

El material fotográfico en Espectrografía

Por M. DEAN GUELBENZU, Capitán farmacéutico.

Introducción.

Rapidez, seguridad y gran sensibilidad, son, entre otras, las principales características de los métodos de análisis espectroquímico por emisión; estas cualidades los hacen insustituibles en muchos casos para análisis industriales de aleaciones, primeras materias, reactivos, etc. Y decimos en muchos casos porque nos interesa hacer notar que, en contra de lo que pudiera creerse, no existe un antagonismo entre este tipo de métodos y los químicos, pues si bien aquéllos sustituyen con ventaja a éstos en algunas ocasiones, existen multitud de problemas en los que no ocurre lo mismo. En realidad, ambos tipos de procedimientos se complementan mutuamente, y lo que se necesita es un criterio adecuado para saber seleccionar en cada caso la métrica más conveniente.

La práctica diaria ha consagrado como útiles y eficientes estos métodos de análisis en industrias, talleres y laboratorios de investigación, por lo que el hacer su panegírico es innecesario; su importancia es conocida hasta de los más profanos.

En diversas publicaciones aparecen artículos de divulgación de estas materias, y sin ir más lejos, en los números 36 y 37 de esta Revista, publicados, respectivamente, en noviembre y diciembre de 1943, el Capitán Román y el Teniente Izu daban a conocer en un interesante trabajo los conocimientos técnicos y prácticos de mayor interés para el caso concreto de la aplicación del espectro-análisis cuali y cuantitativo a las aleaciones metálicas y combustibles líquidos. Los lectores tuvieron ocasión de informarse en dichos artículos de los principios fundamentales del análisis espectroquímico cualitativo y cuantitativo, y aunque repetimos conceptos allí expuestos, subrayaremos ligeramente dichos conceptos fundamentales, que nos han de servir de introducción y justificación de estas notas divulgatorias.

Cada elemento químico, al ser sometido a una excitación (llama, horno, arco, chispa, etc.), emite radiaciones de longitud de onda determinada que son específicas de él y de las condiciones de excitación; de modo que si conocemos o medimos la longitud de onda de una radiación o línea fotografiada en un espectrograma, en términos generales podemos conocer el elemento que lo produjo. Pero, además de esta especificidad, existe una relación matemática evidente entre la cantidad de elemento y la intensidad de la radiación, que se traduce en el espectrograma en un mayor o menor ennegrecimiento de la línea obtenida en la placa fotográfica; la medida exacta del ennegrecimiento es, en resumidas cuentas, la base fundamental del análisis espectroquímico cuantitativo. Para esto existen los llamados densómetros o microfotómetros, que, en esquema, constan de un iluminador que produce un flujo constante de luz, que pasa a través de un sistema de lentes por una rendija, graduable con objeto de limitar el flujo luminoso; éste ilumina la placa, y su imagen se obtiene sobre la rendija de una célula fotoeléctrica. Al intercalar, pues, la placa fotográfica entre el iluminador y el receptor, según el mayor o menor ennegrecimiento de la emulsión pasará más o menos luz a la célula o par termoelectrónico; esta energía luminosa acciona un galvanómetro de espejo, que da la imagen de su índice sobre una pantalla, o bien sobre un papel fotográfico si el fotómetro es registrador.

Ennegrecimientos que a simple vista parecen iguales, son susceptibles de medirse con estos aparatos, que nos los dan traducidos en desviaciones del índice del galvanómetro, y con los valores deducidos de ellas tenemos los datos necesarios para los cálculos del análisis cuantitativo.

* * *

Consecuencia lógica de lo que acabamos de indicar es el interés que para el espectroscopista tiene el conocer a fondo las leyes que rigen el

ennegrecimiento de las emulsiones fotográficas. Este ennegrecimiento es función, para cada emulsión, de la longitud de onda, intensidad de la radiación, duración de la exposición y condiciones del revelado.

