过从定性上可以见到散状结构将会使得在大 q^2 范围内电荷减小,起了某种屏蔽作用,当 $q^2 \rightarrow \infty$ 时,反常磁矩项贡献为零,这与目前深度非弹的实验结果是一致的。作者还应用本文所获得的形状因子讨论了正负电子湮灭过程,与实验结果也大致相合^[5]。

参 考 资 料

- [1] 北京基本粒子理论组, 1966 年北京暑期物理讨论会论文。
- [2] 张肇西等, 原子能, 1966, 3 173;
黄厚昌等, 原子能, 1966, 3 181;
杨祥聪等, 原子能, 1966, 3 187;
周邦融等, 原子能, 1966, 3 192。
- [3] Wilson, R., 1971 International Symposium on

Electron and Photon Interactions at High Energies, 97.

- [4] Block, M., et al., *Phys. Lett.*, **12** (1964), 281;
Holder, M., et al., *Nuovo Cimento*, **57A** (1968), 338;
Kustom, R. L., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **22** (1969), 1014;
Budagov, I., et al., *Nuovo Cimento*, **2** (1969), 689;
Mann, W. A., et al., The 1973 Bonn Symposium.
- [5] 黄 涛, 科学通报, **20** (1975), 2, 93*。

* 在那篇文章中,(6)式丢了一个因子 $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$, 显然 $ee \rightarrow \nu\bar{\nu}$ 过程不是各向同性的。(9)式的分母中 4 应改为 6, 以及(11)式以后有关的式子需乘上 2/3 倍, 特此更正。

苯 甲 酸 的 示 波 极 谱 分 析

袁 倬 斌 史 仁 菊

(中国科学技术大学)

苯甲酸的普通极谱分析,前人报道较多^[1,2]。新近在有机溶液中又有进一步的研究报告^[3,4]。但迄今尚未见到用交流电示波极谱法研究苯甲酸的报道。我们在进行固态物质的极谱研究工作中,为了使用苯甲酸作标准物质来测定炭黑表面的羧基含量,曾对苯甲酸的极谱性能做了一系列的试验。本文是采用交流电示波极谱法对苯甲酸进行分析方法的研究结果,以及证实极谱电流性质所得的结论。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂 示波极谱仪, P-576 型。指示电极为滴汞电极, 柱高 39.80 厘米时, 在蒸馏水中的滴时为 13 秒, 用敲击器滴时为 2 秒及用定性与定量分析所选条件下, 在 1M 氯化钾溶液中的流速为 0.34 毫克/秒。参比电极系饱和甘汞电极。荧光屏上的示波图形用择镜头纸描绘记录。

3.126M 氯化钾溶液: 分析纯试剂, 于 120—150℃ 下烘一小时, 在保干器中达室温后, 称取 58.2422 克, 用水溶解, 稀释至 250 毫升。用时取出 8 毫升冲稀至 25 毫升即成 1M 氯化钾底液。

0.025M 苯甲酸储备液: 称 1.5265 克苯甲酸, 在热水浴中用水溶解, 稀释至 500 毫升。

0.01M 氯化亚铊溶液: 溶解氯化亚铊 0.24 克于水, 并稀释至 100 毫升。

2. 预备工作 量储备液多份, 注入 25 毫升容量瓶中, 各加 3.126M 氯化钾溶液 8 毫升, 并用水稀释到刻度, 以制备 2—17mM 浓度不同的分析液(由于氯化钾和苯甲酸都受溶解度的限制, 当分析液浓度高于 17mM 时, 则用下法配制: 称取 1.8637 克氯化钾, 加 19 或 21 毫升储备液, 放入 25 毫升容量瓶中, 再

本文 1974 年 5 月 22 日收到。

加水到刻度即为 19 或 21mM 分析液)。用浓度最大的分析液试选极谱仪各开关最适宜的位置,并以稀溶液进行检查是否合适,确定后再进行切口高度的测量工作。我们所选的定量测定条件:“A.C.”开关放在“0.1 毫安”的位置,“D. C.”开关在“4.5”附近,“高度调节”开关在“5”的位置,“H. S.”在最小时,最为适当。定性分析时,“A. C.”放在“0.1 毫安”,“高度调节”在“3”,图形宽度调到 60 毫米,“D. C.”开关调到示波图两光点明晰为准。其它性能的观察,则采用定量校正曲线的转弯处附近的浓度(如 15mM)较为合适,其观察条件除“D. C.”为“4.8”外,都与定量条件相同。无论是进行定性或定量工作,对于一组数据的测定,其各开关都需放在已选定的位置上不能移动。

