

水及土壤浸出液中微量 鈣、鋇、鋇的光譜測定

方肇倫 張桂兰

(中国科学院林业土壤研究所)

一、引言

为了研究辽宁省生物地球化学特性与地方病的关系,須分析飲水中及土壤浸出液中的鈣、鋇、鋇等元素的含量,及他們之間的比例。对这些元素进行了定量分析,已有的化学方法和火焰光度法^[1]的灵敏度是不够的。

用光譜法来分析鋇、鋇則可达到較高的灵敏度。但文献中已有的鈣、鋇、鋇的溶液光譜分析方法,大都不是把它們在同一次处理和攝譜中进行測定的,这是因为在測定鋇、鋇时常用鈣、鎂作为內标或緩冲剂^[2,3,4]。为了簡化手續,我們希望鈣、鋇、鋇能同时測定。

Hartmann 等^[5]使用銅內标同时測定了鈣、鋇、鋇,但測定的是高浓度的溶液。我們所分析的水样中,即使濃縮十倍以后,每毫升中含鋇、鋇也只各有 0.1—5 微克,鈣則达每毫升数十至数百微克。

在对含有鋇、鋇、鈣的溶液进行分析时,很多文献中都采用了各种类型的杯电极^[3,6,7],有些文献中也应用了平头碳电极,把滴在上面的試液烘干后进行分析^[5,8]。应用平头电极操作起来比較簡單,灵敏度也还可达到要求。我們用平头碳电极进行了实验。在用交流活化电弧作为光源时,发现在鋇、鋇灵敏綫出現的区域碳弧背景干扰严重。Shalimoff 等^[8]以火花为光源,利用大色散率攝譜仪却没有发现这种現象,但当他們使用銅电极——火花法时——发现了在这一区域背景干扰严重。我們使用交流电弧中型攝譜仪,以銅电极进行試驗并没有产生这种干扰情况。

在很多文献中,如前所述,使用了碳酸鈣作为緩冲剂来消除第三元素的影响,但这样就不能再对鈣的含量进行測定。Shalimoff 等以氯化鈉作为緩冲剂在一定程度上消除了鈣对 Ca/Sr 比例的影响,但却認为其作用并不理想。我們也以氯化鈉进行了实验,其緩冲作用在我們所选定的工作条件下还是令人滿意的。

已有文献指出,在分析鈣、鋇、鋇中較成功的內标元素除了一些不是分析对象的碱土金属外,还有銅^[5,9]、鋇^[3]、鋇^[7]。由于要对鈣进行測定,同时样品中含鈣、鎂又比較多,所以沒有考虑用碱土金属作为內标元素;鋇、鋇則較为昂貴;用銅作为电极,銅的內标作用也不好。因之,我們对鋇进行了实验,发现其內标作用是完全滿意的。

因此,我們采取的条件是:交流活化电弧光源,平头銅电极,氯化鈉作为緩冲剂,鋇为內标元素。这样的分析条件使結果达到了所要求的准确度与灵敏度。灵敏度 $1 \times 10^{-5}\%$ 和文献中所达到的灵敏度相近,誤差大都小于 $\pm 5\%$,偏差稍高于文献中所达到的精密度。

二、实验条件

1. 试样的处理

把 250 毫升水样,预先在瓷蒸发皿中浓缩至 15—20 毫升。为了保证任何成份不致在浓缩时析出,在浓缩终了时加入 1 毫升 0.6N HCl,煮沸后趁热过滤,用少量水洗滌滤纸。把全部滤液移入 25 毫升容量瓶中,加入 1 毫升浓度为 1 毫克 Zn/毫升的硫酸锌水溶液作为内标,再加入 300 毫克氯化钠 (AR 或 GR),把溶液稀释至刻度。这样获得溶液的浓度是原液的十倍。

土壤浸出液试样处理如下:称取 1 克风干土用 0.5N NaCl 以倾注法对土壤进行淋洗,至滤液中不再发现钙离子为止(用饱和草酸钠溶液滴入,加热后冷却,稍静置,如无沉淀可认为测定离子已全部浸出)。把全部滤液移入 100 毫升容量瓶,加入 4 毫升内标锌溶液(浓度 1 毫克/毫升),加入 4 毫升 0.6N HCl,用 0.5N NaCl 补至刻度不再进行浓缩。这样获得的溶液中 NaCl 含量较测定水时高约一倍。虽在此浓度 NaCl 的含量已不能影响钙、锶、钡等谱线的强度,但为了保证电极表面情况与制备标准曲线时一致,仍以另一套 NaCl 浓度高一倍的标准,制备土壤浸出液的标准曲线。或在电极上滴加溶液时少加一倍,测后进行换算。

