

LES PROPRIETES SPECTROCHIMIQUES DE CERTAINES SOURCES LUMINEUSES

EDUARD PLŠKO

Institut de Geologie de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Komensky, 81100 Bratislava, Czechoslovakia

Abstract—The lecture deals specifically with light sources used for the direct excitation of solid samples. Some new or little used sources are described, including one which allows a selective excitation of certain spectral lines.

The lecture is devoted mainly to general aspects of the classical light sources (arc and spark) but a description is also given of the influence of the radial shift of the column discharge on the accuracy of spectrochemical results. The atomization of the sample components is discussed either in the case of discontinuous techniques of solid sample feeding or in the case of continuous ones. It is shown that at last a better understanding is being obtained of the chemical processes which take place in the plasma.

L'analyse spectrochimique qui est l'une des branches fondamentales de l'analyse multiéléments¹ joue un rôle important, surtout en raison de sa vitesse et de ses possibilités d'application relativement simples, d'une part dans la recherche, où on l'utilise avant tout pour caractériser des matériaux différents du point de vue chimique,² d'autre part dans l'industrie, où elle sert au contrôle des produits. L'un des avantages de l'analyse spectrochimique, comparée à d'autres procédés d'analyse simultanée de plusieurs éléments, est la possibilité de travailler directement avec des échantillons à l'état solide sans que soit nécessaire un traitement chimique spécial, qui exigerait d'avantage de temps et ferait augmenter également le risque de contamination.

C'est pour ces raisons que j'ai décidé de limiter ma conférence aux procédés utilisant des échantillons solides, en dépit du fait que l'analyse des solutions est en train de gagner du terrain, surtout grâce aux sources d'excitation à haute fréquence.^{3,4} Ces dernières assurent un meilleur pouvoir de détection et une plus grande précision que les sources classiques.⁵ Cette tendance actuelle a suscité chez certains chercheurs l'opinion que l'arc ou l'étincelle électrique a déjà perdu de son actualité et qu'il n'est donc plus indispensable de lui prêter attention. On ne peut pas admettre facilement une telle opinion. Une première raison en est que, dans les recherches sur les propriétés de ces sources, nous manquons de réponses à maintes questions fondamentales en dépit de l'intérêt croissant manifesté jusqu'ici. Par ailleurs, dans la pratique actuelle en spectrochimie, surtout dans l'industrie métallurgique et en géologie, ces sources serviront encore longtemps à l'excitation du spectre, d'autant plus qu'elles n'exigent pas de dissolution de l'échantillon, ce qui est souvent très difficile à réaliser et prend du temps.

D'après cette analyse de la situation actuelle—et il me semble qu'elle pourrait bien se prolonger jusqu'à la fin de ce millénaire—l'étude des sources d'excitation garde une place primordiale dans la recherche spectrochimique.

NOUVEAUTÉS CONCERNANT LES SOURCES

Les sources de radiation représentent une part extraordinairement importante, on pourrait même dire fondamentale, de toute mesure spectroscopique. La meilleure preuve en est que pratiquement à chaque C.S.I. au moins une ou même plusieurs conférences sont consacrées à ce problème.

A l'occasion du dernier C.S.I. à Florence, Laqua⁶ avait présenté une revue très détaillée des progrès dans le domaine des sources spectrochimiques. De ce fait, je porterai mon attention sur les problèmes à peine mentionnés au cours des C.S.I. précédents et je laisserai de côté toutes les autres questions, qu'on pourrait facilement retrouver dans les différentes conférences.

La comparaison des propriétés des différentes sources n'a rien perdu de son actualité. Mais examinons d'abord de nouvelles sources de radiation, développées depuis le dernier C.S.I. ainsi que des sources peu connues, dont les possibilités d'utilisation ne sont pas suffisamment appréciées par le large public spectroscopique.

En premier lieu je voudrais mentionner l'étude des décharges de contact, utilisant des électrodes pratiquement connectées,^{7,8} ainsi que de nouvelles possibilités d'utilisation de la technique d'explosion d'un fil métallique. Les différents paramètres de cette méthode ont été étudiés par Choumanoff,⁹ qui a constaté que la majeure partie de l'énergie consommée est utilisée par l'énergie cinétique des particules. Holcombe¹⁰ a tiré profit de cette technique pour la détermination des traces de différents éléments, concentrées à l'avance par dépôt électrolytique à la surface du fil.

Pour augmenter la stabilité de la radiation, on a construit des sources nouvelles basées sur l'arc électrique. La radiation de ces sources est observée en direction axiale.^{11,12}

Dans mon travail¹³ j'ai démontré la nécessité de construire des sources qui rendraient possible l'excitation sélective de quelques raies spectrales isolées. Grâce à ce procédé nous devrions pouvoir obtenir une amélioration considérable du pouvoir de détection. Cette suggestion n'est pas restée longtemps sans réponse. En reprenant les travaux de Ritschl,¹⁴ Schuster¹⁵ a construit une nouvelle source de radiation, basée sur le bombardement des atomes, obtenus dans le four de King, en utilisant un courant électronique de basse énergie. Par suite de l'excitation sélective des atomes, agissant uniquement sur les niveaux d'énergie choisis, on peut, à l'aide de ce mécanisme, obtenir effectivement un pouvoir de détection extraordinairement bon.

Khokhloff¹⁶ s'applique pour sa part à améliorer un autre paramètre important de l'analyse spectrochimique, sa précision, en photographiant les spectres de l'échantillon d'analyse et de l'étalon excités en synchronisme. Grâce à cette méthode il est possible de comparer également les raies du même élément.

Paksy¹⁷ utilise des possibilités similaires dans une source à zones séparées.

