

電解銅陽極泥中硒的光譜測定*

黃本立

張展霞

(應用化學研究所)

(中山大學化學系)

I. 緒 言

Se 是一種很有用的稀有元素，在光電池、整流器等製造上 Se 被廣泛地應用着；因此尋找一個快速的檢驗礦物中 Se 的分佈及含量的方法也就顯得非常需要。Se 的化學分析方法已經建立了不少，但是使用這些方法都是要費頗長的時間，並且在分析成分複雜的試料時，也會遇到一些困難。某廠也正因为用比色測定電解銅陽極泥中 Se 含量時費時過多（一個試樣要費幾天），而有了建立一個適當的光譜分析法來解決日益繁重的分析任務這樣的一個要求。本文所述的工作就是企圖解決這問題的一個初步結果。

Se 的沸點很低，同時它的諧振綫位於遠紫外光域（ 1960.87\AA ），用普通的感光板是不能攝取的。至於在紫外光域及可見光域的 Se 綫，在一般的光譜分析的條件下，是只有在試樣中 Se 的含量很高時才能被激發出來的。因此在二三十年前 Se 還是被認為是不宜於用光譜方法來分析的。

近十多年來，出現了為數不多的一些關於礦石或礦物中 Se 的光譜分析的文章。這些文章所提到的方法都是比較特殊的。

早在 1939 年 Fenner^[1] 在一篇關於用高頻磁場中的無電極放電管為激發光源來分析 Se 中的雜質的文章中，就簡單地提到他所用的方法也可以用來進行微量的 Se 的分析，但是他沒有提到分析的靈敏度及準確度。後來 Gatterer^[2] 也用了類似的方法來分析少量的鹵素、S 和 Se；定量分析的下限濃度因分析對象而異，大約在 0.1~0.01% 之間。但是在他的兩篇文章中 Gatterer 也都沒有提到 Se 的分析靈敏度是多少。這種方法的優點之一是所需的試樣量很小（10~20毫克），缺點是設備裝置等比較複雜。

* 應用化學研究所張祖毅同志參加了本工作的部分實驗工作，特此致謝。

1940年, Pfeilsticker^[3a]提出用高峯流“低電壓電花”(以下簡稱低壓電花)在低氣壓中激發光譜的方法來分析鹵素以及S和Se, 定量分析的下限濃度為0.25—1%, 對Se而言則是0.5%。最近他又在這基礎上作了一些改進^[3b], 主要是把放電綫路中的自電感減低到 $< 5 \mu\text{H}$ 。但是這次他却沒有提到Se的分析。這篇文章也對低壓電花提出了一些理論性的看法。他所採用的光源(低壓電花)以及在低氣壓中激發光譜等措施對於非金屬元素的分析是有很大的優越性, 但是分析手續和抽真空等對於例行分析工作來說尚嫌麻煩。

Боровик^[4]也曾提出以低壓電花為光源(不過他所用的儲能電容比Pfeilsticker的小得多)、將粉狀試樣直接黏在作為下電極的水平移動銅板上、以背景為內標的方法來分析鹵素以及S和Se。對這些元素的平均靈敏度是0.05%, 但是他也沒有提到對Se的靈敏度是多少。其他的一些工作條件如下電極移動速度、所用試樣的量、試樣成分、放電綫路的自電感、電流等等都沒有詳細的敘述。這方法比起上述兩種方法來, 在操作上和設備上都比較簡單。

以上的幾種方法所採用的光源都是比較特殊的。然而Feldman^[5]却在某種條件下用普通的直流電弧檢查出了含量低至0.01%的Se。他發現以元素Se加入元素Te基體時, 用60毫克的試樣靈敏度可達0.01%, 而以CuSe加入CuS基體中, 並加入10%的元素Te時, Se 2413.5顯著地增強。但是對於以石英、MgO、KCl、及CaSO₄為基體的試樣, 用Te來提高Se的靈敏度是無效的。他這篇文章只是涉及定性分析方面, 對定量分析沒有提出具體的實驗結果。

我們的工作主要是採用了Боровик的以移動銅板將試樣加入分析隙的方法, 以及Pfeilsticker及Абрамсон所提出強流低壓電花綫路, 並作了一些更改, 來尋求測定電解銅陽極泥中的Se含量的工作條件。在工作過程中我們觀察了一些光源電學參數以及其他工作條件對Se綫相對強度的影響。使用我們的工作條件, 定量分析的下限濃度為0.1%, 單次攝譜均方偏差約為 $\pm 5\%$ 。

II. 實 驗 部 分

我們曾經試用過普通直流電弧, Feussner 電花, 以及低壓電花來作為激發光源, 証實了在用前兩種光源時Se的靈敏度確實很低, 而用低壓電花時靈敏度最高。因而我們就選定了低壓電花作為光源, 以及將試樣塗在移動銅板不斷送入分析隙, 進行了一系列的實驗。在下述的各個實驗中, 所用的工作條件除了是觀察對象或是

特別指出的以外，其餘的條件都和列于表 4 中的一樣。

(一) 光源及其電學參數的選擇

我們採用了以 Абрамсон 附加綫路^[5]來引燃的低壓電花綫路，使得放電綫路中的自電感能夠減小到幾個 μH ，引燃用的高頻放電是由電容為 $0.0015 \mu\text{F}$ ($0.0005 \mu\text{F}$ 亦可) 的 FF-20 型 Feussner 電花發生器來供給的。圖 1 是我們所用的綫路的簡圖。

