

P₂₀₄-P₅₀₇ 在酸性硫酸盐溶液 中对 Nd³⁺和 Sm³⁺的协同萃取

黄小卫^{1,2,3}, 李建宁^{2,3}, 张永奇^{2,3}, 龙志奇^{2,3}, 王春梅^{2,3}, 薛向欣¹

- (1. 东北大学 冶金资源与环境工程研究所, 沈阳 110004;
2. 北京有色金属研究总院 稀土材料国家工程研究中心, 北京 100088;
3. 有研稀土新材料股份有限公司, 北京 100088)

摘要: 采用恒摩尔法、斜率法以及饱和容量法研究从硫酸介质中用 P₂₀₄(D₂EHPA, 用(HA)₂表示)与 P₅₀₇(HEHEHP, 用(HL)₂表示)协同萃取 Nd³⁺或 Sm³⁺的性能与机理, 并测定协萃反应的热力学平衡常数 $K_{s,e}$, 求得反应的焓变和熵变。结果表明, 萃取反应呈现正协同效应, 且协萃过程为放热反应, 协萃配合物组成分别为 Nd·(HA₂)₂·HL₂ 和 Sm·(HA₂)₂·HL₂。因此, P₂₀₄与 P₅₀₇混合使用可以改善硫酸介质下稀土的萃取分离效果。

关键词: P₂₀₄; P₅₀₇; 硫酸介质; 协同萃取; Sm³⁺; Nd³⁺

中图分类号: TF 845.6

文献标识码: A

Synergistic extraction of Nd³⁺ and Sm³⁺ from sulfuric acid medium with D₂EHPA-HEHEHP in kerosene

HUANG Xiao-wei^{1,2,3}, LI Jian-ning^{2,3}, ZHANG Yong-qi^{2,3}, LONG Zhi-qi^{2,3},
WANG Chun-mei^{2,3}, XUE Xiang-xin¹

- (1. Institute of Metallurgical Resources and Environmental Engineering,
Northeastern University, Shenyang 110004, China;
2. National Engineering Research Center for Rare Earth Materials,
General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;
3. GRIREM Advanced Material Co., Ltd, Beijing 100088, China)

Abstract: The mechanism and characteristics about synergistic extraction of Nd³⁺ and Sm³⁺ by D₂EHPA and HEHEHP from sulfuric acid medium were studied through the methods of slope, constant molecule and saturation extraction. The extraction equilibrium constants, enthalpy change and entropy change of the reaction were also calculated. The results show that the compositions of the extracted compound are identified as Nd·(HA₂)₂·HL₂ and Sm·(HA₂)₂·HL₂, the synergistic extractive effects are found, the extraction is an exothermic process. Consequently, the extraction and separation effect for rare earth can be improved with synergistic mixture of D₂EHPA and HEHEHP.

Key words: D₂EHPA; HEHEHP; sulfuric acid; synergistic extraction; Sm³⁺; Nd³⁺

协同萃取是有机溶剂萃取过程中很重要的现象, 其应用已经涉及到很多领域, 在稀土分离方面的研究也很多。李德谦等^[1]研究了 P₅₀₇ 与 HPMBP

的苯溶液在不同酸介质中对 La³⁺和 Nd³⁺的协同萃取, 发现该混合萃取剂在硫酸、盐酸和硝酸介质中对 La³⁺和 Nd³⁺均有正协同效应。

贾琰等^[2]研究了 HPMBP 和中性有机磷(膦)类萃取剂 Cyanex471X(TIBPS, B)在硝酸介质中对稀土元素 La³⁺ 的萃取, 并比较了 HPMBP 与 Cyanex471X、Cyanex921、Cyanex923、Cyanex925、P₅₀₇、P₃₅₀ 及 TBP 的单独及混合体系萃取 La³⁺ 的性能, 发现所有混合体系对 La³⁺ 均有正协同效应, 其中 HPMBP 与 Cyanex923、Cyanex921、Cyanex925 组成的混合体系是萃取 La³⁺ 的有效体系。