Sin perder de vista el carácter divulgatorio de estas líneas, nos proponemos en ellas hacer un estudio esquemático de estos fenómenos que nos permita deducir consecuencias aplicables al caso concreto del análisis espectroquímico cuantitativo.

Conceptos generales.

Suponemos al lector en conocimiento de las reacciones que tienen lugar, por efecto de la luz, en las placas fotográficas, revelado y fijado de las mismas; empezaremos por definir algunos conceptos de uso corriente en fotografía y en espectrografía.

Opacidad: Supongamos una placa fotográfica, impresionada y revelada, que colocamos en el densómetro o fotómetro; dicha placa recibe del iluminador del aparato una luz de intensidad I_0 por unidad de superficie, y de ella emerge con intensidad I . La opacidad es el cociente entre las intensidades incidente y transmitida

$$O = \frac{I_0}{I};$$

su valor puede variar teóricamente de uno a infinito.

Transparencia: Es la inversa de la opacidad.

Densidad de ennegrecimiento: Fué definida en 1890 por Hurter y Driffield por una función logarítmica de la plata reducida. Para nuestro objeto nos basta saber que la densidad de ennegrecimiento (S) es el logaritmo de la opacidad (O):

$$S = \log O = \log \frac{I_0}{I};$$

su valor oscila, también teóricamente, entre cero e infinito, aunque en la práctica no se alcanzan esos valores, pues los más bajos corresponden a una placa revelada sin impresionar (valores siempre superiores a cero, como luego veremos); el infinito correspondería al caso en que la placa absorbiese totalmente la luz.

Para conocer S necesitamos, pues, medir las intensidades I_0 e I , incidente y transmitida; el

fotómetro ya hemos dicho que nos las traduce en desviaciones del índice del galvanómetro (d_0 y d), y estos valores son función de las intensidades; de modo que podemos escribir

$$S = \log \frac{d_0}{d}. \quad [1]$$

Insistimos en la necesidad de medir exactamente la densidad de ennegrecimiento de una longitud de onda o línea obtenida en un espectrograma, puesto que el conocimiento de este valor es la base del análisis cuantitativo. Según la fórmula [1], la cuestión es sencillísima; sin embargo, en la práctica el fenómeno es más complicado. Ya hemos dicho que el valor de S no llega nunca a cero, porque la placa sin impresionar no es completamente transparente, sino que presenta una mayor o menor absorción para la luz, que aumenta luego con el revelado.

Densidad de la base: Denominamos "base" al soporte (vidrio, celuloide, etc.) en el cual se extiende la emulsión o capa sensible de la placa fotográfica; tiene una densidad de ennegrecimiento invariable que se denomina "densidad de la base"; decimos que es invariable, o sea, independiente de cualquier tratamiento (dentro de los normales) a que sea sometida la placa.

Debe procurarse que las placas que se usen en análisis cuantitativos sean muy transparentes, y el soporte, además, ha de ser flexible; por eso se utilizan corrientemente películas rígidas de celuloide, o películas no rígidas, incluso de cine, que se pegan o sujetan al portaplacas con diversos artificios. En caso de emplear placas con el soporte o "base" de vidrio, éste será lo más delgado posible, para que pueda tener la flexibilidad suficiente y adaptarse a la curvatura del interior del "chasis", que, como es sabido, coincide con la del espectro; porque si el portaplacas no tuviese dicha curvatura, sería imposible obtener el espectro bien enfocado en toda la longitud del mismo; y si la placa de vidrio empleada no es fina, puede romperse, por falta de flexibilidad, al quererla adaptar a la parte curva mencionada.

Finalmente, para que la densidad de la "base" sea uniforme en toda su extensión, el soporte no ha de tener burbujas de aire o presentar diferencias de espesor.

Densidad del velo: Es la correspondiente al material fotográfico revelado sin impresionar.

