

粒度不均一交换剂的离子交换反应动力学

II. 粒内扩散和液膜扩散联合控制 反应速度的同位素交换反应

陶祖贻 邢正 刘敦桓

(兰州大学现代物理系)

研究了粒度不均一离子交换剂与水溶液中离子之间, 在粒内扩散和液膜扩散联合控制反应速度时的同位素交换反应动力学, 导出了在各种不同半径交换剂上的交换度的解析表达式, 并用电子数字计算机进行数值计算。前人及文献[5]所得的解析表达式, 可纳入本文所导出的表达式。

一、序 言

1973年, Ting-Chia Huang 和 Ku-Yen Li^[1]研究了粒度均一的离子交换剂与水溶液中离子之间同位素交换反应动力学, 导出了在有限浴条件下, 粒内扩散和液膜扩散联合控制反应速度时的交换度的解析表达式:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\xi^2(1+\alpha)\exp(-g_n^2\bar{D}t/r_0^2)}{(9/\alpha + \alpha g_n^2 + 9)\xi^2 - (6+\alpha)g_n^2\xi + \alpha g_n^4} \quad (1)$$

式中 g_n 是

$$\frac{1g g_n}{g_n} = \frac{3\xi - \alpha g_n^2}{(\xi - 1)\alpha g_n^2 + 3\xi} \quad (1a)$$

的非零根。 $\xi = (r_0/\delta)(D/\bar{D})(1/K)$ 为动力学机构参数。 $\alpha = 3V/4\pi r_0^3 NK$, r_0 是粒度均一的球形交换剂的半径, δ 是液膜厚度, $\bar{D}$ 是离子在交换剂内的自扩散系数, D 是离子在液膜中的自扩散系数, K 是吸附平衡常数, V 是水溶液的体积, N 是交换剂颗粒的数目, t 是交换时间。G. E. Boyd^[2]和文献[3,4]都曾使用式(1)处理其实验数据。但是, 式(1)只能适用于粒度均一的球形离子交换剂, 而这种理想条件, 实际上几乎是不可能做到的, 只能得到半径分布在一定范围内的球形交换剂。因此, 对在有限浴条件下, 半径不均一离子交换剂与水溶液中离子之间, 在粒内扩散和液膜扩散联合控制反应速度时的异相同位素交换反应动力学的研究, 以及导出在各种不同半径交换剂上交换度的解析表达式, 具有重要意义。本文的目的是, 将 Huang 和 Li^[1]的工作从粒度均一的交换剂扩展为粒度不均一的交换剂, 即有 k 种半径为

1980年7月14日收到

$r_{01}, r_{02}, \dots, r_{0k}$ 的球形交换剂, 相应的颗粒数为 $N_1, N_2, \dots, N_k$, 导出在各种不同半径交换剂上交换度的解析表达式。

二、理论部分

根据 Fick 第二定律可知

$$\frac{\partial Q_{Ai}}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial^2 Q_{Ai}}{\partial r_i^2}. \quad (2)$$

$$Q_{Ai}|_{t=0} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, k). \quad (3)$$

由于在交换剂中心同位素 A 的浓度是有限的, 显然有

$$Q_{Ai}|_{r_i=0} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, k). \quad (4)$$

传质速度可表示为

$$\bar{D} \frac{\partial \bar{C}_{Ai}}{\partial r_i} \bigg|_{r_i=r_{0i}} = \frac{D}{\delta_i} \left[C_A(t) - \frac{1}{K} \bar{C}_{Ai}(r_{0i}, t) \right]. \quad (5)$$

δ_i 是第 i 种交换剂周围的液膜厚度, $\bar{C}_{Ai}$ 是第 i 种交换剂上同位素 A 的浓度, $Q_{Ai} = r_i \bar{C}_{Ai}(r_i, t)$, $C_A(t)$ 是充分搅拌的溶液中同位素 A 的浓度。又从交换过程中物质的转移, 得边界条件

$$\sum_{j=1}^k 4\pi N_j r_{0j}^2 \int_0^t \bar{D} \frac{\partial \bar{C}_{Aj}}{\partial r_j} \bigg|_{r_j=r_{0j}} dt = V [C_A^0 - C_A(t)]. \quad (6)$$