XIONG 等^[3]采用 Cyanex272 与 P₅₀₇ 在盐酸体系协同萃取重稀土元素, 发现采用 1.5 mol/L 50% Cyanex272+50% P₅₀₇ 时, $\beta_{\text{Ho/Dy}}$ 与 $\beta_{\text{Er/Ho}}$ 比单独采用 Cyanex272 时小, 而 $\beta_{\text{Yb/Tm}}$ 和 $\beta_{\text{Lu/Yb}}$ 比单独采用 Cyanex272 时大。

刘营等^[4]研究了皂化 Cyanex272 和 P₅₀₇ 混合萃取剂对重稀土的萃取过程, 发现与采用单一的 P₅₀₇ 相比, 反萃酸度大大降低。

NAYAK 等^[5]采用 P₂₀₄ 和 PC88A 在盐酸介质中对钆和铈进行了协萃研究。

P₂₀₄ 与 P₅₀₇ 是应用于稀土萃取分离方面两种常用的萃取剂。P₂₀₄ 是一种中强酸性萃取剂, 存在难以反萃、低酸下萃取容易乳化等不足, 而 P₅₀₇ 是一种弱酸性萃取剂, 相对 P₂₀₄ 则有容易反萃和酸性条件下萃取能力低等特点^[6-8]。近年来, 有研稀土新材料股份有限公司(稀土材料国家工程研究中心)利用上述这些特性, 将 P₂₀₄ 与 P₅₀₇ 的协同萃取应用于稀土的萃取分离并取得了很好的效果^[9-12]。虽然关于 P₂₀₄、P₅₀₇ 与其他萃取剂对稀土的协同萃取机理研究报道较多^[13-19], 但是关于 P₂₀₄ 与 P₅₀₇ 二元体系在硫酸介质中对稀土的协同萃取机理的系统研究还未见报道。本文作者研究了 P₂₀₄ 与 P₅₀₇ 从硫酸介质中协同萃取 Nd³⁺ 和 Sm³⁺ 的机理, 可为 P₂₀₄ 与 P₅₀₇ 混合萃取剂在工业上对稀土的萃取分离应用提供理论指导。

1 实验

1.1 仪器和试剂

所用仪器有: THZ-D 台式恒温振荡器, PHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

所用 P₂₀₄ 和 P₅₀₇ 由洛阳市中达化工有限公司提供, 经铜盐结晶纯化, 纯度大于 99%。煤油由北京北化永能化工有限公司提供, 并经磺化处理。单一稀土溶液由纯度大于 99.9% 的单一稀土氧化物用稀硫酸溶解制得, 并配成不同浓度和酸度。

1.2 实验方法

将等体积的有机相和水相置于分液漏斗中, 除温度实验外均在恒温操作箱(25±1)℃中, 预热 50 min, 振荡 30 min, 静置, 离心分相后, 用 EDTA 络合滴定法测定水相中稀土浓度, 有机相中稀土浓度用差减法求得; 酸度用酸碱中和滴定法及 pH 计测定。

2 结果及讨论

2.1 P₂₀₄-P₅₀₇ 对 Sm³⁺ 或 Nd³⁺ 协同萃取时协萃系数 R 的确定

取稀土浓度为 0.1 mol/L 的料液, 用硫酸调节酸度, 分别用纯 P₂₀₄、纯 P₅₀₇ 及 P₂₀₄-P₅₀₇ 不同比例混合的有机相对稀土料液进行萃取平衡实验。

根据文献[20]中协萃系数的定义以及实验得出的各条件下的分配比计算出了由不同比例的 P₂₀₄ 与 P₅₀₇ 组成的混合有机体系对 Nd³⁺ 和 Sm³⁺ 的协同萃取系数 R, 结果列于表 1 和表 2。

从表 1 和表 2 可以看出, 不同比例的混合有机体系在硫酸介质中分别对 Nd³⁺ 和 Sm³⁺ 进行萃取时, 协萃系数 R 均大于 1, 呈现不同程度的正协同效应, 而且对 Sm³⁺ 的正协同萃取效应比对 Nd³⁺ 的明显。在同一比