2. 电极的处理

分析试样用的电极为 8 毫米直径的平头电解铜电极。使用前用稀硝酸处理擦净,挫去表层及棱角,用酒精擦去油渍。在把水样滴在电极表面之前,电极进行预热(55°—60°C)一刻钟。趁热把 0.025 毫升浓缩过的水样用微量注射器(医用)分别滴在上下电极表面上,使液滴全部盖住电极表面。滴后立刻在恒温箱中烘干,控制温度在 55°—60°C 下进行蒸发,20 分钟后可干燥。摄谱前电极应保存在干燥器内,否则试样要进行潮解,严重影响分析结果。每一试样要摄谱三条。需电极六支。

3. 摄谱条件

Q—24 型中型石英摄谱仪。狭缝 9 微米。光源 ДГ—2 型交流电弧,外源电压 220V,电流 6.0 安培(点火系统初级线圈电流 0.2 安培,放电盘距离 1.1 毫米)。三透镜聚光系统,在第二透镜前用遮光板遮去电极头投影。上、下电极为电解铜电极,平头,直径 8 毫米,上、下电极上都滴上水样,电极距离 2 毫米。曝光时间 30 秒(无预燃),干板用苏 НИКФИ—III 类(或 II 类)。

4. 分析线对

分析线对为 Sr II 4215.52——Zn I 4722.16

Ba II 4554.04——Zn I 4722.16

Ca I 4425.44——Zn I 4722.16

三、标准曲线(工作曲线)的制作

制作标准曲线所使用的标准样品是用纯氯化物配制成的(钙、镁的标准液是用碳酸盐溶于盐酸后配制而成)。通过样品的定性分析,发现其中最主要的成分是钙、镁,而且当钙多时镁在大多数情况下也多。我们在配制标准样品时考虑了这种情况,除待测定元素外,

还加入了镁。镁的量是视钙量多少决定的。标准试样中也加入 1 毫升标准锌溶液和 300 毫克氯化钠，1 毫升 0.6N 的 HCl。标准试样成分如下：

表 1

标准样本号 \ 离子	Sr (毫克/升)	Ba (毫克/升)	Ca (毫克/升)	Mg (毫克/升)
1	0.40	0.40	40.0	20.0
2	0.50	0.50	80.0	40.0
3	0.72	0.72	120.0	60.0
4	1.00	1.00	160.0	80.0
5	2.00	2.00	248.0	124.0
6	3.00	3.00	400.0	200.0
7	4.00	4.00	480.0	240.0
8	5.00	5.00	640.0	320.0

每一标样摄谱三条，取其谱线换值黑度(w)平均值。标准曲线是用在两张板上的两次测定平均值制作的。以换值黑度差 Δw 对浓度对数作图(图1, 2, 3)。由于在工作中没有找到足够纯的氯化钠，而氯化钠的用量又比较大，所以杂质造成一定的空白值，使内标曲线在低浓度部分发生弯曲现象。但是我们在分析样品时也加入了同量的氯化钠，所以只要在曲线低浓度部分标样配得多一些，这种现象不会带来很大的误差。事实上，从第八部分的数据可以看出，浓度低的水样的再现性并没有降低。我们在扣除了空白值以后，得到了完全直的工作曲线，不过我们认为在实际测定中作这种校正似乎是不必要的。