1. 試樣電極的極性——Боровик 在前述工作中所用的低壓充電電源是交流電源，但是我們發現當用直流電來使儲能電容充電，並且把試樣當做陰極激發時，靈敏度比用交流電充電時高。同時，在使用直流電源時，我們還可以在充電綫路中加入一個大電感 L_c (圖 1)，這樣就有可能利用振盪充電來使儲能電容 C 在充電

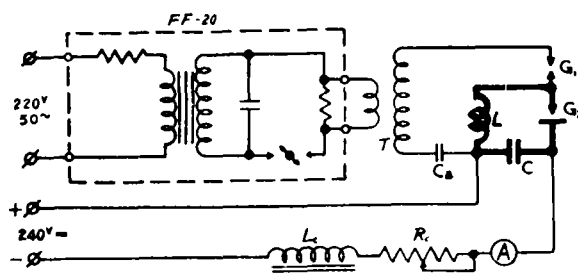


圖 1. 低壓電花綫路簡圖

FE-20—Feussner 電花生發器；T—Tesla 變壓器；

C_B —阻直電容， $0.1 \mu\text{F}$ ； C —儲能電容， $30-150 \mu\text{F}$ ；

L —自電感， $3-95 \mu\text{H}$ ； L_c —鐵心電感器，(上海“萬利廠5KVA調壓變壓器全部繞綫的4/5)； R_C —8歐姆。

G_1 —輔助放電隙——(普通汽車用的火花塞)； G_2 —分析隙。

至比電源電壓更高的電壓時放電。在我們的工作條件下，所用的直流電是 240V ，在使用了 L_c 之後，當 $R_C = 8$ 歐姆， $C = 150 \mu\text{F}$ 時，可得到 280V 的放電電壓；當 $C = 100 \mu\text{F}$ 時，可得到 350V 的放電電壓。(放電電壓是用陰極射綫示波器測量的，所以只是近似的數值。)加入 L_c 不但有上述優點，並且還可以大大地減小使分析隙間的電容放電變為不需引燃也能維持的連續直流電弧的可能性。

2. 放電綫路中電感量的選擇——我們曾經用 $L = 3, 10, 25, 35, 55$ 及 $95 \mu\text{H}$ 的電感進行試驗，所得的結果如圖2。由圖2可以看到 Se3637.5/背景的对数 ($\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$) 與電感量差不多是成直線關係，電感愈大， $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 也就愈小。當電感量等于或大于 $55 \mu\text{H}$ ，Se3637.5 就不出現了。很顯然。電感愈小愈有利。但是在我們的工作情況下，當 $L \approx 3 \mu\text{H}$ 時，在放電綫路中的接綫本身的電感就占去了差不多 $2 \mu\text{H}$ ，而直徑為 7.6cm ，長為 8cm ，5個圈的空心綫圈本身的電感才只有 $1 \mu\text{H}$ 左右。其次如果電感太小，則加在分析隙 G_2 間的引燃高頻電壓就會降低到只有在 G_2 的隙距非常小的時候才能引燃，這樣放電就很容易變成不受控制的直流電弧，並且操作也很不方便。因此我們就採用了 $L = 3 \mu\text{H}$ 。

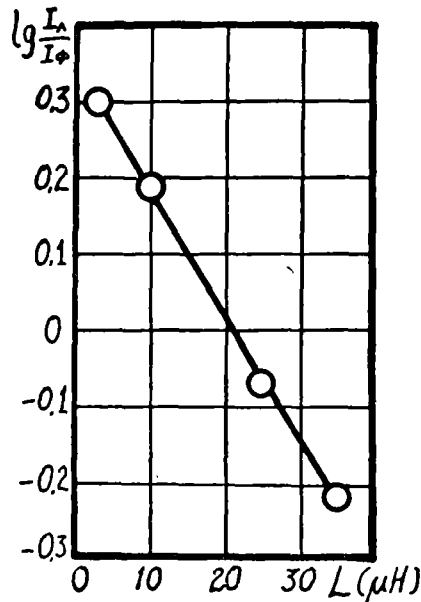


圖2. $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 與 L 之間的關係。
 $C = 100 \mu\text{F}$ 。試樣：Se = 1% 的標準試樣。

上面所提到的電感量都是計算值，而不是直接測量出來的數值，（我們沒有測量小電感的儀器。）因此只能把它們當作近似值看待。

3. 放電綫路中電容量的選擇——Боровик 只用了 $C = 20 \mu\text{F}$ 的儲能電容，而 Pfeilsticker 却用了 $400 \mu\text{F}$ 以上^[3a]。不過前者是在大氣壓下放電，后者則在低氣壓下放電。為了要找到操作方便、同時靈敏度又較高的條件，我們曾用 $C = 30, 60, 100$ 及 $150 \mu\text{F}$ （標稱值，可能有 $\pm 20\%$ 的出入。）的儲能電容來進行實驗。為了要在各個條件下使譜綫和背景得到可測量的黑度，隨着 C 的變小，曝光時間必須作相應的增長。本來，比較合理的做法是在固定每秒鐘送入分析隙的試樣量（即固定銅板移動的速度和每條銅板上所塗的試樣量）的條件下，使曝光時間與 C 成反比。這樣的話，則使用各個 C 值時應該用的曝光時間比例應如表1中第2欄所示。但是假若按照這個比例，則如果當 $C = 150 \mu\text{F}$ 時每攝一條譜燒完3條銅板的試樣的話，當 $C = 30 \mu\text{F}$ 時就要燒完15條銅板的試樣，這樣做實驗時就很費時間和試樣。因而我們採用了折衷的做法，即採用了表1中第3欄所示的曝光時間比例。所得的結果見圖3。