表 1 P₅₀₇ 的比例对 Sm³⁺ 协萃系数 R 的影响

Table 1 Synergistic enhancement coefficient (R) of Sm³⁺ in different pH values

pH	R			
	X _{P507} =0.2	X _{P507} =0.4	X _{P507} =0.6	X _{P507} =0.8
1.0	1.07	1.08	1.23	1.21
1.2	1.10	1.30	1.64	1.60
1.4	1.13	1.57	2.17	1.97
1.6	1.17	1.89	2.86	2.30
1.8	1.20	2.23	3.70	2.57

表 2 P₅₀₇ 的比例对 Nd³⁺ 协萃系数 R 的影响

Table 2 Synergistic enhancement coefficient (R) of Nd³⁺ in different pH values

pH	R			
	X _{P507} =0.2	X _{P507} =0.4	X _{P507} =0.6	X _{P507} =0.8
1.0	1.00	1.01	1.13	1.08
1.2	1.09	1.06	1.31	1.10
1.4	1.20	1.19	1.66	1.19
1.6	1.35	1.36	2.07	1.73
1.8	1.55	1.53	2.56	2.23

例混合有机体系下, 协萃系数 R 随水相平衡酸度的增大而减小; 在相同的水相平衡酸度下, 当混合有机体系中 P_{507} 为 0.6 时协萃系数 R 呈现最大值。

2.2 P_{204} - P_{507} 协萃 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 配合物的确定

2.2.1 恒摩尔法

恒定有机相萃取剂 P_{204} 和 P_{507} 的总浓度为 0.1 mol/L, 分别固定 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 的浓度, 改变平衡水相 pH 值以及混合有机相中 P_{204} 与 P_{507} 的比例, 得到 $D_{12}=D_T-D_1-D_2$, 其中 D_T 表示混合体系的总分配比, D_1 和 D_2 分别表示 P_{204} 与 P_{507} 单独萃取稀土的分配比。以 $\lg D_{12}$ 对 pH 作图, 其结果分别如图 1 和图 2 所示。

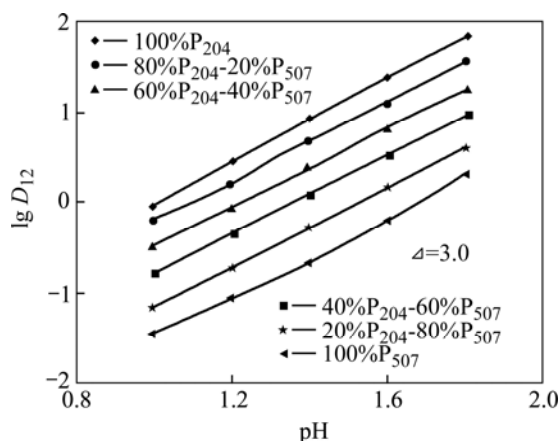


图 1 平衡酸度对 Sm^{3+} 分配比的影响

Fig.1 Acidity effect on distribution of Sm^{3+}

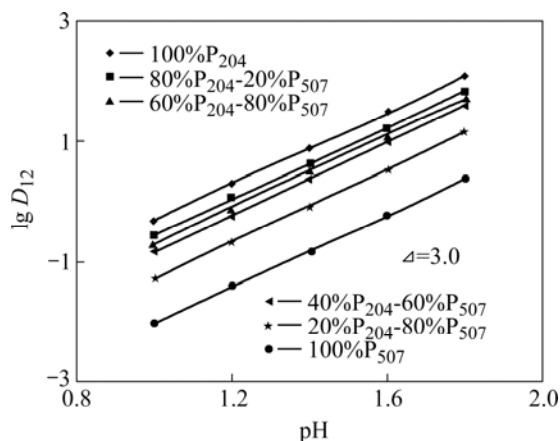


图 2 平衡酸度对 Nd^{3+} 分配比的影响

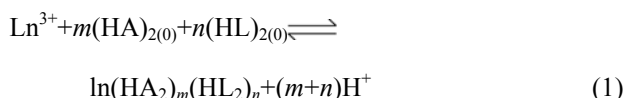
Fig.2 Acidity effect on distribution of Nd^{3+}

