

Výpočtová extrapolácia pre spektroskopické stanovenie prímiesí

I. PROKS, E. PLŠKO, T. OBERT

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Jednou z najrýchlejších metód na stanovenie nízkych koncentrácií sodíka je plameňová fotometria. Rušivo pri tejto metóde pôsobí najmä vápnik [1—4]. Toto rušenie pri analýzach najčastejšie používaného sodíkového dubletu 588,99 a 589,59 nm sa vysvetľuje [3] prítomnosťou spektrálnej čiary vápnika 585,75 nm. V skutočnosti teplota používaného acetylénovo-vzduchového, resp. kyslíkového plameňa na vzbudenie tejto čiary nestačí (objaví sa napríklad v elektrickom oblúku), takže stanovenie sodíka je rušené molekulovým pásom CaOH [5], na ktorom sodíkový dublet leží. Nie je teda možné zamedziť uvedené rušenie použitím interferenčných filtrov, resp. monochromátora.

Z toho dôvodu sa analytický postup [6], resp. vyhodnocovanie [2, 3] plameňofotometrického stanovenia sodíka vo vzorkách s väčším obsahom vápnika (vápence, cementový slinok a pod.) rozličným spôsobom upravovalo.

Pri všetkých týchto metódach sa používajú kalibračné krivky získané pomocou štandardných roztokov. Vzhľadom na to, že intenzita spektrálnych čiar sodíka nezávisí len od jeho koncentrácie, ale aj od koncentrácie ostatných súčastí roztoku, je nevyhnutné používať štandardné roztoky toho istého zloženia, ako majú roztoky analyzovaných vzoriek.

Výhodiskové látky potrebné vo väčšom množstve (CaCO_3) na prípravu štandardných roztokov nie je možné vždy získať o dostatočnej čistote, t. j. bez prítomnosti stanovovaného sodíka a ich preparatívna príprava je veľmi náročná. Preto je lepšie pri plameňofotometrickom stanovení sodíka vo vzorkách s veľkým obsahom vápnika postupovať niektorou z metód, ktoré nepoužívajú štandardné vzorky.

Spomedzi týchto analytických spôsobov najpoužívanějšími sú tzv. extrapoláčne, resp. adičné metódy [7]. Pri uvedených metódach sa okrem spektra skúmanej látky snímajú i spektra tejto látky s odstupňovanými prídavkami sledovaného prvku. Zo získaných výsledkov sa hľadaná koncentrácia zisťuje extrapoláčne. Bolo vypracovaných viacero extrapoláčnych postupov, začínajúc od najjednoduchšej lineárnej extrapolácie v súradniciach intenzita—koncentrácia [8] cez pokusné hľadanie neznámej koncentrácie [9] až po viaceré výpočtové postupy [7, 10, 11—18]. Keďže grafická extrapolácia môže byť zaťažená značnými chybami [19], kladie sa väčší dôraz najmä na výpočtové metódy zistenia neznámej koncentrácie. V predchádzajúcej práci [20] sme podali exaktnú graficko-výpočtovú extrapoláčnú metódu zistenia neznámej koncentrácie, odvodenú za predpokladu platnosti Lomakinovho a Scheibeho vzťahu [21, 22]. V tejto práci predkladáme rýdzo výpočtový všeobecný spôsob

zistenia neznámej koncentrácie za použitia dvoch alebo troch prídavkov, pričom výpočet nepredpokladá nijaké zjednodušenia a pri platnosti Lomakinovho a Scheibeho vzťahu medzi intenzitou spektrálnej čiary a koncentráciou je bez systematických chýb.