C_A^0 是起始时, 同位素 A 在水溶液中的浓度。由 (5)、(6) 两式得

$$\sum_{j=1}^k \left\{ \frac{3\bar{D}}{a_j r_{0j}} \frac{\partial}{\partial r_j} \int_0^t \left(\frac{Q_{Aj}}{r_j} \right) dt + \left[\frac{Q_{Aj}}{r_j} + \frac{r_{0j}}{\xi_j} \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\frac{Q_{Aj}}{r_j} \right) \right] \delta_{ij} \right\} \bigg|_{r_j=r_{0j}} = K C_A^0, \quad (7)$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j. \end{cases}$$

式中 $a_i = 3V/4\pi r_{0i}^3$, $N_i K = V/N_i \bar{V}_i K$, $\xi_i = (r_{0i}/\delta_i)(D/\bar{D})(1/K)$ 。利用 Laplace 变换得

$$Q_{Ai}(r_i, t) = \frac{K C_A^0 r_i}{1 + \sum_{j=1}^k 1/a_j} - 2K C_A^0 r_{0i} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(\mu_n r_i) \exp(-\bar{D} \mu_n^2 t)}{\sin(\mu_n r_{0i}) \left[1 + \frac{\mu_n r_{0i} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0i}) - 1}{\xi_i} \right]} \right. \\ \times \left. \frac{1}{1 + 3 \sum_{j=1}^k \frac{3 - \mu_n^2 r_{0j}^2 \csc^2(\mu_n r_{0j}) - 2\mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j}) - \frac{3}{\xi_j} [1 - \mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j})]^2}{\alpha_j \mu_n^2 r_{0j}^2 \left[1 + \frac{\mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j}) - 1}{\xi_j} \right]^2}} \right\} \\ (i=1, 2, \dots, k). \quad (8)$$

式中 μ_n 是满足方程

$$1 - 3 \sum_{j=1}^k \frac{\mu r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu r_{0j}) - 1}{\alpha_j \mu^2 r_{0j}^2 \left[1 + \frac{\mu r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu r_{0j}) - 1}{\xi_j} \right]} = 0 \quad (9)$$

的非零根。

积分算得第 i 种交换剂上同位素 A 的总量为

$$M_{A_i}(t) = \frac{KC_A^0}{1 + \sum_{j=1}^k 1/\alpha_j} \bar{V}_i N_i - 8\pi KC_A^0 r_{0i} N_i \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{[\sin(\mu_n r_{0i}) - \mu_n r_{0i} \cos(\mu_n r_{0i})] \exp(-\bar{D} \mu_n^2 t)}{\mu_n^2 \sin(\mu_n r_{0i}) \left[1 + \frac{\mu_n r_{0i} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0i}) - 1}{\xi_i} \right]} \right. \\ \times \frac{1}{1 + 3 \sum_{j=1}^k \frac{3 - \mu_n^2 r_{0j}^2 \csc^2(\mu_n r_{0j}) - 2\mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j}) - \frac{3}{\xi_j} [1 - \mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j})]^2}{\alpha_j \mu_n^2 r_{0j}^2 \left[1 + \frac{\mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j}) - 1}{\xi_j} \right]^2}} \left. \right\} \\ (i=1, 2, \dots, k). \quad (10)$$