从图 1 和图 2 可以看出, 平衡水相的 pH 值越大, 萃取 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 的分配比 D 值都逐渐增大。不管混合有机萃取体系中 P_{507} 与 P_{204} 的比例如何变化, 萃取平衡曲线增加幅度基本一致, 各条曲线基本平行, 斜

率都接近 3。这说明在硫酸介质对 Nd 和 Sm 进行萃取时, 纯 P_{204} 、纯 P_{507} 或两者的混合体系下, 反应过程中都放出 3 个 H^+ 。

2.2.2 斜率法

用单浓度递变斜率法研究了 P_{204} - P_{507} 体系在硫酸介质中对 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 的协同萃取机理。假设 P_{204} 和 P_{507} 对 Ln^{3+} 的协萃反应为:



表观协萃平衡常数 $K_{s.c}$ 为:

$$K_{s.c} = \frac{[Ln(HA_2)_m(HL_2)_n][H^+]^{m+n}}{[Ln^{3+}][HA]_{2(0)}^m[HL]_{2(0)}^n} = D_{12} \frac{[H^+]^{m+n}}{[HA]_{2(0)}^m[HL]_{2(0)}^n} \quad (2)$$

由(2)式得

$$\lg D_{12} = \lg K_{s.c} + m \lg [HA]_{2(0)} + n \lg [HL]_{2(0)} + (m+n)pH \quad (3)$$

根据式(3), 维持水相组成和有机相 P_{507} 浓度不变, 改变有机相 P_{204} 的浓度, 研究 P_{204} 浓度变化对 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 协萃平衡的影响。结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, $\lg D_{12}-3pH$ 与 $\lg [P_{204}]$ 之间有良好的线性关系, 所得直线斜率均接近 2, 即 $m=2$ 。同理, 维持水相组成和有机相 P_{204} 浓度不变, 改变有机相 P_{507} 浓度, 研究 P_{507} 浓度变化对 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 协萃平衡的影响。结果示于图 4。所得直线斜率均接近 1, 即 $n=1$ 。根据电荷平衡原理以及图 1、图 2 中直线的斜率, 可得到 $m+n=3$, 由此推得 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 的协萃配合物组成分别为: $Nd \cdot (HA_2)_2 \cdot HL_2$ 和 $Sm \cdot (HA_2)_2 \cdot HL_2$, 协萃反应分别为:

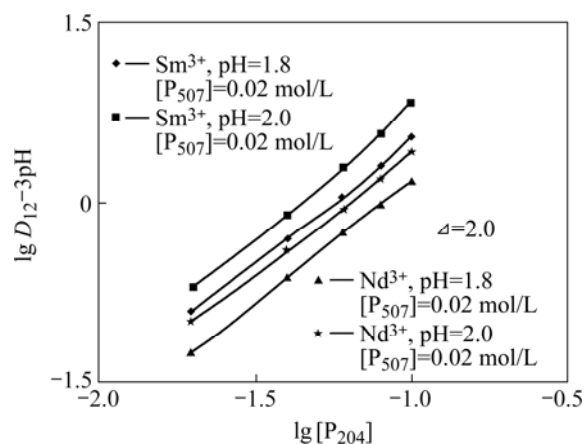
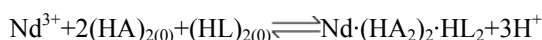


图 3 $\lg D_{12}-3pH$ 与 $\lg [P_{204}]$ 的关系

Fig.3 Relationship between $\lg D_{12}-3pH$ and $\lg [P_{204}]$

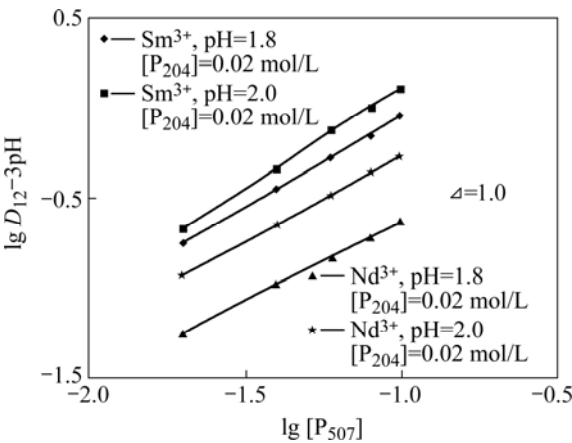
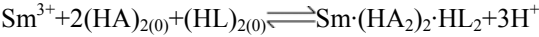