表1. 電容量对 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 的影响 (一)

C, μF	與 C 成反比的 的曝光時間*	实际上實驗時 所用的曝光時間*	平均 $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$
30	15	9	.169
60	7.5	6	.361
100	4.5	4.5	.279
150	3	3	.247

*曝光時間以每攝一條譜需要燒完的銅板條數表示，每燒完一條銅板需時25秒。

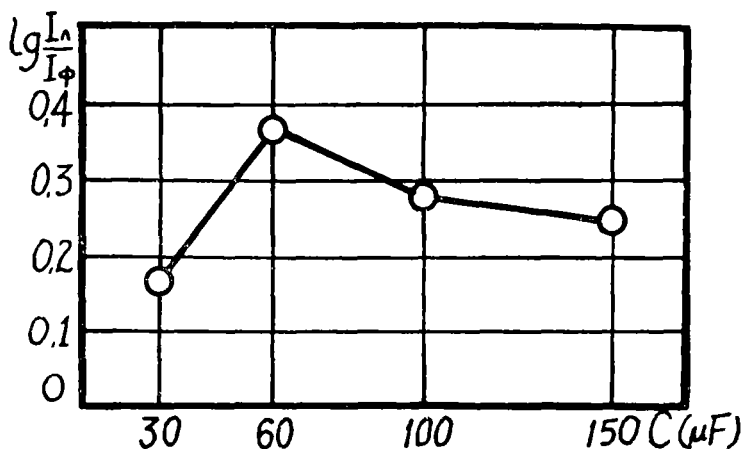


图3. 電容量对 $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ 的影响。

$L \approx 3 \mu H$ ，試樣: Se=1% 的标准試樣。

由圖3可以看到當 $C=60 \mu F$ 時，可以得到最高的 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 值。但是每攝一條譜却需要燒完6條銅板的試樣，曝光時間需要 $6 \times 25 = 150$ 秒，所需試樣量達 $(6 \times 0.7) / 3 = 1.4$ 克。這樣就會給例行分析工作帶來不少的麻煩。當 $C=100 \mu F$ 、每條譜燒4、5條銅板時，所得到的 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 比當 $C=150 \mu F$ 、燒3條銅板時略高，但是當兩者都是燒3條銅板時，則 $C=150 \mu F$ 比 $C=100 \mu F$ 所得的 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 高（見表2）。（我們也曾採用 $150 \mu F$ 以上的電容，為 $200 \mu F$ 及 $300 \mu F$ ，但因電容太大，放電時聲音很响，對工作不利，因此沒有在這方面繼續下去）

表2. 電容量对 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 值的影响(二)

$C, \mu F$	曝光時間*	平均 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$	$\delta \lg I_{\lambda}/I_{\phi}$
150	3	0.247	0.050
100	3	0.197	

*同表 1.

为了要使操作簡短,我們決定采用 $C=150 \mu F$ 的儲能電容。

上面談到的是 L 和 C 对 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 的影响,如果我們把 L 和 C 对于譜綫強度 I_{λ} 和背景強度 I_{ϕ} 的影响分开來觀察一下的話,我們就可以更清楚地看到問題的實質圖 4 及圖 5 分別是 L 和 C 对 I_{λ} 及 I_{ϕ} 的影响的曲綫。由于 $\lg I_{\lambda}$ 及 $\lg I_{\phi}$ 的再現性比 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 差,所以在繪制圖 4、5 时刪除了個別偏差較大的数据。同时,在繪制圖 5 时,为了便于比較,我們是把 $C=30$ 及 $60 \mu F$ 兩點的背景黑度按照表 1 第 2 欄

