

中国化学会 1963 年年会 論文摘要集

(内部資料・注意保存)

1963 年 7 月

青 島

中国化学会 1963 年年会

論文摘要集

目 录

一、分析化学.....	(1)
无机化学分析.....	(1)
仪器分析.....	(12)
有机分析.....	(27)
二、无机化学.....	(34)
稀有元素化学.....	(34)
絡合物化学.....	(40)
无机体系.....	(51)
无机合成, 同位素化学.....	(58)
三、物理化学.....	(62)
胶体及表面化学.....	(62)
动力学.....	(68)
溶液理論和电化学.....	(82)
物质結構.....	(89)
四、有机化学.....	(97)
理論有机化学.....	(97)
脂肪族及芳香族化合物.....	(107)
杂环化合物.....	(118)
元素有机化合物.....	(133)

00255

一、分析化学

无机化学分析

1. 磺基水杨酸与稀土元素的络合及其在分析镧和
铈上的应用 (摘要)

苏 鏞 吕玉华

(中国科学院应用化学研究所)

(1) 用 pH 值法和电导法研究了 $\text{YCl}_3\text{-H}_3\text{SSA-H}_2\text{O}$ 和 $\text{YCl}_3\text{-Na}_2\text{HSSA-H}_2\text{O}$ 两体系, 确定了有组成为 1:1 的 YSSA 和 1:2 的 $[\text{Y}(\text{SSA})_2]^{-3}$ 络合物存在。当 $\frac{\text{H}_3\text{SSA}}{\text{YCl}_3}$ 或 $\frac{\text{Na}_2\text{HSSA}}{\text{YCl}_3} = 1:1$ 时, 并可能有碱式络合物生成。

(2) 用 pH 值法测定了 20°C , $\mu=0.18$ 时 La 、 Pr 、 Nd 、 Gd 、 Y 、 Dy 、 Yb 等 7 个元素的 1:1 和 1:2 络合物 RSSA 和 $[\text{R}(\text{SSA})_2]^{-3}$ 的稳定常数。稳定常数——原子序图属第三种类型的转折变化, 钇的位置是 Gd-Y-Dy , 在重镧系元素部分。

(3) 测定了在不同 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{RCl}_3$ (克分子比) 和 pH 值下 La 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Er 、 Yb 、 Y 等 8 个元素的磺基水杨酸络合物在 Zerolit-225 阳离子交换树脂上的吸附量。吸附量——原子序图属第四种类型的转折变化, 镧呈现明显的特性, 它的吸附量最大。钇的位置同样是 Gd-Y-Dy , 在重镧系元素部分。

(4) 用磺基水杨酸作淋洗液的离子交换法研究了磺基水杨酸浓度、pH 值、流速、不同镧含量和铈的存在等因素对定量分离和测定镧的影响, 提出了一个较快的、不需特殊贵重仪器设备的定量测定常量镧的方法。

(5) 研究了在磺基水杨酸介质中用钠汞齐还原法自钇族稀土中定量分离和测定铈的条件, 提出了一个较快的、不需特殊贵重仪器设备的定量测定钇族稀土中常量铈的方法。

2. 用氢氧化铵-氯化铵分离锡与锌

锡石中锌的测定

钱 翠 麟

(地质部地质科学研究院)

本文讨论从大量锡中分离锌的方法。确定了分离条件, 并提出直接用极谱测定锡石中锌的方法。

当大量锡存在时, 由于氢氧化锡有严重吸附锌的现象, 不能用铵盐-氨水底液极谱法测定锌。作者采用氢氧化铵-氯化铵“干法沉淀”, 使锌与锡分离。然后仍用极谱测定锌。但锡锌分离不能直接应用“干法沉淀”, 而必须有一第三元素存在。

本法与萃取法作了比较, 从实际应用情况看来, 方法是成功的。但在过程上较萃取法简便得多。文中列举了必要的实验数据。

本文对“干法沉淀”, 作了理论性的探讨, 对第三元素在“干法沉淀”中的作用, 作了推论。

3. 高钛矿石中微量锆的测定

郭志冲 孙维云

(冶金部北京地质研究所)

本文重点试验了高钛与低锆的分离, 证明用纸层沉淀色层和四氯化碳浮选莫林锆等方法能使微量锆与高量钛获得较为满意的分离, 分离所得之锆, 制备成 0.2 N 硫酸溶液用二甲酚橙比色法测定之。

浮选法分离锆和其他元素:

在 2NHCl , H_2SO_4 , HClO_4 介质中锆与莫林生成黄色络合物, 该络合物在非极性的有机溶剂中溶解很小, 莫林锆如用四氯化碳抽取后被浮选于有机相中, 过滤后可将莫林锆的不溶物及有机相收集于漏斗中, 在此条件下钛、铌亦能生成莫林络合物且为四氯化碳所浮选, 但浮选莫林锆时加入适量过氧化氢, 则由于钛、铌过氧酸的生成阻止了钛、铌莫林络合物的生成获得与微量锆的分离, 其他一些与莫林生成络合物的元素如 Sn, Al, Sb 等, 由于矿样采取碱熔, 可得预先分离。

沉淀色层法:

在微酸性条件下, 如用苯茚酮把锆、钛等从色层纸上沉淀下来, 风干后, 若将 H_2O_2 滴在纸上, 则很显明地看到苯茚酮钛的沉淀非但溶解于过氧化氢形成过钛酸而且随着过氧化氢在纸上的扩散而展开, 苯茚酮锆由于不溶于过氧化氢, 停滞于原点, 利用此性质可将锆矿物制备成小体积的 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液, 吸取一定量试液量于一张 12 开 S.S. 2040B 色层纸上, 半干后用 1% 苯茚酮乙醇溶液将锆、钛沉淀在纸上以 H_2O_2 (1:1) 用下降法把钛从纸上淋洗下来与锆分离, 分离所得之纸上苯茚酮锆, 用硝酸镁润湿, 在铂坩中灼烧成锆酸镁, 最后将锆酸镁制备成 0.2 N H_2SO_4 溶液, 以二甲酚橙比色法测定锆。

上述方法可适用于含 TiO_2 20% 矿石中微量锆 (0.1—0.00%) 的测定。

4. 用高铈化合物浓集痕量钍的研究

严仁蔭 朱贵云

(北京大学化学系)