AMÉLIORATION DU FONCTIONNEMENT DES SOURCES CLASSIQUES

En dehors de la construction de sources de radiation d'un type nouveau, des études se poursuivent pour trouver des possibilités d'amélioration de leurs paramètres à l'aide de différentes additions,¹⁸⁻²¹ de la fusion de l'échantillon,²² et de la stabilisation de la décharge. Nous connaissons d'assez nombreuses études sur l'influence de la migration de la décharge sur les résultats de l'analyse. J'ai suivi moi-même l'influence de sa migration radiale sur la forme asymétrique de la distribution de l'intensité de la raie au cours de mesures répétées^{23,24} et, en collaboration avec Kubová,²⁵ nous avons étudié les causes capables d'influencer la distribution statistique des résultats de l'analyse spectrochimique.

Pendant l'exposition, la position la plus probable de la décharge coïncide avec l'axe optique de l'appareil spectral. Dans cette position, l'appareil enregistre la radiation de la source sous son intensité maximale (ou son logarithme). Si la position de la décharge est à droite ou à gauche de l'axe optique, on enregistre toujours une intensité plus faible (ou son logarithme). Lors de mesures répétées, on obtient finalement une distribution du logarithme de l'intensité présentant une dissymétrie par rapport à la moyenne arithmétique, comme cela se voit sur la Fig. 1/a, b. L'usage du microdensitomètre pour la mesure du noircissement des raies spectrales pourrait rendre cette évolution asymétrique encore plus sensible.²⁶ Mais la différence entre deux jeux de valeurs présentant une distribution asymétrique conduit à une distribution symétrique. C'est pourquoi on obtient la valeur ΔY , distribuée symétriquement (Fig. 2). Dans ces conditions, en accord avec Ouroussoff,²⁷ on aboutit à une distribution lognormale des concentrations. A l'aide d'un test approprié, nous avons vérifié que la distribution lognormale des résultats est liée à l'utilisation de la méthode de l'étalon interne.

On a proposé plusieurs solutions pour éliminer la migration de la décharge et son influence,²⁸⁻³² quoique Decker et Eve³³ prétendent, que, par l'emploi d'un tampon approprié et le choix des conditions expérimentales, on

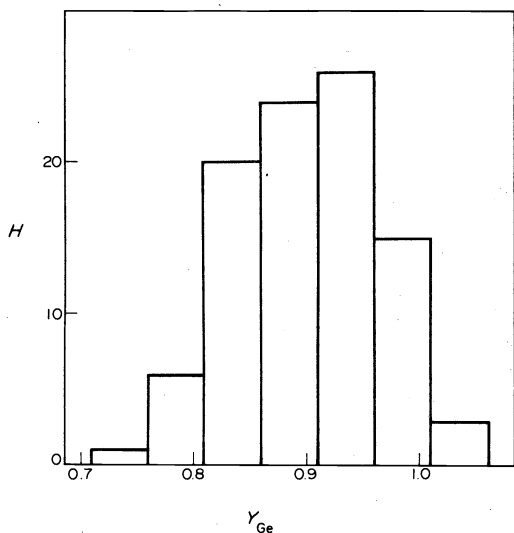


Fig. 1(a). Histogramme de distribution des valeurs Y_{Ge} .

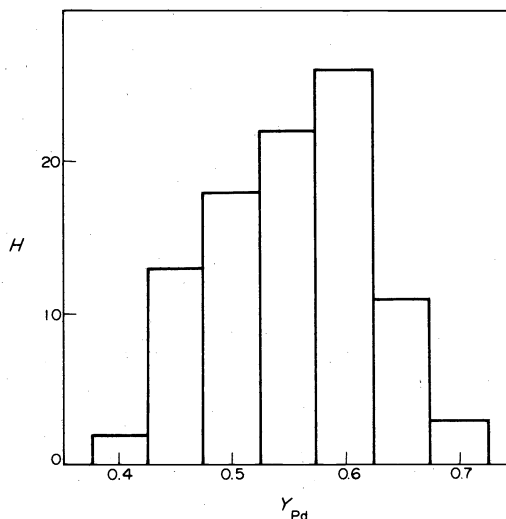


Fig. 1(b). Histogramme de distribution des valeurs Y_{Pd} .

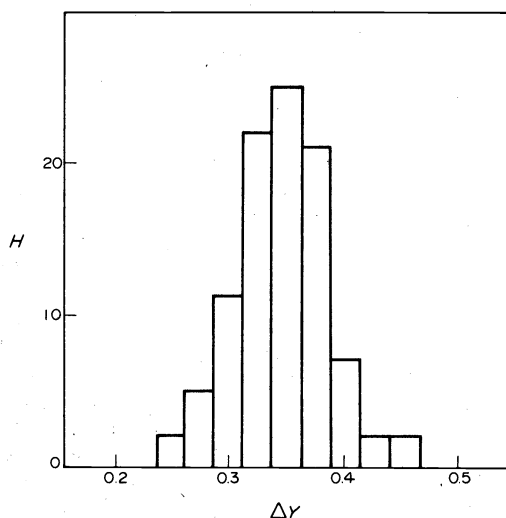


Fig. 2. Histogramme de distribution des valeurs ΔY .

pourrait essentiellement diminuer la migration sans utiliser d'autres dispositifs externes. Le champ magnétique utilisé récemment pour la stabilisation de la décharge,³⁴⁻³⁷ peut bien influencer le pouvoir de détection, mais il est moins efficace pour améliorer la sûreté de l'analyse.