图 4 lg *D*_{12-3pH} 与 lg [*P*₅₀₇]的关系
Fig.4 Relationship between lg *D*_{12-3pH} and lg [*P*₅₀₇]



2.2.3 饱和容量法

利用饱和容量法对 P₅₀₇ 与 P₂₀₄ 协同萃取 Nd³⁺、Sm³⁺的机理进行验证, 实验结果如表 3 和表 4 所列。经计算, Nd³⁺、P₂₀₄ 和 P₅₀₇ 三者的摩尔比应为 1:2:1; 同样, Sm³⁺、P₂₀₄ 和 P₅₀₇ 三者的摩尔比也应为 1:2:1。结果与斜率法和恒摩尔法一致。

2.3 协萃反应的热力学函数

在一定的水相和有机萃取剂浓度下, 调节水相初始酸度, 在 25、30、35、40 和 45 °C 下进行萃取, 求得不同温度下的协萃平衡常数以及 lg *K*_{s,e} 与温度的曲线(图 5)。lg *K*_{s,e} 的计算公式如下:

$$\lg K_{s,e} = \Delta_r H_m^\ominus / (2.303RT) + \Delta_r S_m^\ominus / (2.303R)$$

表 5 所列分别为 Nd³⁺和 Sm³⁺离子协萃反应的焓变

表 3 P₂₀₄ 与 P₅₀₇ 饱和萃取 Sm³⁺的实验结果
Table 3 Results of saturated extraction of Sm³⁺ with P₅₀₇(0.2 mmol) and P₂₀₄(0.4 mmol)

Number of extraction	Sm ³⁺ in each number/mmol	Sm ³⁺ totally extracted/mmol
1	0.088 6	0.088 6
2	0.047 6	0.136 0
3	0.033 1	0.169 0
4	0.012 4	0.181 0
5	0.010 3	0.191 0
6	0.007 5	0.198 0
7	0.005 4	0.204 0
8	0.000 0	0.204 0

(Δ_r*H*_m[⊖])和熵变(Δ_r*S*_m[⊖])的计算结果。由表 5 可知, Nd³⁺和 Sm³⁺离子反应的焓变和熵变均为负值, 表明该协萃过程为放热反应, 且协萃过程中 Nd³⁺的焓变和熵变的绝对值大于 Sm³⁺。

表 4 P₂₀₄ 与 P₅₀₇ 饱和萃取 Nd³⁺的实验结果
Table 4 Results of saturated extraction of Nd³⁺ with P₅₀₇(0.2 mmol) and P₂₀₄(0.4 mmol)

Number of extraction	Nd ³⁺ in each number/mmol	Nd ³⁺ totally extracted/mmol
1	0.070 4	0.070 4
2	0.044 7	0.115 0
3	0.028 1	0.143 0
4	0.020 7	0.164 0
5	0.019 0	0.183 0
6	0.009 1	0.192 0
7	0.005 8	0.198 0
8	0.000 0	0.198 0

表 5 不同温度下 P₅₀₇ 和 P₂₀₄ 协萃 Nd³⁺和 Sm³⁺的热力学参数
Table 5 Thermodynamic parameters of Nd³⁺ and Sm³⁺ extraction with P₅₀₇ and P₂₀₄ at different temperatures

Parameter	Temperature/K	Nd ³⁺	Sm ³⁺
lg <i>K</i> _{s,e}	298	-0.590	-0.201
	303	-0.606	-0.205
	308	-0.621	-0.212
	313	-0.634	-0.223
	318	-0.651	-0.238
Δ _r <i>H</i> _m [⊖] / (kJ·mol ⁻¹)		-5.44	-3.32
Δ _r <i>S</i> _m [⊖] / (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		-29.5	-14.9