用共沉淀法浓集痕量钍的方法比较少^[1,2], 一般选择性不高。考虑到高铈离子的半径与钍的离子半径接近, 许多高铈化合物与钍化合物的性质相似, 利用高铈化合物浓集痕量钍应该有较好的效果, 而高铈化合物还原到三价以后, 对钍的比色测定干扰较小, 因此我们对这一分离方法进行了一些研究。

我们研究了痕量钍随碘酸高铈共沉淀的条件。自0.5—1.0*N*硝酸溶液中(总体积约15毫升)由3毫克铈与2毫升饱和碘酸钾溶液所生成的碘酸高铈, 可使10—50微克钍定量共沉淀。沉淀溶解并用抗坏血酸将高铈还原后, 可用偶氮砷I法^[3]比色测定钍。50毫克钙、镁或(及)铝均不沉淀。铁、钍(VI)能产生沉淀, 但加热时可以溶解。趁热离心分离沉淀, 可使钍与40毫克 Fe^{3+} 及 UO_2^{2+} 分离。硫酸根不超过100毫克不影响沉淀、含量高时, 对钍的析出略有影响。增加碘酸钾的用量到5毫升, 250毫克硫酸根也无影响。少量钍(1.23毫克)无明显影响。钍较多时也随碘酸高铈沉淀, 干扰钍的比色测定。将沉淀溶解, 再用草酸沉淀, 钍量达50毫克也无干扰。钍形成难溶碘酸盐沉淀, 也可经草酸盐沉淀消除干扰。三价稀土元素不干扰, 曾用此法分离、测定稀土化合物中的痕量钍, 结果良好。

也曾用氢氧化高铈浓集钍。在 $\text{pH} < 5$ 时, 10—50微克钍可随5毫克高铈所产生的氢氧化物定量共沉淀。此法的选择性不高, 故未做深入的研究。

参 考 文 献

- [1] T. S. 魏斯特, 化学通报, 1962, 173.
- [2] E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd ed., p. 827, Interscience, New York, 1959.
- [3] Ф. В. Зайковский и. Л. И. Герхардт, Журн. анал. хим., 13, 274 (1958).

5. 钍的纸色层分离及测定

龐叔薇 雷劍泉* 梁树权

(中国科学院化学研究所)

钍, 钍, 镭系的纸色层分离, 前人报导很多^[1-6], 我们在以往工作基础上重复了文献[6]的工作并补充了钍的数据。本工作主要报导用乙醚, 丙酮和硫氰酸铵的混合溶液作展开剂时钍, 钍, 钍, 镭等共存时的比移值, 以及用上升法展开, 以茜素检出时, 钍与镭(钍)之极限比为 $1:1 \times 10^4$, 即从一份镭(钍)中能检出 1×10^{-4} 份钍。此外还试验了用各种叔胺处理滤纸的反相分配层析法分离钍和其他有关元素, 并试验了二甲酚橙, 骨螺紫, 1(α -吡啶基偶氮)-2-萘酚, 钍试剂I, 钍试剂II, 钍试剂III, 钍试剂, 胭脂红, 8-羟基喹啉, 偶氮靛, 桑色素, 茜素, 靛茜素, 槲皮素等十四种比色试剂^[7]作为钍的显色剂时在纸上显色的灵敏度, 结果说明以茜素, 靛茜素和二甲酚橙最为灵敏, 检出限度达0.001微克。最后提出用高氯酸,

* 该同学毕业论文之一部分。

盐酸, 硝酸(1:1:1)的混合酸湿法氧化滤纸, 用0.0001M EDTA 二钠盐微量滴定, 以二甲酚橙作指示剂, 滴定时酸度控制在pH 2.4—2.9左右, 加抗坏血酸以消除少量铁的干扰, 能定量检出纸上1微克钍, 方法误差为 $\pm 3\%$ 。

参 考 文 献

- [1] F. H. Pollard, J. F. W. McOmie and H. M. Stevens, J. Chem. Soc., (a) 4730 (1952); (b) 3435 (1954).
- [2] M. Lederer, Compt. Rend., 236, 1557 (1953).
- [3] Hideo Nagai, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 715 (1960).
- [4] 龐叔微, 梁树权, 化学学报, 28, 148(1962).
- [5] П. С. Полуэктов, Р. С. Лауэр, Г. Ягнячская, "Сборник редкоземельные элементы, Изд. АН СССР. Москва, 1959 стр. 199.
- [6] Р. С. Лауэр, Н. С. Полуэктов, Зав. Лаб., 25, 391 (1959).
- [7] В. Г. Брудзь, В. И. Титов, Е. П. Осико, Д. А. Драпкина и К. А. Смирнова, Ж.А.Х., 11, 568 (1962).

6. 紙上沉淀帶載留法分离鈾与鈾- X_1 ,

鈾-144 及鈾-137*

楊裕生 邱光葵

(中国科学院化学研究所)

我們嘗試將共沉淀現象与紙上色层操作相結合, 利用某些选择性高的共沉淀現象和色层过程中的不断洗滌过程分离鈾与其无载体裂变产物, 本文报导鈾与鈾-137, 鈾-144及 UX_1 分离的試驗結果。

方法的簡要內容如下: 在色层紙条(1.5×24 cm)的中部做一沉淀帶(如 LaF_3), 已知此一沉淀能与所欲分离的某裂变产物(如鈾-144)形成共沉淀。样品溶液点在紙条下端与沉淀帶之間, 然后用上升法展开。展开剂溶液中含有能与鈾及其他裂片絡合的离子, 以减少它們在沉淀帶上的吸附, 而极微量的个别裂变产物(如鈾-144)在通过沉淀帶时則被阻留, 从而达到分离的目的。

鈾-144及 UX_1 的載留以氟化鈾为沉淀帶, 以氢氟酸为展开剂。鈾在展开后移至前沿。

在鈾与鈾-137的分离中以四苯硼酸鈾或四苯硼酸鈾为沉淀帶, 以氢氟酸为展开剂。試驗了鈾浓度, 展开剂成份等影响。

放射性的检查用G-M計数管测量和放射照相法, 鈾用亚鉄氰酸鉀显色。

7. 鋳鉛分离——紙上层析法

丁茂材 徐仁静 郑倩媛

(南京大学化学系)

I、用鋳鉛的硝酸盐作为試液滴在用10% $NaNO_3$ 处理过的 Whatman 1 号滤紙条上, 以有机試剂加硝酸作为展开剂, 用上升法在色层玻筒中展开, 等前綫到約30厘米处取出晾干

