

通过实验可以得出, 改变小孔管的电流确实能补偿由于不同浓度电解液而产生的  $K_d$  值偏离, 且电解液浓度与小孔管电流两参数似乎服从幂函数关系  $I = aC^b$ . 现用非线性最小二乘法来确定幂函数中的参数  $a$  和  $b$ . 经计算机程序运行后, 说明电解液浓度( $C$ )与小孔管电流( $I$ ), 基本服从幂函数关系, 且得到下述回归方程式:

$$\text{当 } C < 0.9 \text{ 时, 回归得到方程式 } I = 1446.349C^{-1.1602} \quad (1)$$

$$\text{当 } C > 0.9 \text{ 时, 回归得到方程式 } I = 1537.012C^{-0.252} \quad (2)$$

在实际测试中, 样品制备后测其电导率, 通过手册得出氯化钾溶液的浓度, 代入方程式求得  $I$  值, 那么在微粒分析仪上的条件设置菜单中  $I$  选用该值,  $K_d$  选用 930.00<sup>①</sup>(注意: 由于不同的小孔管会有不同的  $K_d$  值, 且  $C$  与  $I$  有不同的幂函数关系), 然后直接测试样品即可. 通过实际测试, 用电流补偿法测定标准颗粒平均直径, 其相对误差小于 1%, 在此微粒分析仪的允许测量误差范围内, 因此该电流补偿法在实际测试颗粒过程中是可行的. 该方法具有以下优点: (1)不需大量消耗昂贵的标准颗粒, 从而可降低测试颗粒样品的成本; (2)确保测试颗粒结果的准确度; (3)操作简便, 尤其在测试大批颗粒样品时可以大大缩短测试时间. 电流补偿法的这些优点, 直接测试方法与  $K_d$  值重校正法是无法与其媲美的. 总之, 在实际使用库尔特微粒分析仪测定颗粒时, 应根据不同的测试样品要求, 进行合理选用直接测试、 $K_d$  值重校正、电流补偿等测试方法来进行样品分析.

## 利用反应层概念研究微电极的稳态电化学行为

苏连永 罗 瑾 林仲华 田昭武

(厦门大学化学系, 厦门市, 361005)

由于微电极的几何尺寸,  $IR$  降小, 充电时间短, 有效扩散层很薄, 易达到稳态, 可在稳态条件下求得化学反应速率常数, 微电极所具备的这些优点是常规尺寸电极所无法比拟的. 因而近年来微电极有了很多应用, 对微电极稳态和暂态行为的理论研究也很活跃. 然而由于混合边界条件的存在, 给数学处理带来诸多不便. 即使是稳态问题, 求解过程也很复杂. 而根据 Brdicka 和 Wiesner 提出的反应层概念对均相耦联反应进行处理, 可使数学处理简化, 很容易得到稳态电流方程. 为此, 本文根据反应层的概念对在微电极上进行的前置化学反应机理(CE)、后续化学反应机理(EC)、均相催化反应机理(EC')进行了研究, 所得稳态电流方程与解扩散方程所得结果相同, 但本方法简便易行, 不需要解复杂方程的数学技巧.

利用本文推导出的 CE、EC 和 EC' 反应的稳态电流方程, 可求得相应的化学反应速度常数.

<sup>①</sup>由库尔特仪器公司提供的 ISOTON 试剂为电解液, 100  $\mu\text{m}$  小孔管的  $K_d$  值为 930.00