Para que este velo sea uniforme, es natural que la capa sensible debe ser de igual grosor en toda la superficie de la placa. La densidad del velo ya veremos que aumenta ligeramente con el tiempo y temperatura del revelado, por lo que es necesario fijar bien estas condiciones en los análisis en serie, para evitar errores en la comparación de resultados. Se le denomina "velo químico" para diferenciarlo del "velo físico", que es el debido a imperfecciones de fabricación o al envejecimiento de las emulsiones.

Fondo de los espectrogramas: Los espectrogramas de los espectros atómicos o lineales están constituidos, como es sabido (véase núm. 36 de esta Revista, pág. 39, trabajo mencionado), por líneas, cada una de las cuales corresponde a una radiación (de longitud de onda determinada) de las producidas específicamente por el átomo o átomos sometidos a excitación; estas líneas tienen una densidad de ennegrecimiento variable que depende de varios factores, como son la sensibilidad de la línea y la cantidad de la sustancia excitada o el tiempo de exposición; y la medida de dicho ennegrecimiento, repetimos una vez más, nos sirve para el análisis cuantitativo. Pues bien; con el fotómetro obtenemos una desviación máxima (d , en la fórmula [1], que corresponde a la suma del ennegrecimiento máximo de la línea y del "fondo" del espectrograma. Este "fondo" es, a su vez, suma de las opacidades de la base, velo, revelado y otros factores, como son: las bandas o fondo continuo que se obtiene en algunas zonas en determinadas condiciones, aparte de otras causas de orden práctico experimental, como es, por ejemplo, en la excitación por arco, el hecho de que a veces saltan de los electrodos partículas incandescentes cuya luz incide directamente sobre la rendija del espectrógrafo, contribuyendo de este modo a aumentar el "fondo" del espectrograma; también contribuye a aumentarlo la "luz difusa" del interior de los espectrógrafos, debida a los reflejos que se producen en las caras de los prismas o en las superficies brillantes. Naturalmente, como la suma de tantas causas puede dar lugar a una resultante (fondo) muy variable, si queremos conocer la "densidad de ennegrecimiento real" de la línea fotometrada, es preciso medir también la que corresponde al fondo del espectrograma, para deducir luego aquélla por diferencia o introducir en las fórmulas del análisis cuantitativo las correcciones debidas a dicho fondo.

La figura 1 representa un densograma de una línea espectral, obtenido con fotómetro registrador. Están en ella representados la línea OO' , de opacidad completa, que obtendríamos si apagásemos el iluminador del aparato, y la línea II' de máxima iluminación, correspondiente a la radiación incidente antes de atravesar la placa. Si colocamos ésta en su soporte, revelada sin impresionar, prácticamente obtendremos una opacidad mínima LL' , que será la suma de la base y velo químico. En el espacio comprendido entre OO' y LL' obtendremos siempre los densogramas; la línea FF' , ligeramente sinuosa, representa el fondo del espectrograma, y la curva ABC es debida a la línea fotometrada, y en ella puede observarse el punto B de altura máxima, que es el que se toma para los cálculos en los fotómetros no registradores; en la figura se representan por d_o , d y d_{r+f} las desviaciones del índice del galvanómetro en este tipo de aparatos, que se obtendrían, respectivamente, para la película sin impresionar, para el fondo y para el punto B de altura máxima de la línea fotometrada.

Según todo lo que acabamos de indicar, si representamos por S_r el ennegrecimiento de la línea, por S_{r+f} el de ésta más el fondo, y por S el del fondo, tendremos:

$$S_r = S_{r+f} - S_f = \log \frac{d_o}{d_{r+f}} - \log \frac{d_o}{d_f} = \frac{d_f}{d_{r+f}}$$