由此得第 i 种交换剂上的交换度

$$F_i(t) = 1 - 2 \left(1 + \sum_{j=1}^k 1/\alpha_j \right) \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{[1 - \mu_n r_{0i} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0i})] \exp(-\bar{D} \mu_n^2 t)}{\mu_n^2 r_{0i}^2 \left[1 + \frac{\mu_n r_{0i} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0i}) - 1}{\xi_i} \right]} \times \right. \\ \times \frac{1}{\frac{1}{3} + \sum_{j=1}^k \frac{3 - \mu_n^2 r_{0j}^2 \csc^2(\mu_n r_{0j}) - 2\mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j}) - \frac{3}{\xi_j} [1 - \mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j})]^2}{\alpha_j \mu_n^2 r_{0j}^2 \left[1 + \frac{\mu_n r_{0j} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j}) - 1}{\xi_j} \right]^2}} \left. \right\} \\ (i=1, 2, \dots, k). \quad (11)$$

水溶液中的交换度

$$F_s(t) = \frac{\sum_{i=1}^k N_i \bar{V}_i F_i}{\sum_{i=1}^k N_i \bar{V}_i}. \quad (12)$$

当 $k=1$ 时, 式(11)和(9)简化为(1)和(1a)。

当 $\xi_i \rightarrow \infty$ 时, 从两种扩散联合控制反应速度过渡为纯粒内扩散控制, 式(11)和(9)过渡为文献[5]中的式(16)和(12), 即

$$F_i(t) = 1 - 2 \left(1 + \sum_{j=1}^k 1/\alpha_j \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - \mu_n r_{0i} \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0i})] \exp(-\bar{D} \mu_n^2 t)}{\mu_n^2 r_{0i}^2 \left[\sum_{j=1}^k \left(\frac{1}{\alpha_j \mu_n^2 r_{0j}^2} - \frac{\csc^2(\mu_n r_{0j})}{\alpha_j} \right) - \frac{1}{3} \right]}. \quad (13)$$

$$1 - 3 \sum_{j=1}^k \left[\frac{\mu_n^2 \operatorname{ctg}(\mu_n r_{0j})}{\alpha_j \mu_n r_{0j}} - \frac{1}{\alpha_j \mu_n^2 r_{0j}^2} \right] = 0. \quad (14)$$

当 $\xi_i \rightarrow 0$ 时, (9)式的根 μ 只能分布在零附近, 因此, 对 $\mu r_{0j} \operatorname{ctg} \mu r_{0j}$ 作幂级数展开, 取到平方项, 且令 $\lambda = -\bar{D} \mu^2$, 则式(9)过渡为文献[5]的式(26)

$$1 + \sum_{j=1}^k \frac{N_j \bar{V}_j}{V \left[\frac{1}{K} + \frac{r_{0j} \delta_j}{3D} \lambda \right]} = 0. \quad (15)$$

同理, 式(11)过渡为文献[5]的式(31), 即纯液膜扩散控制反应速度时的解析表达式

$$F_i(t) = 1 + (-)^k \sum_{n=1}^k \left\{ \prod_{l=1}^k \left(\frac{\lambda_l}{\lambda_n - \lambda_l} \right) \prod_{j=1}^k \left(1 + \frac{r_{0j} \delta_j K \lambda_n}{3D} \right) \right\} e^{\lambda_n t}. \quad (16)$$