* 本工作得到梁树权教授的热心指导, 謹此致謝。

用茜素—S 的水溶液显色，锆和铪呈现红斑点，求 R_F 值。先做纯锆试液或纯铪试液的 R_F 值，如二值相差较大有将二物质分开之可能再做混合物的分离。经研究后找出以下十种展开剂均可将锆铪分开。

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1. 丁酮+硝酸 | 2. 丁酮+正丙醇+硝酸 |
| 3. 丁酮+异丙醇+硝酸 | 4. 丁酮+正丁醇+硝酸 |
| 5. 丁酮+异丁醇+硝酸 | 6. 丁酮+正戊醇+硝酸 |
| 7. 丁酮+乙酸乙酯+硝酸 | 8. 丁酮+乙酸异丙酯+硝酸 |
| 9. 正丙醇+乙酸乙酯+硝酸 | 10. 正丁醇+乙酸乙酯+硝酸 |

II、在所用有机展开剂相同时 Zr 和 Hf 的 R_F 值随硝酸的浓度增加而增大。

在所用有机展开剂相同，硝酸的浓度相同， Zr 和 Hf 的 R_F 值随硝酸所占的体积比增加而增大。

III、以丁酮+硝酸为展开剂将 Zr , Hf 分离后进一步又作了定量的测定。

参 考 文 献

- [1] N. F. Kember, and R. A. Wells, Chem. and Ind., 1129 (1952).
 [2] N. S. Polvectov, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 8, pp. 572—579 (1955).
 [3] C. Testa, J. Chromatog, 5, 236 (1961).
 [4] 邹时复, 陶佩利, 化学学报, 28, 344 (1962).

8. 用磺基水杨酸为络合剂的离子交换法分离

钴中微量的铁和铝

蔡淑莲 周执明

(复旦大学化学系)

沃力佛尔(Oliver)等^[1]曾经用磺基水杨酸为铁、钴、铝、钆等的络合剂；用乙二胺为铜、锌、镍和镉的络合剂，进行两组中任何离子对的分离。作者未报导钴的分离。我们利用乙二胺和钴(III)形成极稳定的络合阳离子的特性 ($pK_{\text{不稳}}=48.69^{[2]}$)，于强碱性阴离子交换树脂上，分离钴中微量的铁和铝。这种方法的优点是：(1)大量的钴——乙二胺络离子在阴离子交换树脂上不被吸附，所以通过树脂而进入流出液中，微量的铁、铝——磺基水杨酸络合物则被树脂所交换。用8厘米长的交换柱，可以分离20毫克钴中微克量的铁和铝。(2)在分离过程中微量的 $Fe(III)$ 和 $Al(III)$ 得到浓集。

本工作分为下列三部分，

甲、分离条件的探讨：

1. 测定 $Fe(III)$ 、 $Al(III)$ ——磺基水杨酸络合物在树脂和溶液间的分配系数 K_d 对溶液 pH 值的依赖关系。

$$K_d = \frac{\text{离子在树脂相量/干树脂克数}}{\text{离子在溶液相量/溶液毫升数}}$$

实验结果指出溶液的 pH 值在 8—9 之间， $K_{d(Fe III)}$ 和 $K_{d(Al III)}$ 值最大，分别为 $10^{5.4}$ 和 $10^{3.2}$ 。

2. 磺基水杨酸浓度的选择: 测定不同浓度的磺基水杨酸存在下, Fe(III)和Al(III)在树脂上的吸附量。实验数据指出磺基水杨酸的浓度为 $2.3 \times 10^{-2} M$ 时, Fe(III)吸附达最大值; 而浓度在 $1.6 \times 10^{-3} - 3.0 \times 10^{-2} M$ 范围, Al(III)吸附达最大值。交换时磺基水杨酸的浓度控制在 $0.01 - 0.03 M$ 。

3. 淋出 Al(III)和Fe(III)时盐酸浓度的选择, 试验了 $K_{d(FeIII)}$ 和 $K_{d(AlIII)}$ 与盐酸浓度的关系。结果证实克劳斯 (Kraus) 等^[3]的工作完全符合。因而选择 8 N 盐酸淋洗 Al(III), 然后以 0.5 或 1 M 盐酸溶液淋洗 Fe(III)。

乙、钴与铁和铝的分离:

于 $8 \text{ cm} \times 0.28 \text{ cm}^2$ 柱上以 $0.15 - 0.21 \text{ cm/分}$ 的流速, 进行 Fe(III)和Al(III)混合物 (100 r:100 r) 以及 Co(III)和Fe(III)、Al(III)混合物 (10 mg:100 r:100 r) 的分离并绘制淋洗曲线。淋洗曲线基本上是对称的, 但略有拖尾。我们发现各淋洗曲线峰的位置 (U^*), 不随样品组份的改变而移动 (U_{Al}^* 为 1.4 毫升, U_{Fe}^* 为 7.2 毫升)。因而确定在回收时 Al(III)和Fe(III)各收集 5 毫升。用本方法可分离 10—20 毫克钴中 10 微克的铁和 10 微克的铝。相对误差小于 8.5%。

丙、铁和铝的交换机构:

耐尔桑 (Nelson) 等^[4]首先建议用离子交换法研究水溶液中络合物的主要形式, 提出 $\frac{\log D}{\log(A^{-a})} = -\frac{x}{a}$ 。我们测定 Fe(III)和Al(III)的 K_d 与磺基水杨酸浓度的关系, 并用 $\log K_d$ 对 $\log(SSal^{-a})$ 作图, 于 $0.01 - 0.2 M$ 浓度范围得直线关系。其斜率分别为 -3.0 与 -2.9 。证明在实验条件下溶液中络合物的主要形式为 $Me(SSal)_3^{-6}$ 。(当磺基水杨酸与金属离子络合时, 其氢氧基中的氢也被代替, 因此络合状态的 (SSal) 为负三价)^[5]。结果与埃格伦 (Agren)^[6]用分光光度法测定 Fe(III)-磺基水杨酸络合物的报导是一致的。因此认为在交换过程中 Fe(III)和Al(III)均以 $Me(SSal)_3^{-6}$ 的形式与树脂进行交换。

参 考 文 献

- [1] R. T. Oliver, T. S. Fritz, U.S. Atomic Energy Com. m. Rep. ISC 1056 (A. A. 84, 3335 (1959)).
- [2] J. Bjerrum, Stability. Constants of Metal-ion Complexes Part I: Organic Ligands, p. 5 (1957).
- [3] K. A. Kraus, F. Nelson, Proceedings of the International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy 7, 113 (1956).
- [4] F. Nelson, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 77, 801 (1955).
- [5] C. U. Banks, R. S. Singh, J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 125 (1960).
- [6] A. Agren, Acta Chem. Scand. 8, 266 (1954).