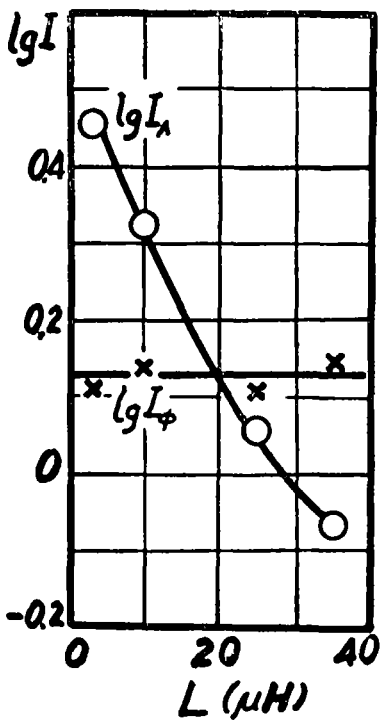


图 4. L 对 $\lg I_{\lambda}$ 及 $\lg I_{\phi}$ 的影响。

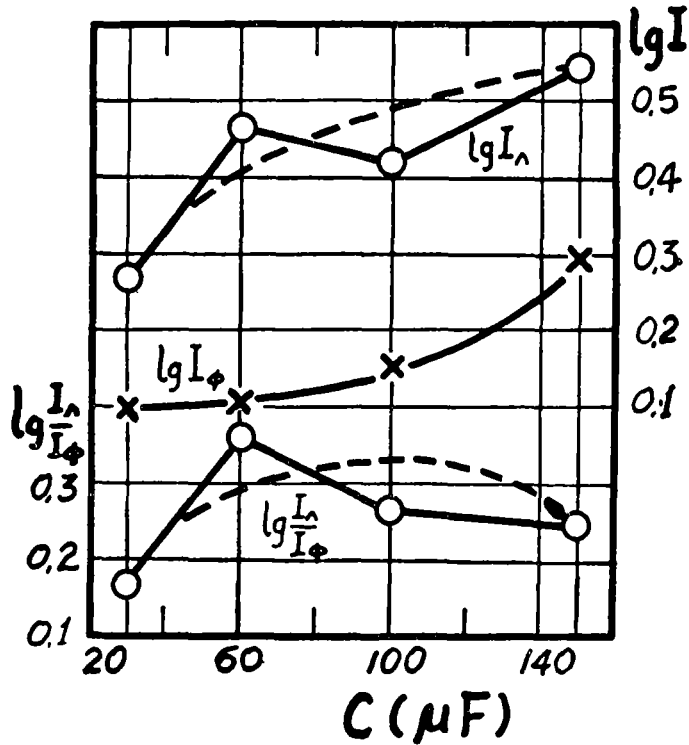


图 5. C 对 $\lg I_{\lambda}$ 及 $\lg I_{\phi}$ 的影响。

——实验所得的曲綫。
 -----假想的趨勢。

算成曝光時間與 C 成反比時應有的黑度, 然後假設在曝光時間增長時 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 保持不變, 求出相應的 $\lg I_{\lambda}$ 及 $\lg I_{\phi}$ 。當然這個假設是不很可靠的, 因為從表 1 及 2 就可以看到, 同是 $100 \mu F$ 的電容, 曝光時間是 3 時 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}=0.279$, 曝光時間是 4.5 時則 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}=0.279$ 。這到底是什麼原因所致現在還沒有弄清楚。不過這樣換算所得的數據還是有參考價值的。

由圖 4 可以看到, L 對於 I_{ϕ} 差不多是沒有多大影響的, 而對於 I_{λ} 則有很大影響。所以對 Se 3637.5 這根譜綫來說, L 是愈小愈有利。但是 C 對於 I_{λ} 及 I_{ϕ} 的影響就不一樣了。由圖 5 可以看到 $\lg I_{\lambda}$ 和 $\lg I_{\phi}$ 都隨着 C 的增大而增大。但是 $\lg I_{\phi}-C$ 的曲綫是往上彎的, 而 $\lg I_{\lambda}$ 則有着圖中虛綫所示的趨勢。根據這個趨勢所得的 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}-C$ 曲綫 (也是以虛綫表示) 在 $100 \mu F$ 處有一最大值。

至於曲綫上 $100 \mu F$ 點偏低及 $60 \mu F$ 點偏高, 則可能是實驗誤差, 也有可能是我們我的實驗條件下, 從試樣蒸發方面來看, $60 \mu F$ 的電容對譜綫增強最有利; 由於我們所做的實驗次數較少, 數據不足, 還未能肯定是那一個原因所致。不過有一點可以肯定的, 就是大電容能提高 $\lg I_{\lambda}$ 值。因此, 如果能夠設法使 C 增大時背景強度不隨之而增大、或增大得很慢, 則大電容是能提高分析靈敏的。Pfeilsticker 使用 $400 \mu F$ 以上的電容, 同時在 20mm Hg 以下低的氣壓下放電以降低背景強度, 是有一定的道理的。

表3. Se 3637.5 的干擾綫*

譜 綫	電弧強度	電花強度	放電管強度
FeI 3638.298	100	80	
FeI 3637.866	20	7	
SbI 3637.829	2	60	
Se 3637.5	—	100	100
CoI 3637.323	30	5	
FeI 3637.250	12	5	

*表內的波長及強度根據 Зайдель, Прокофьев, Райский : Таблицы Спектральных линий,

ГОСТЕХИЗДАТ, 1952, М-Л

(二) 分析綫对

我們发现在我們的工作條件下，Se 3637.5 这根綫比前述文獻所报导的都強。因而我們就决定了采用这根綫作为分析綫。由于電解銅阳極泥的成分比較复雜，加上Se的光譜化学特性比較特別，很難找到較好的內標元素；所以我們只得用Se3637.5的紫向背景作为內標。

在我們的工作條件下，对于我們的分析对象來說，对 Se 3637.5 可能有干擾綫的元素有 Sb、Fe 及 Co，它們的干擾綫列于表 3。

在我們的試样中，Fe 和 Co 的含量都很低（不到 1%），在我們的工作條件下不会產生干擾。Sb 的干擾綫比較強，同时試样中的 Sb 含量也較高。但是在用大型水晶稜鏡攝譜儀工作时，SbI 3637.829 和 Se 3637.5 兩綫可以分得开。我們在實驗中得出結論：當試样不含 Sb 以及含 15% Sb 时，得出的分析結果完全一样。