至此, 可将前人及文献[5]中所得的解析表达式纳入式(11)及(9), 现总结在表1中。

表1 各适用条件下交换度的解析表达式

适 用 条 件	式(11)和(9)中 k, ξ_i, α_i 的数值	解 析 表 达 式	参考文献
粒度不均一的离子交换剂, 两种扩散联合控制反应速度, 有限浴		式(9)和(11)	
粒度不均一的离子交换剂, 纯粒内扩散控制反应速度, 有限浴	$\xi_i \rightarrow \infty$	式(13)和(14)	[5]
粒度不均一的离子交换剂, 纯液膜扩散控制反应速度, 有限浴	$\xi_i \rightarrow 0$	式(15)和(16)	[5]
粒度均一的离子交换剂, 两种扩散联合控制反应速度, 有限浴	$k=1$	式(1)和(1a)	[1]
粒度均一的离子交换剂, 纯粒内扩散控制反应速度, 有限浴	$k=1$ $\xi \rightarrow \infty$	$F(t) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)\exp(-g_n^2 \bar{D}t/r_0^2)}{9+9\alpha+g_n^2 \alpha^2}$ $\frac{\operatorname{tg} g}{g} = \frac{3}{3+\alpha g^2}$	[7]
粒度均一的离子交换剂, 纯液膜扩散控制反应速度, 有限浴	$k=1$ $\xi \rightarrow 0$	$F(t) = 1 - e^{-Rt}$ $R = \frac{3D(\bar{C}\bar{V} + CV)}{r_0 \delta \bar{C} \bar{V}}$	[8]
粒度均一的离子交换剂, 纯粒内扩散控制反应速度, 无限浴	$k=1$ $\xi \rightarrow \infty$ $\alpha \rightarrow \infty$	$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \bar{D}t\pi^2/r_0^2}$	[8]
粒度均一的离子交换剂, 纯液膜扩散控制反应速度, 无限浴	$k=1$ $\xi \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow \infty$	$F(t) = 1 - e^{(-3DC/r_0 \delta \bar{C})t}$	[8]

三、计算结果和讨论

用 DJS-130 电子数字计算机, 按式(11)和(9)计算了在不同的交换时间 t 时, 不同半径球形交换剂上及溶液中的交换度。在计算中, 假定半径 r_{0i} , 不同的交换剂周围的液膜厚度 δ_i 与 r_{0i} 保持相同的比例, 如 $\delta_i = r_{0i}/10$ 。这样, 各种半径不同的交换剂的 ξ_i 都相等, $\xi_1 = \xi^2 \dots = \xi_k = \xi$, 即反应动力学机构参数与半径无关。粒内自扩散系数 $\bar{D}$ 取中等大小, $\bar{D} = 5 \times 10^{-8}$ 厘米²/秒。

(1) 选取 $k=2, \xi=3, r_{01}=0.01$ 厘米, $r_{02}=0.05$ 厘米, $\alpha_1=\alpha_2=\alpha$, 对 α 分别等于 2, 8, 50, 100 四种情况进行计算。结果示于图 1。分别用曲线 1, 2, 3 表示。当 $\alpha=100$ 时所得曲线与 $\alpha=50$ 时相差很小, 可近似地用曲线 3 表示。从图可见, 当 α 值在较小范围时, 随着 α 值的增大, 反应速度明显减慢, 但当 α 值增大到一定数值, 接近无限浴条件后, 反应速度就不随 α 值改变而有显著变化。这时, 各种半径不同的交换剂几乎是独立地进行反应。在 α 值较

小时, 0.01厘米半径交换剂上的交换度出现极大值。 α 值愈小, 极大值愈大, 出现愈早。但当 α 值大于50时, 就不出现明显的极大值。出现极大值的原因是, 粒度小的交换剂反应快, 以致从某一时间开始, 其交换度大于1, 超过平衡值, 然后逐步达到一极大值。与此同时, 粒度大的尚未达到交换平衡, 同位素离子A仍在不断进入交换剂, 于是, 已被交换到小颗粒上的同位素离子A又重新放出一部分, 从而使其交换度逐步降到1。

(2) 选取 $k=2$, $r_{01}=0.01$ 厘米, $r_{02}=0.05$ 厘米, $\alpha_1=\alpha_2=8$, 对 ξ 分别等于1, 3, 10, 100四种情况进行计算。结果分别用图2上的曲线1, 2, 3, 4表示。由图可见, ξ 值增大, 反应速度加快。但在 ξ 较小时, 这种加快很显著。由图上实线可见, 在不同 ξ 值时, $r_{01}=0.01$ 厘米交换剂上的交换度都有极大值, ξ 愈小, 极大值愈大, 出现愈迟, 降到1需要更长的时间。