Teoretická časť

Logaritmovaním Lomakinovho a Scheibeho vzťahu:

$$I = a \cdot c^b \quad (1)$$

a dosadením hodnôt c_0 , $(c_0 + m)$ a $(c_0 + n)$ za c , kde c_0 je hľadaná neznáma koncentrácia, m a n sú koncentrácie prídavkov, sa získa:

$$\log I_0 = \log a + b \cdot \log c_0, \quad (2)$$

$$\log I_m = \log a + b \cdot \log(c_0 + m), \quad (3)$$

$$\log I_n = \log a + b \cdot \log(c_0 + n). \quad (4)$$

Delením rovníc, ktoré sa dostanú odčítaním rovnice (2) od rovnice (4) a rovnice (2) od rovnice (3)

$$M = \frac{\log I_n - \log I_0}{\log I_m - \log I_0} = \frac{Y_n - Y_0}{Y_m - Y_0} = \frac{\log \frac{c_0 + n}{c_0}}{\log \frac{c_0 + m}{c_0}}. \quad (5)$$

Rovnica (5) je vyjadrením Lomakinovho a Scheibeho zákona v logaritmickom tvare. K obdobnej rovnici dospeli už i pred nami niektorí autori, pričom H. J. Eichhoff a E. Mainka [15] ju neriešili, kým I. Gillis a I. Eeckhout [11] ju riešili vždy pre dané m a n , čo je spôsob značne zdĺhavý. Upravenú rovnicu (5) riešil Z. Nagy [14] grafickým spôsobom konštrukciou jednej priamky a jednej paraboly pre dané m a n . Autori tejto práce podali [20] riešenie rovnice (5) pre prípad $(Y_n - Y_0)/(Y_m - Y_0) = 2$, resp. 3. T. E. Beukelman a S. S. Lord [16] uvádzajú grafické riešenie tejto rovnice vynášaním závislosti M oproti c/Δ pre prípady $\Delta_2 = 2\Delta_1$ a $\Delta_3 = 4\Delta_1$ (kde Δ je prírastok koncentrácie, v našom prípade m a n). Grafické riešenie vzťahu (5) pre $\Delta_3 = 2\Delta_2$ je totožné s riešením pre $\Delta_2 = 2\Delta_1$. Na rozdiel od Beukelmana a Lorda nie je teda potrebné konštruovať pre tieto prípady dva osobitné grafy.

Všeobecnejšie využitie rovnice (5) možno dosiahnuť jej nasledujúcim zjednotením:

V rovnici (5) je šesť premenných veličín. Dodržiavaním určitých experimentálnych podmienok možno tento počet premenných zmenšiť. Zvolením