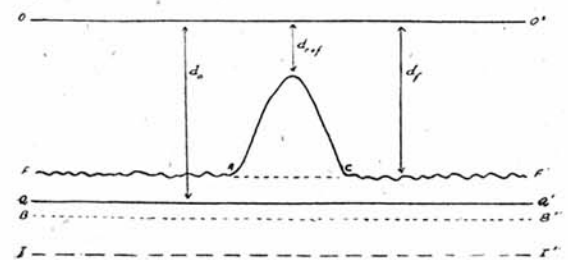


Fig. 1. Densograma de una línea espectral, obtenido con fotómetro registrador.

es decir, que la fórmula [1], para mayor exactitud, se transforma en la siguiente:

$$S_r = \frac{d_f}{d_{r+f}} \tag{2}$$

Curva característica de una emulsión fotográfica.

Hemos aludido antes a Hurter y Driffield como definidores del concepto de "densidad de ennegrecimiento"; estos autores, a fines del si-

lo pasado, dieron los primeros pasos para conseguir las medidas exactas de los ennegrecimientos de las líneas espectrales. Construyeron la llamada "curva característica", que relaciona las densidades de ennegrecimiento con los tiempos de exposición o con las intensidades de las radiaciones que impresionan la emulsión fotográfica. Para ello es necesario impresionar varios trozos con distintas intensidades de luz, cuyo valor conocemos, lo cual podemos conseguir con un manantial luminoso de intensidad fija, variando los tiempos de exposición o bien recurriendo a un "sector giratorio de escalones", que se intercala entre el manantial y la placa; medimos después la densidad de ennegrecimiento de cada trozo por medio del fotómetro. Para construir la curva se toman como abscisas los logaritmos decimales de los tiempos o intensidades de iluminación, y como ordenadas, las densidades de ennegrecimiento. En la curva así construida (fig. 2) se distinguen tres segmentos:

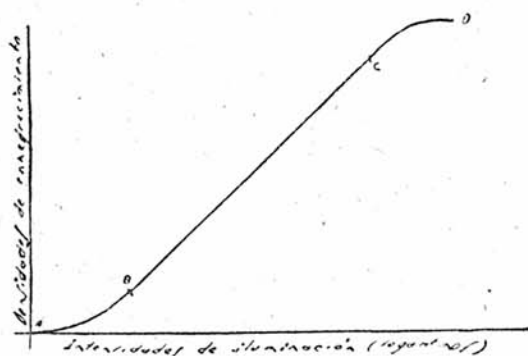


Fig. 2.
Curva característica de una emulsión
fotográfica.

El segmento *AB* corresponde al período de subexposición; se inicia en un punto tangente a lo que hemos denominado "densidad de la base" (paralela al eje de abscisas), y se separa lentamente, dando la sensación de que existe una resistencia de la emulsión fotográfica a ser impresionada; es decir, que es necesaria mayor energía por gránulo sensible para su impresión, y corresponde a lo que se denomina "valor umbral" de la emulsión.

El segundo segmento (*BC* en la figura) corresponde a la exposición normal y es una recta, lo cual indica una proporcionalidad entre los

logaritmos del tiempo de exposición y las densidades de ennegrecimiento. Según la ley de Schwarzschild, se puede representar por la ecuación

$$S = \gamma \log (I \cdot t^p) - i, \quad [3]$$

en la cual *S* es la densidad de ennegrecimiento, *I* la intensidad del foco luminoso y *t* el tiempo de exposición; *i*, *p*, γ , son coeficientes en cuyo valor influyen muchas causas: *i* depende de la sensibilidad de la emulsión, es decir, del "valor umbral", e interesa sea lo más pequeño posible; *p* es una constante, debida a que el gelatino bromuro de plata tiene la propiedad de utilizar tanto menos el flujo luminoso, para los efectos fotográficos, cuanto más disminuye éste; tiene una variación muy pequeña, y su valor normal es 0,9 ó algo mayor, por lo que en las valoraciones se le considera igual a 1; γ es el coeficiente de mayor importancia, y suele aumentar al hacerlo la duración, concentración o temperatura del revelado, por lo que suele denominarse "factor del revelado"; sus valores oscilan de 1 a 4, y algunos le dan el nombre de "coeficiente de contraste", porque éste suele aumentar al hacerlo el valor de γ .