3. 实验与结果 将装有浓度为 15mM 分析液的电解池,放入 $25^{\circ} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 的恒温浴中,采用经校准过的低电阻电位器直接测定

图1 1M KCl 空白液

图2 1M KCl+ 苯甲酸

图3 11.2mM 分析液, $t = 10^{\circ}\text{C}$

图4 11.2mM 分析液, $t = 30^{\circ}\text{C}$

图5 $\left(\frac{dv}{dt} - V\right)$ 示波图的校正曲线

电位的方法^[5a],测得用 TlCl 调对称后的示波图的两端点电位为 +0.03 伏和 -1.95 伏 (S.

C. E.); 阴极支的切口电位为 -1.11 伏, 阳极支的切口电位为 -1.01 伏 (S. C. E.) (图 2). 将阴极支的切口高度对浓度 ($2-21\text{mM}$) 作图, 可标绘成良好的校正曲线 (图 5), 符合定量分析的要求 (连接两光点的直线为准线, 切口尖端与准线的距离为高度).

温度不变, 浓度增高一倍, 阴极支与阳极支的切口都向负方向移动约 0.01 伏. 浓度不变, 温度由 10°C 升到 30°C 时, 阴极支切口电位向正方向移动约 0.03 伏, 但未见阳极支切口的变化.

苯甲酸的储备液, 于室温放置一星期后, 配成分析液所测切口高度与初配时无异, 证明此种药物, 其水溶液稳定性良好, 可用作含水制剂. 苯甲酸在 1M 氯化钾底液中, 经连续观察数天, 其切口深度不变, 证明分析液的稳定性良好.

讨 论

1. 底液的选定 从苯甲酸的普通极谱法^[1,2]中可知, 在近中性的底液中能给出良好的还原波. 而一般的有机极谱文献中都指出, 在研究有机物时最好选用缓冲溶液作底液. 据此, 我们曾选用近中性的缓冲溶液 (中国药典 pH 值为 $5, 6, 7, 8$ 的缓冲溶液; Kolthoff pH 值为 $7.0, 7.2, 7.4, 7.6, 7.8, 8.0$ 的缓冲液; 新的 McIlvaine pH 值为 7 的缓冲液^[6]等) 和非缓冲液 (0.1M 四甲基碘化铵; 0.2M 硝酸钠; $0.1\text{M}, 0.5\text{M}, 1\text{M}$ 氯化钾) 对苯甲酸进行了试测工作, 其结果如下: (1) 在季铵盐中, 因极化电压超过 -2 伏太多, 以致在敲击器控制下, 滴汞电极也产生不规则现象, 无法测定. 改用流汞电极, 图形可以稳定, 但因耗汞太多, 亦不适于经常分析, 故未作探讨; (2) 在新的 McIlvaine 缓冲液中不产生切口; (3) 除上两底液外, 在其他各底液中, 都能呈现出锐敏程度不同的切口, 用 Kolthoff 缓冲液 (0.1M 磷酸二氢钾加 0.05M 硼砂) pH 7 到 8 和 1M 氯化钾为底液时, 其示波图形

较为理想, 尤以 Kolthoff pH 值为 8 的缓冲液最好. 但进一步的实验表明, 在此种缓冲液中苯甲酸的浓度与切口无定量关系. 所以选定 1M 氯化钾溶液为底液. 为验证这一结论, 我们曾采用普通极谱法, 在 V-301 型极谱仪上进行观察, 则在 Kolthoff pH 值为 8 的缓冲底液中不产生还原波, 而在 1M 氯化钾底液中却有一良好的还原波, 这和资料 [2, 7a] 相符.