(三) 電極系統

1. 電極形狀——我們采用直徑为 5 mm、頂端削成 60~90° 圓錐形的石墨電

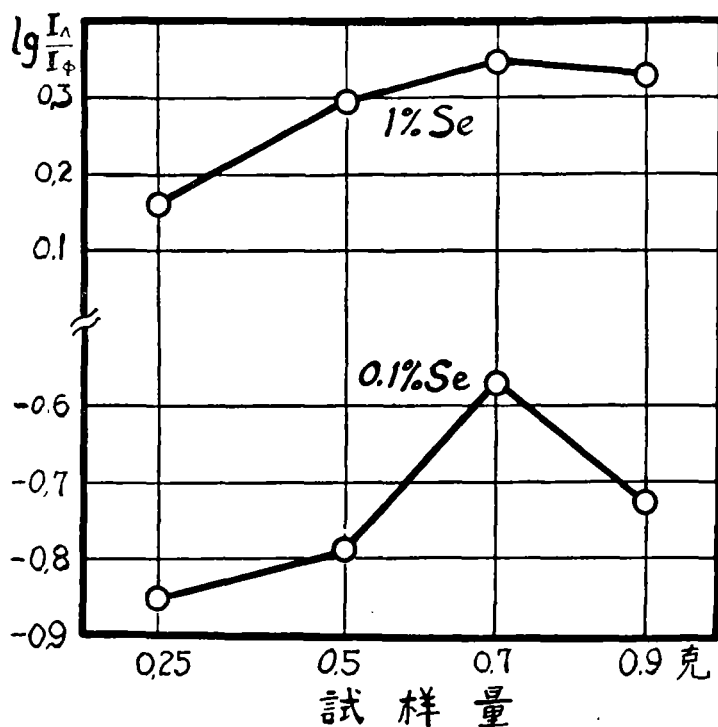


图6. 試样用量对 $\lg I_A/I_\phi$ 的影響

極作為上電極（陽極），把試樣塗在 $12 \times 0.5 \times 0.5 \text{cm}$ 的銅板上，并把這銅板放在有適當的散熱裝備的、能用馬達使之沿水平方面移動的一個架子上作為下電極（陰極）。

2. 試樣的塗佈及用量——先將醋酸纖維用丙酮溶解成稀薄的膠液，將膠液與一定量的試樣調勻（調拌時可再加入適量丙酮），然後用一扁嘴玻璃吸管將試樣均勻地塗在銅板上。每攝一條譜需用 3 條銅板的試樣。（我們用 3 條銅板的原因主要是受了我們所用的移動電極架子可以移動的範圍所限制而只能用 12cm 長的銅片。如果架子能在更長的範圍內移動，則銅片的長度可以增長而條數可以減少。）

我們曾改變試樣用量以觀察它對砷綫相對強度的影響。我們發現在起初一個階段， $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 隨着試樣用量的增大而增高，但到了一定的用量（0.7 克）後 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 就開始下降了（圖 6）。在試樣量為 0.9 克時，塗在銅板上的試樣層已經相當厚，在放電時就形成了顆粒頗大的熔珠，這些熔珠有時甚至能把分析隙短路。用 0.7 克試樣時，也有熔珠形成，但顆粒很小，不產生大影響。經過多次試驗，我們決定用 0.7 克的試樣分塗於 3 條銅板上。

3. 銅板的移動速度——我們曾採用 0.7 克試樣分塗於 3 條銅板上，改變銅板移動速度，觀察它對 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 的影響。結果如圖 7。根據實驗結果，我們採用了 4.8 毫米/秒的速度。在用這速度時，總的曝光時間為 75 秒。

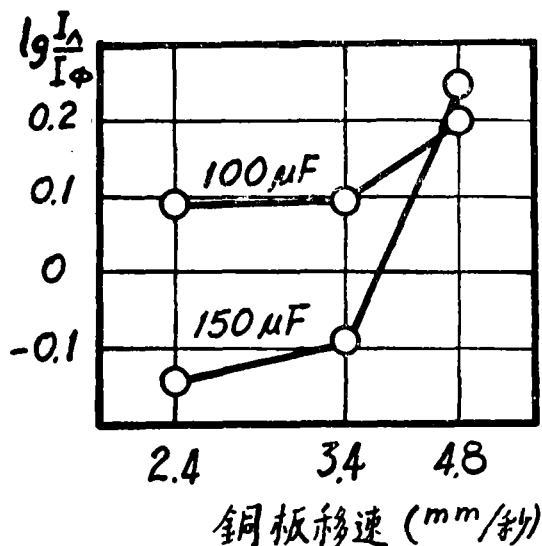


圖 7. 銅板移動速度與 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 間之關係

總結以上所述，最后使用的工作條件簡列于表4。

表4. 工作條件

光源	Абрамсон 型低壓電花(圖1), $C=150 \mu F$, $I \approx 3 \mu H$. 平均充電流: 4.3A.
攝譜儀	KC-55型, 大型; 水晶光系。波段: 3650 Å, 狹縫: 10 μ。 三透鏡聚光組中間光闌: 2 × 15 mm。
分析綫對	Se 3637.5/紫向背景。
電極系統	上板(+): 石墨, $\phi 5$ mm, 頂端削成 65~90° 圓錐形。 下板(-): 12 × 0.5 × 0.5 Cm 紫銅板。 板距: 以 2 mm 的中間光闌控制。
銅板移速	4.8 mm/秒。
試樣用量	0.7克, 均勻地塗佈于 3 條銅板上。
曝光	3 條銅板的曝光一同攝在一條光譜上, 共 75 秒。
感光乳膠	НИКФИ II 型光譜乾板, 用 W 標尺測光。
顯影	D-11, 21°C, 3 分鐘, 不斷搖動。

(四) 標準試樣定標曲綫及再現性

由于目前無法獲得有比較準確的化學分析數據的試樣作為標準試樣，我們只好採用人工合成的標準試樣。

用化學分析方法粗略地測定了幾個分析試樣的基體組份的百分含量，得知試樣中含有多量(1~20%)的 Pb, Cu, Bi, Sb 等元素，其次是 As, Zn, Ag, Ni 等元素(1~5%)，以及少量的(<1%) Fe, Al, Co, Sn, Si 等元素。此外還可能有 Te, Au 等元素。根據分析數據，用上述各元素(Te 及 Au 除外)的氧化物(Ag 用硝酸鹽)按比例配成基體，然後將這基體攝譜，與分析試樣的光譜比較，再對基體成分畧加修正，以力求其光譜與分析試樣的光譜一致。最後在這修正後的基體中加入適量的 Se，配成一套含 Se 量為 0.1~1.5% 的標準試樣。

