

祝賀 盧嘉錫 蔡启瑞 教授从事化学工作五十年学术讨论会

论文集

第四册

(共五册)



福建·厦门
1986年11月12日—15日

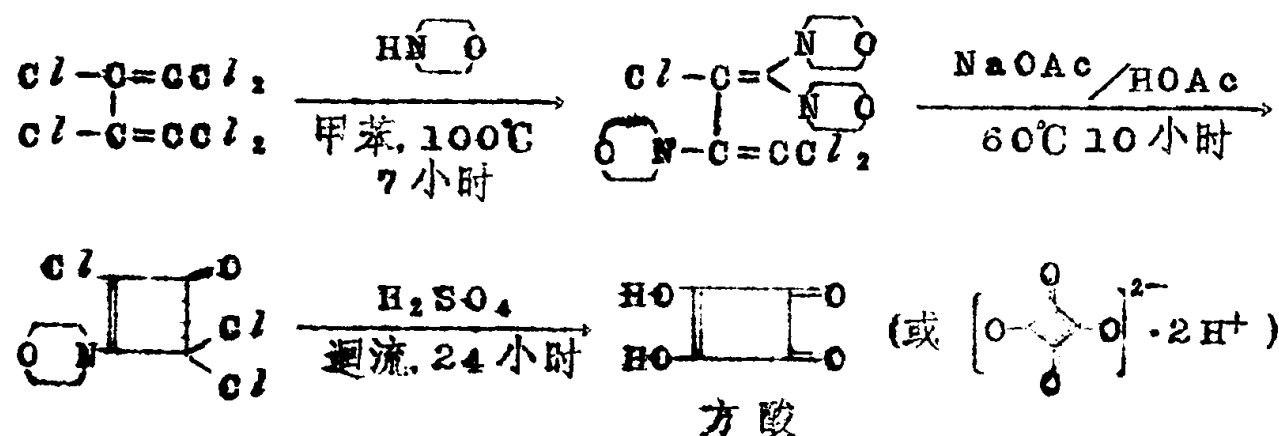
新 型 双 冠 醚 的 合 成

谢明贵 陈益钊 吴德贤 饶晓波

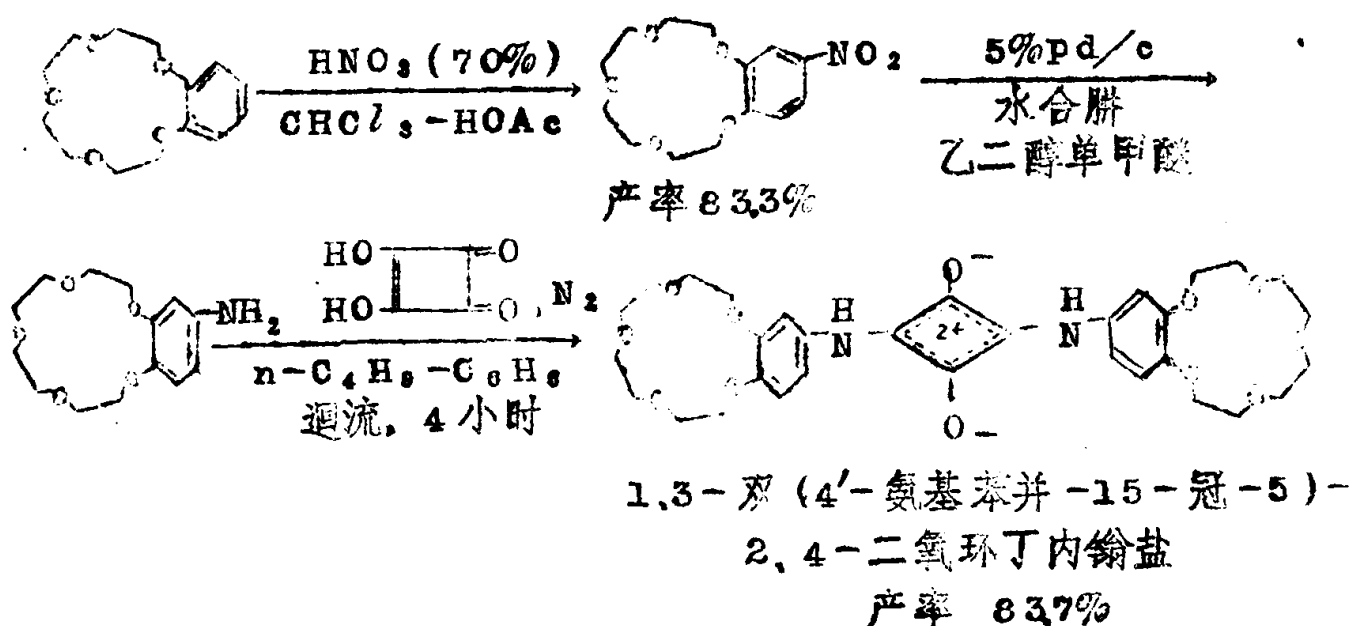
(四川大学 化学系)