On continue à faire de grands efforts pour l'étude des conditions qui influencent les paramètres spectrochimiques de l'arc et de l'étincelle électrique. Matherny et collaborateurs^{38,39} ont suivi à fond l'influence de l'interruption de la décharge et de la polarité des électrodes sur les résultats de l'analyse. En utilisant des spectres avec résolution dans le temps, ils ont trouvé⁴⁰ les intervalles les plus favorables pour une sûreté optimale de l'analyse. En ce qui concerne l'influence des paramètres électriques de l'arc, on a constaté⁴¹ que la stabilisation de la puissance a effectivement une grande importance, mais si la décharge est bien tamponnée, les différences entre un arc stabilisé et un arc commandé à la main sont infimes.

L'étude de l'étincelle est concentrée surtout sur la résolution dans le temps.⁴²⁻⁴⁴ Simultanément on suit les phénomènes aux électrodes, le mécanisme du transport de l'échantillon dans la décharge,⁴⁶ l'influence de

l'atmosphère.⁴⁷ Du point de vue économique, l'augmentation de la fréquence du train d'étincelles joue un rôle important.⁴⁸ On consacre aussi beaucoup d'importance à la recherche des propriétés de base de la décharge.⁴⁹⁻⁵¹ Dans ce domaine, avec un courant de 100 kA, on obtient des températures de 65,000°K et une vitesse de propagation des particules jusqu'à 2.7 km/sec.⁵²

ETUDE DU PROCESSUS D'EXCITATION DANS QUELQUES SOURCES

Je voudrais maintenant présenter les résultats obtenus au cours de l'étude des étapes successives du processus d'excitation dans certaines sources spectrochimiques. De ce point de vue nous devons établir la différence entre les méthodes discontinues et les méthodes continues d'introduction de l'échantillon dans la décharge.

En ce qui concerne les *méthodes discontinues*, le problème est celui de la vaporisation d'une quantité donnée de l'échantillon du cratère de l'électrode. Les différentes réactions chimiques qui s'effectuent entre les composants de l'échantillon et de l'électrode et influencent leur vaporisation, constituent le premier processus qui s'y déroule. Nous pouvons définir ce processus par le terme de *réactions thermo-chimiques*. Leurs conséquences sont étudiées très attentivement. Mais nous possédons des connaissances beaucoup moins approfondies sur le processus de vaporisation proprement dit. On a suivi le rapport entre les réactions dans l'électrode et l'atmosphère gazeuse dans la décharge de l'arc,⁵³ le processus d'oxydation et de réduction sur la surface des électrodes,⁵⁴ la vitesse de vaporisation des particules libres,⁵⁵ le mécanisme de transport du matériel de l'électrode dans l'étincelle⁵⁶ etc... Mais les procédés chimiques qui se déroulent au cours du processus de la vaporisation de l'échantillon dans l'espace de la décharge, ainsi que la nature des particules, sous la forme desquelles les différents échantillons s'évaporent ne sont pas suffisamment connus jusqu'ici et une étude approfondie pourrait nous apporter beaucoup de renseignements.

L'une des méthodes les plus efficaces pour suivre la cinétique du transport de l'échantillon dans la décharge, est constituée par les courbes de flambage. Des informations plus complètes sur les relations mutuelles entre la vaporisation de plusieurs éléments sont fournies par les courbes relatives intégrales que nous avons proposées,⁵⁷ et qu'on peut obtenir grâce à un procédé très simple.⁵⁸ Le principe et le sens des courbes relatives intégrales de vaporisation est clairement visible sur la Fig. 4 que l'on peut comparer à des courbes de flambages construites de la façon classique (Fig. 3). Ces dernières représentent la variation de l'intensité des raies spectrales au cours d'intervalles de temps donnés. Mais du point de vue du travail spectrochimique pratique, la question qui nous intéresse avant tout c'est de savoir comment l'élément suivi se vaporise par rapport à un autre élément, utilisé dans un but de comparaison. C'est pourquoi il est préférable de porter l'intensité intégrale (c'est-à-dire l'intensité enregistrée depuis le commencement de la vaporisation et pendant un certain temps) de l'élément considéré par rapport à l'intensité intégrale de l'autre élément pendant le même temps. Les courbes relatives intégrales de vaporisation ainsi construites sont représentées -pour les paires de raies spectrales suivies sur la Fig. 4a,b. Ces courbes montrent clairement que l'intensité intégrale du plomb monte considérablement par rapport au germanium, qui ne se vaporise pratiquement qu'après la vaporisation complète du plomb. L'évolution

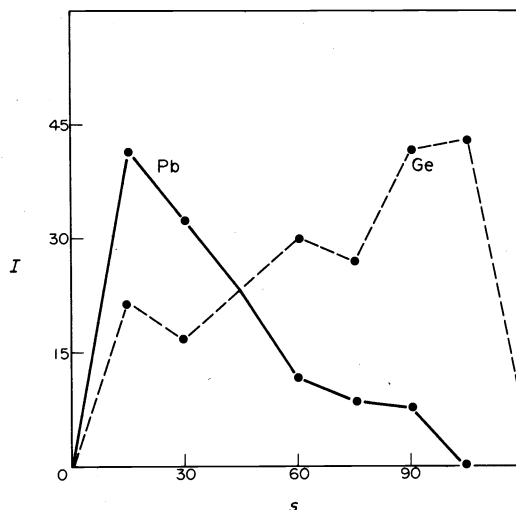


Fig. 3(a). Courbes de flambage de Pb: 283,30 nm et Ge: 265,11 nm. Conditions expérimentales, voir (25).

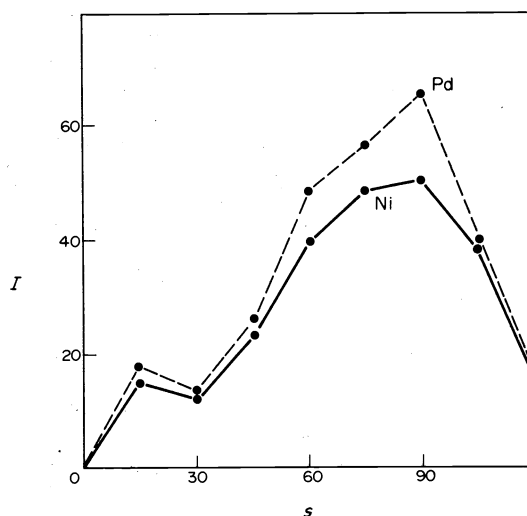


Fig. 3(b). Courbes de flambage de Ni 341,47 nm et Pd 342,12 nm. Conditions expérimentales, voir (25).

