

土壤全量分析中钙、镁、铁、锰的原子吸收光谱法测定

沈壬水

黄 钺

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤全量分析中 Si、Fe、Al、Ca、Mg、Ti、Mn、K、Na 的测定,如采用偏硼酸锂熔融法或 HF 高压釜法熔样和采用笑气—乙炔火焰原子吸收光谱法,则全部元素都能顺利地快速测定[1,2,3]。但是在目前条件下,由于存在着笑气来源、熔样设备[1]和需要高纯度试剂[4]的困难,所以在全量分析中,用原子吸收法测定所有元素的工作尚不能做到。

但是,为了尽可能利用原子吸收光谱法的先进技术,以加快全量分析的速度。为此,我们用贝克曼分光光度计改装成一台单光束的原子吸收分光光度计,采用空气—乙炔火焰和传统的 Na_2CO_3 熔样方法,进行了 Ca、Mg、Fe、Mn 原子吸收光谱法测定的试验,取得良好的结果,加快了全量分析的速度。

一、仪器和试剂

仪器是用贝克曼分光光度计改装的单光束原子吸收分光光度计。焦距为 400 毫米。在紫外部分的波长

现重性为 0.05 毫微米,在近红外区域为 0.5 毫微米。空心阴极灯为上海电光器件厂生产,供电方式为 1000 周方波脉冲供电。检测器为 IP 28 光电倍增管。预混合单缝燃烧器,缝长 100 毫米宽 0.6 毫米。

试验用试剂除文中注明的外,均为分析纯。

二、仪器条件的选择

进行了空心阴极灯电流、狭缝、灯高和乙炔流量对钙、镁、铁、锰测量的影响试验。图 1、2 为灯电流和乙炔流量对测量的影响。表 1 为根据试验所选定的仪器测量条件及在该条件下四种元素的灵敏度(1%吸收)。

三、样品溶液中主要元素和化合物的干扰试验

在土壤全量分析中,样品经碳酸钠熔融、盐酸溶解、脱硅等前处理后,溶液中大量存在的元素有钙、镁、

现采用锥形氯电极进行原位测定,不仅方法简便迅速,而且结果更接近于实际情况。

六、讨 论

在测定土壤含氯量时,常规的方法是用一定土水比将盐溶出,然后用容量法或电极法测其浓度。这种方法测得的是土壤中对植物生长和土壤性质起作用的氯离子的总浓度。本法测得的结果,代表在田间条件下实际起作用的活性浓度。前者是作为盐土的一项重要基本性质,后者是客观反映土壤实际情况的一个有意义的数值。因此我们认为,田间原位测定 pCl ,是研究盐渍化土壤的一个很有用的方法。

本方法所测定的仅是氯离子,而不是所有可溶盐,因此它适用于以氯化钠为主的滨海盐土。

参 考 文 献

- [1] Davey, B.G. and Bembrick, M.J., Soil sci. Soc Amer. Proc., 33, 385—387, 1969.
- [2] Selmer-olsen, A.R. and Olsen, A., Analyst., 98, 412—415, 1973.
- [3] Крупский, Н.К., Борискова, Ж.Д., Александрова, А.М., Агрохимия, No. 9, 125—132, 1973.
- [4] 南京土壤研究所电极组,用氯离子选择电极测定土壤中的含氯量。土壤, 3期, 170—173页, 1976.
- [5] Крупский, Н.К., Александрова, А.М., Борискова, Ж.Д., Агрохимия, No. 11, 134—137, 1973.
- [6] 于天仁、张效年等编著,电化学方法及其在土壤研究中的应用。295—296页,科学出版社,1980.
- [7] 张道明等,土壤电化学性质的研究, VII, 土壤中氯化钠的平均活度的田间测定。土壤学报, 16卷 4期, 365页, 1979.