摘 要

冠醚由于具有选择性络合各种离子以及某些有机分子的特性, 已广泛地应用于分离、分析、相转移催化等方面〔1、2〕。近年来还出现了用冠醚开展仿生和模拟酶方面的研究工作〔3〕。方酸 (Squaric acid 或 Quadratic Acid) 衍生物, 特别是方酸染料, 具有特殊的光化学性能, 它们的光电特性和脉冲光导性能正受到人们的重视, 已用于有机半导体、光导染料、近红外增感剂、有机光电池和太阳能利用中〔4〕。我们设计并合成了以方酸为桥的方酸双冠醚, 希望把冠醚的络合特性与方酸染料的光化学特性结合起来, 想找到一种具有光敏性能的双冠醚, 这样的工作未见文献报导, 是一个试探性的工作。我们合成了几种方酸双冠醚, 本文报导其中的一种, 其合成路线如下:



总产率 48%, 无色透明大粒晶体,
mp 293° (分解)



1,3-双(4'-氨基苄基-15-冠-5)-2,4-二氧环丁内盐是黄色粉末状晶体, mp=308-310℃, 元素分析结果 C59.68, H6.49, N4.49, 计算值(按 C₃₂H₄₀N₂O₁₂ 计) C59.62, H6.25, N4.35. IR(KBr 压片, cm⁻¹). 3410. (N-H), 2910 (C-H) 1615, 1525, 1415 (C=O), 1125 (C-O-C 芳香醚), 1060 (C-O-C 脂肪醚). Ms. M⁺=644, UV(DMF). λ_{max} 404 nm. NMR(DMSO, TMS), δ 值(ppm). 7.05 (四重峰, 6H,), 7.70 (单峰, 2H, N-H), 3.80 (多重峰, 32H, OCH₂).

参 考 文 献

- [1] 黄枢, 谢明贵 化学通报(2), 44(1979), (3)53 (1979)
- [2] 谢明贵, 黄枢 化学试剂 8 (1), 41 (1986)
- [3] Shigeki Sasaki, Mitsuhiro Shionoya, and Kenji Koga, J. Am. Chem. Soc., 107, 3371 (1985)
- [4] Tam, A. O. Appl. Phys. Lett. 37, 978 (1980), Morell, D. L. et al., Appl. Phys. Lett. 32, 495 (1976)

稳定的氧化锆原电池

在色谱中的应用及其电化学反应机理

林友顺 叶玉琴

化工部上海化工研究院

B76

一、前言

由稳定的氧化锆原电池制成的测氧仪，不适合于测试含有还原性气体杂质如 H_2 、 CH_4 和 CO 的样品气中的氧含量，因为这些还原性气体在氧化锆原电池中所产生的电动势和氧产生的电动势迭加在一起，导致氧的分析不准确。我们与上海耐火材料二厂已把一种新研制的小型氧化锆原电池应用于气相色谱作检测器。该方法已应用于检测若干种高纯的惰性气体（如高纯氮、高纯氧、高纯氩）中的微量 H_2 、 O_2 、 CH_4 、 CO 。它们的最小检知浓度除了 CO 为 0.5 PPM 外，其他的都为 0.1 PPM。分析的相对偏差小于 5% ，相对误差小于 10% （在 $1 \sim 10$ PPM 范围内），这种氧化锆检测器气相色谱法具有灵敏度高、讯号稳定、分析速度快等优点。本文进一步对影响氧化锆原电池性能的各种因素以及该原电池的电化学反应机理进行探讨。

二、试验装置和结果

图 1 是本装置的流程示意图：

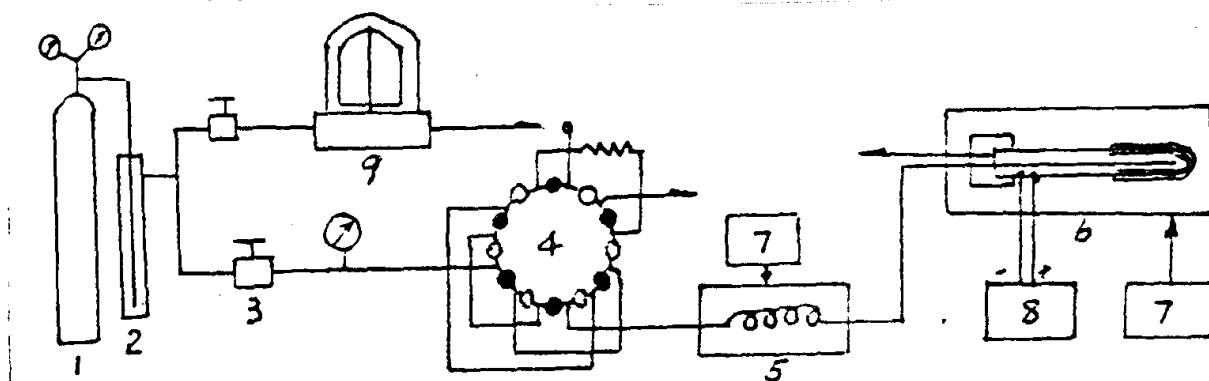


图 1. 氧化锆检测器气相色谱流程示意图

(1) 载气钢瓶，使用 99.999% 的高纯氮作载气；(2) 净化器，

净化载气中的微量杂质；(3) 流速调节阀；(4) 进取样阀；(5) 色谱柱；(6) 氧化锆原电池，作为色谱的检测器；(7) 温度控制器；(8) 记录仪；(9) 指数稀释瓶；用它配制各种不同浓度的标样气。图2表明载气中的氧含量对被测气体 H_2 、 O_2 、 CH_4 、 CO 在该原电池中的灵敏度有很大影响。它们的灵敏度随载气中的氧含量的减少而增加。