$$n = p \cdot m \quad (6)$$

Tabulka 1

k	M_2	M_3	k	M_2	M_3
0,1	1,26966	1,43209	1,5	1,65869	2,15064
0,12	1,28565	1,45866	1,55	1,66459	2,16313
0,14	1,30032	1,48317	1,6	1,67033	2,17515
0,16	1,31383	1,50587	1,65	1,67574	2,18687
0,18	1,32642	1,52721	1,7	1,68102	2,19814
0,2	1,33829	1,54741	1,75	1,68614	2,20917
0,22	1,34950	1,56659	1,8	1,69127	2,21998
0,24	1,36012	1,58486	1,85	1,69592	2,23029
0,26	1,37024	1,60236	1,9	1,70057	2,24029
0,28	1,37983	1,61913	1,95	1,70510	2,25024
0,3	1,38912	1,63530	2	1,70962	2,26000
0,32	1,39795	1,65085	2,1	1,71787	2,27823
0,34	1,40646	1,66588	2,2	1,72568	2,29564
0,36	1,41472	1,68053	2,3	1,73321	2,31233
0,38	1,42265	1,69457	2,4	1,74020	2,32822
0,4	1,43024	1,70824	2,5	1,74687	2,34326
0,42	1,43764	1,72153	2,6	1,75320	2,35767
0,44	1,44475	1,73444	2,7	1,75921	2,37153
0,46	1,45174	1,74706	2,8	1,76499	2,38460
0,48	1,45845	1,75931	2,9	1,77042	2,39722
0,5	1,46498	1,77121	3	1,77565	2,40940
0,52	1,47127	1,78283	3,1	1,78068	2,42110
0,54	1,47750	1,79430	3,2	1,78550	2,43247
0,56	1,48343	1,80530	3,3	1,78984	2,44276
0,58	1,48932	1,81621	3,4	1,79441	2,45334
0,6	1,49499	1,82677	3,5	1,79861	2,46326
0,62	1,50058	1,83717	3,6	1,80254	2,47290
0,64	1,50593	1,84729	3,7	1,80653	2,48214
0,66	1,51121	1,85722	3,8	1,81025	2,49108
0,68	1,51637	1,86698	3,9	1,81368	2,49955
0,7	1,52140	1,87648	4	1,81694	2,50789
0,72	1,52626	1,88580	4,1	1,82034	2,51567
0,74	1,53111	1,89497	4,2	1,82361	2,52388
0,76	1,53576	1,90392	4,3	1,82667	2,53111
0,78	1,54031	1,91273	4,4	1,82966	2,53857
0,8	1,54482	1,92138	4,5	1,83247	2,54561
0,82	1,54922	1,92991	4,6	1,83530	2,55250
0,84	1,55353	1,93825	4,7	1,83791	2,55908
0,86	1,55777	1,94645	4,8	1,84072	2,56571
0,88	1,56190	1,95456	4,9	1,84315	2,57198
0,9	1,56585	1,96234	5	1,84554	2,57792
0,92	1,56987	1,97020	5,2	1,85035	2,58968
0,94	1,57378	1,97785	5,4	1,85470	2,60070
0,96	1,57759	1,98539	5,6	1,85886	2,61121
0,98	1,58134	1,99280	5,8	1,86262	2,62102
1	1,58496	2,00000	6	1,86617	2,63017
1,05	1,59385	2,01772	6,2	1,86973	2,63921
1,1	1,60234	2,03476	6,4	1,87326	2,64832
1,15	1,61034	2,05093	6,6	1,87629	2,65695
1,2	1,61818	2,06682	6,8	1,87932	2,66381
1,25	1,62561	2,08199	7	1,88205	2,67115
1,3	1,63278	2,09670	7,2	1,88474	2,67829
1,35	1,63960	2,11087	7,4	1,88754	2,68532
1,4	1,64612	2,12453	7,6	1,88955	2,69119
1,45	1,65255	2,13784	7,8	1,89216	2,69765

Pokračovanie tab. 1

k	M_2	M_3	k	M_2	M_3
8	1,89462	2,70401	9,2	1,90649	2,73533
8,2	1,89656	2,70928	9,4	1,90843	2,74009
8,4	1,89867	2,71505	9,6	1,90939	2,74373
8,6	1,90098	2,72054	9,8	1,91159	2,74899
8,8	1,90287	2,72572	10	1,91302	2,75284
9	1,90450	2,73033			

a dosadením za c_0

$$c_0 = k \cdot m \quad (7)$$

prejde rovnica (5) na rovnicu

$$M_p = \frac{Y_n - Y_0}{Y_m - Y_0} = \frac{\log \frac{k+p}{k}}{\log \frac{k+1}{k}}. \quad (8)$$

Rovnica (8) platí bez ohľadu na jednotky, v ktorých sa veličiny Y ($Y = \log I$), resp. c merajú. Vzhľadom na to, že v čitateli i v menovateli rovnice (8) sú rozdiely logaritmov intenzít, možno do rovnice dosadiť i hodnoty ΔY vzťahené na logaritmus intenzity vnútorného štandardu.

Pri konštantnom p možno z rovnice (8) vypočítat pre zvolené hodnoty k príslušné hodnoty M_p . Pretože tento postup možno použiť pre ľubovoľné spektroskopické stanovenie, sú v tab. 1 uvedené hodnoty k a k nim vypočítané hodnoty M_p pre $p = 2$ a 3 v obore k od 0,1 do 10.

Pre rýchle, resp. orientačné určenie k možno použiť riešenie vzťahu (8) medzi premennými k , $(Y_n - Y_0)$ a $(Y_m - Y_0)$ nomogramom uvedeným v zmenšenej mierke na obr. 1.