9. 自铀(VI)、钍、镧、钇及铈溶液中用五倍子酸 分别定量分离沉淀钍和铀

戈福祥 童 珏* 王应璋* 魏治民

(甘肃省农业大学化学教研组*)

(兰州大学化学系)

用五倍子酸自含有铀、钍、及稀土元素的硝酸盐溶液中分别定量分离沉淀钍和铀的研究工

作,迄今尚未有人报导过。作者在用五倍子酸分离钽与钼、铈、钇的基础上^[1]进一步自含有钽(V)的钽、钼、钼、铈及钇的硝酸盐溶液中,利用温度、五倍子酸浓度及 pH 值的不同,先后分别定量沉淀钽和钼。沉淀钽的条件为:在含钽约 0.1—0.2 克的样品中加入钽(V),铈(III)、钼及钇的硝酸盐,其总量约为钽的三倍到九倍。用 1% 五倍子酸溶液约 10—15 ml,溶液总体积约 100 ml,用甲酸-甲酸铵溶液调节 pH=3—3.5,在约 10% (W/V) NH_4Cl 盐析的作用及保持温热(约 70—80°)的情况下,钽即定量沉淀。经洗涤灼烧后,所得氧化钽沉淀。经光谱及化学方法检查均未检出钼、钼、铈及钇。钼在此情况下不沉淀,因由条件试验发现在热溶液中(约 70—80°)钼与五倍子酸虽也能形成络合物但并不沉淀。加入过量五倍子酸并将溶液冷至室温后,钽(V)即定量沉淀与钼、铈及钇分离。

参 考 文 献

- [1] 戈福祥 陈佩芳 童 珏 王应璋用五倍子酸盐析法自钽、钼、铈及钇溶液中定量的分离钽。1963年兰大学报第一期(在印刷中)。

10. 钽(V)的新的催化反应

钽(V)-邻苯三酚-过氧化氢-酒石酸催化体系

慈 云 祥

(北京大学)

在钽(V)催化过氧化氢氧化邻苯三酚(邻苯三酚的氧化产物呈红色)的报道*中,我们曾指出钽(V)在弱酸性溶液中也有类似反应。因此,我们利用光电比色法研究了钽(V)催化过氧化氢氧化邻苯三酚的条件及其在分析化学中应用的可能性。

对于钽(V)-邻苯三酚-过氧化氢-酒石酸体系研究的结果表明,在 $\text{pH}=3-3.7$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]=8 \times 10^{-3}-2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 时反应速度为最大;当邻苯三酚浓度高于 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 时,反应速度保持一定值;酒石酸浓度高于 0.12 M 时,反应速度也近于不变。

对于钽(V)-邻苯三酚-过氧化氢-柠檬酸体系,在 $\text{pH}=3.1-3.6$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]=6 \times 10^{-3}-2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、 $[\text{柠檬酸}]=1 \times 10^{-2}-3 \times 10^{-2} \text{ M}$ 时催化反应速度为最大。

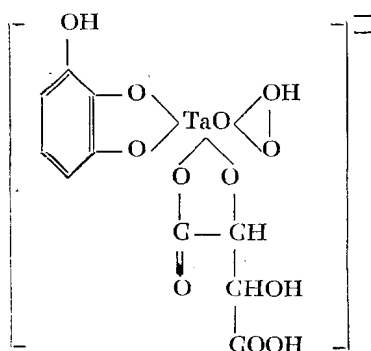
催化反应速度与钽(V)的浓度成正比。对于钽(V)-邻苯三酚-过氧化氢-酒石酸体系(图 1),在 15° 时, 0.5 微克/25 毫升 Ta_2O_5 , 反应速度仍可测量。若提高温度则更低浓度的钽(V)仍能给出可测的反应速度。

因此,我们拟定了测定微量钽(V)的催化比色方法。利用钽(V)-邻苯三酚-过氧化氢-酒石酸体系,在 15° 时可以测定浓度为 $0.5-10$ 微克/25 毫升的 Ta_2O_5 。如有 Fe^{III} (50 微克)、 V^{V} (50 微克)、 U^{VI} (50 微克)、 Ti^{IV} (100 微克)、 Mn^{II} (500 微克)、 Bi^{III} (3 毫克)、 Co^{II} (5 毫克)、 Zn^{II} (5 毫克)、 Zr^{IV} (1 毫克)、 Th^{IV} (1 毫克)、 Ni^{II} (1.5 毫克)、 Ca^{II} (10 毫克)、 Mg (10 毫克)、 Na_2SO_4 (10 毫克)存在,不影响钽(V)的测定(误差在 $\pm 5\%$ 以内)。利用钽(V)-邻苯三酚-过氧化氢-柠檬酸体系,在 15° 时可以测定浓度为 $3-25$ 微克/25 毫升的 Ta_2O_5 , 此时 Nb^{V}

* 北京大学学报 1963 (未出版)

(10 微克)、 Fe^{III} (100 微克)、 Ti^{IV} (100 微克)、 W^{VI} (20 微克)不影响鉍的测定。

基于已有的实验结果,我们推测,不同体系的催化作用可能由于混合配位络合物的形成,继而产生分子内的氧化还原反应所引起,例如鉍(V)-邻苯三酚-过氧化氢-酒石酸体系,混合配位络合物有可能用下式表示:



11. 鉍中微量铜的分离与催化测定

袁家奎 張树成 楊念荣

(南京大学化学系)