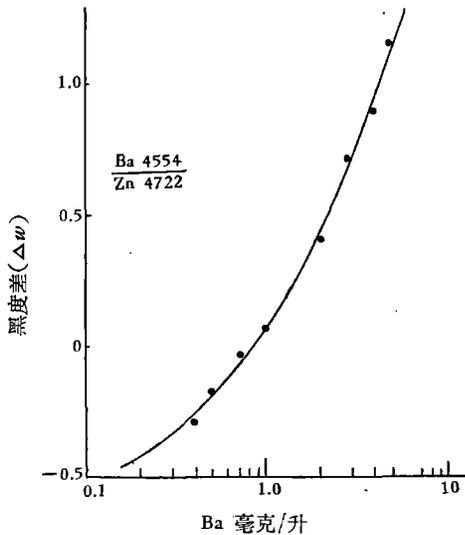


图 1

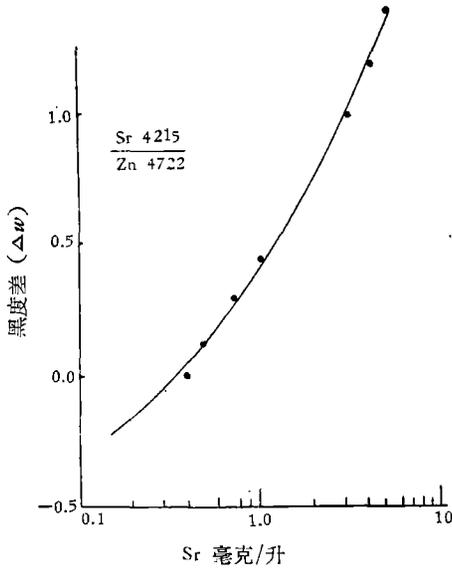


图 2

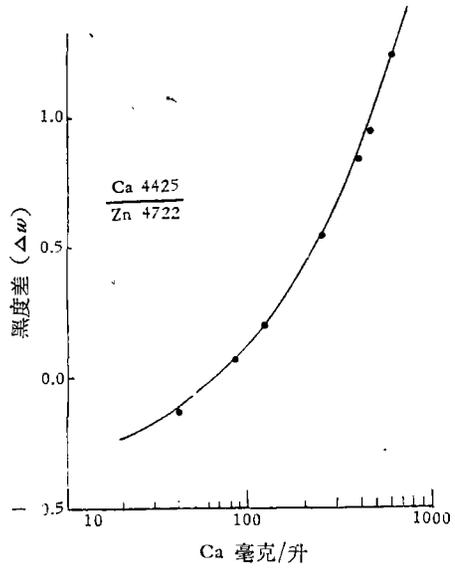


图 3

四、鈣、鎂含量对鋇、鋇譜綫强度的影响及缓冲剂的选择

定性分析的结果表明在水样中鈣、鎂含量是占绝对优势的。其他元素的含量都比较低。因此,在进行鋇、鋇的测定时,首先要考虑鈣、鎂的存在对鋇、鋇譜綫强度的影响。Боровик-Романова 等^[7]在测定溶液中的鋇时,在配制的标样中加入了与试样中相近似的鈣、鎂量,而没有再考虑鈣对鋇的影响。在我们的分析中发现鈣、鎂量在实际水样中的变化是相当大的,即:由每升含几毫克到一百毫克以上(在浓缩液中几十倍)。

虽然总的趋势是鋇鋇含量越少鈣鎂也愈少,从而在配制标准液时可以考虑这一点,使其成分尽量与实际水样相一致,但这一趋势不是绝对的;考虑鈣、鎂含量对鋇、鋇譜綫强度的影响仍然是很必要的。

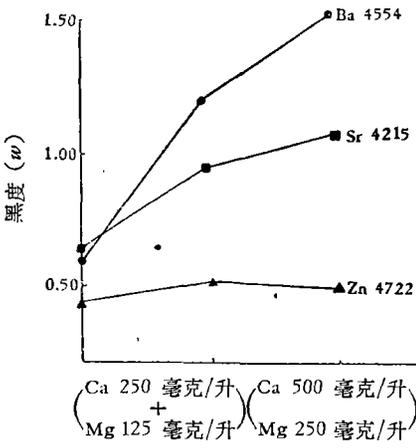


图 4

我们在含鋇、鋇量相同(各为 5 毫克/升)的几个溶液中加入不同的鈣鎂量(即: Ca:0 毫克/毫升, 250 毫克/升, 500 毫克/升; Mg:0 毫克/毫升, 125 毫克/升, 250 毫克/升)和内标元素——鋇。测定结果发现以下规律:当鈣、鎂量升高时鋇、鋇的譜綫强度也升高,鋇更多些,但并非是直线上升的关系,当鈣、鎂量较高时鋇、鋇的譜綫增强现象渐趋缓和。鈣、鎂含量的变化对鋇的影响并不是很大的(图 4),这样就不能用鋇作内标的办法来