圖 8 是用這套標準試樣製定的幾條定標曲綫。圖中的縱軸是 Se 3637.5/紫向背景強度比的对數，橫軸是 Se 百分濃度的对數曲綫上的每一點是 3~4 次攝譜的平均結果。我們總共做了 7 回定標曲綫，發現曲綫的斜率都是在 0.87~0.88 之間，

可以說是很穩定的。但是我們也發現了顯著的平移現象(見圖8)。因此,分析時應該使用控制試樣或三標準試樣法。

我們也曾用一個分析試樣攝了20條譜來統計單次攝譜的再現性。得出的結果是單次攝譜的相對均方偏差*約為5%。

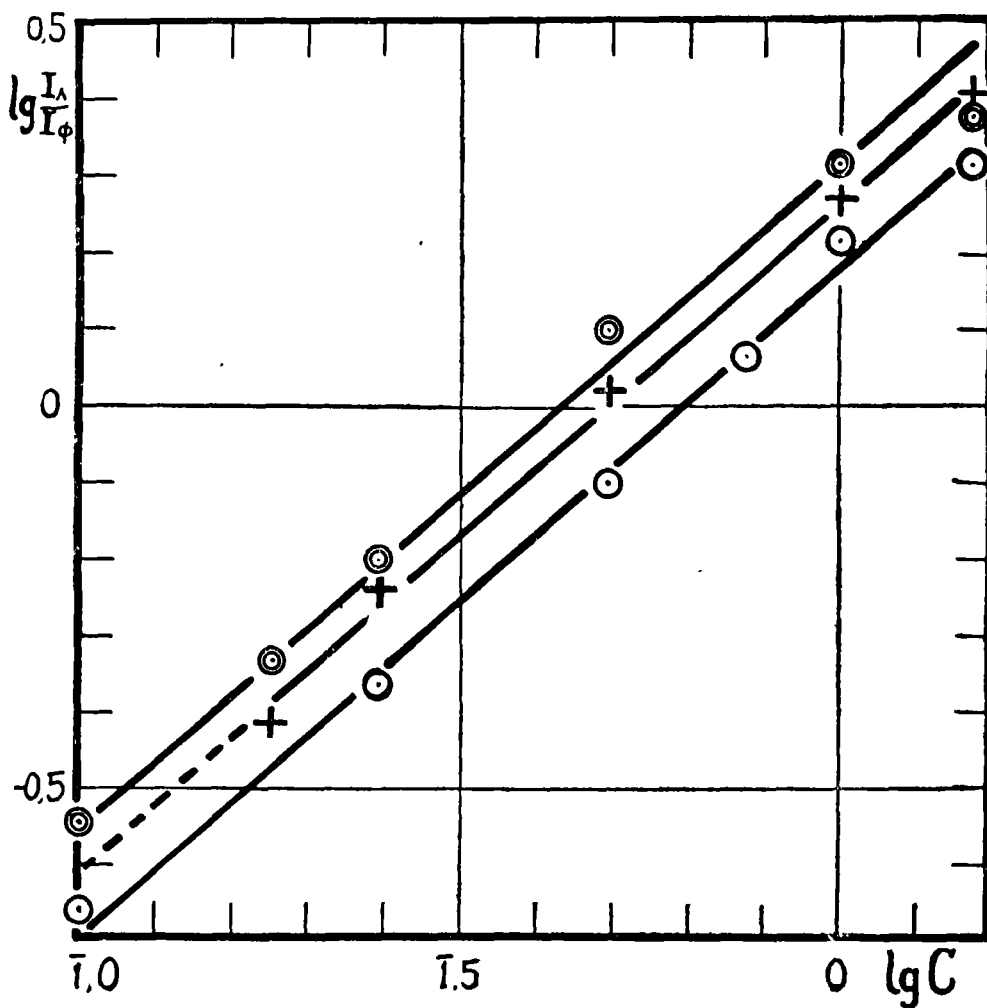


圖8. 用 Se 3637.5/紫向背景制定的定標曲綫。

(五) 基体成分的影响

1. Te 的影响——Feldman^[5]曾报导过在用普通直流电弧作为光源时, Te能

*B.K. 普罗爾菲也夫著: 金屬與合金的光譜定量分析, 下冊, 第176頁公式(50)

使 Se 2413.517 增強。而電解銅陽極泥中一般是含有少量的 Te 的。所以有必要觀察一下在我們的工作條件下 Te 對分析結果的影響。

首先我們曾用含 0.46%、0.5% Se 的標準試樣（前面已經說過，標準試樣不含 Te。）及含 0.5% Se、並含 0.1%、0.5%、1% Te 的合成試樣、含 0.45% Se 並含 10% Te 的合成試樣攝譜，並通過兩個標準試樣所給出的點作一定標曲線，然後找出各個含 Te 的試樣相對於定標曲線的偏離。