本文提出用二苯硫脲在氟化物存在下从鉍中萃取分离微量铜,并用催化法测定的方法。用二苯硫脲萃取分离微量铜,前人已做了不少工作^[1,2],如 E. A. Brown^[1]用它分离并用萃取液直接比色测定镀锌槽中微量的铜,其范围为 2—8 r Cu/78 mg Ni,我们采用在氟化物存在下用二苯硫脲在酸性溶液中从鉍中萃取分离微量铜,可从 0.5 克鉍中萃取分离 1—10 r 铜。直接用萃取液比色测定铜的方法不十分好,如用单色法,准确度较差,用混合法,则手续较麻烦;灵敏度也不够高,特别是当萃取金属中微量铜时,有好几种金属杂质有干扰。K. Б. Яцимирский^[3]曾在纯溶液中利用铜对 Fe^{3+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 间反应的催化作用来测定硫代硫酸盐和铜的浓度,测定铜量的范围为: 0.25—1.5 r Cu/ml。我们参考此法,把从鉍中萃取分离出来的溶于四氯化碳的紫红色络合物,用稀盐酸分解,使铜再反萃取到水相来测定铜。因为此反应只被铜催化,故即使有某种金属杂质被同时萃取到萃取液中,对测定也无影响。在鉍量不大于 10 mg/25ml 时,不经萃取分离即可直接用催化法测定,由于改变了实验条件因而提高了灵敏度,最低浓度可测 0.04 r Cu/ml。

在研究铜对 Fe^{3+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 间反应的催化作用时,我们研究了 10—30°C 温度、铜量与反应速度的关系,从实验得到的数据看出:在低温度,例如 10—20°C,主要影响是铜的催化,在高温度,例如 25—30°C,铜的催化作用已不显著,此时温度是影响反应速度的主要因素。由于在低温度与在高温度的不同,测定铜量的范围也不同,在低温度测定范围较宽,而在高温度则较窄。根据这一实验结果,找出了测定时的合适温度范围。

参 考 文 献

- [1] E. B. Sandell, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 1959, pp. 438—42.

- [2] G. H. Morrison and H. Frieser, Solvent Extraction in Analytical Chemistry, 1957, p. 205.
 [3] К. Б. Яцимирский, Ж.А.Х., 10 (1955) 344.

12. 銇-1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚的分光光度法測定

常业諦 袁秀順*

(中国科学院应用化学研究所)

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(简称 PAN) 首先为 Cheng^[1] 提出作为絡合滴定銇的指示剂, 得到很好的結果, 这就为应用該試剂作为銇的比色試剂提供了綫索。其后 Shibata^[2] 用該試剂作为銇鉄同时測定的比色試剂, 但該法在应用上有一定的局限性, 仅在試样中鉄銇含量相近时, 方能适用, 而在实际情况下, 此类試样較为罕見, 显然欲使 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚能用来单独測定銇, 則需解决鉄的干扰問題。由于 $\text{Fe}^{+++}\text{Fe}^{++}$ 与試剂生成之絡合物顏色强度比試剂与銇生成之絡合物顏色强度約大一倍, 故利用一般加入隱蔽剂的方法, 不能得到很好的效果。本文提出了在含甲醇的水溶液中以 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚比色測定銇的方法, 在 pH 5.3—6.7 之間, 用乙醚萃取过剩試剂以及試剂与 $\text{Fe}^{+++}\text{Fe}^{++}\text{Ni}^{++}\text{Mn}^{++}\text{Gd}^{++}$ 等干扰离子形成的絡合物后, 則留在水溶液中的銇的絡合物, 具有极好的稳定性, 可以直接进行比色測定, 而不受上述离子的干扰, 在此条件下 $\text{Mg}^{++}\text{Ca}^{++}\text{Pb}^{++}\text{Hg}^{++}\text{Al}^{+++}\text{Sb}^{+++}\text{La}^{+++}\text{Zr}^{IV}\text{Cr}^{VI}\text{Mo}^{VI}\text{Cl}^{-}\text{SO}_4^{=}$ 等离子不干扰显色。

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚溶于甲醇中, 在 25 毫升体积中对 50 微克銇加入 0.2% 試剂溶液 1 毫升已足够, 甲醇含量以 4 毫升为适宜。萃取时乙醚体积为 15 毫升。

在水溶液中銇的絡合物最大吸收波峰在 546 m μ 处, 銇的浓度在 0.4—2 微克/毫升时, 服从比尔定律, 克分子消光系数为 19,000。

实验証明: 在經乙醚萃取后之水溶液中測定銇的方法較常用的 8-羟基喹啉法、茜素紅-S 法具有良好的选择性, 可适用于一般試料中微量銇的測定, 本文曾用此法于鋁合金中銇的測定, 获得了滿意的結果。

参 考 文 献

- [1] K. L. Cheng, Anal. Chem. 27, 1582 (1955).
 [2] Shozo Shibata, Anal. Chim. Acta 23, 434 (1960).

13. 鎔-苯芴酮的分光光度法測定

常业諦 袁秀順

(中国科学院应用化学研究所)

2,3,7-三羟基-9-苯基-6-芴酮(简称苯芴酮)在 1951 年为 Gluley^[1] 首先用于分光光度法測定鎔, 后又为其他許多作者用于分光光度法測定鎔^[2]錫^[3]等元素, 均获得灵敏的測定方法。但用于鎔的分光光度測定, 文献尚未見有記載。本文在乙醇: 水为 2:3 的介质中, 在不同 pH 值下研究了苯芴酮試剂及苯芴酮-鎔絡合物的光吸收, 以及苯芴酮与鎔的显色条件后指

* 姚兵貴 蔡文弟参加了部分实验工作。

出：該試劑是分光光度測定鎂的灵敏試劑。

苯芴酮試劑溶于96%（每100毫升乙醇中0.03克試劑加盐酸0.2毫升）乙醇中，在乙醇-水介质中，在适宜的pH值下，迅速地与鎂形成紅色絡合物，此絡合物在介质中呈胶体粒子，鎂的浓度大时，絡合物沉降为沉淀，鎂的浓度小时，可以为胶所分散，而获得稳定的溶液。胶的浓度在25毫升体积中0.5%动物胶溶液1毫升即够。对10微克鎂0.03%試劑溶液只需1毫升，絡合物显色后，可稳定24小时以上，溫度对显色的影响是，在15°C以下时，絡合物的光密度随溫度升高而增大，在15°C以上，光密度恒定。

在pH 6.7时，絡合物的最大吸收波峰在550 m μ 处，鎂的浓度在0.04—0.4微克/毫升范围内服从比尔定律，克分子消光系数为76,000。并进行了絡合物組成比的測定。

在pH 6.7时，As⁺⁺⁺K⁺Na⁺La⁺Mg⁺⁺Ca⁺⁺Mn⁺⁺Tl⁺⁺⁺F⁻Cl⁻Br⁻SO₄⁼没有干扰，Fe⁺⁺Cu⁺⁺Hg⁺⁺10倍于鎂时没有干扰，Al⁺⁺⁺In⁺⁺⁺Sb⁺⁺⁺Sn^{IV}Zr^{IV}Ti^{IV}Ge^{IV}必需进行分离。

本文应用上述方法与溶剂萃取分离相结合进行了鋁合金中鎂的測定，获得了滿意的結果。

参 考 文 献

- [1] H. G. Cluley, Analyst, 76, 523 (1951).
- [2] В. А. Назаренко, и Н. В. Пибелева, Ж.А.Х., 10, 289 (1955).
- [3] C. L. Luke, Anal. Chem., 28, 1276 (1956).