消除这种第三元素的影响。

由于以上的原因,同时又因为在上述条件下燃弧不够平稳,再现性不好,所以选择一个缓冲剂就更成为重要的了。

我們根据 Shalimoff 的工作,用氯化鈉作为緩冲剂进行了实验,发现氯化鈉可以使鈣、锶、钡、鋅的譜綫增強。氯化鈉含量在 2 毫克/毫升以下时这种增強是随着氯化鈉浓度增加而加剧的,此后这种加剧現象基本停止,但这时并未消除鈣、鎂对锶、钡綫增強的影响。繼續增加氯化鈉浓度的結果,发现在浓度 12 毫克/毫升时已完全消除鈣、鎂的影响。这时鈣、鎂量的变化已不能引起锶、钡、鋅在譜綫强度上的改变。由于这时燃弧稳定,再現性也大有改进。图 5 中每一点都是单次摄譜結果,含钡、锶量一律为 5 毫克/升。1—6 号含鈣 250 毫克/升,鎂 125 毫克/升; 7—10 号含鈣 500 毫克/升,鎂 250 毫克/升。从图中可以看出,虽然前后鈣、鎂量相差一倍,但从点的分布,看不出明显的区别。从点的分布情况来看,再現性也是滿意的。

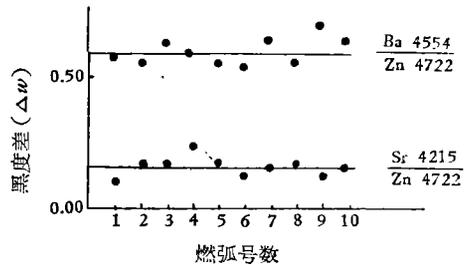


图 5

五、溶液酸度对譜綫强度的影响

我們用不同酸度的溶液进行实验的結果,发现鈣、锶、钡含量相同的溶液在不同酸度下的譜綫强度是不一样的。酸度的变化对鋅綫的强度却没有类似的影响,所以就影响了 Ba/Zn、Ca/Zn、Sr/Zn 比值。实验結果如图 6。对锶、钡來說,譜綫强度在酸度相当于 0.025 N HCl 以下时变化最剧,以后則趋向緩和。鈣的綫强則在相当于 0.04N HCl 酸度时才趋向緩和。另外,我們还发现在不加酸时,或当酸度很高时,測定的再現性都不好。这样,考虑到再現性和灵敏度(酸度高时較灵敏),又考虑到不使酸度落在譜綫黑度随酸度变化最剧的区域内,最后选定相当于 0.025N HCl 的酸度作为測定水样的酸度。为此在 25 毫升水样中加入 0.6 N HCl 1 毫升。在样品酸碱度过强时,应在加酸前首先調至中性,但在分析飲水时很少有这种必要性。

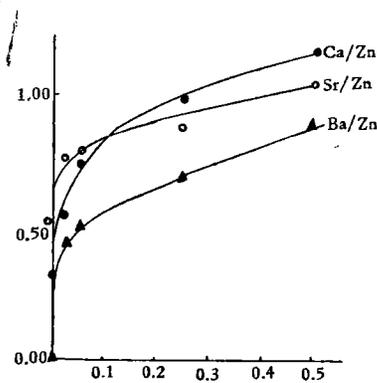


图 6

六、分析綫对的选择

因为锶、钡的含量都很低,所以我們选择了在譜片上最强綫作为分析綫,钡的分析綫是最灵敏綫 4554.042 II (1,000R), 锶的分析綫是 4215.5249。开始我們企图用锶的最灵敏綫 4607.331 I (1,000R) 作为锶的分析綫,但发觉在使用苏联 НИКФИ—II 或 III 类底片时,在 4215 附近的綫段底片灵敏度較 4607 附近高,所以 Sr 4215.524 II (300R) 反而显得更强些。因此我們就放弃了 Sr 4607。鈣的分析綫是 Ca 4425.44 I, 这条綫在我們所測的浓度范围黑度适中,如果需要測定更低的含量,可选择較灵敏的分析綫,锶、钡的分析范围是 0.1—10 毫克/升,鈣是 5—100 毫克/升。

作为內标元素,我們采用了鋅,这一元素在一般水样和土壤浸出液中含量是极低的,

鋅是揮发次序較靠前的元素,而鋇、錒、鈣較迟,但在加入 NaCl 作为緩冲剂的条件下,分馏效应已根本消除,从所进行的燃烧实验中得出的燃烧曲线(图 7)来看,分析线对的黑度变化趋势是非常一致的,虽然我们使用了一条原子线 Zn 4722.16 I 和两条离子线 Sr 4215.52 II 和 Ba 4554.04 II 来組成錒、鋇的分析线对,但这都没有影响鋅的内标作用,