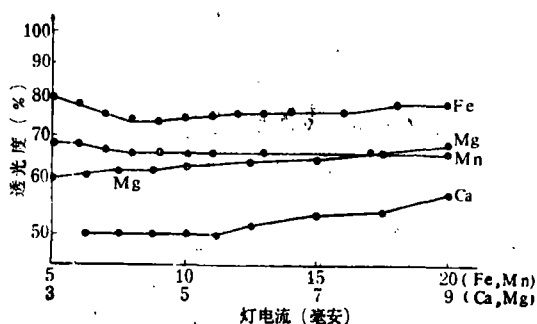


图1 空心阴极灯电流对测量的影响

Ca、Mg、Fe、Mn 的仪器测量条件和灵敏度

测量条件	Ca	Mg	Fe	Mn
波长 (Å)	4227	2852	2483	2795
狭缝 (毫米)	0.05	0.05	0.04	0.05
空心阴极灯电流 (毫安)	3.5	4.0	9.0	10.
燃烧器高度 (毫米)	3.5	3.5	4.0	4.0
乙炔流量 升/分	1.8	1.5	2.0	1.5
空气流量 升/分	12.	12.	12.	12.
灵敏度* (1%吸收)	0.07	0.007	0.105	0.04

* 单位为 ppm。

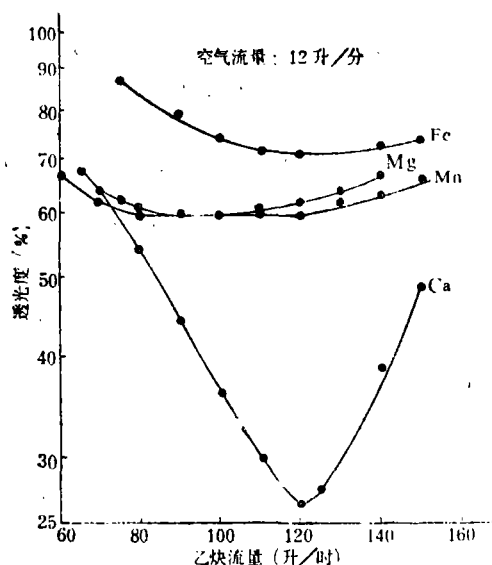


图2 乙炔流量对测量的影响

铁、锰、钛、铝、磷和化合物氯化钠及盐酸。在一般土壤中氧化钙的含量约为0.3—6%，氧化镁的含量约为0.1—3%，氧化铁约为5—7%，氧化锰约为0.02—0.2%，氧化钛约为0.5—2%，氧化铝约为10—25%。

表2 土壤全量中主要元素对 Ca、Mg、Fe、Mn 测定的影响*

干扰元素 ppm	CaO 10 ppm	MgO 3 ppm	Fe ₂ O ₃ 15ppm	MnO ₂ 5 ppm	干扰元素 ppm	CaO 10 ppm	MgO 3 ppm	Fe ₂ O ₃ 15 ppm	MnO ₂ 5 ppm
MnO ₂ 0	59.0	33.5	69.0		TiO ₂ 0	59.0	33.5	69.0	58.0
0.5	60.0	34.5	70.0		1.5	62.0	33.0	69.0	59.0
2.0	60.0	34.0	69.0		3.0	65.0	33.0	69.0	60.0
4.0	59.0	34.0	69.0		6.0	70.0	32.0	69.0	59.0
8.0	58.0	34.0	69.0		12.0	74.0	32.5	69.0	59.0
12.0	58.0	34.0	69.0		24.0	76.5	30.0	68.0	50.0
Fe ₂ O ₃ 0	59.0	33.5		58.0	Al ₂ O ₃ 0	59.0	33.5	69.0	58.0
5.0	60.0	34.5		60.0	5.0	66.0	32.5	69.0	58.0
10.0	60.0	33.5		59.5	10.0	68.0	32.5	69.0	57.0
20.0	59.0	33.5		59.0	20.0	68.0	34.0	68.0	56.0
30.0	58.5	33.0		59.0	40.0	68.0	34.0	68.0	56.0
50.0	58.5	32.0		58.0	80.0	70.0	36.5	68.0	57.0
					120.0	72.0	36.5	68.0	56.5
CaO 0		33.5	69.0	58.0	NaCl(%) 0	59.0	33.5	69.0	58.0
5.0		34.0	68.5	59.0	0.5	58.0	32.5	69.0	55.0
10.0		33.5	68.5	58.5	1.0	59.0	32.5	69.0	55.0
20.0		32.5	68.5	58.5	2.0	61.0	34.5	69.0	55.0
30.0		32.0	68.5	57.5	3.0	63.0	35.0	70.0	57.5
50.0		30.5	68.5	56.5	4.0	66.0	36.0	70.5	58.5

