

ICP 发射光谱分析发展现状

徐金瑞

(化学化工系)

在 Babat^[1] 发现无电极 ICP(电感耦合等离子体)放电之后, 60 年代早期, Reed^[2, 3] 对如何稳定 ICP 作了开拓性的研究。但最先把 ICP 作为光源用于发射光谱分析的是 Greenfield^[4] 和 Fassel^[5]。ICP 发射光谱分析的登场, 使萧条一时的一般发射光谱分析的面貌焕然一新, 它不仅保持一般发射光谱分析的特点, 而且具有灵敏度高, 再现性好, 干扰少, 工作曲线的线性范围广(5—6 个数量级), 可以同时进行多元素分析等优点, 因此, 日常多元素分析工作已逐渐从原子吸收分析转移到采用 ICP 发射光谱分析上来了。近数年来, 在 ICP 发射光谱分析中最引人注目的是等离子炬的改进, 试样的导入方法, 信号的检测以及仪器的联用, 本文以最近数年的论文为中心, 介绍这一方面的发展现状。

一、等 离 子 炬

等离子炬的构造将直接影响到 ICP 的点火、等离子体的稳定性和试样的导入效率。目前广泛使用的等离子炬是如图 1 所示的三个同轴石英管构造^[6], 其外侧通冷却气(氩气流量为 15—20 升/分), 使等离子管冷却, 同时起着形成等离子体的作用。内管为试样导入管(通常用 0.5—2 升/分的氩气作为载气), 中间通入 1—5 升/分的辅助气, 使等离子体稍微上浮, 以保护中间石英管。这种等离子体点火容易, 稳定性好, 但是消耗大量昂贵的氩气。近年来, 许多研究者在致力于减少氩气流量的研究。其方法之一是采用氮气或氦—氮混合气体作为冷却气^[7-10], 但是由于氮的分子谱带或氮光带的影响严重, 使得短波部分的大多数元素的检出限变坏。Rezaaiyaan 等人^[11]系统地研究了各种尺寸的等离子管对等离子体稳定性等性能的影响, 他指出, 喷射管比辅助气管低 5mm 时, 所用的冷却气为 5 升/分, 但是所使用的是低功率(450w)的等离子体, 因此受到的干扰比使用高功率时严重。而 Lowe^[12]设计的等离子管其中心喷射管比辅助气管高出 4mm, 外管壁厚, 离中心管的距离大, 这样, 冷却气流量可以减少到 2 升/分, 而载气流量最高可达 5 升/分, 因此灵敏度

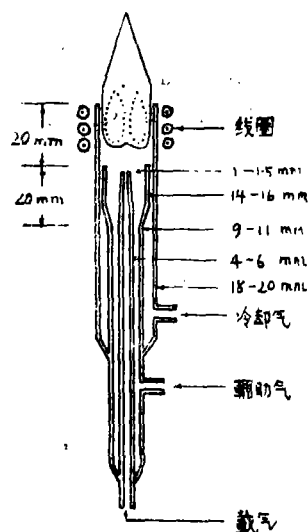


图 1 同轴石英管等离子炬

大大提高,但是这可能引起严重的化学干扰。最近,一些研究者^[14-17]使用微型等离子管,使氩气的流量减少到7升/分,而保持常规等离子管的良好性能。

为了进一步减少氩气的消耗量,Kornblum等人^[18]制作了用水冷却的等离子管,所消耗的氩气量仅2升/分,但是载气流量只能达0.1升/分,这就限制了检出限的降低。Kawaguchi等人^[19]也把普通等离子管改装成水冷却等离子管(图2),虽然氩气的流量为5升/分,但载气流量可达1升/分,其检出限和干扰情况不劣于常规用的等离子管。

最近,Ripson等人^[20]指出,用氩气进行内冷却所须要的氩气流量至少要5升/分。为了进一步减少氩气流量就要采用外冷却。水固然具有很有效的冷却作用,但是水套所占据的空间使得等离子体直径和高频线圈所绕直径之比减少,这反而影响耦合效率,特别是对小等离子管来说,这种影响更加严重,因此,他们设计了一种新型的等离子管(图3)。