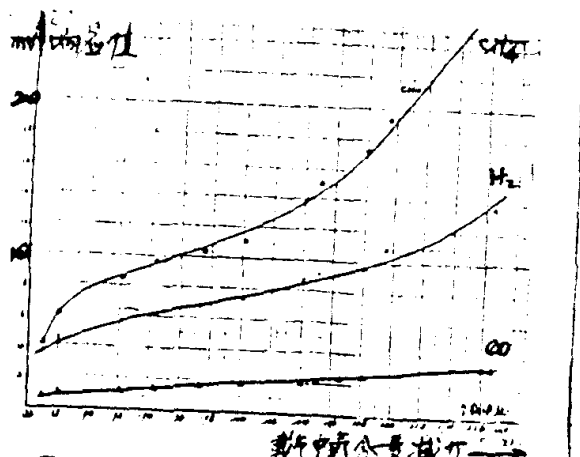


图2. 载气中氧含量对被测组份灵敏度影响

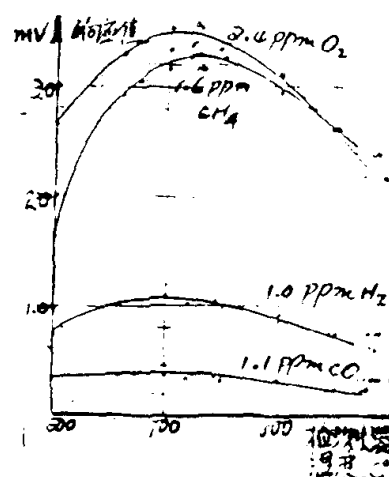


图3. 温度对组份响应值的影响

图3表明原电池的工作温度对被测气体在该电池中响应值的影响情况，很显然，当温度升高时，其响应值也随之增加，但在某一温度之后，随温度的继续升高，其响应值反而减少。图4表明载气流速对各组份

在该电池中响应值的影响情况，当流速从 60 ml/min 逐渐增大至 100 ml/min 时，其响应值也随之增大，但流速愈大时，响应值的增加愈趋并缓。

图5表明各被测组份的浓度 (PPm) 对应于它们在原电池中的响应值 (mv) 的关系曲线。由此可见，当它们的浓度在 0.1 PPm 至 10 PPm 范围时，浓度和相应的响应值成线性关系。然后当大于

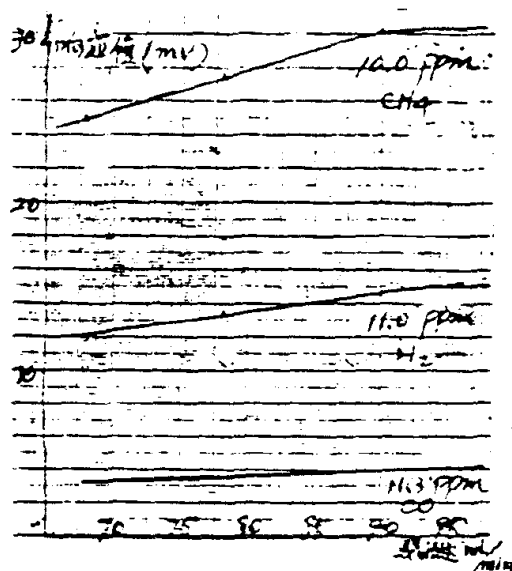


图4. 流速对组份响应值的影响

10 PPM 时, 则成非线性关系, 浓度越大时, 曲线的斜率越小。

三 讨论

图6是氧化锆原电池的剖视图。

其电池结构可以写成:

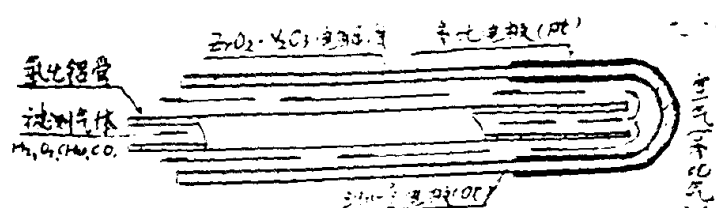


图6. 氧化锆原电池的剖视图

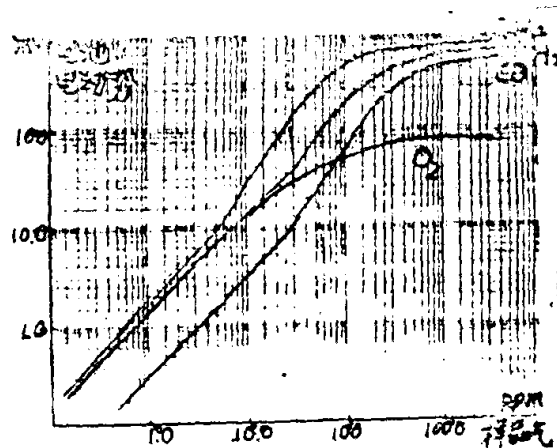


图5. 组分浓度对原电池的响应值关系

被测气体	测量电极	固体电解质	参比电极	参比气体
$Px O_2, H_2, CH_4, CO$	Pt (阳极)	$ZrO_2 \cdot Y_2O_3$	Pt (阴极)	空气 P_0