14. 鈦与其余稀土元素的微量連續整合滴定

洪水皆 梁树叔*

(中国科学院化学研究所)

摘 要

鈦以及其余稀土元素的整合滴定已有評述^[1]。微量鈦的整合滴定尚未見記錄。我們比較各种已提出的滴定鈦的金属指示剂，如鉻黑T、鉻蓝黑R、茜素-次甲基蓝、紫脲酸銨、甲基百里酚蓝和二甲酚橙之后，认为后者最适于微量鈦的滴定之用，終点敏銳。亦有人推荐用紫脲酸銨，认为它对鈦的选择性最好^[2]，惜不适用于微量滴定。Körbl等^[3]用二甲酚橙滴定鈦和錒，找出适宜pH值分别为3—5和5，但与二甲酚橙作用的上限分别为1.3（原文系0.05 N 硝酸）和4。Kinnunen等^[4]的相应数值分别是pH 3—4和4.5—6。从这些数据估計連續滴定鈦和其余稀土元素很有可能。本文报告借二甲酚橙指示剂于瓷坩堝中以EDTA滴定微量鈦（1—400微克），其相对誤差在+0.8%至-2.1%之范围内。此指示剂亦适用于連續滴定微量鈦和鈳及毫克量錒系元素（0.1—20毫克）。即先于pH 1.8—2.2时滴定鈦，继以六次甲基四胺降低pH至5.0—5.5后，再以EDTA滴定至終点。鈦組稀土含量达25毫克时尚可进行微量鈦的滴定。大量的鈦組稀土和鈳的干扰可借适量磺基水楊酸消除之。适于滴定的范围为Sc₂O₃:La₂O₃（輕稀土氧化物）之重量比从1:5至1:1000时，其滴定誤差分别在±1%（氧化鈦）和0—1%（輕稀土氧化物）之内。銅和鉄的干扰可分別借硫脲和抗坏血酸或盐酸羟氨

* 李乙雨和楊桂馨二位同志参加实验工作，作者謹致謝忱。

消除。二价锡的含量高达500微克尚不干扰，而四价锡和钍干扰。有锆（达50微克）钇和大量三价铈组稀土存在时滴定微量钍时，可借适量磺基水杨酸隐蔽之。四价铈的干扰可借抗坏血酸还原，其余离子的允许量为 $\text{Hg}^{(I)}$ 500; $\text{Hg}^{(II)}$ 5000; Pt 100; Cr 100; Mo 1000; 和 W 200 微克，大量氯化物、硝酸盐、硫氰酸盐、硼酸盐和抗坏血酸不干扰。而醋酸根含量大于0.36克产生严重干扰。

参 考 文 献

- [1] H. Flaschka, A. J. Barnard, Jr., and W. C. Broad, *Chemist-Analyst*, 47, 78 (1958).
- [2] Б. С. Шенна и О. В. Конькова, *Зав. Лаб.*, 25, 1430 (1959); *C. A.*, 54, 8460 (1960).
- [3] J. Körbl and R. Přibil, *Chemist-Analyst*, 45, 102 (1956); J. Körbl, R. Přibil and A. Emr., *Chem. Listy*, 50, 1440 (1956).
- [4] J. Kinnunen and B. Wennerstrand, *Chemist-Analyst*, 46, 92 (1957).

15. 黑矿物化学组成研究

郭朴初 丁同昌

(冶金部北京地质研究所、冶金部矿冶研究所)

本文所涉及的工作包括以下三个部份：

(一) 黑矿物化学组成探测。

黑矿物属高温矿床 Cu-Fe-S 系矿物，其某些物理性质与墨铜矿颇为相似，有文记载，墨铜矿的化学组成为 $\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$ 或 $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$ ，但是，到目前为止人们对黑矿物化学组成还研究得不够。本文通过化学分析及有关化学计算着重对黑矿物的化学组成进行了研究，初步结果表明：黑矿物为墨铜矿 (Vallerite)-铁氢氧镁石-磁黄铁矿固溶体。按吉普斯规则计算此三矿物之间的相对百分含量为：墨铜矿占53%左右、铁氢氧镁石占39%左右、磁黄铁矿占8%左右。

(二) 黑矿物某些化学性质的考察。

黑矿物属 Cu-Fe-S 系矿物，但选矿实践表明：黑矿物之浮游性较差，只有在浮选过程中加入适量的酸方能提高黑矿物的回收率，否则，则有相当数的黑矿物进入浮选尾矿，造成金属流失，目前，现厂已经开始利用含黑矿物的矿石，为了提高黑矿物的回收率，更有效地利用国家资源，查明黑矿物的化学性质显然是急待解决的问题。

酸对黑矿物的作用尤为显著，实验表明：用酸处理黑矿物时，其中所含之铁镁则迅速转入酸浸取液中，而铜则要缓慢得多。由于铜与铁镁在酸浸取液中的溶解速度相差很大，因此，不难看出：黑矿物经酸处理后，其化学组成及化学性质均有相应的改变，这一改变势必影响浮选效果。此外，我们尚试图通过选择溶解的方法将黑矿物中所含的墨铜矿，铁氢氧镁石和磁黄铁矿三者单独分离出来，但是这一实验没有得到预期效果。同样，用物理方法也不能使此三矿物达到单体分离，因此，黑矿物应为三个矿物的固溶体(或紧密结合体)。

(三) 含有黑矿物的铜矿物相分析方法。

由于黑矿物的化学性质与次生硫化铜矿物(如：辉铜矿、斑铜矿等)不同，因此，必须制定一个新的物相分析方法来满足日常工作的需要，为此，曾用过氧化氢、硫酸正铁、稀硝酸等进行了试验。结果表明：黑矿物与10% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液在室温条件下混合45分钟，则有

