上,人的智慧,指数、理、化基础占三分;机遇也占三分,指当前科技兴国的盛世机遇;而自己的勤奋努力,不畏困难的献身精神却占四分,因此,寄希望于我们年轻同学和青年科技工作者,刻苦学习,抓住机遇,不断攀登,作出学术上有国际领先水平,应用中起重要作用的优秀成果来,为建设科学繁荣的伟大社会主义祖国而努力奋进!

高小霞
1996. 国庆

前 言

我国自 1972 年开始稀土农用的研究以来,有大田示范和建立稀土农用协作网,每亩施用 30~50g 稀土“常乐”,可促进农作物生根、发芽和增加叶绿素,使作物增产或改善品质。近年,还将稀土应用于畜牧业、林业等各方面,年消耗量达数百吨稀土氧化物,并有厂家生产复合稀土化肥,推广应用。但对稀土的植物生理作用,国内外虽有研究,还远远不够清楚、明确。1993 年,长春应用化学研究所召开第一次全国稀土生物无机化学会议,并收编国内外有关工作,出版了《稀土生物无机化学》一书(倪嘉缱主编,科学出版社,1995)。书中“稀土在农业中的应用及其作用机理”一节中,引述了中国科学院植物所以及我们和他们协作的一些工作,内容不是很多,可见稀土与作物生理的理论研究急需深入开展,才能在实际应用中有充分的科学依据。

稀土是我国丰产资源之一,农用是我国首创。自 1794 年芬兰学者加多林发现并以他姓命名的钇以后,人们陆续发现了镧系元素及钪、钇共 17 种,统称稀土元素,距今已 200 多年。除了放射性钷以外,人们对稀土元素的研究越来越感兴趣,发现其开发利用的可能性和重要性也与日俱增。1887 年, Sir William Crookes 说过:“这些元素(稀土)使我们的研究为难,使我们的思索受到挫折。它们时时萦绕在我们的睡梦中,并且在我们面前伸展开,像一个不可知的海洋,带着嘲弄和神秘莫测地低声诉说着奇妙的启示和可能性”,这几句散文诗般的话语,一直激励着我们去从事稀土化学的研究。

稀土的分析化学很是复杂,由于它们的化学性质相似,分离和测定都有一定困难,早年多用分子吸收光谱和原子发射光谱等方法。近几十年来,有了 ICP-AES 方法,同时可以检测多种稀土元素,如测铈的灵敏度可达 1×10^{-9} ,是个快速、灵敏的好方法,对比电化学分析法,却是相形见绌。例如极谱或伏安分析只有铈、镱、钐三元素,可由三价态还原到二价态离子的良好还原波,其他稀土离子均在 H_3O^+ 放电电位之后还原,且互相干扰,因此国外书中明确指出电化学方法不宜用于稀土分析。

但是电化学和电分析化学用于生命科学的研究,却是一个十分重要而有效的捷径。许多生物体中的现象,在性质上和原理上是电化学的。1960 年森特-焦尔季(A. Szent-Gyorgyi)说过:“Life, as we know it, is nothing but a

movement of electrons”。的确,生物电化学对生命的奥秘作出了很多有意义的探索 and 发现。

我们针对稀土农用的机理问题,在已有稀土电化学分析方法的良好基础上,联系生物化学、植物生理学、电化学、波谱学等交叉学科的原理和技术,进行了十多年的试探研究。一方面从叶绿素开始,先对自然界存在的 8 种金属卟啉的合成、电化学性质进行研究,引伸到叶绿素中置换金属离子和稀土离子对光-电效应的影响;制备仿生双层类脂膜以及修饰微电极等测试技术。另一方面从根系生化反应开始,对稀土的吸收、输送、分布以及水培根系伤流液的成分分析,设计氮同化过程中酶催化反应动力学的电化学研究方法,如计时电流法等,以便逐步明确稀土在酶促反应中所起的作用。

本书内容就是将这些初步科研成果编写出来,一是表达我们电分析小组教师和研究生们多年的辛勤劳动;二是也许对稀土农用的机制研究有点参考价值。这些工作有一定的创新性,发展和突出了电分析化学的应用特点和优点。虽然工作只是稀土大海洋里一滴水或一瓢水的尝试,但对农业增产的基础研究可能起些推动作用。这类研究不仅有重大科学意义,而且有重要的经济价值,可使我国在稀土农用这一领域中,占有国际先进和领先的地位。

研究工作的开展得到了国家教委博士点基金的资助和两次国家自然科学基金重大项目的资助。中科院植物所在学术上、技术上给予我们不少帮助。书中第六章,主要是博士后肖以金的工作,第三、四章中稀土-卟啉和钒-卟啉是博士后庄乾坤的工作,他们都留校继续在高层次水平上深入进行研究。由于交叉学科结合的艰巨性,书中错误在所难免,希望电分析家、生物学家们多加指正,使我们今后的研究更具有活力,作出更有意义的贡献!