由于 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 的晶格中存在着氧离子空穴, 当电解质二侧存在氧浓差时, 在一定的温度下, 形成氧离子导电, 即所谓氧浓差电池, 其电化学反应: 在阴极上 $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-} \dots (1)$

在阳极上 $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e \dots (2),$

氧浓差电池反应式为: $O_2 (阴极) \rightarrow O_2 (阳极)$, 其电池电动势

符合 Nernst 方程式, $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_0 (空气中氧)}{Px (被测的氧)}$, 可见当 R 、 T 、 F 和 $P_0 (O_2)$ 为常数时, 电动势 E 和 $Px (O_2)$ 成比例关系。

但是阳极上有还原性气体 H_2 、 CH_4 、 CO 存在时, 它们可能通过二条途径参加阳极电化学反应, 使得电池产生电动势。一是它们在阳极表面上发生如下的氧化还原反应。以 CO 为例: $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \dots (4)$, 从而消耗了阳极表面上的部份氧量, 间接地产生了氧浓差电势。二是它们直接参加电化学反应, 当氧离子、电子、还原性气体同时存在于由 Pt、电解质、气体组成的三相点上时, 发生下面的阳极反应: (以 CO 为例) $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e \dots (5)$, 那

么反应(1)和(5)组成燃料电池反应： $\frac{1}{2}O_2$ (空气) + CO $\rightarrow$ CO₂ ..(6),

它的电池电动势 $E_{O_2/CO} = E^{\circ}_{O_2/CO} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{CO_2}}$,

可见它们都因间接或直接地参加电化学反应而使电池产生电动势。利用色谱分离技术,当被分析的 H₂、O₂、CH₄、CO 按顺序进入原电池,其中氧使电池中的氧量增加而导致电动势减少,形成反方向的色谱峰,而 H₂、CH₄、CO 都会产生正电动势,则形成正方向色谱峰,如图 7 所示。

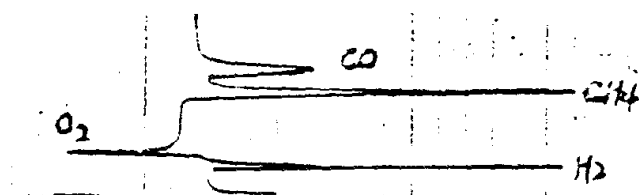


图 7 各组成的色谱图

根据 Nernst 公式计算,当载气中氧含量愈低时,电池中的每单位氧量的变化而引起电动势的变化量也愈大,就载气流速和温度对电池电动势的影响而言。试验所得的曲线变化规律和理论值不符。这是由于固体电解质电池存在着氧渗透效应和气流冷却效应引起的。流速越小,氧的渗透效应越大,电池电动势也随之变小。气流冷却效应造成池二侧温度有差别,从而产生温差电势。在高温区电池电动势随着工作温度的增加而下降。这是由于在氧含量低时 (PPm 级) 渗透效应、电子电导等现象使电池电动势随温度的升高而变小。

(参考文献略)

铅蓄电池电解液添加剂的研究

林枫凉 惠腾恩

(中国科学技术大学 近代化学系)

摘 要

研制了铅蓄电池电解液添加剂(简称EAD),经不同温度(35°C , 25°C , 0°C , -10°C , -15°C)充放电循环,结果表明EAD具有如下性能:

1. 可提高电池放电容量,增大电池输出功率。
2. 能延长新、旧电池的使用和带电搁置寿命。

引 言

据统计,铅蓄电池失效原因,几乎75%是由于极板不可逆硫酸盐化(简称硫化)所引起。因此,美、日、西德等国家为了防止极板硫化,延长电池寿命,研制各种类型添加剂如美国的Vx-6、AD-2等,近两年来,我们采用国产一般药品研制了一类添加剂,为无色透明液体,经试用效果良好。

试 验

选三只XQ-1型蓄电池($3\text{A}\cdot\text{H}$),以相同条件进行初次充、放电,直至电池工作稳定后,分别加入添加剂(如表I)

表 I

电池序号	1	2	3
添加剂	EAD	Vx-6	H_2O
类 型		(美产)	(空白)

每100ml 电解液加添加剂 1.5-2.5ml ,以10小时率恒流充放电循环,记录电池端电压随时间的变化。

结 果 与 讨 论

(1)无添加剂第五次放电各电池端电压变化曲线 (见图一)

