報 文 2

ベリリウム, セリウム, ランタン, 鉄, 白金塩
による分子吸収スペクトル[†]

大 道 寺 英 弘

東京大学物性研究所 東京都港区六本木 (〒106)

(1980年4月28日受理)

Molecular Absorption Spectra of Beryllium, Cerium, Lanthanum,
Iron, and Platinum Salts[†]

Hidehiro DAIDOJI

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo
7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received April 28, 1980)

The absorption spectra of some salts of beryllium, cerium, lanthanum, iron and platinum in air-acetylene flame were measured in the wavelength range from 200 to 400 nm. A Hitachi 207 type atomic absorption spectrophotometer was used. A deuterium lamp, a home-made continuous radiation lamp and some hollow cathode lamps were used as light sources. The new molecular absorption spectra of cerium, lanthanum and platinum and the absorption spectra due to $\text{Be}(\text{OH})_2$, LaO , PtH , FeO and FeCl in 200–400 nm region were obtained. Emission spectra of CeO , LaO and FeOH were also obtained. These molecular absorption bands were estimated as absorption errors of maximum 15 times to the sensitivity of each elements in atomic absorption spectrometry. In addition, spectral line interferences of iron were observed in atomic absorption spectrometry of Zn, Cd, Ni, Cu and Cr.

1. 緒 言

原子吸光分析で微量分析をおこなう際主成分となる高濃度の金属塩による吸収が光干渉として問題となる。この吸収による干渉は黒鉛炉中においてのみならず普通に使用している空気-アセチレン炎中においても生じる。

[†] 原子吸光分析における光干渉 (IX), (VIII)は大道寺英弘, 分光研究 29, (1980)

本報文の一部は分析化学会23年会で講演 (1974年11月2日, 於大阪)

[†] Spectral Interferences in Atomic Absorption Spectrometry. (IX)

これまで, 空気-アセチレン炎中で生成する分子化合物による吸収スペクトルとしてアルカリ金属¹⁾⁻⁵⁾, アルカリ土類金属⁶⁾⁻¹¹⁾, アルミニウム⁸⁾¹²⁾⁻¹⁴⁾, ガリウム¹⁵⁾, インジウム¹¹⁾¹⁴⁾¹⁶⁾¹⁷⁾, タリウム¹⁴⁾, ケイ素¹⁴⁾, スズ¹⁴⁾, リン酸¹¹⁾¹⁸⁾⁻²¹⁾, 硝酸²¹⁾, 硫酸³⁾²¹⁾, バナジウム²¹⁾, クロム²¹⁾, モリブデン²¹⁾, タングステン²¹⁾, マンガン²¹⁾等の種々の塩や酸について調べられ, これらの吸収スペクトルによる原子吸光分析のバックグラウンド吸収としての干渉の程度についても報告されている。このような吸収スペクトルを知ることが原子吸光分析で正しい値を求める目安となるが, 他方では炎中で化学平衡にある生成分子の種類を知り炎中のラジカルと金属塩との化学反応

を知ることにつながっている。既報で炎中の分子吸収, 原子吸光を測定し原子化効率を求めた¹⁵⁾²²⁾²³⁾。本報は未報告のヘリリウム, セリウム, ランタン, 鉄, 白金の塩について 200~400 nm で空気-アセチレン炎中の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを測定し, 特に吸収スペクトルの原子吸光分析にたいする干渉の程度について調べた。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

標準溶液は次のように調製した。ヘリリウム 金属箔を塩酸, 硝酸によりそれぞれ溶解した。セリウム 硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を蒸留水により溶解した。ランタン 酸化ランタン (La_2O_3) を塩酸により溶解した。白金 白金線を塩酸-硝酸により溶解した。鉄, 99.9%の金属鉄を塩酸, 硝酸によりそれぞれ溶解した。酸, 試薬は市販の試薬特級を使用し, 蒸留水は脱イオン水を蒸留して使用した。調製した標準溶液は金属イオンとして 10~12 mg/ml を含むもので, 必要時に希釈して用いた。亜鉛, カトミウム, ニッケル, 鉄, マンガン, 銅, クロムの標準溶液は原子吸光分析に使用したか, これらは既報のもの²⁾を使用した。