* 表内所列测定值为透光度%

五氧化二磷约为0.2%。如果分析时称取0.75克土样,处理后定容为250毫升,则各元素氧化物的浓度约为氧化钙9—180ppm,氧化镁3—90ppm,氧化铁150—210ppm,氧化锰0.6—6ppm,氧化钛15—60ppm,氧化铝300—750ppm,五氧化二磷约为6ppm

以及氯化钠含量约为3%,盐酸浓度约为1N。而在实际测定时还需稀释5—10倍。因此,试验时以稀释后的含量为依据分级加入,结果见表2。同时进行了盐酸、硝酸、硫酸和磷酸对钙、镁、铁、锰测定的影响试验,结果列于表3。

表 3 各种酸对 Ca、Mg、Fe、Mn 吸收的影响

加 入 物	浓 度 (%)	透 光 度 (%)			
		CaO 8ppm	MgO 1ppm	Fe ₂ O ₃ 10ppm	MnO 4ppm
HCl	0	74	63	59	54
	2.5	63	64	54	51
	5.0	62	62	54	51
	7.5	62	61	54	51
	10.0	63	61	54	51
	15.0	64	61	54	51
HNO ₃	0	75	70	54	51
	2.5	68	63	59	54
	5.0	69	63	59	54
	7.5	67	62	59	54
	10.0	67	61	59	54
	15.0	67	61	59	54
H ₂ SO ₄	0	75	70	60	54
	2.5	71	69	57	51
	5.0	71	70	58	53
	7.5	71	71	60	55
	10.0	74	73	61	58
	15.0	77	76	66	63
H ₃ PO ₄	0	78	70	60	55
	2.5	94	77	58	54
	5.0	96	71	56	56
	7.5	96	67	56	58
	10.0	96	67	56	60
	15.0	96	58	56	65

由表2可见,钛、铝对钙有较大的负干扰,氯化钠在2%以上对钙也有影响。镁在3ppm时,30ppm以上的钙,40ppm以上的铝对镁的测定有干扰,氯化钠在2%以上有影响。对于铁、锰,则几乎所有加入的元素对它们均无干扰,只有高浓度的氯化钠才表现出有些微的影响。

各种酸的影响试验表明(表3),盐酸和硝酸的浓度在2.5%以下时,有明显的影响,在2.5%以上时,其影响趋于恒值。H₂SO₄和H₃PO₄有不同的表现,在低浓度时对铁锰测定的影响较小,在高浓度时有较大的影响。对于钙镁来说,则无论浓度高低都有较大影响。

为了消除上述钛、铝对钙、镁测定的影响和酸类、NaCl对测定的影响,我们在以下的样品测定中用加

入镉来消除钛、铝的影响[5]和测定溶液采用盐酸系统,并控制样品和标准系列溶液中的镉、盐酸和NaCl浓度一致,取得了好的结果(表8)。另外,在测量时,每测一个溶液后,都要用蒸馏水喷洗燃烧头10—20秒钟,以防溶液中大量的NaCl沉积在燃烧头上,使下一个样品测量产生误差。