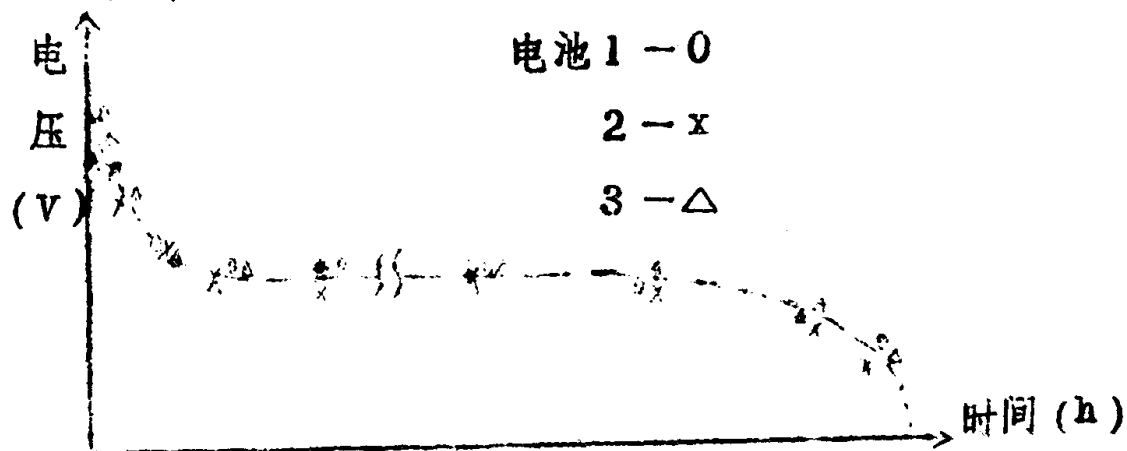


图 1

从上图看到三条曲线几乎重叠一起,说明各电池端电压变化(或放电性能)差别极小。

(2)电解液中加入添加剂后,经多次充放电循环,电池的放电性能则发生了越来越明显的变化(见图二)

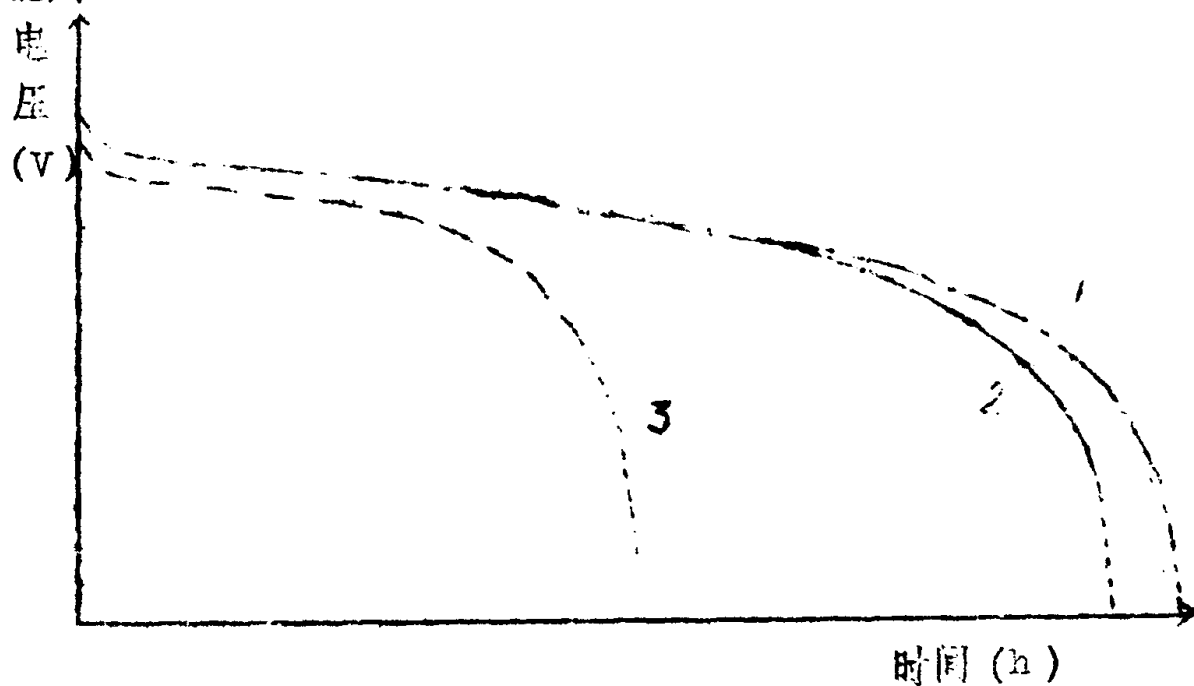


图 2 第30次放电时各电池电压变化曲线

从图二可见加 EAD 的电池(1)电压下降速度最缓慢, 实际输出电量较多, 不仅比无添加剂的电池(3)的效果好, 而且也优于美产 Vx-6 (详见表 II)

表 II

电 池 序 号	放电持续 时间 (h)	实际输出 电量 (A·H)	达到额定容 量的百分数	延长放电 时间 (h)
(1) EAD	8.35	2.51	83.5%	4.75
(2) Vx-6	7.75	2.32	77.5%	4.15
(3) H ₂ O	3.60	1.08	36.0 %	