El tercer segmento de la curva de Hurter y Driffield (*CD*, en la fig. 2) es otra vez curvo, y en él se nota cómo al aumentar la iluminación la densidad de ennegrecimiento cada vez crece más despacio. Esto se debe a que la mayor parte o todos los gránulos de la emulsión se han reducido ya anteriormente con menores iluminaciones.

Como puede observarse, ni en el primero ni en el tercer segmento de la curva característica de la emulsión fotográfica existe proporcionalidad entre los valores de las abscisas y los de las ordenadas, y es en la parte central, recta, donde únicamente la hay; ésta es, por tanto, la que interesa fundamentalmente al espectrocopista. Debe procurarse que este segmento sea lo más amplio posible, y utilizar en el análisis únicamente los valores del ennegrecimiento comprendidos en él, para lo cual es preciso aumentar o disminuir los tiempos de exposición convenientemente cuando se emplee la chispa como método de excitación, o bien la proporción de la sustancia a analizar si se emplea el arco, sobre todo si los espectrogramas se obtienen hasta volatilización total, para evitar los errores debidos a los fenómenos de destilación fraccionada, que

tienen lugar en el arco voltaico. El empleo de sectores giratorios, que limitan el paso de las radiaciones en la medida conveniente, es un medio que suele emplearse y resuelve el problema en este caso particular. Sin embargo, es preciso advertir que la iluminación intermitente tiene menor efecto fotoquímico que una continua de igual intensidad luminosa e igual tiempo de exposición, y se debe tener en cuenta en los casos en que se emplee para las valoraciones cuantitativas (como en el caso arriba indicado), con el fin de introducir un coeficiente de corrección que varía con arreglo a la duración de las fracciones del tiempo de exposición. La suma de éstos, según lo que indicamos, será siempre superior al tiempo de exposición útil.

Influencia de la longitud de onda.

Las constantes que intervienen en las curvas que relacionan los tiempos de exposición con las densidades de ennegrecimiento de las emulsiones fotográficas varían con la longitud de onda, llegando a hacerse nulas, es decir, que hay zonas del espectro en las cuales no se impresionan las emulsiones, y otras en las que el segmento recto de la curva característica es muy pequeño, con lo que se reducen considerablemente los valores límites del ennegrecimiento, útiles para el análisis cuantitativo. Por tanto, un tipo determinado de material fotográfico será apropiado para emplearlo en unas zonas del espectro y no en otras. Las casas productoras construyen curvas de la sensibilidad espectral de cada tipo de emulsión que ellas preparan. Al espectrocopista le interesa mucho el conocerlas para poder elegir el material más adecuado para el tipo de trabajo que intenta realizar.

Otras propiedades de las emulsiones fotográficas.

Entre otras características del material fotográfico, se distinguen las que denominamos "granulación", "definición" y "resolución".

Las emulsiones que han de utilizarse en análisis espectroquímico cuantitativo deben ser de granulación muy fina; ésta es, en realidad, la responsable de la mayor o menor "definición o nitidez" y "resolución" o "poder separador", para registrar detalles finos. La resolución suele representarse por el número máximo de líneas paralelas por milímetro, susceptibles de apre-

ciarse claramente con un microscopio en la fotografía. Sin embargo, no solamente el granulado de la emulsión influye en la resolución, sino que hay otras causas: por ejemplo, disminuye con exposiciones altas o bajas; es decir, es preciso emplear los valores intermedios, correspondientes al segmento recto de la curva característica, para obtener una buena resolución; también influye notablemente la duración del revelado.

Resumen.