2. 吸附切口的证实 以下四种现象可说明苯甲酸的电极过程是吸附控制的: (1) 将苯甲酸的分析液放入恒温浴中, 在 10° 与 30°C 分别测量阴极支的切口尖端离准线的距离, 结果表明, 温度升高, 则切口深度显著地变浅, 而且示波图形也缩小 (如图 3、4). 这种温度上升的解吸作用, 证明这种切口是吸附产生的; (2) 苯甲酸的示波图形和吡啶^[5a]、 $2-(\beta\text{-甲氧基乙基})$ 吡啶^[8]、舍可那^[9]的示波图形一样, 呈现电容过程的特征, 其示波图形曲线的某部分高度大于底液的示波曲线 (图 1、2). 当苯甲酸浓度为 21mM 时, 示波图形的高度约为空白底液的 1.5 倍; (3) Zuman^[7b]说明吸附电流是随柱高的升高而加大 ($i_a = k_h$). 我们用 15mM 分析液, 放入恒温浴中, 将柱高由 30 厘米升高到 60 厘米再降到 30 厘米, 分别测量阴极支的切口尖端离准线的距离, 结果依序为 $9.40, 5.60, 9.40$. 由此可以看出, 当提高柱高时, 其切口深度显著地加深, 亦显示这种切口是吸附产生的; (4) 滴加明胶溶液后, 切口逐渐变浅最后而消失. 说明明胶在滴汞电极周围形成吸附膜, 消除了苯甲酸在滴汞电极上因吸附所形成的电双层电容.

以上实验证明, 苯甲酸在交流电示波极谱法中所产生的电流是吸附电流. 但根据前人的工作^[1,2], 苯甲酸在普通极谱法中所产生的电流是扩散电流. 苯甲酸和 $2-(\beta\text{-甲氧基乙基})$ 吡啶^[8]及舍可那^[9]一样, 在交流电示波极谱法与普通极谱法中都产生性质不同的极

谱电流, 其原因是由于所用两种电解方法不同的缘故^[8]。

结 论

交流电示波极谱法可以测定苯甲酸。在 1M KCl 底液中, 25°C 时, 阴极支的切口电位为 -1.11 伏, 阳极支的切口电位为 -1.01 伏 (S. C. E.)。浓度在 2—21mM 范围内, 可根据阴极支的切口高度, 测定此种化合物。下列现象证明苯甲酸的电极过程是吸附控制的: (1) 升高电解液的温度, 则切口缩短; (2) 21mM 分析液的示波图形的高度约为空白底液的 1.5 倍; (3) 提高柱高, 其切口加深; (4) 加入明胶时, 切口消失。

参 考 资 料

[1] Kolthoff, I. M., Lingane, J. J., *Polarography*, 2nd ed., 2 (1952), 710, Interscience,

New York.

- [2] B. M. 罗吉昂诺夫等主编, 戴乾图译, 有机化合物的反应及其研究方法, 第五册, 1964, 146, 科学出版社。
- [3] Fiordiponti, P., Rallo, F., Rampazzo, L., *Ann. Chim. (Rome)*, **60** (1970), 497; *E. A. A.*, **9** (1971), 1613.
- [4] Хейфец, Л. Я., Пржицкая, Н. М. и Дмитриевская, Л. И., *ЖОХ*, **41** (1971), 510—513.
- [5] Kolvoda, R., *Oscillographic Polarography with Alternating Current*, in Zuman, P. and Kolthoff, I. M., eds., *Progress in Polarography*, **2** (1962), (a) 459; (b) 470—474, Wiley, London.
- [6] Elving, P. J., Markowitz, J. M., Rosenthal, I., *Anal. Chem.*, **28** (1956), 1179.
- [7] Zuman, P., (a) *Collection Czech. Chem. Commun.*, **15** (1950), 1107; (b) Important Factors in Classical Polarography, in Zuman, P. and Kolthoff, I. M., eds., *Progress in Polarography*, **2** (1962), 598, Wiley, London.
- [8] 韩组康、章元琅、袁倬斌, 化学学报, **31** (1965), 12; 中国科学, **15** (1966), 53.
- [9] 袁倬斌、孙小娟, 科学通报, **17** (1966), 302.