注 (1) 电解液平均温度为 32℃。

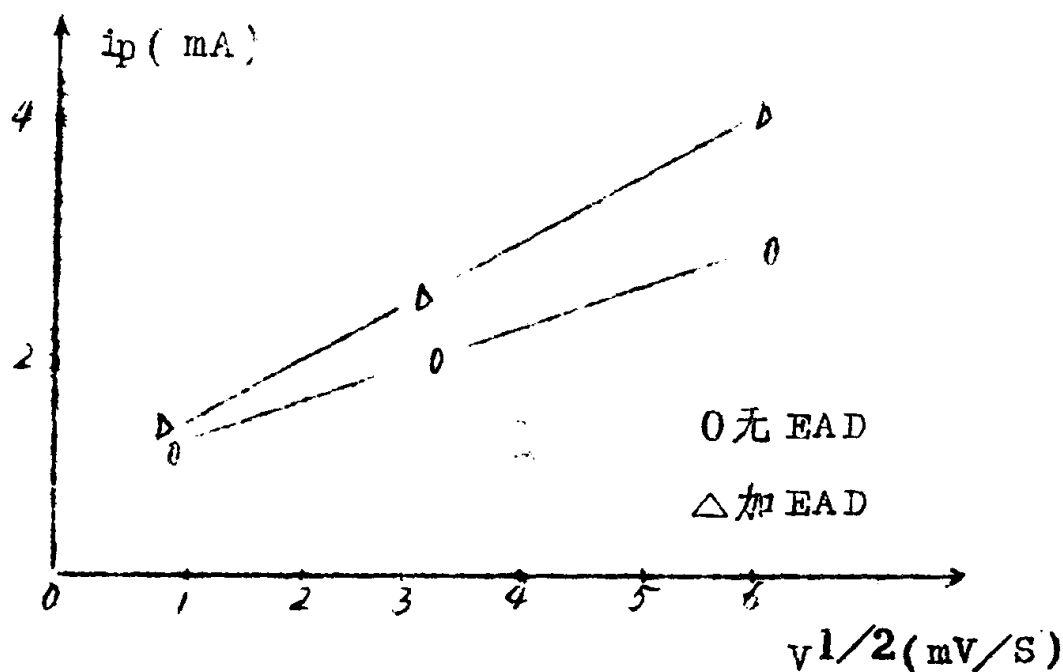
(2) 第 30 次放电, 以 10 小时率放到单格电池电压至 1.7V。

电池(1)的实际输出电量为额定容量的 83.5%, 与空白相比提高了 47.5%, 在相同条件下, 放电时间延长了 1.32 倍。

(3) 用扫描电位法所得结果与充放电循环效果一致, 在 25℃ 时, 峰值电流公式为:

$$i_p = (2.69 \times 10^6) n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

对本体系来说, 放电时生成物为难溶 PbSO₄ 沉淀, 则电解质扩散到电极表面的速度决定了峰值电流的大小, (1) 式中 D、C₀ 为电解质的扩散系数和浓度, i_p 随 v^{1/2} 线性增加 (见图三)。



比较加 EAD 前后峰值电流, 可见 EAD 的加入提高了 i_p 这是由于电解质的扩散能力增强了, 相当于活性物质与电解质的接触面增多, 表明加入 EAD 有利于生成结晶颗粒细小的 $PbSO_4$ 。(这与扫描电镜照片观察到的相符合), 提高了活性物质利用率, 防止或消除硫化, 从而提高电池放电容量, 延长使用寿命, 它与充放电循环效果相吻合。

结 论

在铅蓄电池电解液中加入 EAD, 能改善电池的放电性能, 延长放电时间, 而且 EAD 的效果优于美产 VX-6, 但对硫化严重的电池复活能力、耐严寒性能及作用机理, 尚待进一步研究。

参 考 文 献

1. 国外化学电源与物理电源技术水平资料汇编 1983, 130
2. 蓄电池, 1984.2.1, 3.8; 1985.1.14.
3. M. A 达索扬, N. A 阿夫 (铅蓄电池现代理论) 华寿南等译 1981. 162. 355.

贵金属元素电分析化学研究 (X)

——微量铱的阳极溶出伏安法测定

张玉祥 卢 繁 段桂运

(兰州大学)

摘 要

本文研究了采用三烷基氧化膦萃取分离富集铱, 在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{HCl}-\text{HgCl}_2$ 支持电解质体系中, 加入第三元素 Rh^{3+} , 得到了尖锐而稳定的阳极溶出峰, 其峰电位为 $+0.78$ 伏 (U.S.S.C.E)。最低检测下限为 40 PPb , 成为目前测定铱最灵敏的方法之一。本法已成功地进行了贵金属样品及其工业废水的测定, 5次测定的变动系数分别为 1.97% 和 1.44% , 方法的回收率在 $96.1\% \sim 102.5\%$, 所得结果与化学分析法相符。

本法具有简便快速、准确、灵敏度高、富集分离效果好等特点。

※

※

※

对于微量铱的电化学测定, 一般用极谱催化波法和示波极谱法, 其灵敏度分别达 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $< 10 \text{ PPM}$ 。由于铱的电化学活性较差, 阳极溶出法测定灵敏度仅有 $1 \mu \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。作者曾用三烷基氧化膦分离 $\text{Rh}-\text{Ir}$, 效果较好, 本文将其用于贵金属复杂样品进行分离富集, 达到了排除干扰的目的。同时, 探讨并研究了用阳极溶出伏安法测定微量铱的新体系。

结果与讨论

1. 实验证明, 盐酸浓度在 $0.20 \sim 0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

范围内，铱峰电流最大且稳定。实验采用 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 。

2. 当 Ir^{4+} 浓度在 10^{-6} 和 10^{-7} g/ml 数量级时， HgCl_2 浓度用 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 效果最佳；当 Ir^{4+} 浓度在 10^{-8} g/ml 数量级时， HgCl_2 浓度为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为佳。

3. 加入第三元素 Rh^{3+} ，灵敏度大有提高，在 20 ml 底液中加入 $2.0 \mu\text{g Rh}^{3+}$ ， Ir^{4+} 峰电流增大。