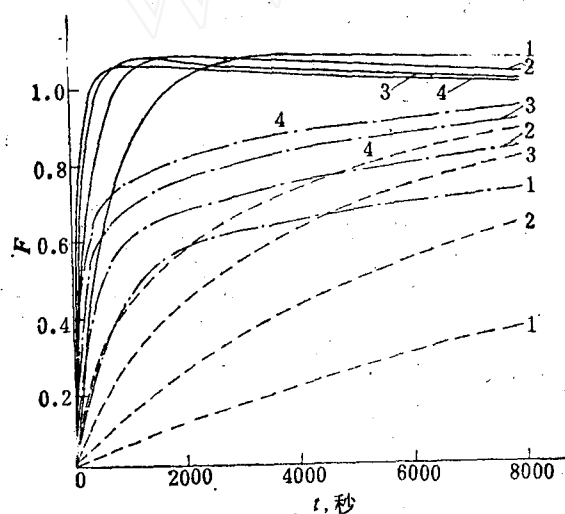


图2 ξ 值不同时, 各种树脂上和溶液中的交换度与时间的关系

1— $\xi=1$; 2— $\xi=3$; 3— $\xi=10$; 4— $\xi=100$ 。
—— $r_{01}=0.01$ 厘米; --- $r_{02}=0.05$ 厘米;
- - - - 溶液中的交换度。 $\alpha_1=\alpha_2=8$ 。

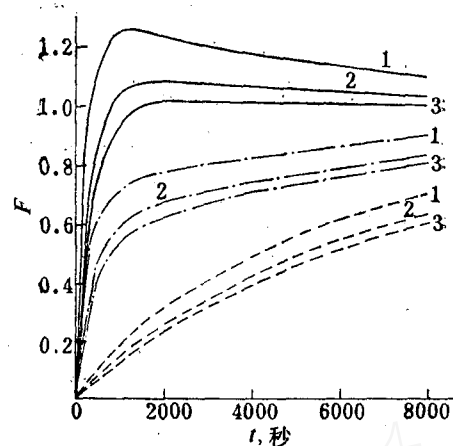


图1 α 值不同时, 在各种树脂上和溶液中的交换度与时间的关系

1— $\alpha=2$; 2— $\alpha=8$; 3— $\alpha=50$ 。
--- $r_{01}=0.01$ 厘米; --- $r_{02}=0.05$ 厘米;
- - - - 溶液中的交换度。 $\xi=3$ 。

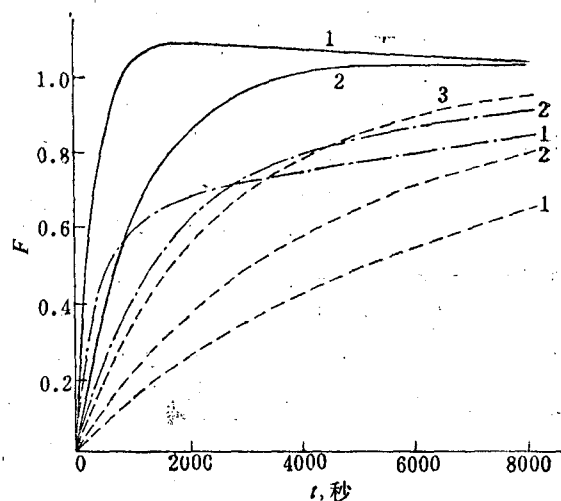


图3 在两种交换剂半径分别为0.01和0.05厘米、0.02和0.04厘米以及均为0.03厘米时, 各种树脂上和溶液中的交换度与时间的关系

1— $r_{01}=0.01$ 厘米, $r_{02}=0.05$ 厘米; 2— $r_{01}=0.02$ 厘米, $r_{02}=0.04$ 厘米; 3— $r_{01}=r_{02}=0.03$ 厘米。
——小颗粒交换剂上; ---大颗粒交换剂上;
- - - - 溶液中的交换度。 $\xi=3$, $\alpha_1=\alpha_2=8$ 。