2.2 装置

日立 207 型原子吸光分光光度計に浜松テレビ製中空陰極型重水素ランプ, 試作連続光源, 各種の中空陰極ランプをとりつけ使用した。炎光発光スペクトルの測定は日本電子製 JAA 7000 原子吸光/炎光分光分析装置を使用した。

3. 測定方法

空気-アセチレン炎中に 10 又は 12 mg/ml の金属塩の溶液を毎分 2.5 ml の割合で噴霧し, その時得られた吸光度をアナログ式記録計で記録した。空気流量は 10 l/min, アセチレン流量は 2.25 l/min とした。測定波長範囲は 200~400 nm で 0.5 nm ごとに波長を設定して測定した。スペクトルハント幅は 0.3 および 1.8 nm において, それぞれの吸収スペクトルを測定した。吸光度はスケールの読み (Scale Reading) として表わした。又, 発光スペクトルは既報²⁾と同じ方法で求め, 金属塩による発光スペクトルのみを示した。

4. 実験結果および考察

4.1 ヘリリウム

ヘリリウム塩酸溶液, 硝酸溶液による吸収スペクトル

Fig. 1 Absorption spectra obtained by beryllium solutions in air-acetylene flame
 —Be-HCl, Be-HNO₃, 10 mg Be/ml,

を Fig. 1 に示した。これらのスペクトルは硝酸溶液による吸収の方が 200~260 nm での NO や NO₂ の吸収によりわずかに大きいことを除けばほとんど一致する。この波長範囲の炎光発光スペクトルを測定したが, 本実験ではどのようなスペクトルも検出されなかった。ヘリリウムの発光スペクトルはアルゴンアーク中や放電管中で 320~350 nm に BeO²⁴⁾²⁵⁾, 261~264 nm に BeCl²⁶⁾, 347~367 nm に BeCl²⁶⁾²⁷⁾, が報告されている。また酸化ヘリリウムのマスペクトルによる研究²⁸⁾によると BeO の蒸気圧は高いか水蒸気を伴う時は BeO として存在するよりも BeOH として存在している。他のアルカリ土類金属やアルミニウムに関する炎中の重要な反応式としては次式が知られている。

(1), (2) から (3) が得られる。酸化物は (4) 式から得られる。

この反応式により解離平衡を求め, 炎中の解離原子 M に対する一水酸化物, 二水酸化物, 酸化物の割合 (MOH/M , $\text{M}(\text{OH})_2/\text{M}$, MO/M) か Ca, Sr, Ba^{29)~32)}, Mg³³⁾³⁴⁾, Al³⁵⁾ について計算され原子化効率が求められている。ヘリリウムについても一酸化二窒素-アセチレン炎を使用して求められている³⁶⁾。それによると炎中のヘリリウム化合物の 70~90% は Be(OH)₂ であり, 1~2% は BeO, 残りの 30~10% は BeOH として存在する。空気-アセチレン炎中でヘリリウムはほとんど原子化しておらず (原子化効率は 4×10^{-6} ³⁷⁾), BeO, BeCl などによる発光スペクトルおよび吸収スペクトルが検出されないことなどから, 200~400 nm の吸収スペクトルは他のアルカリ土類金属³⁾¹⁰⁾やアルミニウム¹⁴⁾の場合と同様に二水酸化物・Be(OH)₂ によるものと推定される。この吸収スペクトルの吸収強度は他のアルカリ土類金属の 200~400 nm における吸収強度と同様, 少燃料炎で大きく多燃料炎にするにつれて減少する。炎の上部で吸収は大きいのか, こ

れは炎の上部程 H ラジカルに比べて密度の高い H_2O との反応生成物であることを示している³⁸⁾。もし BeOH であるならば他の $\text{CaOH}^{9)}$ や SrOH , $\text{BaOH}^{10)}$ のようにもっと幅の狭い帯スペクトルが得られるに違いないからである。又、 Be-O の解離エネルギーは $106 \text{ Kcal/mol}^{28)}$ であるので Ca-O や Sr-O の解離エネルギーと同程度である。もし炎中で BeO の存在割合が高ければカルシウムやストロンチウムのように 5~10% 程度は空気-アセチレン炎中で原子化するものと考えられる。