98%以上的銅轉入浸取液中,在同样的条件下黃銅矿只溶解2%左右,因此,可以采用10% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作为浸取黑矿物的选择溶剂,在浸取液中測定銅是为黑矿物中的銅含量,在不溶残渣中測定銅是为黃銅矿中的銅含量。

仪 器 分 析

16. 稀有气体气相色谱法全分析

沈吕宁 沈引嬋 胡承林等

(上海化学工业研究院)

本报告研究了以气相色谱法对稀有气体 A, He, Ne, Kr, Xe 及其杂质 O_2 , N_2 , H_2 微量水份、微量碳氢化合物 (CH_4 , CO, CO_2) 等的全分析方法。其中 A, He, Ne, Kr, Xe 及其杂质 O_2 , N_2 , H_2 等利用气固色谱法分析, 色谱柱全部采用自制 5 Å 分子筛为吸附剂以 H_2 或 N_2 为载气用热导检定器測定試驗选择了适当的操作条件, 可以将 O_2 - N_2 , A- O_2 - N_2 , He+Ne- O_2 - N_2 , He-Ne, H_2 -He, O_2 - N_2 -Kr- CH_4 -Xe 等各混合组分全分离, 工作中并試驗比較了其它各种吸附剂如硅胶, 活性炭, 氧化铝, 硅铝胶等对稀有气体各组分的分离, 証明选用 5 Å 分子筛为吸附剂的色谱柱较为优越, 其次具有操作条件简单, 色谱柱短并对各混合组分皆可完全分离的优点。

本文研究了采用校正常数的定量分析方法, 研究了定量校正常数的性质, 并测定了各有关组分的校正常数, 証明校正常数可以在固定的载气下不受检定器灵敏度, 记录设备, 载气流速, 操作温度等各操作条件的影响是一个通用常数, 在分析工作中可以解决缺乏高純标准样品的困难, 直接根据分析結果和校正常数計算, 即得出定量分析数据。微量水份分析采用浓缩色谱法, 利用控制在 -78°C 温度下涂有聚乙二醇(400)固定液的浓缩柱中, 将样品中微量水份浓缩, 浓缩后再加热浓缩柱, 使水份揮发, 经过与浓缩柱相同性质的色谱柱, 以热导检定器測定分析范围含水份大于 10 ppm, 相对誤差 10% 以下。微量碳氢化合物分析采用轉化色谱法, 以活性炭为色谱柱, 将样品中碳氢化合物各组分分离, 用赤热的鉑触媒在氧的存在下, 分別轉化为 CO_2 , 再用电导检定器測定, 分析范围各单項组分在 5 ppm 以上, 誤差 20% 以下, 本文同时又进行以鉑触媒直接轉化样品中碳氢化合物为 CO_2 , 再用电导法測定碳氢化合物总量的分析方法。本分析方法可以适用于各类型不同純度的稀有气体及常用气体 O_2 , N_2 , H_2 等的全分析, 目前限于热导检定器的灵敏度, 一般杂质(除水份和碳氢化合物外)的最低检出量約在 100 ppm 左右, 在检定器进一步改进后可进行更高純度的稀有气体分析。試驗結果証明, 采用气相色谱法分析, 设备及操作条件简单, 易于掌握, 分析時間快速, 准确度高, 所用吸附剂及热导检定器皆完全可以自制。

17. 矿石中铂钯的化学光谱测定法

陈寿根 骆剑武

(冶金部北京地质研究所)

余绍芬

(冶金部矿冶研究院)

本方法应用汞作为共沉淀剂将铂钯从矿石中分离出来,而后用光谱法同时测定此两种元素在浓缩物中的含量,取得了较为满意的结果。测定范围铂为0.05—5克/吨;钯为0.02—1.5克/吨。

化学处理用王水分解矿样,滤去不溶物,所得溶液把硝酸根赶尽,之后在盐酸溶液中加入二氯化汞,以氯化亚锡作为还原剂将汞和铂钯一起沉淀分离,过滤灼烧后的沉淀加入配制标准用石英粉,使总重量恒为0.05克。

光谱测定采用直流电弧作为激发光源,电流15安培,在赫尔格(或KG-55)大型仪器上进行摄谱。试样蒸发采用带颈电极,全能量法。标准试料是以较纯的天然石英粉作基体,加入一定量的氯铂酸铵和氯亚钯酸铵配制而成。

根据铂钯两元素挥发性的差异,本方法提出了用铌和钒作为同时测定铂钯的内标元素,得到了满意的结果。缓冲剂应用纯炭粉,其中含 Nb_2O_5 0.15%; V_2O_5 0.6%,与试料(同样与标准)之重量比为2:1。

工作曲线以 $\log \frac{J_{\text{Pt}}}{J_{\text{Nb}}}$, $\log \frac{J_{\text{Pd}}}{J_{\text{V}}}$ 和 $\log C$ 为坐标绘制。分析线对采用Pt I 2659.454—Nb II 2590.944 Å; Pd I 3242.703—V I 3376.057 Å。

分析再现性根据粗略的统计或然误差一般不超过 $\pm 9\%$ 。用不同矿区的空白矿样所作的回收率试验表明,铂的回收率一般在95%左右,钯为105%,稍有偏高倾向。

矿样与化学法及试金化学法的对照测定结果列于下表。

矿 样 编 号	测 定 结 果 (克/吨)				
	铂			钯	
	化 学 法	化学光谱法	试金化学法	化学光谱法	试金化学法
氧化矿 4A	0.47	0.46	0.48	0.65	0.65
氧化矿 4C	0.05	0.06	0.05	0.07	0.07
硫化矿 420	0.64	0.69	0.57	0.34	0.40
硫化矿 D 2083	0.21	0.24	0.20	0.07	0.10
砂 矿 P ₁	1.54	1.62	1.48	0.02以下	0.05以下
铜镍矿 A-1		0.36	0.30	0.26	0.22
铜镍矿 B-1		0.26	0.23	0.10	0.10
铜镍矿 III-1		0.25	0.24	0.08	0.06

18. 稀有气体光谱分析

胡哲生 林新森

(上海化工研究院)