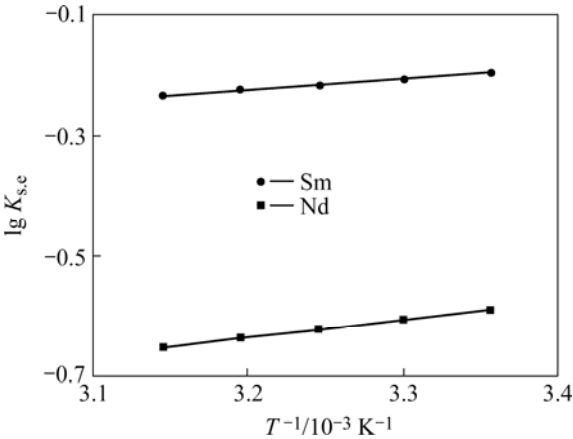
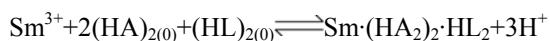
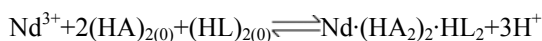


图 5 协萃平衡常数与温度之间的关系
Fig.5 Relationships between equilibrium constant and temperature

3 结论

1) P_{204} - P_{507} 混合体系在硫酸介质中萃取 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 时具有正协同效应。萃取 Sm^{3+} 的协同效应大于萃取 Nd^{3+} 的协同效应, 有利于 Nd/Sm 萃取分离, 而且当混合萃取剂中 P_{507} 的比例为 60% 时, 正协同效应最大。

2) 确定了 P_{204} - P_{507} 协同萃取配合物组成比(摩尔比) $Nd^{3+}(Sm^{3+}):P_{204}:P_{507}$ 为 1:2:1, 其萃合物的组成分别为 $Nd \cdot (HA_2)_2 \cdot HL_2$ 和 $Sm \cdot (HA_2)_2 \cdot HL_2$, 其萃取机理可以表示为



3) 得到了协萃反应的平衡常数 $K_{s,e}$ 以及热力学常数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$, 表明协萃反应为放热过程。