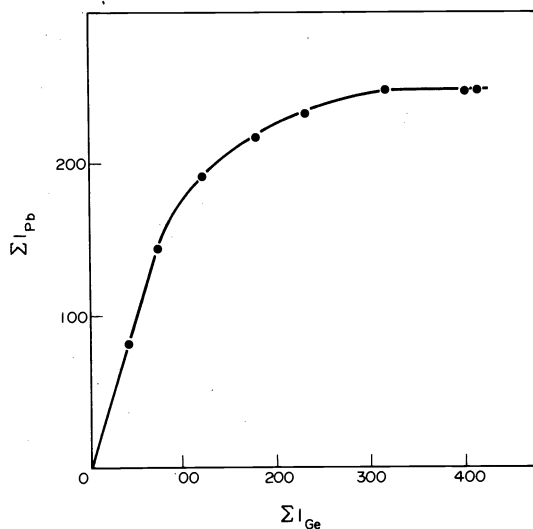


Fig. 4(a). Courbe relative intégrale de vaporisation pour le plomb et le germanium.

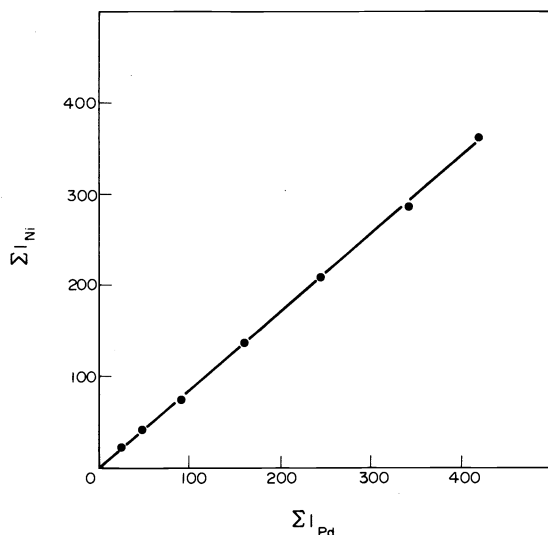


Fig. 4(b). Courbe relative intégrale de vaporisation pour le nickel et le palladium.

linéaire de la courbe de la Fig. 4b montre par contre la vaporisation relativement uniforme du nickel et du palladium pendant toute la durée de la décharge. En utilisant ces courbes on peut accélérer et améliorer l'élaboration de nouveaux procédés analytiques⁵⁹⁻⁶¹ et montrer la possibilité d'utiliser des procédés dans lesquels la vaporisation complète de l'échantillon n'a pas besoin d'être atteinte.

Considérons à titre d'exemple les résultats de notre étude de la vaporisation de différents oxydes (MgO , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) constituant des systèmes binaires et ternaires dans des proportions variées. En suivant ces systèmes, nous avons constaté que la vaporisation des éléments au cours des premières phases est relativement uniforme. En utilisant les courbes relatives intégrales de vaporisation, dites de norme, dans lesquelles l'intensité intégrale des raies spectrales est converties en quantités relatives des éléments vaporisés, on a constaté qu'elles sont sans aucun rapport avec les relations entre les composants suivis dans le mélange initial: c'est toujours la même proportion du second composant qui se vaporise en même temps que le premier et indépendamment de leurs quantités absolues initiales. Le reste du second composant se vaporise tout seul à la fin de l'exposition. La représentation schématique des courbes relatives intégrales de vaporisation normalisées pour différents rapports des composants dans le système $MgO-Fe_2O_3$ est donnée sur la Fig. 5. Cette figure montre qu'au cours des premières phases de la vaporisation, le système s'appauvrit uniformément en MgO et à peu près d'un tiers en Fe_2O_3 et indépendamment des rapports initiaux entre les composants. Après la vaporisation complète du Mg , le reste du Fe arrive dans la décharge.

Cela signifie donc, que dans les premières phases de la vaporisation des composants des systèmes analysés, leur rapport dans la décharge diffère de leur rapport dans l'échantillon, mais en même temps un rapport fixe entre ces relations reste valable. Les résultats obtenus peuvent donc, si on a bien respecté les conditions expérimentales nécessaires pour l'étalonnage et la mesure, procurer une certaine information de base sur les possibilités de travail avec une vaporisation partielle de l'échantillon de l'électrode. Ceci est couramment le cas dans la pratique, quoique on n'ait pas porté assez d'attention à ce

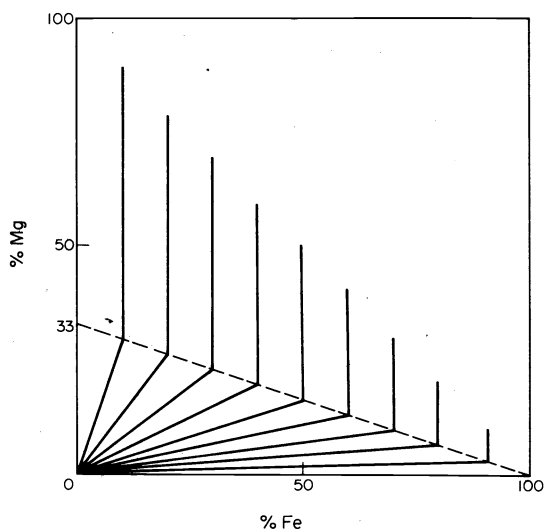


Fig. 5. Courbes relatives intégrales de vaporisation, normalisées pour le système $MgO-Fe_2O_3$.

phénomène. Les écarts qui se produisent sont globalement attribués à l'influence de la matrice et il nous faudra encore déployer beaucoup d'efforts pour pouvoir suffisamment comprendre et décrire plus généralement le processus de la vaporisation des composants des systèmes analysés dans l'espace de la décharge.