(一) 引言, 我国稀有气体生产, 面临着产品的分析问题, 亟待解决, 本专题研究的目的, 就是拟定稀有气体中 0.01~1% 氮的光谱定量分析方法。

(二) 实验装置及材料, 应用 110~H 摄谱仪和 H-451 型测微光度计, ИИКФИ-II 型感光板, 石英材料放电管, 国产特纯稀有气体, (但氦用英国货) 和氮气, 经光谱定性检查, 纯度符合要求, 真空系统系用玻璃材料制成, 由转动式机械泵和油扩散泵联合抽空, 真空度不低于 1×10^{-5} 毫米汞高, 为了捕集油蒸气或水银蒸气, 在系统中装有冷阱二只, 分别按放在放电管前和油扩散泵前, 实验所用的发生器, 系仿苏 BF~2 型, 其功率不低于 200 瓦, 频率为 4—8 兆周, 稳定性良好。

(三) 研究结果及结论, 通过实验, 确立下列操作条件。

在测定 0.01—0.1% 氮时, (1) 压强不低于 10 毫米汞高, (2) 感光时间, 4 分 (Ar, Kr) 3 分 (He, Ne), (3) 板极电流, 125 毫安, (4) 狭缝宽度 36μ , (5) 分析线对, $N_2 3998 \text{ \AA} / Ar 4044 \text{ \AA}$, (Ar) $N_2 3998 \text{ \AA}$ 的绝对强度 (He, Ne) $GN 4216 \text{ \AA}$ 的绝对强度 (Kr)。

在测定 0.1—1% 氮时, 除压强改为 5 毫米汞高, 感光时间改为 2 分 (Ar) 3 分 (He) 1 分 (Ne), 4 分 (Kr) 外, 其余条件照旧, 依据上述条件所制得的工作曲线, 基本上呈一直线, 仅在 0.01% 一点, 略有弯曲, 均方误差不大于 $\pm 5\%$ 。

在氦-氮, 氖-氮混合气体的光谱中, 氮线 $3888 \text{ \AA}$ 极强, 而氮的光谱极弱, 即使应用阶梯减光板, 仍然不能改变黑度值相差悬殊的现象, 而长波部份的谱线, 又受设备材料限制, 无法应用, 其次在氦-氮混合气体的光谱中, 在测定的浓度范围内, 氮的谱线始终没有出现, 但 $GN 4216 \text{ \AA}$ 黑度却随氮浓度的增加而增强, 因此, 对氦, 氖, 氮的分析, 分别应用 $N_2 3998 \text{ \AA}$, 和 $GN 4216 \text{ \AA}$ 的绝对强度。

对第三元素影响研究指出, (1) 存在于试样中 0.1% 的氧, 对氦, 和氩气中 0.01—1% 氮的测定, 没有影响, 但高于 0.1%, 对 0.1% 以下氮的测定, 会产生偏低的结果。(2) 氧的含量高于 0.05%, 对氩气中 0.05% 以下氮的测定, 却得到偏高的结果。(3) 氧的含量高于 0.1%, 对氮中 0.1% 以下氮的测定, 也引起偏低的结果, 但对 0.1% 以上氮的测定, 也没有影响。

在工艺生产过程中, 氧气远比氮气容易分离, 因此要是成品中氮浓度较低的话, 所存在的氧气的量, 一般不超过 0.1%, 对方法没有影响, 所以不必分离, 而可直接应用。

19. 以硝酸锰为探测剂中子吸收法测定硼-10

李芥春

(中国科学院化学研究所)

探测剂(器)的中子吸收法, 前人曾用氧化镅、金属铟、金属铈、硫酸锰^[1]溶液等。我们的样品氟化硼水解后, 用钙离子沉淀去氟, 为了避免剩余钙离子与硫酸根生成沉淀, 影响放射性测量, 我们采用溶解度更大的硝酸锰为探测剂, 间接测定硼-10。自然界中只有锰-55,

經 (n, γ) 反应成为半寿期 2.58 小时 β 能量 2.81 百万电子伏的錳-56, 活化截面为 13.4 巴。此时如有吸收中子的硼-10 存在, 它的 (n, α) 反应截面积为 4010 巴, 势必减弱中子流的强度, 减少錳的活化机会, 即錳-56 的放射性强度降低, 而硼-11 几乎不吸收中子。预先对于一定量不同浓度的硼-10 溶液, 加一定量的硝酸錳溶液, 做出工作曲线, 从錳-56 的放射性的减弱程度, 即可测定未知硼-10 含量的样品, 得到了满意的结果。

首先作了錳的合适浓度范围、硝酸錳与硼-10 溶液的体积比以及中子照射时间。然后找出合用的中子减速层——有机玻璃片的厚度。在本实验装置中最灵敏的位置, 做出工作曲线, 算出实验公式。提議用工作曲线的直线部分的半吸收浓度 ($C_{\frac{1}{2}}$) 表示中子吸收法的灵敏度, 本实验的 $C_{\frac{1}{2}}$ 为 1.07 毫克硼-10/毫升。

从样品与中子源的几何配置的实验结果, 找出加快分析速度约一倍的方法。

对同样条件下的结果, 做了统计检定, 结果表明误差的来源主要为放射性测量的统计涨落, 仪器的工作状态是满意的。

感谢对本工作提了很多宝贵意见的张青莲、梁树权教授、黄祖洽副教授、庄亚辉同志。

参 考 文 献

- [1] M. Mohnke. Kernenergie, 5, 436 (1962).

20. 方波极谱研究 V. 受化学反应 (超前反应)

控制的方波极谱电流理论

張祖訓 高 鴻

(南京大学化学系)

本文从理论上探讨受化学反应控制的方波极谱电流的性质。对反应体系:



$$K = \frac{k_b}{k_f} \quad (2)$$

可以写出下面两个偏微分方程以及初始和边界条件:

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2} + k_f [C_M(x, t) - K C_0(x, t)] \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_M(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_M(x, t)}{\partial x^2} - k_f [C_M(x, t) - K C_0(x, t)] \quad (4)$$

$$C_0(x, 0) = C_0^*, \quad C_M(x, 0) = C_M^*, \quad C_0^* + C_M^* = a \quad (5)$$

$$C(0, t) = \frac{1}{2} (C_1 + C_2) + \frac{1}{2} (C_1 - C_2) S(x, t) \quad (6)$$

$$S(x, t) \text{ 表示方波 } S(x, t) = \begin{cases} +1 & (0 < t < \tau) \\ -1 & (\tau < t < 2\tau) \end{cases} \quad (7)$$

$$S[\tau, (t + 2\tau)] = S(x, t)$$