Como consecuencia práctica de las ideas expuestas en este artículo de divulgación, deducimos que las placas fotográficas utilizadas en Espectrografía, y muy especialmente en el análisis cuantitativo por emisión, tienen que reunir determinadas condiciones, que el analista necesita conocer para la elección del material más adecuado al problema que intenta resolver y su tratamiento posterior.

En el resumen que damos a continuación dividimos dichas condiciones en tres grupos:

A) Condiciones físicas o mecánicas de la placa fotográfica.

B) Condiciones relativas a las propiedades de la emulsión o capa sensible.

C) Condiciones relativas al "modus operandi".

A) *Condiciones mecánicas* son las siguientes:

1.^a *Dimensiones apropiadas* al tamaño del portaplacas del espectrógrafo. Si las dimensiones de las placas son distintas, tendrán que cortarse o adaptarse convenientemente.

2.^a *Flexibilidad* necesaria para adaptarse a la curvatura del "chasis", que coincide con la del espectro, según ya hemos indicado.

3.^a *Homogeneidad* del soporte y capa sensible.

4.^a *Transparencia*. Respecto a esta propiedad, el criterio ha de ser distinto en el análisis cualitativo y cuantitativo aproximado que en el exacto.

Nosotros hemos empleado con buen resultado películas de fondo mate en análisis en los que las deducciones semicuantitativas se hacían por comparación visual con escalas de persistencia para cada elemento. Pero, en cambio, ese mismo material no es recomendable en los casos en que se emplee el fotómetro (análisis exacto). Debe

evitarse, siempre que sea posible, el introducir en los cálculos las correcciones debidas al fondo de los espectrogramas. Si el material fotográfico es apropiado, desde el punto de vista de su transparencia, al operar con cuidado pueden conseguirse espectrogramas de chispa sin fondo, y de arco, casi sin él y muy uniforme, y entonces es preferible prescindir de la mencionada corrección.

B) *Condiciones de la capa sensible.* Naturalmente, dependen de su composición, que hace variar la sensibilidad para las distintas zonas del espectro. Por tanto, en la selección de las emulsiones fotográficas ha de procurarse:

1.º Sensibilidad adecuada a la zona del espectro que se ha de utilizar, para lo cual nos sirven de orientación las curvas de sensibilidad espectral, que con el nombre de espectrogramas (poco apropiado) construyen las casas productoras.

2.º Gran sensibilidad en las emulsiones utilizadas en análisis cuantitativo, aunque esto tiene el inconveniente, en los casos en que se utiliza la excitación por arco, de aumentar el fondo, por lo que debe adoptarse un término medio.

3.º Zona manejable amplia, o sea que el segmento recto de la curva característica sea de la mayor longitud posible.

4.º Para los análisis cualitativos son preferibles las emulsiones de bajo coeficiente de contraste, con las que se consigue una mejor fotografía en las rayas débiles, en especial en las inmediaciones de rayas fuertes, con lo que no perdemos sensibilidad de los elementos cuando éstos se encuentran en proporciones muy pequeñas.

5.º La gelatina tiene gran poder de absorción para las radiaciones de longitud de onda pequeña. Cuando se trabaja en estas zonas del espectro, es necesario emplear placas especiales con muy poca gelatina y gran cantidad de bromuro de plata, puesto que el material ordinario no se impresiona por debajo de los 2.400 Å. Se consigue también sensibilizar las placas por métodos diversos, que consisten en separar la gelatina de la capa sensible por tratamientos especiales. El mismo objeto se consigue con el artificio de Lyman, que consiste en extender sobre la emulsión una capa fina y uniforme de aceite mineral; al incidir sobre ella la radiación se produce un fenómeno fluorescente que da lugar a radiaciones de mayor longitud de onda

que ya atraviesan la gelatina; después se elimina el aceite con benzol. Este método da buenos resultados en análisis aproximados; pero no es recomendable en el cuantitativo exacto, porque siempre se produce un ligero ensanchamiento de la raya, por la radiación difusa, debida a que la luz de fluorescencia es emitida en todas direcciones.