(3) 选取 $k=2$, $\alpha_1=\alpha_2=8$, $\xi=3$, 对 $r_{01}=0.01$ 厘米和 $r_{02}=0.05$ 厘米、 $r_{01}=0.02$ 厘米和 $r_{02}=0.04$ 厘米, 以及 $r_{01}=r_{02}=0.03$ 厘米三种情况进行计算。分别用图3的曲线1, 2, 3表示。由图可见, 实线1的极大值比实线2的出现早, 数值大。曲线3是粒度均一时的结果, 当然没有几种交换度之分, 且决不会有极大值。从溶液中的交换度, 即从两种交换剂上交换度的

体积权重平均结果看, 反应刚开始时, 第一种情况 (0.01和0.05厘米) 反应进行最快, 第二种情况 (0.02和0.04厘米) 次之, 第三种情况 (均为0.03厘米) 最慢。但经过一定时间后,

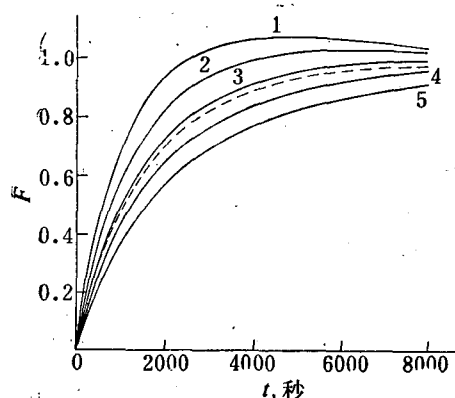


图4 交换剂颗粒数服从正态分布, $\bar{r}=0.03$ 厘米, $\sigma=0.003$ 厘米时, 各种树脂上和溶液中的交换度与时间的关系。

- 1— $r_{01}=0.024$ 厘米, $\alpha_1=32.2$;
- 2— $r_{02}=0.027$ 厘米, $\alpha_2=5.74$;
- 3— $r_{03}=0.030$ 厘米, $\alpha_3=2.62$;
- 4— $r_{04}=0.033$ 厘米, $\alpha_4=3.15$;
- 5— $r_{05}=0.036$ 厘米, $\alpha_5=9.53$;
- 溶液中的交换度, $\xi=3$ 。

由图5可见, 在半径为0.018, 0.024, 0.030厘米三种交换剂上的交换度均出现极大值, 其值依次下降, 出现时间依次推迟。由图4可见, 在半径为0.024和0.027厘米交换剂上的交换度, 虽然也出现极大值, 但数值要小得多, 出现时间要迟得多。比较4、5图的溶液中的交换度可见, 当 $\sigma=0.003$ 厘米时, 上升得较快, $\sigma=0.006$ 厘米时, 上升得较慢。显然, 当 σ 非常小时, 五条实线就非常接近, 并趋向粒度均一的半径为0.03厘米时的曲线。这就是说, 只有当 σ 相当小, 才可用粒度均一的表达式(1)和(1a)而不产生严重的系统误差。这一点过去并没有得到人们应有的注意。Huang和Li^[1]用不同粒度的离子交换树脂Dowex-50×8进行同样的实验, 得到钙在树脂内的自扩散系数竟相差30%左右。看来这很可能就是由于粒度不均一而引入系统误差所致。

致谢: 本工作得到宫学惠教授的鼓励; 在计算工作中得到董发运、任桂英的帮助; 在定稿时; 赵爱民提出宝贵意见, 谨致谢意。

这一次序就颠倒过来了。所以从最终达到平衡所需时间来看, 第一种情况最慢, 第三种情况最快。这表明, 在反应刚开始时, 粒度小的交换剂起主要作用, 但经过一段时间, 粒度小的交换剂上的交换度已达一定值之后, 粒度大的交换剂起主要作用。

(4) 对 $k=5$, 平均半径 $\bar{r}=0.03$ 厘米, 颗粒数服从正态分布

$$\varphi(r) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp(-Z^2/2) \quad (17)$$