4.2 セリウム

硝酸セリウムによる吸収スペクトルを Fig. 2 に示したが強い吸収は得られなかった。硝酸による NO , NO_2 の吸収が $200\sim 260 \text{ nm}$ に検出された。炎光発光スペクトルは $200\sim 330 \text{ nm}$ でほとんど得られなかったが、Fig. 3 に示したように 480 nm を極大とする帯スペクトルが、 $330\sim 520 \text{ nm}$ の範囲に得られた。この極大波長はアルゴンアーク中の発光スペクトル³⁹⁾として得られた CeO の分子スペクトルと一致する。 $461.4 \text{ nm}(1,0) \text{ D}$ 系, $468.3 \text{ nm}(1,0) \text{ E}$ 系, $479.1 \text{ nm}(0,0) \text{ D}$ 系, および $486.3 \text{ nm}(0,0) \text{ E}$ 系がピークとして検出できた。一酸化二窒素-アセチレン炎中ではこの帯スペクトルが弱い発光スペクトルとして報告されている⁴⁰⁾。 Ce-O の解離エ

Fig. 2. Absorption spectrum obtained by cerium nitrate solution in air-acetylene flame. 10 mg Ce/ml,

Fig. 3. Emission spectrum obtained by cerium nitrate solution in air-acetylene flame.

CeO bands. 1: $461.4 \text{ nm}(1,0) \text{ D}$, 2: $468.3 \text{ nm}(1,0) \text{ E}$, 3: $479.1 \text{ nm}(0,0) \text{ D}$, 4: $486.3 \text{ nm}(0,0) \text{ E}$,

ネルギーは $185^{42)}$ ~ $191^{41)}$ Kcal/mol と高い。又、セリウムは CeO_2 を作る⁴³⁾。 $200\sim 400 \text{ nm}$ の吸収は CeO_2 によるものか、他の安定な化合物によるものか明らかでない。

4.3 ランタン

ランタンの高濃度溶液はストロンチウムと共にマグネシウムやカルシウムに対するりん酸の化学干渉の除去等に用いられる。Fig. 4 に示したように $200\sim 400 \text{ nm}$ にランタンによる吸収スペクトルが得られた。この吸収スペクトルのピークは $212, 243, 297, 360 \text{ nm}$ 付近に認められたが、発光スペクトルは (Fig. 5) 360 nm 付近にのみ

Fig. 4. Absorption spectrum obtained by lanthanum solution containing HCl in air-acetylene flame. 10 mg La/ml,

Fig. 5. Emission spectrum obtained by lanthanum solution in air-acetylene flame.

LaO bands: 1-3: ($\text{F}^2\Sigma-\text{X}^2\Sigma$), 4-7: ($\text{D}^2\Sigma-\text{X}^2\Sigma$) system, 1: $355.6 \text{ nm}(2,2)$, 2: $356.1 \text{ nm}(1,1)$, 3: $356.6 \text{ nm}(0,0)$, 4: $360.4 \text{ nm}(0,0)$, 5: $360.8 \text{ nm}(1,1)$, 6: $361.1 \text{ nm}(2,2)$, 7: $361.5 \text{ nm}(3,3)$, 8: $371.0 \text{ nm}(?)$

LaO bands: 9-12: ($\text{C}^2\Pi_{1/2}-\text{X}^4\Sigma$), 13-20: $\text{C}^2\Pi_{0/2}-\text{X}^4\Sigma$ system,

9: $437.2 \text{ nm}(0,0)$, 10: $437.6 \text{ nm}(1,1)$, 11: $438.0 \text{ nm}(2,2)$, 12: $438.4 \text{ nm}(3,3)$, 13: $441.8 \text{ nm}(0,0)$, 14: $442.3 \text{ nm}(1,1)$, 15: $442.8 \text{ nm}(2,2)$, 16: $443.3 \text{ nm}(3,3)$, 17: $443.8 \text{ nm}(4,4)$, 18: $444.3 \text{ nm}(5,5)$, 19: $444.8 \text{ nm}(6,6)$, 20: $445.3 \text{ nm}(7,7)$,