C) *Condiciones relativas al "modus operandi".* La técnica de obtención de los espectrogramas consta de dos partes, que estudiaremos por separado; la primera es la impresión o exposición, y después el revelado y fijado.

1.ª *Impresión de la placa.*—Hay una serie de condiciones que, aunque son ajenas a las características de la emulsión, influyen en la persistencia de las líneas espectrales, o por lo menos en el fondo de los espectrogramas. Como es natural, ha de mantenerse en todos los análisis la absoluta constancia de esas condiciones, que no estudiaremos aquí y sólo mencionaremos: entre ellas destacan las características del espectrógrafo (luminosidad, dispersión, ancho de la rendija, etc.), el voltaje, amperaje, capacidad, etcétera, empleados para el arco o la chispa; la separación de los electrodos, tamaño y forma de los mismos, etc.

Lo que verdaderamente nos interesa ahora recalcar es la importancia del tiempo de exposición, pues pudiera ocurrir que al pecar por exceso o por defecto, las densidades de ennegrecimiento de las líneas analíticas de los elementos del problema cayesen fuera de los límites de proporcionalidad de la curva de Hurter y Driffeld.

2.ª *Revelado.*—Ya hemos visto la importancia que tiene en la fórmula [3] el factor γ , y su influencia en el aumento de la densidad de ennegrecimiento del fondo del espectrograma, y, por tanto, de la densidad "aparente" de la línea a fotometrar, de donde deducimos la necesidad de fijar con exactitud las condiciones del revelado, duración del mismo, composición y concentración del revelador.

Los reveladores constan, en esencia, de un reductor (simple o compuesto), un álcali, un preservador de la oxidación espontánea del revelador y un moderador.

Los reductores más frecuentes son el "metol" y la "hidroquinona"; el primero es de acción enérgica y rápida, y proporciona fotografías de gran detalle y pequeño contraste; la "hi-

droquinona" es de acción más lenta que el anterior y produce fotografías de gran contraste y menos riqueza de detalles. Para sacar el mayor partido posible es necesario combinar convenientemente ambos productos; cuando interese gran contraste, mayor cantidad de "hidroquinona" que de "metol"; en cambio, si lo que interesa es obtener gran detalle y ennegrecimiento de las líneas más débiles, será al revés, o por lo menos igual concentración de ambos productos.

El álcali tiene por objeto proporcionar un pH superior a 7. Los más utilizados son: el hidróxido sódico, que produce reveladores rápidos, pero con ciertos inconvenientes; el carbonato sódico, más moderado, pero bastante rápido, es el de más frecuente uso, y el tetraborato sódico, que dada su escasa alcalinidad requiere mayor duración del revelado, pero favorece la calidad del espectrograma en lo referente a la granulación y resolución.

Como preservadores de la oxidación se utilizan el sulfito y el bisulfito sódicos; parece ser que el último tiene menos tendencia a velar la placa fotográfica.

Finalmente, como moderador, para evitar el velo, sobre todo en reveladores enérgicos, se emplea el bromuro potásico, que proporciona iones Br , que impiden el paso de un exceso de éstos, procedentes de la capa sensible, al revelador, lo cual produciría un aumento del velo, debido a la separación de la plata metálica, incluso en aquellas zonas no afectadas por la luz. Un exceso de bromuro potásico puede ser perjudicial para la sensibilidad, y un defecto puede aumentar el fondo, por lo que es conveniente adoptar un término medio.

BIBLIOGRAFIA

BALY.—"Spectroscopi". London (1927).

LÓPEZ AZCONA.—"Análisis espectroquímico cuantitativo por emisión." R. Ac. Ci. Ex. Fís. Nat. Madrid (1944).

ROMÁN E IZU.—Esta Revista, núms. 88 y 89 (1943).

TWYMAN (ADAM HILGER LTD.).—"The Practice of Spectrum-Analysis With Higer Instruments." London.