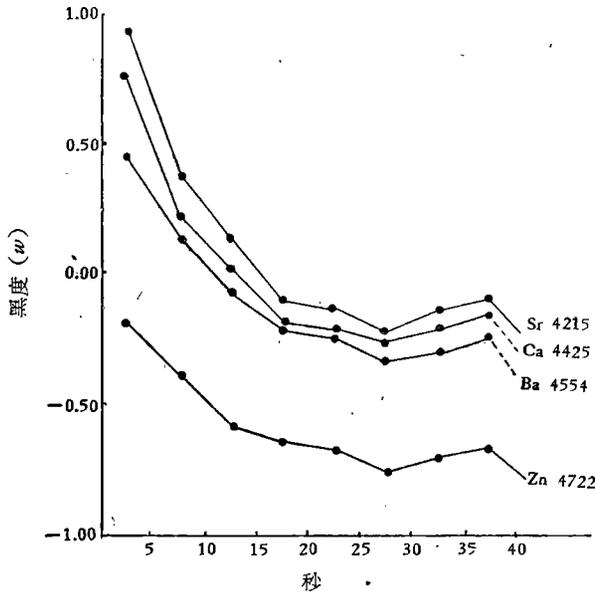


图 7

因此,可以认为,鋅的内标作用是使人满意的,这是緩冲剂有效地控制了弧焰温度的原因,試液中所加入的鋅量使分析线对的換值黑度差(Δw)在我们所分析的元素含量范围内,恰在零附近。

七、分析的准确度

为了检查再现性,我们把一些水样在不同的谱片上,由非固定的分析者、用控制試样法进行了重复,结果如表 2,每一个数据都是由三次摄谱的平均值得出的,数据都是原水样中的浓度,比测定时的浓度低十倍。

从表中可以看出,分析的相对偏差大多数都在 5% 以下,少数达 5—7%。

为了证实緩冲剂确实消除了第三元素的影响,我们把用控制試样法得出的结果和用增量法¹⁾得出的结果进行了对比。两种方法分析的结果是基本上吻合的(表 2)。这说明 NaCl 已经有效地控制了鈣、鎂或可能存在的其他离子对錒、鋇线强的影响。

我们用鈣的光谱分析结果和化学法²⁾分析结果进行了比较,以便进一步检查分析的准确度(表 4),二者相差一般在 1 毫克/升左右。除掉个别含量低于 6 毫克/升的情况外,光谱法与化学法平均相差 6%。

- 1) 在增量法测定时,每一水样增量了两个試样,增入試剂的量在水样中的最后浓度相当于 Ba 1.00、2.00 毫克/升, Sr 1.00、2.00 毫克/升, Ca 160.0 毫克/升、248.0 毫克/升。我们从结果中扣除了空白值。
- 2) 化学法采用以紫脲酸胺为指示剂,用 EDTA 滴定的容量法。用此法滴定有时終点不清,这些数据没有采用。

表 2

編 号	2 号			3 号			5 号		
	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca
第一次分析(毫克/升)	0.052	0.060	9.4	0.068	0.076	12.2	0.190	0.175	25.0
第二次分析(毫克/升)	0.054	0.060	8.7	0.078	0.079	12.5	0.195	0.200	25.5
第三次分析(毫克/升)	0.051	0.055	8.0	0.074	0.072	12.2	0.197	0.195	23.8
平 均	0.052	0.058	8.0	0.073	0.075	12.3	0.194	0.190	24.8
三次分析平均绝对偏差	0.001	0.002	0.5	0.004	0.003	0.1	0.003	0.010	0.6
三次分析平均相对偏差(%)	2.0	3.5	6.2	5.6	4.0	0.8	1.5	5.3	2.4

編 号	7 号			16 号			89 号		
	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca
第一次分析(毫克/升)	0.400	0.405	51.8	0.031	0.056	8.0	0.048	0.075	16.8
第二次分析(毫克/升)	0.410	0.408	44.0	0.032	0.053	8.7	0.048	0.076	15.5
第三次分析(毫克/升)	0.380	0.390	45.0	—	—	—	0.056	0.084	16.3
平 均	0.397	0.401	46.9	0.032	0.054	8.4	0.051	0.078	16.2
三次分析平均绝对偏差	0.011	0.007	3.3	0.001	0.002	0.4	0.003	0.004	0.5
三次分析平均相对偏差(%)	2.8	0.2	7.2	3.1	3.7	4.8	5.9	5.1	3.1