Rovnica (8) sa previedla na kanonický tvar:

$$\varphi_2 \varphi_3 - \varphi_1 = 0,$$

kde

$$\varphi_1 = Y_n - Y_0; \quad \varphi_2 = \frac{\log \frac{k+p}{k}}{\log \frac{k+1}{k}}; \quad \varphi_3 = Y_m - Y_0.$$

Pri konštrukcii sa použila kosouhlá sústava súradníc. Zobrazovacie rovnice ζ (ζ kolmá vzdialenosť od stupnice $Y_n - Y_0$):

$$\bar{\zeta}_1 = 0,$$

$$\eta_1 = 2(Y_n - Y_0),$$

$$\bar{\zeta}_2 = \bar{\delta},$$

$$\eta_2 = -\beta \frac{\log \frac{k+p}{k}}{\log \frac{k+1}{k}},$$

$$\bar{\zeta}_3 = \frac{\alpha \bar{\delta}(Y_m - Y_0)}{\beta + \alpha(Y_m - Y_0)}.$$

$$\eta_3 = 0.$$

Pre $p = 2$: Rozsah premenných: $(Y_{2m} - Y_0) < 0; 20 >$,

$(n = 2m) \quad (Y_m - Y_0) < 0; 12 >, k < 1, 2; 2 >$

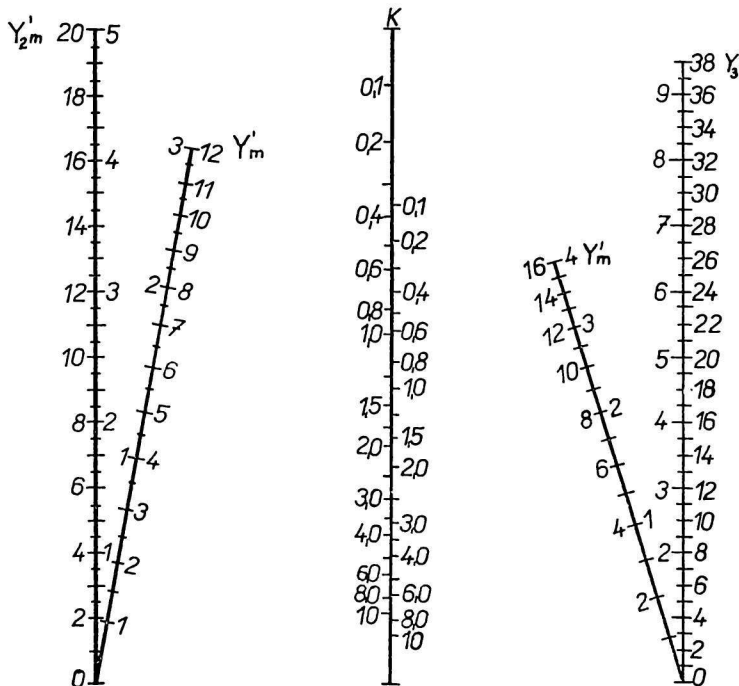
Moduly: $\alpha = 2 \text{ cm}, \beta = 50 \text{ cm}, \bar{\delta} = 18 \text{ cm}.$

Pre $p = 3$: Rozsah premenných: $(Y_{3m} - Y_0) < 0; 38 >$,

$(n = 3m) \quad (Y_m - Y_0) < 0; 16 >, k < 1; 3 >$

Moduly: $\alpha = 1 \text{ cm}, \beta = 20 \text{ cm}, \bar{\delta} = 18 \text{ cm}.$

Za účelom zlepšenia odčítania pri malých hodnotách sú na opačných stranách stupníc vynesené kóty pre 4 krát zmenšený rozsah premenných, pričom pre zjednodušenie sú zavedené substitúcie $(Y_{pm} - Y_0) = Y'_{pm}; (Y_m - Y_0) = Y'_m$.



Obr. 1. Nomogram pre stanovenie hodnoty k .

Experimentálna časť

Modelové štandardy pre plameňovospektrofotometrické stanovenie sodíka vo vápenci sa pripravili rozpustením 0,2 g spektrálne čistého CaCO_3 v 5 ml kyseliny soľnej predestilovanej v kremennej aparatúre. Do získaného roztoku sa pridalo 200 ml redestilovanej vody (I), resp. roztoku NaCl o takej koncentrácii, že po prepočítaní na CaCO_3 zodpovedala II: 0,1 % Na_2O ; III: 0,2 % Na_2O ; IV: 0,3 % Na_2O a V: 0,4 % Na_2O .