La situation diffère si nous suivons le mécanisme du transport de l'échantillon dans la décharge au cours des *procédés continus*. Dans la littérature nous trouvons diverses descriptions et études de différentes façons d'introduire en continu l'échantillon solide dans la décharge. En principe nous pouvons les diviser—d'après la disposition géométrique de la décharge en vue du transport de l'échantillon—en plusieurs groupes, représentés schématiquement sur la Fig. 6 (la direction du transport de l'échantillon est désigné par une flèche).

Le cas a correspond à la méthode de versement introduite par Nedler⁶² et Roussanof.⁶³

Par la suite Roussanoff⁶⁴ a modifié le transport de l'échantillon en soufflant l'aérosol entre des électrodes horizontales (Fig. 6b). Du fait de sa simplicité et de ses possibilités d'exploitation à un coût modéré, cette disposition est très avantageuse pour la réalisation d'un grand nombre d'analyses globales. Mais la précision de l'analyse est relativement faible, surtout si nous considérons la grande influence de la granulométrie et de la matrice.

L'introduction latérale de l'échantillon en poudre (Fig. 6c) fut réalisée par Bouianoff⁶⁵ sur un support de nickel qui sert d'électrode analytique. Cette méthode est utilisée surtout pour l'analyse des laitiers. Il en est de même pour l'introduction de l'échantillon par le dispositif de la "tape machine".⁶⁶ Cependant, dans ce cas l'échantillon doit être fondu, broyé et homogénéisé pour obtenir la précision nécessaire.⁶⁷

Le transport axial de l'échantillon de bas en haut dans la décharge (Fig. 6d) a été réalisé par Noar⁶⁸ et utilisé par d'autres auteurs.⁶⁹⁻⁷⁰ Enfin, considérons l'introduction axiale de l'échantillon de haut en bas (Fig. 6e). Elle peut être réalisée à l'aide d'électrodes en toile métallique d'après Feldman et Ellenbourg,⁷¹ dispositif perfectionné par Czakow.⁷² Avec ces électrodes nous avons étudié de façon détaillée l'alimentation de l'espace de la décharge en échantillon et nous avons constaté que son écoulement

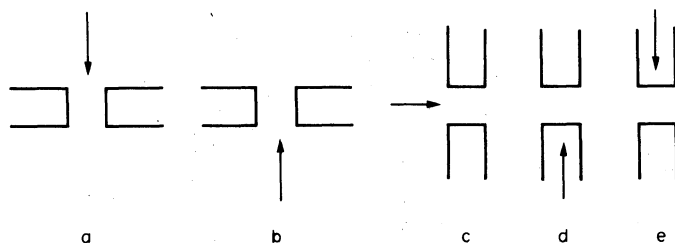


Fig. 6. Différentes méthodes d'alimentation continue de l'échantillon dans la décharge.

est causé par une onde acoustique, provoquée par l'échauffement subit du milieu gazeux au début de la décharge qui est du type interruptif.⁷³

Ce mécanisme d'introduction de l'échantillon de l'électrode explique aussi que l'intensité des raies spectrales dépende du régime d'interruption de la décharge et du changement de polarité des électrodes. L'échantillon qui s'écoule traverse alors l'espace de la décharge en chute libre, par gravité. Ceci est prouvé par le déplacement dans le temps du maximum de la distribution axiale de l'intensité de l'électrode fonctionnelle à l'électrode inférieure, déplacement décelé par l'examen des spectres avec résolution dans le temps.⁷⁴ Cette évolution est représentée graphiquement sur la Fig. 7. Sous l'influence de la haute température du plasma, les différentes particules de l'échantillon se vaporisent peu à peu pendant leur chute, tout en s'appauvrissant d'abord en composants les plus volatils et ensuite seulement en composants moins volatils. Ainsi la distribution axiale des particules des différents éléments que l'on peut déduire de la distribution axiale de l'intensité remplace les courbes de flambage⁷⁵ dans le cas des électrodes en toile métallique. Comme on le voit sur la Fig. 8, les éléments les plus volatils s'observent dans le plasma près de l'électrode en toile métallique tandis que les éléments les moins volatils ne s'observent qu'après un certain temps, qui correspond à une plus grande distance de l'électrode en toile métallique.

Après le transport de l'échantillon dans la décharge, l'étape suivante de l'étude des propriétés spectrochimiques des sources de radiation est celle du comportement des particules dans la décharge.

L'étude approfondie de ce comportement représente

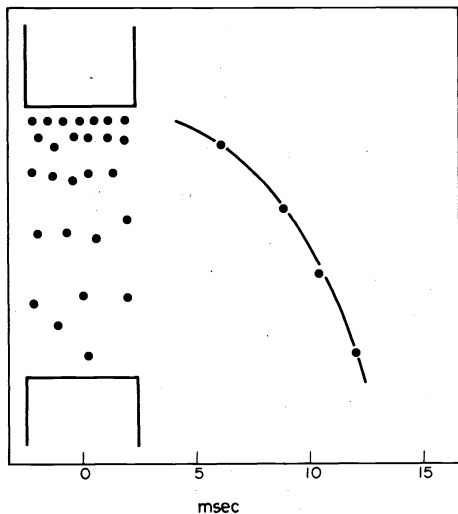


Fig. 7. Variation de la position de l'intensité maximale dans le temps.