表 3

編 号	1 号			13 号			27 号			89 号		
	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca
控制试样法 (毫克/升)	0.094	0.230	34.0	0.095	0.060	—	0.54	0.095	13.0	0.051	0.078	16.2
增量法 (毫克/升)	0.094	0.224	31.0	0.110	0.058	—	0.45	0.088	13.0	0.050	0.066	16.2
相 差	0.000	+0.006	+3.0	-0.015	+0.002	—	+0.09	+0.007	0.0	+0.001	+0.012	0.0

表 4

編 号	81	36	41	24	29	23	52	65	14
Ca(毫克/升)光谱法	7.0	5.7	6.2	12.8	6.4	7.6	12.50	13.2	24.8
Ca(毫克/升)化学法	6.0	4.6	5.6	11.8	6.4	7.6	11.0	12.9	25.2
相 差(毫克/升)	+1.0	+1.1	+0.7	+1.0	0.0	0.0	+1.5	+0.3	-0.4
相 对 誤 差(%)	15.5	21.31	0.1	8.1	0	0	13.2	2.3	-1.6

八、問題討論

1. 定标曲线的弯曲問題

所有的三条定标曲线都是弯曲的,尤其是在低浓部分,我們认为这是由于 NaCl 的含量比較高而純度不够所引起的,并非由于电极沾污所致,含钙、锶、钡很低的试样测定时的再现性并不低的事实就是証明(表 5),另外,我們还认为也不是背景引起的,首先背景并不深,再者,在水样中的被测元素含量附近,分析线对的 Δw 值近于 0,背景的影响应基

本消除。但我們觉得只要定标曲线作得好,空白试样中所含的鈣、鋇、鋇并没有影响測定的再現性及准确度,所以我們没有考虑它的影响。

表 5

編 号	74 号			39 号			1 号 标 样		
	Ba/Zn	Sr/Zn	Ca/Zn	Ba/Zn	Sr/Zn	Ca/Zn	Ba/Zn	Sr/Zn	Ca/Zn
第一次摄譜 Δw 值	-0.760	-0.245	-0.375	-0.440	-0.020	-0.072	-0.350	-0.020	-0.110
第二次摄譜 Δw 值	-0.725	-0.257	-0.355	-0.492	-0.140	-0.166	-0.354	-0.040	-0.120
第三次摄譜 Δw 值	-0.700	-0.203	-0.316	-0.515	-0.185	-0.185	-0.312	-0.004	-0.102
样品中 Ca, Ba, Sr 含量(毫克/升)	0.005	0.014	0.5	0.010	0.027	3.7	0.040	0.040	4.0

2. 关于浓缩水样时鋇、鋇的硫酸盐析出的可能性問題

为了使水样中的鋇、鋇含量达到可測的范围内,样品被浓缩了十倍,因此就必须考虑鋇和鋇,尤其是鋇,在有硫酸根存在的条件下,以硫酸盐析出的可能性。

硫酸鋇在 25°C 时的溶解度是 2.5 毫克/升,即約 1.6 毫克/升鋇。一般水样中,在浓缩十倍后鋇很少达到这样高的浓度,但为了避免在硫酸根特別高的一些情况下,或者是由 NaCl 带入了一定量的鋇、鋇的情况下产生沉淀现象,在过滤前还是預先加入了測定时需要的 1 毫升 0.6N HCl,在含鋇特別高的情况下还預先加入了 NaCl (300 毫克/25 毫升),这样靠酸度的增加和 NaCl 的盐效应都能提高硫酸鋇的溶解度很多。在这种条件下我們对 25 毫升含鋇、鋇最多的 8 号标样人为地加入了約 3 毫克的硫酸鋇,并未观察到沉淀现象,把此试样进行測定并未发觉含量降低的现象,由此可以得出結論,在加入 HCl 和 NaCl 后可以完全安全地进行浓缩和过滤。