四、土壤全量中钙、镁、铁、锰的测定

(一)样品的前处理

称取通过100孔筛的烘干土0.5—0.75克(精确到0.0001克),放在铂坩锅中,用粗天平称相当于土重八倍的Na₂CO₃,留下约1/8的量,然后分二次於坩锅内与样品均匀混合,混合时注意坩锅底壁上的样品是否

混入 Na_2CO_3 内。然后将留下之 Na_2CO_3 平铺于混合物上。将坩锅置于高温电炉中,加温至 $900-920^\circ\text{C}$,保持半小时。取下看熔融物是否透明和有无小气孔。如果不透明和有小气孔,说明熔融不完全,需继续熔融10—20分钟。

取下后,稍冷。取出熔融物至250毫升烧杯中。用热的1:1盐酸洗涤坩锅2—3次,每次约5毫升。洗时需盖上表面皿。沿烧杯嘴加入1:1盐酸30毫升。待熔融物完全溶解后,洗净表面皿。然后,将溶解物放在水浴上蒸至糊状。取下,加入浓盐酸20毫升,搅拌后放置过夜。再将此溶液放在水浴上加热至约 70°C ,加入

同温度之新配1%动物胶10毫升。加入时需不断搅动,并在 70°C 温度下保持10分钟,取下烧杯,趁热用倾泻法以快速无灰滤纸过滤。再用热水或稀盐酸洗至无高铁离子反应为止。滤液定容到250毫升。

然后从上述溶液中准确吸取5毫升,同时加入相当于1000ppm浓度的铈,用蒸馏水定容到50毫升,测定钙、镁、铁。测锰取原液即可。

(二)标准溶液的配制

1. 钙、镁、铁、锰标准溶液的配制见表4。

2. 钙、镁、铁标准系列溶液的配制:用适当稀释的钙、镁、铁的标准液,使配成镁的范围为0—7.0

表 4 钙、镁、铁、锰标准液的制备

元 素	基 准 物	标 准 溶 液 配 制 方 法
钙 (1000ppm)	CaCO_3	准确称取已在 110°C 干燥过的高纯级碳酸钙2.497克,溶于盐酸溶液中,加热赶去二氧化碳后,用去离子水准确稀释到1升。最后盐酸浓度应约为1N。
镁 (1000ppm)	金属镁	准确称取高纯金属镁1.000克,溶解于盐酸中,然后用去离子水准确地稀释至1升。盐酸浓度保持在约1N。
铁 (1000ppm)	金属铁	准确称取高纯金属铁1.000克,溶解在1:1HCl中,用去离子水准确地稀释到1升。盐酸浓度应保持在约1N。
锰 (1000ppm)	金属锰	称取1.000克高纯金属锰溶解于少量硝酸中,在水浴上蒸干后,加5毫升盐酸再蒸干,加盐酸溶解,加去离子水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为1N。

ppm,钙的范围为0—20.0ppm,铁的范围为0—24.0ppm。按此范围分成各点混合配制。同时加入盐酸、氯化钠和铈使其分别为相当于0.1N, 0.3%和1000ppm的浓度。用蒸馏水稀释定容即成。此标准系列溶液隔一定时期需重新配制。

3. 锰标准系列溶液的配制:取适当稀释之Mn标准液,在0—8 ppm锰的浓度范围内配成系列溶液。并使NaCl和盐酸浓度分别为3%和1N。

(三)测量

各元素测量的条件按表1。在测量时我们采取了如下的测量步骤以校正标准曲线的弯曲。即假定喷雾一份浓度很高的待测元素的溶液至空气—乙炔火焰中所产生的该元素的原子蒸气,能将光源辐射出的该元素的共振线全部吸收,如果不能全部吸收,则剩余的透光度是影响标准曲线弯曲的一个量度。在把剩余的透光度校到零,重测标准溶液后所绘制的标准曲线应是一直线。接着就可进行样品溶液的测量。由于待测液的NaCl浓度较大,为消除测量误差,测量时应尽可能迅速地读数 and 每测量一个样品后都必须用蒸馏水喷洗一次。