时的两种情况进行计算。式中 $Z=(r-\bar{r})/\sigma$, σ 是标准差。在这里, 用不连续分布, 五种交换剂的半径分别为 $\bar{r}=r_{03}=0.03$, $r_{04}=\bar{r}+\sigma$, $r_{02}=\bar{r}-\sigma$, $r_{05}=\bar{r}+2\sigma$, $r_{01}=\bar{r}-2\sigma$ 。按照正态分布曲线下的面积^[6], 相应的颗粒数之间的比例分别为0.383, 0.240, 0.240, 0.061, 0.061。第一种情况取 $\sigma=0.003$ 厘米, 第二种情况取 $\sigma=0.006$ 厘米。结果分别示于图4和图5。

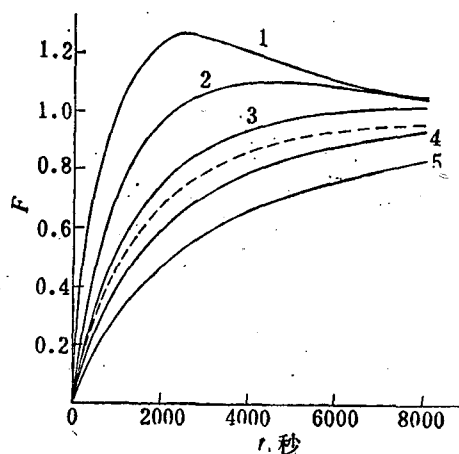


图5 交换剂颗粒数服从正态分布, $\bar{r}=0.03$ 厘米, $\sigma=0.006$ 厘米时, 各种树脂上和溶液中的交换度与时间的关系

- 1— $r_{01}=0.018$ 厘米, $\alpha_1=76.3$;
- 2— $r_{02}=0.024$ 厘米, $\alpha_2=8.18$;
- 3— $r_{03}=0.030$ 厘米, $\alpha_3=2.62$;
- 4— $r_{04}=0.036$ 厘米, $\alpha_4=2.42$;
- 5— $r_{05}=0.042$ 厘米, $\alpha_5=6.00$;
- 虚线为溶液中的交换度, $\xi=3$ 。

参 考 文 献

- [1] Ting-Chia Huang, Ku-Yen. Li, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 50(1973).
- [2] G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 78, 735(1974).
- [3] 陶祖貽等, 核化学与放射化学, 2(3), 144(1980)。
- [4] 赵爱民等, 排代法的离子交换动力学及平衡研究——DTPA存在下柠檬酸等对Eu(Ⅲ)的离子交换反应速度的作用, 待发表。
- [5] 邢正, 陶祖貽, 粒子不均一交换剂的离子交换反应动力学, I. 粒内扩散或液膜扩散控制反应速度时的同位素交换反应, 待发表。
- [6] 中国科学院数学研究所概率统计室编, 常用数理统计表, 科学出版社, 北京, 1974年。
- [7] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, 1956, p. 88.
- [8] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 254, 260.

KINETICS OF ION-EXCHANGE IN POLYDISPERSE SYSTEM

II. RATE LAWS FOR BOTH PARTICLE-DIFFUSION AND FILM-DIFFUSION CONTROLLING ISOTOPIC EXCHANGE

TAO ZUYI XING ZHENG LIU DUNHUAN

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

In this paper, the kinetics of isotopic exchange reaction in systems simultaneously involving ion-exchanger particles with different radius is investigated. A general expression for polydisperse systems under both particle-diffusion and film-diffusion control has been theoretically deduced to predict the fraction of heterogeneous isotopic exchange between ion-exchangers and ion in a solution of finite volume. From the expression mentioned above previous theoretical expression on heterogeneous isotopic exchange may be derived.

The expression deduced in this paper supplements what is lacking in the mathematical model proposed by Huang and Li, which assumes that all beads of ion-exchanger are spherical and uniform in size.

With this expression, some numerical calculations have been done with a computer and some conclusions drawn.