Čistota CaCO_3 sa kontrolovala spektrograficky za použitia jednosmerného oblúka o intenzite 10 A. Na spektrograme získanom pomocou prístroja KS-55 so sklenou optikou sa pri expozičnej dobe 4 minúty zistili len sotva badateľné spektrálne čiary sledovaného sodíkového dubletu, ktorých intenzita sa prakticky nelíšila od intenzity zistenej pri slepom pokuse, čo svedčí o prítomnosti zanedbateľného obsahu sodíka v porovnaní s najnižšou použitou koncentráciou 0,1 % Na_2O .

Na prípravu a prechovávanie všetkých roztokov sa použili polyetylénové nádoby, takže i znečistenie alkáliami počas prípravy, resp. prechovávania roztokov bolo vylúčené. Čistota kyseliny soľnej a vody, ako aj kontrolného roztoku I sa kontrolovala plameňovospektrofotometrickým slepým pokusom.

Plameňové spektrá sa merali na mriežkovom spektrálnom fotometri CF-4 (výrobca Optica Milano) v registračnom usporiadaní za použitia acetylénovo-kyslíkového plameňa. Registrovala sa úzka oblasť spektra v okolí sledovaného sodíkového dubletu, pričom experimentálne podmienky sa volili tak, že použitý dublet nebol rozlíšený.

Výsledky a diskusia

Na získaných záznamoch sa vykonala interpolačná korekcia [23] na spojitú pozadie molekulového spektra CaOH . Z hodnôt logaritmov relatívnych intenzít sa podľa rovnice (8) vypočítali hodnoty:

$$M_2 = \frac{\log I_{IV} - \log I_{II}}{\log I_{III} - \log I_{II}}; \quad M_3 = \frac{\log I_V - \log I_{II}}{\log I_{III} - \log I_{II}}.$$

Takýmto spôsobom sa z piatich opakovaných meraní získali priemerné hodnoty:

$$\overline{M}_2 = 1,581; \quad \overline{M}_3 = 1,943,$$

ktorým podľa tab. 1 zodpovedajú hodnoty:

$$k_2 = 0,98; \quad k_3 = 0,85.$$

Koncentrácia prídavku $m = 0,1$ % Na_2O , na základe čoho sa podľa rovnice (7) hľadaná koncentrácia rovná

$$c_0 = 0,098 \text{ \% } \text{Na}_2\text{O}; \quad c_0 = 0,085 \text{ \% } \text{Na}_2\text{O},$$

čo je v dobrom súhlase so skutočným obsahom Na_2O v roztoku II.

Aby bolo možné ohodnotiť reprodukovateľnosť výsledkov získaných opisnou extrapolačnou metódou, pripravil sa uvedeným spôsobom roztok prirodzeného vápenca z lokality Horažďovice, ku ktorému sa dodali prídavky

$m = 0,125 \%$ Na_2O ; $2m$, $3m$ a $4m$. Zaznamenali sa plameňové spektrá týchto roztokov, pričom sa meranie zopakovalo šesťkrát vždy pri inej citlivosti prístroja. Získané výsledky a z nich vypočítané hodnoty sú uvedené v tab. 2.

Z hodnôt c_0 sa vypočítal aritmetický priemer $c_0 = 0,111 \%$ Na_2O . Štandardná odchýlka pre jedno meranie sa na základe uvedených výsledkov rovná $s = \pm 0,019 \%$ Na_2O , čo pre jedno stanovenie zodpovedá relatívnej chybe $\pm 17 \%$. Výsledný priemer z uvedených 18 meraní je zatažený chybou $17/\sqrt{18} \doteq \pm 4 \%$, takže priemerný výsledok sa rovná:

$$c_0 = (0,111 \pm 0,004) \% \text{Na}_2\text{O}.$$

Tabuľka 2

Meranie			1		3	4	6	
logarithmus intensity	0	c_0	0,5866	0,4456	0,2305	0,3765	0,3364	0,7084
	m	$c_0 + m$	0,8241	0,6159	0,4800	0,6201	0,6067	0,9117
	$2m$	$c_0 + 2m$	0,9628	0,7143	0,6201	0,7619	0,7658	1,0178
	$3m$	$c_0 + 3m$	1,0488	0,7716	0,7308	0,8692	0,8444	1,1004
	$4m$	$c_0 + 4m$	1,1139	0,8312	0,8116	0,9518	0,9393	1,1492
M_2			1,584	1,578	1,586	1,582	1,589	1,522
M_3			1,964	1,914	2,005	2,023	1,879	1,931
M'_2			1,402	1,435	1,469	1,493	1,404	1,425
k_2			1,00	0,96	1,00	0,98	1,02	0,70
k_3			0,90	0,78	1,00	1,06	0,70	0,83
k'_2			0,33	0,42	0,50	0,59	0,34	0,38
$c_0 \%$ Na_2O	$m \cdot k_2$		0,125	0,120	0,125	0,122	0,128	0,087
	$m \cdot k_3$		0,112	0,097	0,125	0,133	0,087	0,104
	$2m \cdot k'_2$		0,083	0,105	0,125	0,148	0,085	0,095

$$M_2 = \frac{Y_{2m} - Y_0}{Y_m - Y_0}; \quad M_3 = \frac{Y_{3m} - Y_0}{Y_m - Y_0}; \quad M'_2 = \frac{Y_{4m} - Y_0}{Y_{2m} - Y_0}.$$

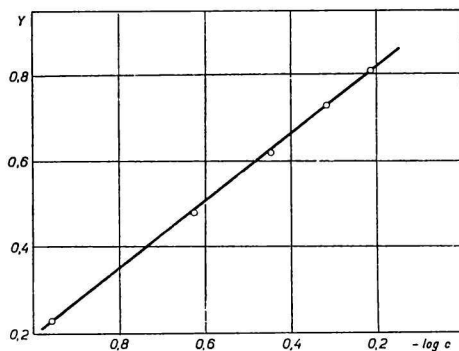
Dosiahnutá reprodukovateľnosť zodpovedá údajom literatúry [15, 24], hodnotiacej presnosť extrapolčných metód.

Platnosť Lomakinovho a Scheibeho vzťahu je možné za daných experimentálnych podmienok overiť grafickým znázornením závislosti hodnôt logaritmu intenzity od logaritmu skutočnej koncentrácie, pričom sa získa priamková závislosť, ako to vidieť na obr. 2, vynesenom pre hodnoty z tretej skupiny meraní. (Na osi úsečiek sú hodnoty: $\log 0,111$; $\log(0,111 \pm 0,125)$ atď.)

Uvedený postup stanovenia neznámej koncentrácie predpokladá tri merania intenzity spektrálnej čiary. V dôsledku nepriameho stanovenia a použitia len troch experimentálnych údajov je tento spôsob menej presný než spôsob, ktorý

sme opísali v práci [20]. Jeho výhodou však je väčšia rýchlosť a univerzálnosť, ako aj vylúčenie systematických chýb. Ďalšou výhodou opísaného postupu je, že sa zakladá len na výpoçtových operáciách, takže sa pri ňom neuplatňujú subjektívne prvky.

Ço sa týka voľby optimálnych hodnôt m a p vzhľadom na neznámu hodnotu c_0 , možno v súhlase s doterajšími skúsenosťami konštatovať, že sa získajú lepšie výsledky pre nižšie hodnoty k a vyššie hodnoty p .



Obr. 2. Závislosť $Y(\log I)$ od logaritmu koncentrácie Na_2O .

Súhrn

Vypracovala sa univerzálna výpoçtová extrapolaçná metóda pre spektroskopické stanovenie prímiesí, založená na riešení upraveného Lomakinovho a Scheibeho vzťahu. Metóda používa okrem skúmanej vzorky dva prídavky. Pomer hľadanej koncentrácie ku koncentrácii prvého prídavku sa zistí za použitia experimentálnych údajov z tabuľky, resp. pre rýchle stanovenie sa odčíta z nomogramu. Opísaná metóda nie je zaťažená systematickou chybou. Jej použiteľnosť sa demonštrovala na plameňovospektrofotometrickom stanovení nízkych koncentrácií sodíka vo vápenci.