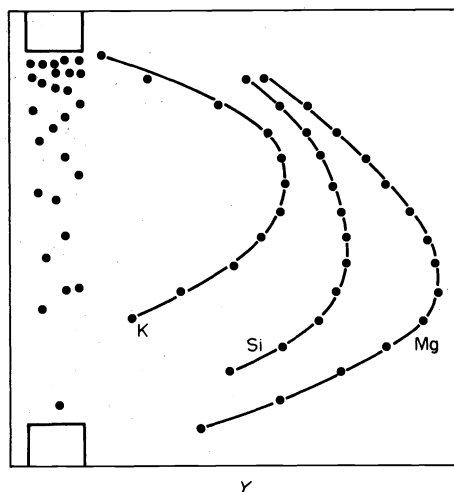


Fig. 8. Distribution axiale du logarithme de l'intensité pour les éléments de volatilité différente.

l'un des problèmes fondamentaux du diagnostique du plasma. Mais on suit avant tout la distribution dans l'espace,⁷⁷⁻⁸⁰ le temps que les particules passent dans la décharge⁸¹⁻⁸⁴ et l'influence de la composition globale du plasma.⁸⁵⁻⁹⁰ Par contre, on ne porte pas, de loin, la même attention aux réactions chimiques qui peuvent se produire dans le plasma,⁹¹⁻⁹² quoique il soit reconnu qu'elles ont une influence considérable sur les résultats de l'analyse.⁹³ Du point de vue de l'utilisation des spectres des radicaux dans des buts analytiques,^{94,95} on a suivi d'une façon détaillée les conditions de leur formation⁹⁶ et on propose aussi une méthode pour suivre l'équilibre des réactions radicalaires dans le plasma. La formation des différents radicaux influence les résultats de l'analyse, c'est pourquoi non seulement l'étude de leur décomposition qui produit des atomes libres est inévitable, mais l'étude des produits créés par les atomes, après avoir quitté le plasma dans ses parties plus froides est également importante. Dans ce sens, on a obtenu certains résultats par l'identification aux rayons X des produits de condensation quittant la décharge et on apprécie généralement les possibilités de cette méthode pour améliorer les résultats d'analyse.

Une étude très détaillée du comportement chimique des différents éléments et de leurs combinaisons à haute température est indispensable. L'étude des réactions thermochimiques a fourni des résultats assez considérables pour pouvoir éclairer les conditions dans lesquelles les différents éléments se vaporisent le mieux dans la décharge. Mais ces problèmes ne resteraient qu'à moitié résolus si on ne réussissait pas à expliquer comment ces éléments libérés réagissent dans la décharge et la quittent avec d'autres constituants présents. Si des radicaux relativement stables se forment, on ne peut

pas obtenir une intensité suffisante de raies en dépit du transport au plasma d'une quantité considérable de l'élément en question. C'est pourquoi nous devons essayer d'obtenir que le plasma ait une composition telle que la plus grande quantité possible de particules dont nous voulons suivre la manifestation spectrochimique demeure observable.

A partir de ces considérations, nous avons réussi à améliorer le pouvoir de détection de la détermination spectrochimique du fluor en utilisant une bande moléculaire CaF. Il est reconnu qu'à part le fluor c'est le calcium (qui se trouve dans l'échantillon en quantité suffisante) qui forme des radicaux relativement stables avec le chlore et l'oxygène.⁹⁷ Cela signifie donc que, pour une teneur en fluor constante, la concentration et l'intensité de la bande spectrale CaF devraient être d'autant plus élevées qu'il y aura moins de chlore et d'oxygène dans le plasma. Mais il était nécessaire de limiter la température de la décharge par introduction d'un tampon constitué par un métal alcalin (Na). Pour ne pas introduire du chlore et de l'oxygène nuisibles à la décharge avec le sodium nécessaire, nous avons utilisé comme tampon du tétraphénylborate de sodium. En accord avec nos suppositions, cette addition a apporté une augmentation relative de l'intensité des bandes CaF par rapport aux additions de NaCl ou de Na₂CO₃.

Il n'était pas dans mon intention de présenter une revue complète de l'état actuel des faits obtenus, des sources utilisées pour l'analyse spectrochimique, de décrire leur théorie, les détails techniques et leurs propriétés. En accord avec le titre de cette conférence, j'ai essayé de montrer certains aspects spectrochimiques et certains problèmes actuels qui en découlent dans le cas de l'utilisation des sources d'excitation classique avec des échantillons solides. J'espère avoir réussi à montrer, au moins partiellement, l'importance des problèmes de caractère à la fois fondamental et appliqué qui restent à résoudre même avec les sources d'excitation les plus abondamment étudiées. Ceci aidera certainement aussi à obtenir des informations précieuses pour l'étude et l'évolution de sources nouvelles.

Le but de toute la recherche dans le domaine des sources de radiation devrait donc être de décrire de la façon la plus convenable la relation entre l'intensité de la raie spectrale et la concentration de l'élément dans l'échantillon⁹⁸⁻¹⁰² en exprimant mathématiquement le plus grand nombre possible d'influences extérieures et d'optimiser les conditions exigées. Tout cela pourrait donner à l'actuelle analyse spectrochimique quantitative expérimentale une base plus solide.