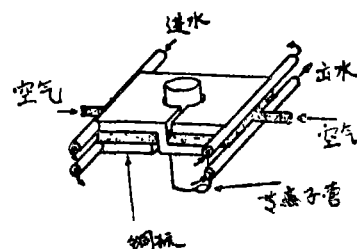


图3 空气冷却等离子管

它的工作线圈是由两块铜板组成的,空气通过五个入口压入两块铜板之间,从铜板和等离子管之间的缝隙排出,以冷却等离子管的外壁,这时氩气的总消耗量仅为1升/分,其中0.15升/分为载气,但是检出限比使用常规等离子管差,干扰、准确度和再现性等也有待于进一步的研究和改善。

二、试样导入法

在ICP发射光谱分析中,多半是使用溶液的。溶液经雾化后,在载气中成为细粒均匀地导入等离子体。雾化器和雾化室的构造大大地影响细粒的大小和均匀性,从而影响分析结果的灵敏度和再现性。

目前广泛使用的雾化器仍然是玻璃制的同轴气动雾化器及十字形气动雾化器^[21],这类雾化器制作简单,使用方便,但如果被分析溶液浓度超过0.5%,则容易出现盐析而堵塞喷口。为了提高分析灵敏度,超声雾化器^[22,23]也经常用于ICP发射光谱分析中,其雾化效率比气动雾化高5至10倍,但是这种雾化器构造复杂,试样交换不便,稳定性也不好,因此对自动操作不利。为了克服雾化器容易堵塞的缺陷并提高分析灵敏度,最近数年Babington型雾化器^[24-26]被用于分析高浓度试液或固体悬浮液,其构造如图4所示。

目前,常用的雾化室如图5所示^[27]。这类雾化室信噪比大,稳定性好,且易于操作。当使用一根玻璃棒,其一端与雾化器接触,以除去水滴,可使载气流速更加稳定和连续。也有人^[28,29]在雾化室里安上碰撞球(图6)。这样,使大的液滴与球碰撞而落入废液槽,从而改善分析的再现性。近年来,如

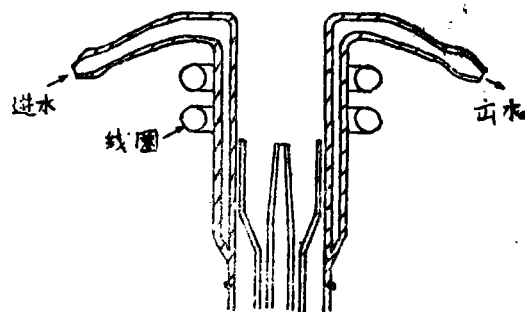


图2 水冷等离子管

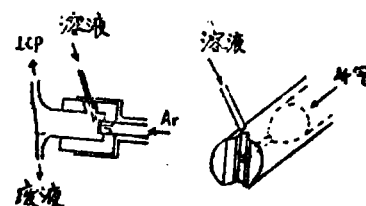


图4 Babington雾化器(右为喷口处特写图)

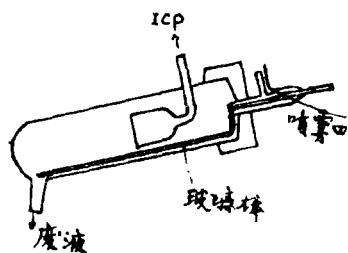


图5 雾化室

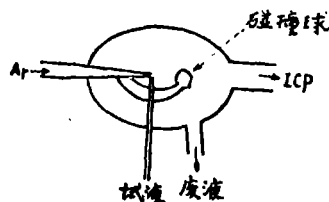


图6 带碰撞球雾化室

图7所示的气旋形雾化室^[30, 31]也得到了应用。它的形状为圆锥形，体积约750 ml，气体从切线方向导入，借离心力的作用，大液滴跟雾化室壁碰撞而落入废液中，小颗粒的气溶胶从上部导入ICP。这类雾化室可用于分析高浓度的溶液，雾化效率和信噪比等均比使用一般雾化室的高。

雾化室里废液的排出一直被认为是一件简单的事，只要从排出口接上橡皮管，另一端浸入水中即可。但是最近 Boumans 等人^[32]指出，如图8的U形管排出装置能使雾化室保持在一个