高小霞

1996.7.1

目 录

第一章 稀土的电分析化学	(1)
引言	(1)
§ 1.1 稀土的极谱分析	(1)
§ 1.2 稀土与三大类染料或指示剂的络合吸附波	(3)
(1)三苯甲烷类	(3)
(2)偶氮类染料	(8)
(3)蒽醌类染料	(13)
§ 1.3 稀土与某些试剂的络合吸附波	(17)
(1)铈(Ⅲ)与 NO_3^- (或 NO_2^-) 的催化波	(18)
(2)轻稀土与 N,N'-二(2-羟基-5-磺基苯基)-C-氰基甲膦(DSPCF)	(19)
(3)铈(Ⅲ)-8-羟基喹啉-高氯酸钠体系	(22)
(4)碱性染料罗丹明 B	(23)
(5)四环素(TC)	(23)
§ 1.4 稀土络合吸附波与稀土农用研究	(25)
(1)农作物中稀土含量的测定	(25)
(2)稀土在植物体内的分布规律	(28)
(3)根系伤流液的成分分析	(30)
第二章 稀土与羧酸、氨基酸、肽、蛋白质的络合作用	(39)
引言	(39)
§ 2.1 稀土与羧酸的络合作用	(39)
(1)伤流液中羧酸的检测	(39)
(2)水溶性卟啉(TPPS)对铈(Ⅲ)-羧酸络合物电还原的影响	(40)
§ 2.2 稀土与氨基酸的络合作用	(47)
(1)钴(Ⅱ)与色氨酸、组氨酸的极谱催化前波	(48)
(2)镍(Ⅱ)与色氨酸、组氨酸的极谱催化前波	(55)
(3)稀土-氨基酸体系的伏安行为	(56)
(4)稀土与氨基酸、糖类的络合作用	(62)
§ 2.3 稀土与肽的相互作用	(67)

(1) 稀土与谷胱甘肽	(68)
(2) 稀土与甘-甘-组肽	(74)
§ 2.4 稀土与蛋白质的络合作用	(74)
§ 2.5 稀土与生长素、激动素的络合作用	(75)
(1) 稀土与 α -萘乙酸的催化前波	(76)
(2) 玉米素和激动素的伏安行为	(79)
第三章 水溶性金属卟啉络合物的电分析化学行为	(85)
引言	(85)
§ 3.1 几种水溶性卟啉和锌(Ⅱ)-卟啉络合物	(87)
(1) 锌(Ⅱ)-TPPS 的形成和电化学行为	(87)
(2) 锌(Ⅱ)-TMPyP 的形成和电化学行为	(91)
(3) 锌(Ⅱ)-TTMAPP 和锌-TPPC 的电化学行为	(95)
§ 3.2 锌(Ⅱ)-TPPS(TMPyP, TTMAPP)的光-极谱行为	(103)
(1) 光照射对形成 Zn-TPPS 的影响	(104)
(2) $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, H_2TPPS 和 Zn-TPPS 的光-极谱行为	(105)
(3) 光电流产生的机理	(106)
§ 3.3 锰(Ⅱ)-卟啉(TPPS)络合物的伏安法和吸收光谱法研究	(108)
(1) 碱性溶液中 Zn-TPPS 和 Mn-TPPS 的形成和电化学行为	(109)
(2) 氧的影响	(111)
(3) 金属卟啉合成中催化剂的作用	(112)
§ 3.4 铜(Ⅱ)-TPPS 的形成和电化学行为	(116)
(1) TPPS 预吸附与铜、锌等离子形成络合物	(117)
(2) TPPS 的电化学行为	(119)
(3) Cu-TPPS 络合物形成和电化学还原行为	(123)
§ 3.5 光谱-电化学光电池的设计	(125)
(1) 金网电极的长光程薄层电池(LPTLC-Au cell)	(125)
(2) 汞层电极的长光程光电池(LPSEC-Hg)	(126)
§ 3.6 水溶液中 TPPS 二聚体(Dimer)的形成和伏安行为	(130)
(1) TPPS 二聚体的形成	(130)
(2) 卟啉螯合物的形成	(132)
(3) 二聚体的电化学行为	(134)