РАСЧЕТНАЯ ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Н. Прокс, Э. Плшко, Т. Оберт

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Был разработан универсальный расчетный метод добавок для спектроскопического определения примесей, основанный на решении несколько измененного отношения Ломакина — Шайбе. При данном методе кроме определяемого образца используются две добавки. Отношение искомой концентрации и концентрации первой добавки определяется по экспериментальным данным из таблицы или же для быстрого определения отсчитывается по номограмме. Описанный метод избавлен от систематических ошибок. Метод был применен при определении низких концентраций натрия в известняке пламенносектрофотометрическим способом.

RECHNERISCHE EXTRAPOLATION FÜR DIE SPEKTROSKOPISCHE BESTIMMUNG VON BEIMENGUNGEN

I. Proks, E. Plško, T. Obert

ČSAV, Institut für anorganische Chemie
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Es wurde auf Grund der Lösung der modifizierten Scheibe—Lomakinschen Beziehung eine universelle rechnerische Extrapolationsmethode für die spektroskopische Bestimmung von Beimengungen ausgearbeitet. Bei dieser Methode werden ausser der untersuchten Probe noch zwei Zusätze verwendet. Das Verhältnis der gesuchten Konzentration zur Konzentration des ersten Zusatzes wird aus den experimentell ermittelten Angaben mit Hilfe einer Tabelle bestimmt, oder bei schneller Auswertung einem Nomogramm entnommen. Die beschriebene Methode ist frei von systematischen Fehlern. Ihre Anwendbarkeit wird durch die Bestimmung von kleinen Natriumkonzentrationen in Kalkstein dargelegt.

LITERATÚRA

1. Tomšů F., *Stavivo* **33**, 145 (1955).
2. Šauman Z., *Stavivo* **34**, 268 (1956).
3. Šauman Z., *Stavivo* **35**, 483 (1957).
4. Khorn K., *Stavivo* **36**, 185 (1958).
5. Herrmann R., *Plameňová fotometria*, 86. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1961.
6. Proks I., Šiške V., dosiaľ neuverejnené.
7. Gatterer A., *Spectrochim. Acta* **1**, 513 (1941).
8. Prokofjev V. K., *Izv. Akad. nauk SSSR, ser. fiz.* **14**, 660 (1950).
9. Duffendack O. S., Wolfe R. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 161 (1938).
10. Pierce W. C., Nachtrieb N. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **13**, 774 (1941).
11. Gillis I., Eeckhout I., *Spectrochim. Acta* **5**, 409 (1953).
12. Świętosławska J., Held S., *Chemia analityczna* **3**, 515 (1958).
13. Świętosławska J., Held S., *Chemia analityczna* **3**, 531 (1958).
14. Nagy Z., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **14**, 107 (1958).
15. Eichhoff H. J., Mainka E., *Mikrochim. Acta* **2/3**, 298 (1955).
16. Beukelman T. E., Lord S. S., *Applied Spectroscopy* **14**, 12 (1960).
17. Siňkov N. A., *Materialy tretjeho ural'skogo soveščanja po spektroskopii*, 93. Metallurgizdat, Sverdlovsk 1962.
18. Czadow J., Minzewski J., *IX. Colloquium spectroscop. internat.* 129. Lyon 1961.
19. Adink N. W. H., *Mikrochim. Acta* **2/3**, 703 (1955).
20. Plško E., Proks I., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **30**, 3, 267 (1962).
21. Lomakin B. A., *Z anorg. allgem. Chem.* **187**, 75 (1930).
22. Scheibe G., Schnettler O., *Naturwiss.* **19**, 134 (1931).
23. Plško E., *Chem. zvesti* **16**, 762 (1962).
24. Rosendahl F., *Spectrochim. Acta* **10**, 201 (1957).

Do redakcie došlo 23. 7. 1963

Adresa autorov:

Inž. Ivo Proks, C. Sc., inž. Eduard Plško, C. Sc., prom fyzik Teodor Obert, ČSAV,
Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.