(四)结果的重现性和回收率

由于在干扰试验中,锰几乎不受其它主要元素和

化合物的干扰,所以未作重现性试验。钙、镁、铁的重现性试验结果见表5、6、7。其平均相对偏差CaO为1.53%; Fe_2O_3 为1.15%;MgO为3.22%。最高相对偏差也均在5%以下。表8为四种元素的回收率试验。从结果来看,CaO的回收率为100—103%;MgO的回收率为98.0—100%; Fe_2O_3 为99—105%;MnO为96—105%。都在允许误差范围之内。

(五)方法比较

表9是同一样品溶液中本法测定结果和化学方法测定结果的比较。

从对照结果来看,以铁、锰的结果最好,钙、镁的结果相差较大。特别是钙的结果低时,差值更为明显。但是考虑到在低含量时,EDTA容量法测定误差较大,因此,低含量时两种方法之间的这种误差还是允许的。

五、结 语

根据以上试验,在 Na_2CO_3 熔融系统中用原子吸收光谱法测定Ca、Mg、Fe、Mn,无论从方法的精密度和准确度来看都能符合土壤全量分析的实际要求。此法在经过约5年的实际应用也证实了这一点。

(参考文献见226页)

表 5

CaO 测定结果的重现性

标本号	测定次数	CaO%			平均值	平均偏差	相对偏差%
		1	2	3			
1331		0.70	0.65	0.69	0.68	0.02	2.94
1648		0.71	0.70	0.72	0.71	0.007	0.99
27		0.80	0.77	0.79	0.79	0.01	1.27
180		0.70	0.73	0.73	0.72	0.013	1.81
184		0.67	0.66	0.66	0.66	0.003	0.45
185		1.23	1.18	1.21	1.21	0.017	1.40
17		1.33	1.34	1.33	1.33	0.003	0.23
1675		0.93	0.94	0.95	0.94	0.007	0.74
1670		0.20	0.18	0.19	0.19	0.007	3.68
19		5.29	5.57	5.44	5.43	0.097	1.79

表 6

Fe₂O₃ 测定结果的重现性

标本号	测定次数	Fe ₂ O ₃ %			平均值	平均偏差	相对偏差%
		1	2	3			
1		9.58	9.25	9.52	9.45	0.133	1.41
2		9.37	9.58	9.69	9.71	0.103	1.06
4		10.60	10.50	10.29	10.46	0.117	1.12
5		8.42	8.17	8.17	8.25	0.11	1.33
7		12.30	12.33	12.08	12.24	0.103	0.84
8		11.97	11.71	11.87	11.85	0.093	0.78
10		12.40	12.18	12.18	12.25	0.097	0.79
11		8.97	8.73	8.95	8.88	0.103	1.16
12		6.91	6.66	6.79	6.79	0.083	1.22
标碱		4.80	4.60	4.81	4.77	0.080	1.68

表 7

MgO 测定结果的重现性

标本号	测定次数	MgO%					平均值	平均偏差	相对偏差%
		1	2	3	4	5			
1331		1.53	1.48	1.48	1.56	1.60	1.51	0.04	2.65
1648		1.83	1.82	1.86	1.91	1.93	1.87	0.04	2.14
24		1.43	1.42	1.47	1.55	1.52	1.48	0.046	3.11
27		1.54	1.57	1.66	1.56	1.66	1.60	0.05	3.13
1643		1.36	1.36	1.39	1.50	1.46	1.42	0.064	4.51
180		1.08	1.08	1.13	1.22	1.18	1.14	0.05	4.39
184		1.17	1.19	1.23	1.30	1.28	1.23	0.048	3.90
185		0.96	0.95	1.04	1.08	1.02	1.01	0.044	4.36
17		0.78	0.82	0.85	0.84	0.84	0.83	0.02	2.41
1675		0.78	0.86	0.84	0.87	0.87	0.84	0.028	3.33
22		0.93	0.93	0.98	1.01	1.02	0.97	0.036	3.71
1670		1.82	1.84	1.89	1.95	1.93	1.89	0.044	2.33
19		2.05	2.05	2.08	2.17	2.12	2.09	0.04	1.91