吸収スペクトルに相当する発光スペクトルを得たが 212, 243, 297 nm 付近では検出されなかった。この 360 nm 付近のスペクトルは LaO によるもので 355.6 nm(2,2), 356.1 nm(1,1), 356.6 nm(0,0) の ($F^2\Sigma-X^2\Sigma$) 系のスペクトル, 360.4 nm(0,0), 360.8 nm(1,1), 361.1 nm(2,2), 361.5 nm(3,3), 366.0 nm(2,3), 371.0 nm(?) の ($D^2\Sigma-X^2\Sigma$) 系スペクトル²⁷⁾である。また本実験でこの他に LaO の発光スペクトルとして, 442 nm 付近に 437.2 nm(0,0), 437.6 nm(1,1), 438.0 nm(2,2), 438.4 nm(3,3) などの ($C^2\Pi_{1/2}-X^4\Sigma$) 系スペクトル²⁷⁾, 441.8 nm(0,0), 442.3 nm(1,1), 442.8 nm(2,2), 443.3 nm(3,3), 443.8 nm(4,4), 444.3 nm(5,5), 444.8 nm(6,6), 445.3 nm(7,7) などの ($C^2\Pi_{3/2}-X^4\Sigma$) 系スペクトル²⁷⁾, 560.2 nm 付近に ($B^2\Sigma-X^4\Sigma$) 系スペクトル²⁷⁾, 740.3 nm 付近に ($A^2\Pi_{1/2}-X^4\Sigma$) 系スペクトル²⁷⁾を検出した。一酸化二窒素-アセチレン炎⁴⁰⁾, 酸素-水素炎⁴⁵⁾では LaO の発光スペクトルが報告されている。La-O の解離エネルギーは 181~188 Kcal/mole⁴¹⁾⁴³⁾⁴⁶⁾と高く非常に安定である。炎中のランタンに対する他の反応生成物について他に報告がなく LaO を除く他の吸収スペクトルについては説明できない。

4.4 白金

白金の溶液による吸収スペクトルを Fig. 6 に示した。白金の溶液も硝酸を含むため NO, NO₂ を伴う吸収スペクトルが得られた。吸収スペクトルに 354.6 nm(1,0), 375.2 nm(0,0) に PtH の ($B^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$) 系のスペクトルのピークを検出した。しかし, 報告されているような PtC²⁷⁾の発光スペクトルは検出されなかった。他に PtO⁴⁸⁾や PtO₂⁴⁴⁾を生成することが知られているが本実験では検出できなかった。

Fig. 6. Absorption spectrum obtained by platinum solution in air-acetylene flame. 10 mg Pt/ml

4.5 鉄

塩酸溶液による吸収スペクトルを Fig. 7 に示した。鉄については多くの原子線による吸収スペクトル, 発光スペクトルが得られるが, これらの線スペクトルに重なって FeCl, FeO の吸収スペクトル, FeOH の発光スペ

Fig. 7. Absorption spectrum obtained by iron solution in air-acetylene flame. 10 mg Fe/ml

クトルが検出された。FeCl のスペクトルは 315.7 nm(1,0), 319.9 nm(0,0) および 324.4 nm(0.1) の α スペクトル²⁷⁾が得られたが放電管中で発光スペクトルとして報告されている 337~342 nm および 351~363 nm の FeCl の吸収スペクトルは検出されなかった。又, 241~243 nm に FeO のスペクトル⁴⁹⁾が吸収スペクトルとして検出された。FeOH の 353~358 nm および 363~368 nm のスペクトルは吸収スペクトルとしてほとんど検出されないが発光スペクトルとしては線スペクトルに重なって得られた。これらの鉄の化合物の解離エネルギーは比較的小さいので空気-アセチレン炎程度の温度でも原子状態となりやすい。

Table I. Spectral overlaps of iron atomic lines found in atomic absorption of Zn, Cd, Ni, Mn, Cu and Cr.

analyte	wavelength nm	interfering wavelength of iron line nm	separation nm
Zn	213.856	213.859	0.003
Cd	228.802	228.763	0.039
Ni	232.003	231.977	0.026
		232.037	0.034
Mn	279.482	279.501	0.019
		279.470	0.012
Cu	324.754	324.721	0.033
		324.821	0.067
Cr	357.869	357.838	0.031

4.6 吸収強度と干渉誤差

Fig. 8 にベリリウム, 白金, 鉄, Fig. 9 にセリウム, ランタンについて濃度と吸光度の関係を示したが, いずれの元素についてもほぼ直線となった。測定波長によってその傾きは異なるが濃度を増すにつれて吸光度は増加した。ベリリウムは測定波長を変えてもその傾きに大き

Fig. 8. The relation between absorbances at each band and the concentrations of Be, Pt and Fe.