REFERENCES

- [1] 李德谦, 牛 伟. HEHEHP 与 PMBP 协同萃取稀土元素(III)的机理研究[J]. 核化学与放射化学, 1990, 12(2): 92-98.
LI De-qian, NIU Wei. Investigation of synergistic extraction mechanism of rare earth elements(III) with HEHEHP and PMBP[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1990, 12(2): 92-98.
- [2] 贾 琼, 李德谦, 牛春吉. 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5 与中性磷(膦)萃取剂协同萃取镧 B[J]. 分析化学, 2004, 32(11): 1421-1425.
JIA Qiong, LI De-qian, NIU Chun-ji. Synergistic extraction of La B by mixtures (1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl)-(pyrazolone-5) and neutral organophosphorus extractants[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 32(11): 1421-1425.
- [3] XIONG Ying, WANG Xiang-lan, LI De-qian. Synergistic extraction and separation of heavy lanthanide by mixture of bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid and 2-ethylhexyl phosphinic acid mono-2-ethylhexyl ester[J]. Separation Science and Technology, 2005, 40: 2325-2336.
- [4] 刘 营, 邓佐国, 徐廷华. Cyanex272 与 HEHEHP 混合体系萃取重稀土研究[J]. 稀有金属, 2000, 24(5): 394-397.
LIU Ying, DENG Zuo-guo, XU Ting-hua. Solvent extraction and separation of heavy rare earths with mixed Cyanex272 and HEHEHP[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2000, 24(5): 394-397.
- [5] NAYAK D, LAHIRI S, DAS N R. Synergistic extraction of neodymium and carrier-free promethium by the mixture of HDEHP and PC88A[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 210(2): 555-560.
- [6] 徐光宪. 稀土(上)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 503-540.
XU Guang-xian. Rare earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 503-540.
- [7] HUANG Xiao-wei, GU Bao-jiang, ZHANG Guo-cheng, CHEN Xiu-kun, ZHAO Chun-hui. Study on the process for removal of samarium from $ndcl_3$ solution by solvent extraction with DEHPA[J]. Journal of Rare Earths, 1996, 15(2): 81-86.
- [8] 黄小卫, 薛向欣, 李红卫, 张国成. 我国稀土湿法冶金发展状况及研究进展[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 129-133.
HUANG Xiao-wei, XUE Xiang-xin, LI Hong-wei, ZHANG Guo-cheng. Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy in China[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006, 24(2): 129-133.
- [9] 李建宁, 黄小卫, 朱兆武, 龙志奇, 彭新林, 崔大立. P_{204} - P_{507} - H_2SO_4 体系萃取稀土元素的研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(1): 55-58.
LI Jian-ning, HUANG Xiao-wei, ZHU Zhao-wu, LONG Zhi-qi, PENG Xin-lin, CUI Da-li. Extraction rare earth from D_2 EHFA-HEHEHP- H_2SO_4 system[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(1): 55-58.
- [10] 黄小卫, 李建宁, 彭新林. 一种非皂化有机萃取剂萃取分离稀土元素的工艺[P]. CN1730680A, 2006-02-08.
HUANG Xiao-wei, LI Jian-ning, PENG Xin-lin. A method about extraction and separation of rare earth with unsaponificated extractant[P]. CN1730680A, 2006-02-08.
- [11] 黄小卫, 李建宁, 彭新林. 一种非皂化磷类混合萃取剂萃取分离稀土元素的工艺[P]. CN1804063A, 2006-07-19.
HUANG Xiao-wei, LI Jian-ning, PENG Xin-lin. A method about extraction and separation of rare earth with unsaponificated mixed extractants[P]. CN1804063A, 2006-07-19.
- [12] 黄小卫, 李红卫, 龙志奇. 一种非皂化有机相萃取稀土全分离工艺[P]. CN1824814A, 2006-08-30.
HUANG Xiao-wei, LI Hong-wei, LONG Zhi-qi. A method about extraction and separation of rare earth with unsaponificated extractant[P]. CN1824814A, 2006-08-30.
- [13] TACHIMORI S, NAKAMURA H. Application of synergistic MEHPA-DEHPA mixed solvent to the extraction of lanthanides[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1978, 44(1): 37-47.
- [14] REDDY B V, REDDY L L, REDDY A S, REDY M L P, SUJATHA S, RAMAMOHANT R, DANODARAN A D. Synergistic solvent extraction of Eu and Tb with mixtures of various organophosphorus extractants[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1994, 178(1): 109-120.
- [15] KESHAVARZ A E, DARVISHI D, SADRNEZHAAD S K. Effect of TBP as a modifier for extraction of zinc and cadmium

- with a mixture of DEHPA and MEHPA[C]//Proceedings of the International Solvent Extraction Conference(Vol. 1). Cape Twon, South Africa, 2002: 1052-1057.
- [16] BUCH A, STAMBOULI M, PAREAU D. Solvent extraction of nickel(II) by mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2002, 20(1): 49-66.
- [17] 包福毅, 张文明. 石油亚砷和 P_{507} 协同萃取稀土元素的研究[J]. 稀土, 1995, 16(2): 86-90.
BAO Fu-yi, ZHANG Wen-ming. Research on the synergistic extracting rare earth by the binary system of petroleum sulphoxide and P_{507} [J]. Rare Earth, 1995, 16(2): 86-90.
- [18] NAYAK D, LAHIRI S, DAS N R. Synergistic extraction of neodymium and carrier-free promethium by mixture of HDEHP and PC88A[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1999, 240(2): 555-560.
- [19] DHAMI P S, CHITNIS R R, GOPALAKRISHNAN V. Studies on the partitioning of actinides from high level waste using a mixture of HDEHP and CMPO as extractant[J]. Sci Tech, 2001, 36(2): 325-335.
- [20] XU G X, WANG W Q, WU J. Extraction chemistry of the nuclear fuel(I), Synergistic extraction with chelating and complexing extractants[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1963, 7: 487-508.

(编辑 何学锋)