表 8

Ca、Mg、Fe、Mn 的回收试验

编 号	加入量 ppm	测定值 ppm	回 收 率		编 号	加入量 ppm	测定值 ppm	回 收 率	
			ppm	%				ppm	%
I CaO 0	0	0.55			I CaO 0	0	0.35		
1	2.0	2.60	2.05	103	1	2.0	2.35	2.00	100
2	4.0	4.60	4.05	101	2	4.0	4.40	4.05	101
3	6.0	6.70	6.15	103	3	6.0	6.35	6.00	100
4	8.0	8.62	8.05	101	4	8.0	8.40	8.05	101
5	10.0	10.80	10.25	103	5	10.0	10.50	10.15	102
I MgO 0	0	1.31			I MgO 0	0	1.11		
1	1.0	2.31	1.00	100	1	1.0	2.10	0.99	99.0
2	2.0	3.31	2.00	100	2	2.0	3.09	1.98	99.0
3	3.0	4.30	2.99	99.7	3	3.0	4.08	2.97	99.0
4	4.0	5.32	4.01	100	4	4.0	5.07	3.96	99.0
5	5.0	6.21	4.90	98.0	5	5.0	6.11	5.00	100
I Fe ₂ O ₃ 0	0	7.40			I Fe ₂ O ₃ 0	0	8.20		
1	2.0	9.40	2.00	100	1	2.0	10.30	2.10	105
2	4.0	11.50	4.10	103	2	4.0	12.30	4.10	103
3	6.0	13.50	6.10	102	3	6.0	14.30	6.10	102
4	8.0	15.50	8.10	101	4	8.0	16.40	8.20	103
5	10.0	17.60	10.20	102	5	10.0	18.10	9.90	99.0
I MnO 0	0	1.22			I MnO 0	0	1.31		
1	1.0	2.19	0.97	97.0	1	1.0	2.27	0.96	96.0
2	2.0	3.32	2.10	105	2	2.0	3.33	2.02	101
3	3.0	4.24	3.02	101	3	3.0	4.30	3.01	100
4	4.0	5.20	3.98	99.5	4	4.0	5.34	4.03	101
5	5.0	6.15	4.93	98.6	5	5.0	6.41	5.10	102

表 9

原子吸收法与化学方法测定结果的比较

标本号	CaO%		MgO%		Fe ₂ O ₃ %		MnO%	
	本法	EDTA 容量法	本法	EDTA 容量法	本法	邻菲罗啉 比色法	本法	过磷酸钾 比色法
1	0.39	0.37	1.84	2.02	9.53	9.25	0.118	0.123
2	0.41	0.43	1.60	1.69	9.87	9.58	0.048	0.043
3	0.47	0.44	1.58	1.84	9.41	9.36	0.055	0.045
4	0.23	0.21	1.67	1.80	10.60	10.50	0.077	0.068
5	0.45	0.44	1.54	1.78	8.42	8.17	0.046	0.037
6	0.21	0.12	2.05	2.36	10.74	10.56	0.129	0.130
7	0.20	0.06	1.83	2.10	12.30	12.33	0.241	0.231
8	0.11	0.07	1.68	1.92	11.97	11.71	0.125	0.113
9	0.11	0.12	1.17	1.30	11.97	11.79	0.139	0.126
10	0.11	0.08	1.20	1.42	12.40	12.18	0.158	0.156
13	0.20	0.21	1.83	2.13	11.22	11.36	0.121	0.120
14	0.32	0.37	1.21	1.37	10.76	10.92	0.112	0.116
标碱	5.42	5.55	1.93	2.11	4.53	4.60	0.102	0.104
1675	0.93	0.86	0.78	0.90	3.32	3.21	0.090	0.114
17	1.32	1.36	0.78	0.90	3.25	3.21	0.091	0.120
19	5.29	5.40	2.05	2.27	4.50	4.40	0.087	0.120