1: Be, 232.0 nm, 2: Be, 213.9 nm, 3: Be, 324.7 nm, 4: Pt, 213.9 nm, 5: Pt, 232.0 nm, 6: Pt, 324.7 nm, 7: Fe, 240.7 nm, 8: Fe, 324.7 nm,

Fig. 9. The relation between absorbances and the concentrations of Ce and La.

1: Ce, 213.9 nm, 2: Ce, 240.7 nm, 3: La, 213.9 nm, 4: La, 232.0 nm, 5: La, 285.2 nm,

Table II. Interferences of molecular absorption of some metal salts in atomic absorption spectrometry of Zn, Cd, Ni, Fe, Mn, Cu and Cr.

analyte	wavelength nm	sensitivity $\mu\text{g/ml}$	error by molecular absorption $\mu\text{g/ml}$				
			Be	Ce	La	Fe	Pt
Zn	213.9	0.005	0.065	0.044	0.075	0.087	0.040
Cd	228.8	0.005	0.047	0.022	0.052	0.065	0.025
Ni	232.0	0.029	0.27	0.10	0.28	0.34	0.14
Fe	248.3	0.022	0.25	0.06	0.12	...	0.13
Mn	279.5	0.012	0.10	0.03	0.06	0.06	0.032
Cu	324.7	0.017	0.16	0.015	0.03	0.067	0.05
Cr	357.9	0.12	0.75	0.09	0.30	0.85	0.12

* Pt, Be, Ce, La and Fe: 10 mg/ml, air-acetylene flame

な変化はないが、鉄、ランタンについてはその差が大きい。FeO の分子吸収スペクトルはコバルトの原子吸光測定 (240.7 nm) で大きな吸収干渉を与える、一方、鉄は原子線の数が多く他の元素の原子吸収線と重なることが多い。そのため鉄の濃度が高い時分子吸収による干渉のみならず線スペクトルの重なりによる干渉も生じる。Table I に亜鉛、カドミウム、ニッケル、マンガン、銅、クロムの分析波長と近接する鉄の原子線を示した。又、Table II に鉄 10 mg/ml が共存する時のそれぞれの元素に対する干渉誤差濃度を示した。すべてが近接線スペクトルのみによる干渉とは限らないが鉄による干渉は原子吸光分析による亜鉛の測定感度の17倍、カドミウ

ムの13倍、ニッケルの12倍、マンガンの5倍、銅の4倍、クロムの7倍程度であった。ベリリウム、セリウム、ランタン、白金が共存する時の干渉誤差についても Table II に示したが、干渉誤差は少なくない。

5. 結 言

ベリリウム、セリウム、ランタン、白金、鉄の水溶液を空気-アセチレン炎中に噴霧し炎中で生成した化合物による分子吸収スペクトル、発光スペクトルを測定し、どのような化合物によるスペクトルかを調べた。不明なスペクトルについては今後明確にしていきたい。又、こ

これらの吸収スペクトルによる干渉誤差は分析値の正確さを支配する程大きく，これらの金属塩を主成分とする時の原子吸光分析におけるバックグラウンド補正に対する参考となるであろう。