4. 电解时间在 $1-7$ 分钟内铱峰高与电解时间呈线性关系。

5. 电解电位在 $-0.2 \sim -0.7$ 伏， Ir 峰最大且恒定。实际采用 -0.5 伏为电解电位。

6. 实验证明， Ir^{4+} 含量在 10^{-6} 、 10^{-7} 和 10^{-8} g/ml 各数量级范围， HgCl_2 浓度前两个数量级用 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，后一个数量级用 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。予电解2分钟，电流倍率分别选为 100 、 10 和 4 ，以第二次或第三次峰高为准， Ir 峰电流与其浓度呈良好的线性关系。

7. 采用三烷基氧化膦萃取分离，可有效地排除复杂样品中其它元素的干扰。

样品分析

1. 贵金属试液：取样 1.00 ml 于 250 ml 容量瓶中，加 $5 \text{ ml } 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸以防水解，再用水稀至刻度，摇匀。吸取上述稀释液 1.00 ml 加入 50 ml 分液漏斗中，用三烷基氧化膦萃取分离 Ir^{4+} 。将含 Ir^{4+} 溶液收集于 25 ml 烧杯中，加入底液组份，在极谱仪上于 -0.5 伏予电解2分钟，静置

30秒，选好电流倍率，从0~+1.0伏记录扫描，用标准加入法定量。测定结果见表1。

2. 工业废水：取1.00ml水样于100.0ml容量瓶中，加适量盐酸，用水稀释至刻度。取上述稀释液10.00ml于分液漏斗中，以下处理同贵金属试液，测定结果见表1。

表 1: 样品分析结果

样品号	贵金属试液				工业废水		
	原分析结果 (g/l)	本法分析结果 (g/l)	标准偏差	变动系数 (%)	分析结果 (mg/ml)	标准偏差	变动系数 (%)
1	2.54	2.50	0.05	1.97	1.378	0.035	1.44
2	2.54	2.45			1.363		
3	2.54	2.56			1.348		
4	2.54	2.56			1.378		
5	2.54	2.56			1.333		
平均	2.54	2.53			1.360		

表 2: 回收率

测定次数	1	2	3	4	5	6
$I_{r^{4+}}$ 加入量 (ug)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
$I_{r^{4+}}$ 测得量 (ug)	10.25	9.93	9.93	9.93	9.61	9.61
回收率 (%)	102.5	99.3	99.3	99.3	96.1	96.1

参考文献 (略)

电化学系统中的噪音研究

邱富荣 许世力 石小燕 许川璧

(中国科学院福建物质结构研究所二部)

电化学噪音是近十几年来崛起的一个十分引人注目的新课题。这种“噪音”始发于电化学系统内部，而表现为电解池中电极与介质界面间的电位或电流的随机波动。通过对它的研究，不但可以象常规的电化学研究方法一样，得到电极反映的宏观平均结果，如图1^[1]，而且能够灵敏地反映出电极性质及其反应速率的瞬间变化，如图2，提供有关电极反应过程的新信息。因此，它在半导体^[2]、电化学^[3]、生物膜^[4]和金属腐蚀^[5]等的研究中已初露锋芒，并展示出其颇为广阔的应用前景。

电化学系统中的噪音来源于电子或离子的迁移。热平衡状态下，这些带电粒子的随机运动，诸如反应过程中带电粒子的产生、复合、吸附和扩散等过程，都在一定程度上呈现出电流或电压的起伏或波动。

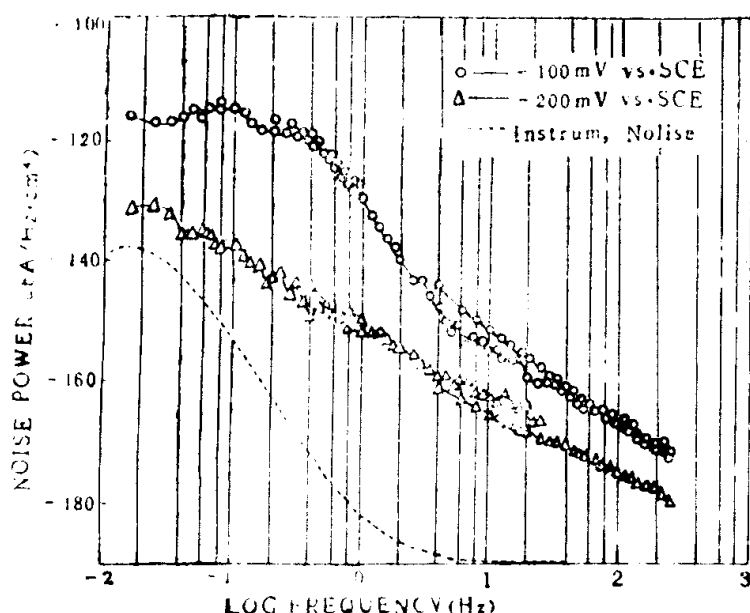


图1 铁铬合金在含氯中性溶液中的频域噪音图谱(128平均)

热平衡状态上，噪音在正、负值上波动，电压噪音的均方值，用Nyquist公式表示

$$\bar{u}^2 = 4KTZdf \quad (1)$$

式中K为玻尔兹曼常数，T为绝对温度，Z为电极阻抗，df为频带宽度。显而易见，噪音是频率的函数，其数值取决于阻抗的实部和绝对温度。测量得到 $\bar{u}^2$ 值后，不难由上式求出电极的交流阻抗。