§ 3.7	铁-TPPS 的形成和电化学行为	(137)
	(1)Fe-TPPS 的形成	(137)
	(2)Fe-TPPS 在汞电极上的吸附	(138)
	(3)Fe-TPPS 的电还原过程	(139)
§ 3.8	钴-TPPS 的形成和电化学行为	(141)
	(1)Co ²⁺ -TPPS 的形成和伏安行为	(142)
	(2)Co ²⁺ -TPPS 和 Mn ²⁺ -TPPS 的形成和溶解氧的作用	(144)
§ 3.9	镍-TMPyP 的形成和电化学行为	(147)
	(1)Ni ²⁺ -TMPyP 的形成	(147)
	(2)Ni ²⁺ -TMPyP 的电化学行为	(148)
	(3)溶液中溶解氧的影响	(150)
§ 3.10	稀土与卟啉络合物的合成和电化学行为	(151)
§ 3.11	水溶性稀土-卟啉(TPPS)络合物的合成及电化学还原行为	(154)
	(1)Yb ³⁺ -TPPS 的合成和表征	(154)
	(2)水溶性稀土-卟啉络合物的稳定性	(156)
	(3)Yb ³⁺ -TPPS 的电化学行为	(157)
第四章	稀土与冠醚或卟啉在丙酮介质中和钒氧-卟啉在 DMF 中的电化学行为	(165)
引言		(165)
§ 4.1	稀土冠醚络合物的形成和电还原行为	(165)
	(1)铈(Ⅲ)与 18-冠-6 络合物的极谱行为	(166)
	(2)稀土冠醚络合物在丙酮介质中的伏安行为	(170)
	(3)稀土与 18-冠-6 的伏安行为	(170)
	(4)稀土与 15-冠-5 的伏安行为	(173)
§ 4.2	稀土在丙酮中的电化学行为——水和氧的影响	(174)
	(1)稀土在丙酮介质中的伏安行为	(175)
	(2)微量水和氧对稀土离子还原波的影响	(177)
§ 4.3	稀土与四苯基卟啉(TPP)在丙酮介质中的伏安行为	(180)
	(1)稀土-TPP 络合物的形成和电化学行为	(180)
	(2)溶解氧对 RE-TPP 电还原的影响	(184)
§ 4.4	铈(Ⅲ)-TPP 在丙酮介质中的电化学行为——溶解氧的影响	

.....	(187)
(1)H ₂ TPP 在丙酮中的伏安行为	(187)
(2)Eu ³⁺ -TPP 络合物的电还原和溶解氧的影响	(188)
§ 4.5 钕(IV)-四苯基卟啉在 DMF 中的电氧化-还原行为	(191)
(1)TPP-VO 的电氧化还原行为	(191)
(2)H ₂ TPP 和 TPP-VO 在微电极上的伏安行为及其动力学参数的测定	(194)
(3)中心金属离子对卟啉环氧化、还原的影响	(200)
第五章 叶绿素制备和电化学分析方法及金属叶绿素的电化学行为	(204)
引言	(204)
§ 5.1 叶绿素的制备和叶绿素 a, b 的分离	(206)
(1)叶绿素的提取	(206)
(2)叶绿素 a, b 的分离	(207)
§ 5.2 叶绿素 a, b 的测定	(208)
§ 5.3 叶绿素的电化学还原行为和测定方法	(209)
(1)叶绿素 a, b 的电还原行为	(210)
(2)叶绿素的电化学分析法	(212)
(3)叶绿素 a 和 b 的电还原机理	(212)
§ 5.4 叶绿素的电化学分析方法	(213)
(1)叶绿素在非水介质中的电化学行为	(214)
(2)叶绿素的单扫伏安法测定	(215)
§ 5.5 叶绿素 a, b 的电化学还原机理	(217)
(1)chla 的电还原机理	(217)
(2)chlb 的电还原机理	(223)
§ 5.6 金属叶绿素的形成及其电化学行为	(224)
(1)脱镁叶绿素和铜-叶绿素的伏安行为	(225)
(2)锌-脱镁叶绿素的伏安行为	(230)
(3)锰-叶绿素的电化学伏安行为	(235)
(4)铁-叶绿素和钴-叶绿素的电化学还原行为	(236)
§ 5.7 稀土与脱镁叶绿素	(238)
(1)稀土与脱镁叶绿素的吸收光谱	(238)