土壤有机质

郇杰传

(中国科学院南京土壤研究所)

一、土壤有机质的涵义、研究内容及研究意义

(一) 土壤有机质的涵义和研究内容

土壤有机质是泛指以各种形态和状态存在于土壤中的各种含碳有机化合物。具体地说,它包括动植物残体、微生物体以及这些生物残体的不同分解阶段的产物和由分解产物合成的有机质——碳水化合物、含氮化合物、含磷化合物、含硫化合物以及具有特异性的腐殖质等。可见,土壤有机质实际上是由一系列的繁简不一、大小不均、性质各异、功能多样的各种有机化合物所组成的一个混合体。

研究土壤有机质的来源和它们在土壤中的转化规律,各种有机化合物的组成、性质,以及它们在土壤肥力中的作用和调节控制措施是土壤有机质的重要研究内容。

(二) 研究土壤有机质的意义

和矿物质一样,有机质也是土壤中必不可少的组成分之一。和矿物质相比,有机质占土壤重量虽远不及矿物质大,但是有机质在肥力上的作用却是巨大的。这就是人们研究土壤有机质的意义所在。

土壤有机质在土壤肥力中的作用是多方面的。概括地讲,可以分为直接作用和间接作用。直接作用是指有机质作为作物氮、磷及硫等营养元素的给源以及

有机质作为生理活性物质而影响作物生长发育而言的;间接作用是指有机质特别是腐殖质本身的胶体特性对土壤的吸收性能,阳离子代量性能,与土壤金属离子的络合性能以及对土壤缓冲性能等所产生的巨大影响,从而改善了土壤化学和物理化学性质,为作物创造一个好的生长环境。

现在,有一些国家正在发展所谓“设施农业”,即发展无土栽培(砂培、水培),并取得了很高的产量。但是,无土栽培体系在为作物提供适宜的营养水平、pH和营养液的浓度方面总不及有有机质的土壤体系来得稳定。再者,无土栽培方式所花费的代价是十分惊人的。因此,在一个相当长的历史时期内,无土栽培不可能取代土壤栽培。无土栽培只能是土壤栽培的补充。解决世界人口对粮食的需要,土壤栽培依然是一个最主要的生产方式。所以,无土栽培的成功,并不能证明土壤和土壤有机质的可有可无。

其实,土壤有机质的作用早已超越了土壤范畴。据Bohn (1976)的估算,土壤中有有机碳的总量为 30×10^{14} 公斤,这个数字超过了地球表面其它自然体中有有机碳的总和(大气中的 $\text{CO}_2 = 7 \times 10^{14}$ 公斤;生物体中的有机碳 $= 4.8 \times 10^{14}$ 公斤;新鲜水体中的有机碳 $= 2.5 \times 10^{14}$ 公斤;海洋中的有机碳 $= 5-8 \times 10^{14}$ 公斤),这就表明,土壤有机质在地球表面的碳素循环中居于一个举足轻重的地位。例如,大气中的 CO_2 如果得不到由于土壤有机质不断地分解所释放出来的 CO_2 的补充的话,那么,大气中的 CO_2 含量仅能供绿色植物进行25—30年的光合作用所需的碳源。这就明显地看出,

(上接第225页)

参考文献

- [1] F.J.Langmyhr and P.E.Paus: Anal.Chim. Acta, 43, 397—408, 506—507, 1968.
[2] B.Bernas: Anal.Chem., 40, 1682—1686, 1968.

- [3] P.L.Boar and L.K.Ingrom: Analyst, 95, 124—130, 1970.
[4] C.O.Ingamells: Anal.Chim.Acta, 52, 323—334, 1970.
[5] D.J.David: Analyst, 85, 495—503, 1960.