REFERENCES

- ¹P. W. J. M. Boumans, *Philips tech. Rev.* **34**, 305 (1974).
- ²W. W. Meinke and B. F. Scribner, (Eds) Trace characterization, NBS Monograph 100, Washington D.C. (1967).
- ³V. A. Fassel, XVI. C. S. I., *Heidelberg 1971, Hauptvorträge und Berichte*, p. 65. Hilger, London (1972).
- ⁴F. Gebhardt and H. Horn, XVII. C. S. I., Firenze, Preprints, Vol. 2. p. 291 (1973).
- ⁵P. W. J. M. Boumans and F. J. de Boer, *Spectrochim. Acta* **27B**, 391 (1972).
- ⁶K. Laqua, XVII. C. S. I., Firenze, Preprint (1973).
- ⁷V. G. Kondratieva, N. S. Sventickij and K. I. Taganov, *J. prikl. spektroskopii* **13**, 691 (1970).
- ⁸V. G. Kondratieva, *J. prikl. spektroskopii*, **15**, 561 (1971).
- ⁹V. S. Choumanov, *J. prikl. spektroskopii* **14**, 209 (1971).
- ¹⁰J. A. Holcombe and R. D. Sacks, *Spectrochim. Acta* **28B**, 451 (1973).
- ¹¹M. Kliska and M. Marinković, *Spectrochim. Acta* **25B**, 545 (1970).
- ¹²V. Vukanović, M. Simić and D. Vukanović, *Spectrochim. Acta* **29B**, 33 (1974).
- ¹³E. Plško, Vizualní spektroskopie, *Comptes rendus de la conférence*, 4-8.9.1972, Praha, ČSSR, p. 51.
- ¹⁴R. Ritschl, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **13**, 337 (1932).
- ¹⁵R. Schuster, *Spectrochim. Acta* **28B**, 211 (1973).
- ¹⁶V. V. Khokhlov, *J. prikl. spektroskopii* **13**, 152 (1970).
- ¹⁷L. Paksy, *Acta Chim. Hung.* **28**, 17 (1961).
- ¹⁸N. Krasnobajeva and Z. Zadgorska, *Spectrochim. Acta* **26B**, 301 (1971).
- ¹⁹B. Strzyżewska and J. Minczewski, *Spectrochim. Acta* **26B**, 39, 51, 59 (1971); **27B**, 227 (1972).
- ²⁰I. G. Judelevich, I. R. Shelpakova, S. B. Zayakina and O. I. Scherbakova, *Spectrochim. Acta* **29B**, 353 (1974).
- ²¹I. Schoenfeld, *Appl. Spectroscopy* **28**, 276 (1974).
- ²²H. W. Radmacher and M. C. De Swardt, *Spectrochim. Acta* **23B**, 353 (1968).
- ²³E. Plško, *Revue Roumaine de Chimie* **10**, 695 (1965).
- ²⁴E. Plško, *Appl. Spectroscopy* **16**, 695 (1962).
- ²⁵E. Plško and J. Kubová, *Chem. zvesti*, Sous pressé.
- ²⁶E. Plško, *Acta Chim. Hung.* **32**, 419 (1962).
- ²⁷V. S. Ourousov, *J. anal. khim.* **16**, 496 (1961).
- ²⁸B. J. Stalwood, *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 171 (1954).
- ²⁹H. Z. Maecker, *Naturforsch.* **11a**, 457 (1956).
- ³⁰E. Plško, *Spectrochim. Acta* **23B**, 456 (1968).
- ³¹O. Masi, *Boll. Sci. Facolte Ing. Univ. Padova* (1941).
- ³²E. Plško, XVI. C. S. I., *Heidelberg, Preprints*, Vol. 1. p. 214. A. Hilger, London (1971).
- ³³R. J. Decker and D. J. Eve, *Spectrochim. Acta* **25B**, 411 (1969).
- ³⁴V. Vukanović, V. Georgiević, D. Vukanović and M. Todorović, *Spectrochim. Acta* **24B**, 555 (1969).
- ³⁵Ju. Harizanov and Z. Zadgorska, *Spectrochim. Acta* **25B**, 29 (1970).
- ³⁶D. F. Leushacke and H. Nickel, *Spectrochim. Acta* **26B**, 391, 409 (1971).
- ³⁷J. Bril, G. Duverneuil, D. F. Leushacke and H. Nickel, *Spectrochim. Acta* **27B**, 35 (1972).
- ³⁸K. Flórián and M. Matherny, *Chem. zvesti* **25**, 407, 415, 431 (1971).
- ³⁹K. Flórián, V. Juríčková and M. Matherny, *Chem. zvesti* **25**, 421 (1971).
- ⁴⁰M. Matherny, XV. C. S. I., *Madrid, Proceedings* III, p. 253 (1969).
- ⁴¹R. J. Decker, *Spectrochim. Acta* **29B**, 51 (1974).
- ⁴²R. Diermeier and H. Krempel, *Spectrochim. Acta* **25B**, 69 (1970).
- ⁴³A. Strasheim and F. Blum, *Spectrochim. Acta* **26B**, 685 (1971).
- ⁴⁴K. Hirokawa and H. Gotô, *Spectrochim. Acta* **25B**, 419 (1970).
- ⁴⁵A. Strasheim and F. Blum, *Spectrochim. Acta* **28B**, 13 (1973).
- ⁴⁶J. P. Walters, *Appl. Spectroscopy* **26**, 17 (1972).
- ⁴⁷K. Hirokawa, *Spectrochim. Acta* **26B**, 463 (1971).
- ⁴⁸P. Höller, K. Thoma and U. Brost, *Spectrochim. Acta* **27B**, 365 (1972).
- ⁴⁹A. Petrakiev, *J. prikl. spektroskopii* **12**, 21 (1970).
- ⁵⁰V. N. Skopko and L. A. Razouvaeva, *J. prikl. spektroskopii* **12**, 203 (1970).
- ⁵¹A. A. Chtscherbakov, *J. prikl. spektroskopii* **15**, 610 (1971).
- ⁵²N. I. Fal'kovskij, *J. prikl. spektroskopii* **14**, 378 (1971).
- ⁵³P. W. J. M. Boumans, *Spectrochim. Acta* **24B**, 585, 611 (1969).
- ⁵⁴Z. L. Szabó, *Spectrochim. Acta* **29B**, 231 (1974).
- ⁵⁵R. Avni, *Spectrochim. Acta* **28B**, 189 (1973).
- ⁵⁶E. G. Marinkov and G. M. Livchits, *J. prikl. spektroskopii* **12**, 131 (1970).
- ⁵⁷E. Plško, *Chem. zvesti* **18**, 830 (1964).
- ⁵⁸E. Plško and J. Kubová, *Chem. zvesti* **27**, 781 (1973).
- ⁵⁹L. Koller and M. Matherny, *Chem. zvesti* **20**, 561 (1966).
- ⁶⁰A. Nová-Špačková, *Symposium sur les méthodes de la détermination des concentrations basses*, Smolenice, 1969, UK Bratislava, p. 119.
- ⁶¹J. Medved and E. Martiny, *Ibid.* p. 151.
- ⁶²V. V. Nedler, *Zav. lab.* **21**, 1056 (1955).
- ⁶³A. K. Roussanov and T. I. Tarassova, *J. anal. khim.* **10**, 267 (1955).