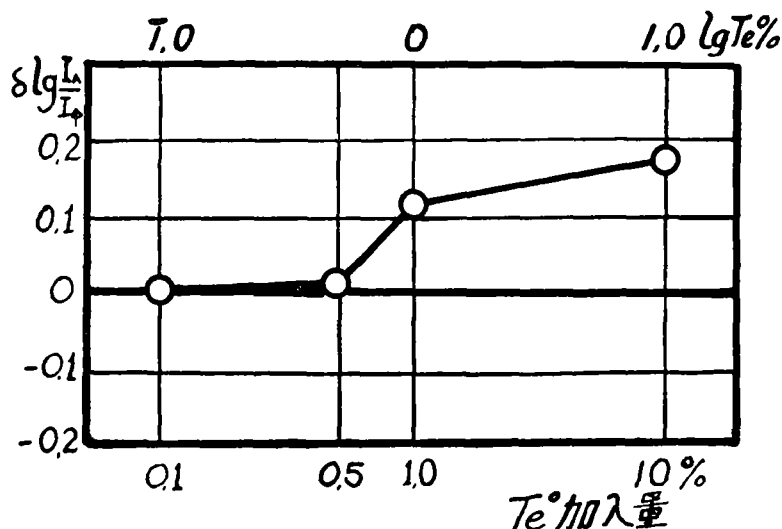


圖 9. 不同含量的 Te 對 $\lg I_A/I_\phi$ 的影響。

以 $\delta \lg I_A/I_\phi \equiv (\lg I_A/I_\phi)_{\text{无Te}} - (\lg I_A/I_\phi)_{\text{含Te}}$ 表示。結果如圖 9。由圖 9 及黑度測量記錄可以看到：（1）在用表 4 所示的工作條件攝譜時，Te 的加入不但不能增強 Se 3637.5，反而使它減弱了；（2）在 $Te < 0.5\%$ 時，影響很小。為了要把第（1）個問題弄清楚，我們又進行了下面的實驗。

將 0.95% Se 的不含 Te 及含 1% Te 的合成試樣以下列條件攝譜：（1） $C = 150 \mu F$ ，銅板移速 = 4.8mm/秒；（2） $C = 100 \mu F$ ，銅板移速 = 3.4mm/秒；（3） $C = 100 \mu F$ ，銅板移速 = 2.4mm/秒。同時也將一個分析試樣用這三組條件攝譜。結果如圖 10。圖中實線是通過不含 Te 的試樣的點子所作的定標曲線，虛線是通過含 Te 試樣的點子所作的定標曲線。曲線上的 1、2、3 等號碼表示所用的上述的工作條件的組號。中間有號碼的點子表示用各該工作條件時的用同一個分析試

樣所攝得的結果*由圖中可以看到,用第1、2兩組工作條件時,比起不含Te的試樣來,含Te試樣的 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 降低,而用第1組比用第2組時降低得多一點;但是當用第3組工作條件時,含Te試樣的 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 却反而升高了。產生這些現象的原因可能是像Feldman^[6]所說的,Te的加入可以使試樣中的Se蒸發得慢一點。

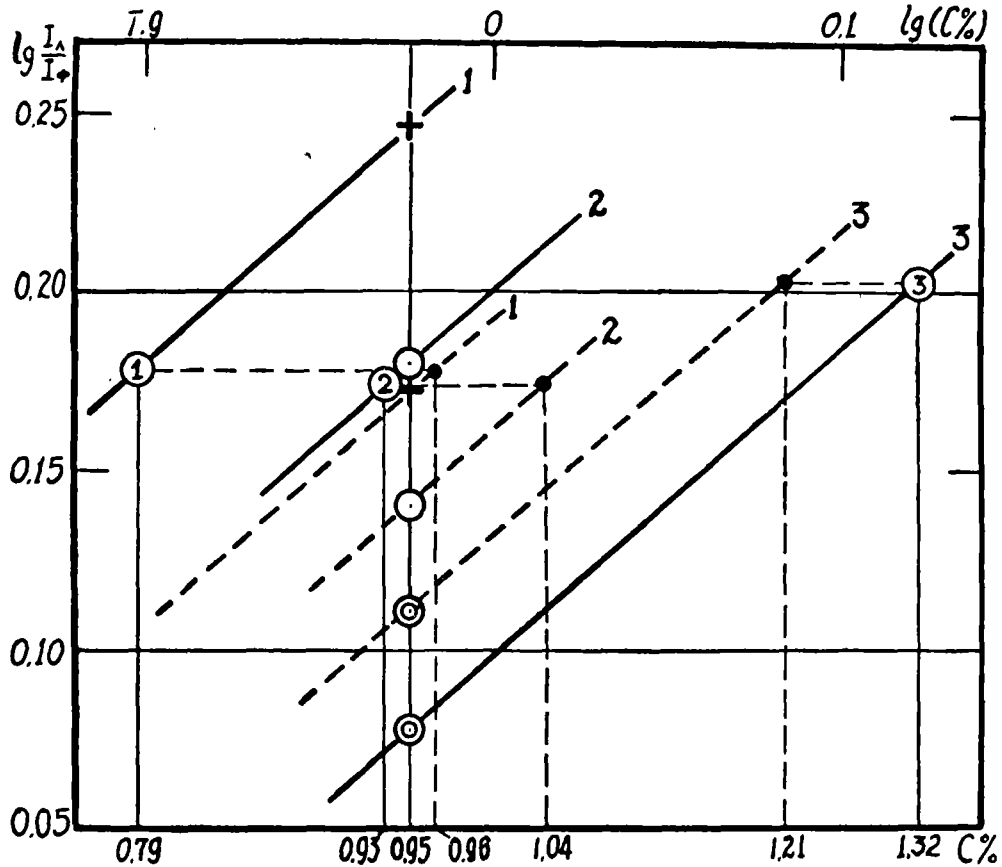


圖10. 不同工作條件下Te對 $\lg I_{\lambda}/I_{\phi}$ 的影響。
 1— $C=150 \mu F$, 銅板移速=4.8mm/秒;
 2— $C=100 \mu F$, 銅板移速=4.8mm/秒;
 3— $C=100 \mu F$, 銅板移速=2.4mm/秒。
 ——不含Te的試樣
含1%Te的試樣。