非平衡状态下，用Schottky公式表示电流噪音的均方值

$$\bar{i}^2 = 2reIdf \quad (2)$$

式中r为噪音系数，e为基本电荷量，I为平均电流，df为频宽。

Iverson曾用喇叭和记录仪记取经放大后的系统总噪音^[6]。Blanc^[7]、Bertocci^[8]和Epelboin^[9]等人使用相关仪或频谱分析来分开有用的电化学噪音和无用的各种干扰噪音。不久前，Zheng Kang Li等人提出了用化学敏感场效应晶体管研究液/固界面随机噪音的方法^[10]。

在研究碘在硫化镉表面上的阴极还原时，Tyagai和Lukyanchikova首先用电化学噪音法直接测量了参加反应过程的电子数^[2]

Fleischmann和Oldfield⁽¹¹⁾认为电解质离子噪音是研究溶液均相反应动力学的一种有效方法,从噪音测量可以得出反应速率常数。

Blanc等人证实,交流阻抗反映不出电结晶的取向与电流密度之间有什么联系,而电化学噪音功率谱却显示出电流密度和电沉积物的结构之间关系十分密切⁽⁷⁾。

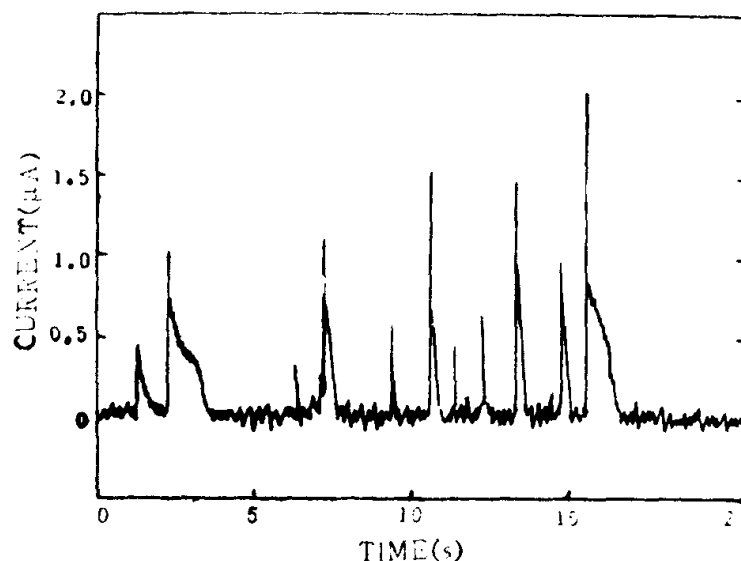


图2 铁铬合金在含氯中性溶液中的时域噪音图谱

标准局材料科学中心与 Bertocci 等人测量并分析了铁铬合金在小孔腐蚀孕育期的噪音信号。在类似图2所示的一系列记录中,用噪音电流尖峰信号的产生率表征表面膜的破损(活化),尖峰信号的衰退率表征膜的修复(钝化)。初步结果是:尖峰信号的幅值为 $0.5 \sim 1 \mu A$ (背景噪音为 $20 nA$),噪音功率为 $-170 \sim -130 db A/Hz \cdot cm^2$,每秒的尖峰数由 $10 \sim 65$ 减至 $1 \sim 16$ 个,单个尖峰衰退时间常数由 $30 \sim 550 ms$ 减为 $6 \sim 100 ms$ ⁽¹²⁾。这些数据将是建立小孔腐蚀发生与发展数学模型的重要依据。

Fleischmann等人⁽⁴⁾研究了Ru在碳上电沉积时伴随的电催化过程——逸氢。噪音正比于Ru沉积的表面积。同时,尽管噪音功率随着电位变负而快速增加,然而(用逸氢时电流均方值来分割的)单位面积上的功率却与电位无关。这些信息难以从非随机性测量方法得到,但它却揭示上述电催化过程的机理,即在电沉积的初始阶段,逸氢是一个慢速的表面扩散过程。

我们试图通过电化学噪音来研究金属的电化学腐蚀。作者之一在美国国家

参 考 文 献

- [1] Ugo Bertocci 叶扬祥, J. Electrochem. Soc., 1011 (1984)
- [2] V. A. Tyagai and N. B. Lukyanchikova, Surface Science, 12, 331 (1968)
- [3] U. Bertocci, in the Sixth International Conference on Noise in Physical System, ed by P. H. E. Meijer et al., NBS, 328 (1981)
- [4] M. Fleischmann et al., Surface Science, 101, 583 (1980)
- [5] 邱富荣, 研究金属腐蚀的一种新方法——噪音测量, 待发表
- [6] W. P. Iverson J. Electrochem Soc., 617 (1968)
- [7] G. Blanc et al., Electrochimica Acta, 23, 337 (1978)
- [8] Ugo Bertocci, J. Electrochem Soc., 520 (1981)
- [9] I. Epelboin et al., ibid, 389 (1979)
- [10] Zheng Kang Li et al., ibid, 559 (1985)
- [11] M. Fleischmann and J. W. Oldfield, ibid, 207 (1970)
- [12] U. Bertocci 邱富荣等, ibid, 待刊印