- ⁶⁴A. K. Roussanov and V. S. Vorob'iev, *Zav. lab.* **30**, 41 (1964).
⁶⁵N. V. Bouianov, *Izv. ANSSSR, ser. fiz.* **19**, 1 (1955).
⁶⁶A. Danielsson, F. Lundgren and G. Sundkvist, *Spectrochim. Acta* **15**, 122, 126, 134 (1959).
⁶⁷P. Höller and K. Slickers, *Arch. Eisenhüttenw.* **38**, 831 (1967).
⁶⁸J. Noar, *Spectrochim. Acta* **9**, 157 (1957).
⁶⁹T. Kántor and L. Erdery, *Talanta* **13**, 1289 (1966).
⁷⁰J. Štefanec, Dissertation, Univ. J. E. Purkyně, Brno (1968).
⁷¹C. Feldman and J. Ellenburg, *Anal. Chem.* **27**, 1714 (1955).
⁷²J. Czakow, *Rev. Université Mines* **15**, (9^e), 341 (1959).
⁷³E. Plško, *Emissionsspektroskopie*. Akademie, p. 225. Berlin (1964).
⁷⁴E. Plško, *Chem. zvesti* **17**, 285 (1964).
⁷⁵E. Plško, *Chem. zvesti* **16**, 777 (1962).
⁷⁶P. W. J. M. Boumans, *Theory of Spectrochemical Excitation*. A. Hilger, London (1966).
⁷⁷E. V. Smirnova and I. A. Krinberg, *J. prikl. spektroskopii* **13**, 5 (1970).
⁷⁸G. S. Ambrok, *J. prikl. spektroskopii* **14**, 383 (1971).
⁷⁹M. Rekalíć and V. Vukanović, *Appl. Spectroscopy* **28**, 244 (1974).
⁸⁰R. J. Decker and P. A. Mc Fadden, *Spectrochim. Acta* **30B**, 1 (1975).
⁸¹M. A. Serd and Ya. D. Raikhbaum, *J. prikl. spektroskopii* **12**, 606 (1970).
⁸²V. M. Vukanović, M. S. Todorvić and T. A. Mihailidi, *Spectrochim. Acta* **30B**, 31 (1975).
⁸³M. N. Perić, P. S. Todorović and V. M. Vukanović, *Spectrochim. Acta* **30B**, 21 (1975).
⁸⁴J. Bril and G. Duverneuil, *Spectrochim. Acta* **25B**, 21 (1970).
⁸⁵R. J. Heemstra, *Appl. Spectroscopy* **24**, 568 (1970).
⁸⁶Z. L. Szabó and I. Tóth, *Spectrochim. Acta* **27B**, 107 (1972).
⁸⁷Z. L. Szabó and I. Tóth, *Spectrochim. Acta* **27B**, 117 (1972).
⁸⁸M. Tripković and V. Vukanović, *Spectrochim. Acta* **26B**, 131 (1971).
⁸⁹B. Pavlović, V. Vukanović and N. Ikonomov, *Spectrochim. Acta* **26B**, 109 (1971).
⁹⁰N. Ikonomov, B. Pavlović, V. Vukanović and N. Rakičević, *Spectrochim. Acta* **26B**, 117 (1971).
⁹¹V. Vukanović, N. Ikonomov and B. Pavlović, *Spectrochim. Acta* **26B**, 95 (1971).
⁹²Z. L. Szabó and L. Pöpl, *Spectrochim. Acta* **27B**, 127 (1972).
⁹³W. F. Morris and E. F. Worden, *Appl. Spectroscopy* **25**, 305 (1971).
⁹⁴O. B. Trochkina, *J. prikl. spektroskopii* **14**, 583 (1971).
⁹⁵K. T. Vil'danova, *J. prikl. spektroskopii* **15**, 796 (1971).
⁹⁶M. Herkel'ová, *Chem. zvesti* **26**, 502 (1972).
⁹⁷M. Herkel'ova, Dissertation ÚACh SAV, Bratislava (1970).
⁹⁸G. V. Ovetchtin, L. E. Sandrigailo and N. N. Bachtovariaev, *J. prikl. spektroskopii* **12**, 27 (1970).
⁹⁹K. I. Tanganov and V. G. Travina, *J. prikl. spektroskopii* **15**, 5 (1971).
¹⁰⁰S. Suckewer, *Spectrochim. Acta* **26B**, 515 (1971).
¹⁰¹L. Rost, *Spectrochim. Acta* **24B**, 635 (1969).
¹⁰²T. Kántor and E. Pungor, *Spectrochim. Acta* **29B**, 139 (1974).