這樣,當銅板移動得快(第1、2組)時,它被電花打到的地方的溫度就比較低一點,這就可能使含Te試樣中的Se進入弧焰的速度比起不含Te的試樣來會低一點,這

*我們由作出的一系列的工作曲線中發現它們都是直線斜率幾乎一樣,平行移動,因此我們只作一點,然後畫出各條件的曲線。

表现为含 Te 試样 Se 綫相对強度的降低。而当銅板移动得慢(第3組)时,銅板的温度就相应地提高,假如它的温度提高到这样的程度,即在被電花打到的地方的附近,Se 也被蒸发出來了,而从这些地方出來的 Se 蒸发是并没有进入弧焰的,換句話說是“浪費”了的。加入 Te 后可以使 Se 蒸发得慢一點,“浪費”也就少一些,这就表现为含 Te 試样 Se 綫相对強度的升高。

在圖10中还可以看到这样的現象:同一個分析試样,用不同工作條件的无 Te 試样定標曲綫分析时,所得到的結果也不一样〔(1)0.79%,(2)0.93%,(3)1.32%〕。但是假如用含 Te 試样的定標曲綫,來分析它的话,結果則会比较相近〔(1)0.96%,(2)1.04%,(3)1.21%〕。从这里可以推測,这个分析試样可能含有相当分量的 Te。

从上面的情况看来,用我們的不含 Te 的標準試样制定的定標曲綫只能分析 Te 含量 $<0.5\%$ 的分析試样。Te 含量在这以上的試样的分析結果就要作适当的修正,或是用含有適量 Te 的試样另作定標曲綫。

2. Sb 的影响——雖然 Sb 3637.829 與我們所用的分析綫很靠近,但是实验証明,基体中含有 15% Sb 的試样的分析結果和完全不含 Sb 的試样的一样。電解銅阳極泥的 Sb 含量一般在 15% 以下,所以 Sb 的影响可以不必考慮。

3. 試样中加入碳粉的影响——前面已經提过,在放電过程中銅板上的試样有小熔珠形成。我們曾經企圖在試样中加入少許碳粉(石墨粉)來避免熔珠的形成。实验結果証明,加入碳粉后熔珠是消灭了,但是 $\lg I_A/I_\phi$ 却比不含碳粉的、Se 含量相同的試样的低很多(表5)。由表5可知,碳粉的加入可以降低分析靈敏度。但是加入 10% 的碳粉后,分析結果的再现性稍稍變好一點。因此在專門分析高含量 Se 的試样时(比方說 $Se > 0.8\%$ 时),可以考慮在標準試样及分析試样中加入 10% 左右的碳粉。

表5 試样中加入碳粉的影响

試	樣	$\lg \frac{I_A}{I_\phi}$	$\delta \lg \frac{I_A}{I_\phi}$
0.9% Se	不含碳粉	0.240	0.250
	含 10% 碳粉	-0.010	
0.8% Se	不含碳粉	0.148	0.202
	含 20% 碳粉	-0.054	

III. 結 語

雖然上述的工作條件還未能直接应用到實際分析上去，但是本工作初步觀察了一些用移動電極將試樣輸入放電區高峯流電容放電以及基體影響等的一些基本現象。從這個基礎上出發，我們預料只要把上述的工作條件畧加修改，是可以解決像銅陽極泥這樣的Se含量較高的試樣的分析問題的。本文作者之一正在準備對這問題作進一步的研究。至於提高靈敏度的問題，則是一個重要的問題，恐怕還要做相當分量的工作才能解決。

參 考 文 獻

- [1] Fenner, E, Spectrochim. Acta, 1 : 164—167 (1939)。
- [2] Gatterer, A, (a) Spectrochim. Acta, 3 : 214—232 (1948)。
(b) Mikrochimie ver. Mikrochim Acta,
36/37 : 476—485 (1951)。
- [3] Pfeilsticker, K, (a) Spectrochim. Acta, 1 : 420—436 (1940)。
(b) Mikrochim. Acta, 2/3 : 358—375 (1955)。
- [4] Боровик, С.А. (а) ДАН, 56 : 315—368 (1949)。
(б) Изв. АН СССР, сер. физ. 14 : 630—633 (1950) :
〔中譯見物理譯報, 2 (3) : 308—310 (1955) 〕
- [5] Feldman, C. J. O. S. A. 35 : 180—184 (1945)。
- [6] Абрамсон, С.И. Зав, Лаб. 14 : 1135—36 (1948)。

1957年2月

SPECTRAL DETERMINATION OF SELENIUM IN ANODE SEDIMENT FROM ELECTROLYSIS OF COPPER

Huang Ben Li Chang Chan Sia

In this work, a spectral determination of selenium in anode sediment from electrolysis of copper has been made. Borovik's (Боровик) method of feeding samples into the analytical gap with moving copper bar was adopted. We have modified the low voltage spark circuit of Pfeilsticker and Abramson (Абрамсон). Changing the circuit parameters and working condition, the ratio of the intensity of Se 3637.5 Å to that of the background has been observed. With working condition that has been chosen, the low limit for analysis is found to be 0.1% with relative mean square deviation of $\pm 5\%$ for single determination.