3. 試液在电极表面停留時間对再現性的影响問題

我們在实验中发觉,如果試液在电极表面停留的时间过长,由于溶液中有酸存在,就会产生对电极的侵蚀,严重地影响再現性。同样,如果試液在电极停留的时间长短不一,也会影响再現性。因此,在电极上蒸发試液时,就要严格控制蒸发时间和温度,使蒸发速度一致,不致太快和太慢,必須注意的是,过快的蒸发会使残渣在电极表面形成一层不均匀的膜,也不利于再現性,經過試驗,我們认为經過預热的电极(預热可以减少蒸发時間上的差别,同时又可縮短蒸发時間),在 55°—60°C 蒸发是最适宜的,在这样的温度大約需要 20 分鐘就可全部蒸干。

蒸发時間长短不一影响再現性的原因可能是这样的,酸对电极的侵蚀程度和它們互相接触的时间是有直接关系的,蒸发時間的长短就会影响到相互作用的时间,也会影响到电极表面的侵蚀程度和燃弧时的激发情况。因此,忽视这个因素就会造成再現性的降低。

4. 試液酸度强弱对譜綫强度和再現性的影响問題

关于这个問題,在第五部分已經提到,对于产生这种现象的原因还不够清楚,不过我們发觉在酸度接近 pH 7 时,蒸发的残渣膜是不均匀的,大部分集中在外圈,燃弧时很易击落,这样就会影响再現性,在有少量酸存在时則形成的膜比較均匀。因为生成了氯化鋇,所以膜是綠色的,这时再現性是比較好的。酸度比較高时,試液对电极的侵蚀比較严重,完

全一致的条件是不太容易控制的，所以这时再现性就没有低酸度时好。至于在少量的酸存在时形成的膜比较均匀的现象，还有待进一步研究，试液酸度影响谱线强度的原因我们估计可能是因为氯化铜的形成所引起的，但这方面也还要进一步实验方能下结论。

最后，必须说明，在本项试验中，中国科学院金属研究所何怡贞同志自始至终都给予极热情的帮助和指导，并且进行了最初的条件探索工作。谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Hinsvark Orville N., Wittwer Sylvan H.: 1953. *Analyt. Chem.*, 25, No. 2, 320—2.
- [2] Kulp: 1952. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 63, 701.
- [3] Wilska S.: 1951. *Acta Chem. Scand*, 5, 1368.
- [4] Turekian K. K., Gast P. W., Kulp J. L.: 1957. *Spectrochim Acta* 9, 40—46.
- [5] Werner Hartmann, B. E. Prescott: 1948. *J. Opt. Soc. Amer.*, 38, No. 6 536—541.
- [6] James Cardell: 1952. *J. Appl. Spectroscopy*, 6, No. 4, 11—3.
- [7] Боровик-Романова Т. Ф. и др.: 1954. *Ж. Анал. Хим.* 9, 265.
- [8] Shalimoff G. V. 等: 1958. *J. Appl. Spectroscopy*, 12, No. 4, 120—122.

THE SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF MICRO-QUANTITIES OF CALCIUM, STRONTIUM AND BARIUM IN WATER AND SOIL EXTRACTS

FONG CHAO-LUEN AND CHANG KWEI-LIAN

(*Institute of Forestry and Pedology, Academia Sinica*)

(SUMMARY)

A spectrographic procedure using copper electrodes, a medium dispersion quartz spectrograph (Q 24), and an activated a.c. arc as light source for the determination of micro-quantities of calcium, strontium and barium in water and soil extracts is described.

300 mg sodium chloride are added to 25 ml of the solution to be determined, as spectrographic buffer; then 1 ml 0.6 N HCl, and finally 1 mg zinc (as zinc sulfate) is added as internal standard. 0.025 ml of this solution is transferred to the upper and lower electrodes and evaporated to dryness at 55—60°C. The electrodes are excited at 6 amperes for 30 seconds.

The analytical line pairs used are: Sr4215.52/Zn4722.16, Ba4554.04/Zn4722.16, Ca4427.44/Zn4722.16.

Samples with as low a concentration as 0.1γ/ml may be determined with a precision of better than ±5% relative deviation, using fixed working curves.

The results of the spectrographic determination of calcium are in good agreement with results obtained using a chemical method. Neglecting results of very low calcium contents, the differences between results of the spectrographic method and the chemical method are usually less than ±10%.

The influences of calcium and magnesium concentration upon the line intensities of barium and strontium, and the method of its elimination; the influence of solution acidity upon line intensities and the reproducibility of results are also discussed. It is found that the buffer action of sodium chloride is quite effective.