終わりに本実験に援助をいただいた本研究所分析室長田村正平助教に感謝します。

文 献

- 1) 大道寺英弘：分光研究 **27**, 360 (1978).
- 2) N. Furuta, E. Yoshimura, H. Haraguchi and K. Fuwa: *Spectrochim. Acta*, **33B**, 715 (1978).
- 3) 大道寺英弘：分化 **28**, 77 (1979).
- 4) 原口紘哉，吉田直紀，吉村悦郎，不破敬一郎：分化 **24**, 733 (1975).
- 5) 大道寺英弘：分光研究 **27**, 368 (1978).
- 6) S.R. Koirtyohann and E.E. Pickett: *Anal. Chem.* **38**, 585 (1966).
- 7) L.C. Delgado and S. Spragne: *Atomic Absorption Newsletter*, **4**, 363 (1965).
- 8) A.M. Ure and R.L. Michell: *Spectrochim. Acta*, **23B**, 79 (1967).
- 9) 大道寺英弘：分光研究 **28**, 145 (1979).
- 10) 大道寺英弘：分光研究 **28**, 153 (1979).
- 11) H. Haraguchi, N. Furuta, E. Yoshimura and K. Fuwa: *Anal. Chem.* **48**, 2066 (1976).
- 12) K. Tsunoda, K. Fujiwara and K. Fuwa: *Anal. Chem.* **50**, 861 (1978).
- 13) K. Tsunoda, K. Fujiwara and K. Fuwa: *Anal. Chem.* **49**, 2035 (1977).
- 14) 大道寺英弘：分光研究 **29**, 321 (1980).
- 15) 大道寺英弘：分化 **29**, 389 (1980).
- 16) T. Nakahara and M. Musha: *Anal. Chim. Acta*, **80**, 47 (1975).
- 17) H. Haraguchi and K. Fuwa: *Spectrochim. Acta*, **30B**, 535 (1975).
- 18) H. Haraguchi and K. Fuwa: *Anal. Chem.* **48**, 785 (1976).
- 19) H. Haraguchi, W.F. Fowler, D.J. Jonson and J.D. Winefordner: *Spectrochim. Acta*, **32B**, 1539 (1976).
- 20) 大道寺英弘，赤井義朗，本間厚：分光研究 **28**, 77 (1979).
- 21) 大道寺英弘：分化 **29**, 552 (1980).
- 22) 大道寺英弘：分化 **29**, 64 (1980).
- 23) 大道寺英弘：分化 投稿中
- 24) J.E. Rosenthal and F.A. Jenkins: *Phys. Rev.* **33**, 163 (1929).
- 25) A. Harvey, F. Inst and H. Bell: *Proc. Phys. Soc.* **47**, 415 (1935).
- 26) M.M. Novikov and L.N. Tuuitskii: *Opt. Spectros.* **18**, 396 (1960).
- 27) R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon: "The identification of molecular spectra" (Chapman and Hall, London, 1976) p. 70.
- 28) W.A. Chupka, J. Berkowitz and C.F. Giese: *J. Chem. Phys.* **30**, 827 (1959).
- 29) D.H. Cotton and D.R. Jenkins: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 730 (1971).
- 30) R. Kelley and P.J. Padley: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1384 (1971).
- 31) D.H. Cotton and D.R. Jenkins: *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2988 (1968).
- 32) D.S. Smyly, W.P. Townsent, P.J.T. Zeegers and J.D. Winefordner: *Spectrochim. Acta*, **26B**, 531 (1971).
- 33) D.J. Halls: *Spectrochim. Acta*, **32B**, 221 (1977).
- 34) D. Jensen and G.A. Jones: *J. Chem. Soc.* **68**, 259 (1972).
- 35) C.A. Alexander, J.S. Ogden and A. Levy: *J. Chem. Phys.* **39**, 3057 (1963).
- 36) J.O. Ramuson, V.A. Fassel and R.N. Kniseley: *Spectrochim. Acta*, **28B**, 365 (1973).
- 37) L. DE Galan and G.F. Samaey: *Spectrochim. Acta*, **25B**, 245 (1970).
- 38) E.M. Bulewicz, C.G. James and T.M. Sugden: *Proc. Roy. Soc.* **235A**, 89 (1956).
- 39) W.W. Watson: *Phys. Rev.* **53**, 639 (1938).
- 40) J.A. Fiorino, R.N. Kniseley and V.A. Fassel: *Spectrochim. Acta*, **23B**, 413 (1968).
- 41) V.A. Fassel, R.H. Curry and R.N. Kniseley: *Spectrochim. Acta*, **18**, 1127 (1962).
- 42) P.N. Walsh, D.F. Dever and D. White: *J. Phys. Chem.* **65**, 1410 (1961).
- 43) P.N. Walsh, H.W. Goldstein and D. White: *Am. Ceramic Soc.* **43**, 229 (1960).
- 44) L. Brewer: *Chem. Rev.* **52**, 38 (1953).
- 45) T.C. Rains, H.P. House and O. Menis: *Anal. Chim. Acta*, **22**, 315 (1960).
- 46) W.A. Chupka, M.G. Inghram and R.F. Porter: *J. Chem. Phys.* **24**, 792 (1956).
- 47) B. Kaving and R. Scullman: *Can. J. Phys.* **49**, 2264 (1971).
- 48) C. Nilsson, R. Scullman and N. Mehendale: *J. Mol. Spectros.* **35**, 172 (1970).
- 49) A.B. Callear and R.G. Norrish: *Proc. Roy. Soc.* **259**, 304 (1960).