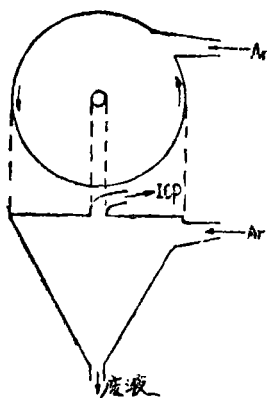


图7 气旋型雾化室

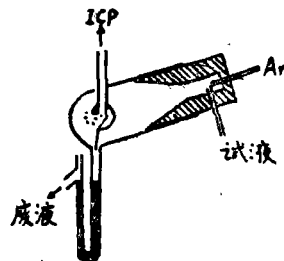


图8 U形管废液排出装置

一个稳定的过压状态。U形管两管的直径不一样，连接雾化室的一端粗些，这样就可以保证废液平稳地流入废液槽，避免雾化室内的压力突然变化，保证分析结果的重现性好。Tracy 等人^[33]的研究结果表明，废液、雾化室和试液容器的电学上接地时，可以减少或消除气溶胶转换系统的静电的影响，从而提高导入ICP的气溶胶的转换效率，提高了分析的灵敏度，同时使信号更加稳定，再现性也得到了明显的改善。

在临床或生物医学等分析中，所采集的样品往往只有 μl 量的，利用微量吸量管跟一般注射器组合(如图9)^[34, 35]，或者使用如图10的注射针^[36]，把 μl 量试液注入，这样检出限也可以大大降低。为了提高试样转换效率，Millard 等人^[37]把微量试液滴在石墨棒上，加热蒸发后，由载气导入ICP，从而大大提高了分析的灵敏度。最近，Kirkbright 和 Sommer 等人^[38-40]利用细长石墨棒顶端滴上试液，加热至干，然后直接插入等离子体(如图11)，这样可

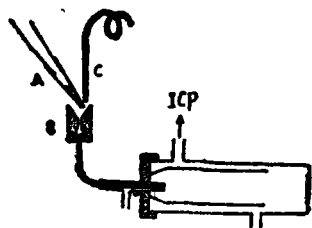


图9 吸量管导入试液装置

A—微吸量管
B—样品容器
C—自动注射装置

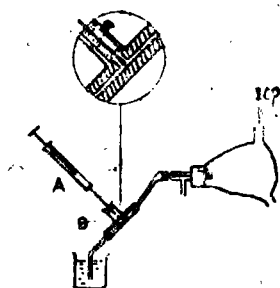
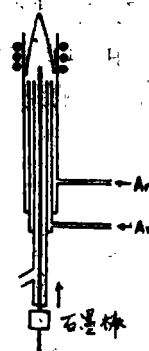


图10 注射针导入试液装置

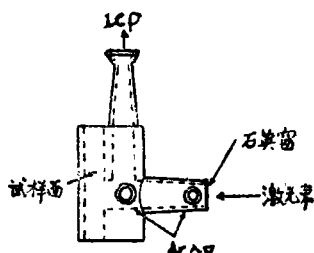
A—注射针
B—样品导入T形部分

图11 石墨棒直接插入
等离子体装置

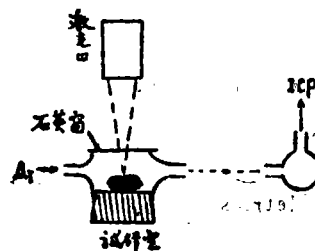
以分析 ng 级的微量元素。如果利用 $Ar-0.1\%$ 氟利昂混合气, 可以使那些易生成难挥发碳化合物的元素易于蒸发进入等离子体, 从而, 提高灵敏度, 如 U , Ti , Zr 等的检出限可以降低 2 个数量级以上。

气化法^[41-44] 也经常被用于测定一些容易转化成气体的元素, 如 As , Sb , B , Se 和 Te 等元素先用还原剂还原成氢化物, 生成的气体导入 ICP。Black 和 Browner^[45] 利用螯合反应, 使一些元素形成可挥发的金属螯合物, 然后把蒸汽导入 ICP, 测定了 Fe , Zn 和 Cr 等元素。这样可减少样品的预处理或分离手续, 避免了样品的污染或损失, 提高分析的选择性和灵敏度。但是目前这个方法的再现性不理想, 螯合反应的条件和装置有待于进一步的研究。

直接利用固体试样进行 ICP 发射光谱分析虽有不少报导^[46-48], 但是试样的蒸发量严重地受到基体和试样的物理性质的影响, 分析精度和灵敏度都不如溶液法。近年来, 利用激光作为试样蒸发源很引人注目, 因为激光的能量密度高, 能使一些难熔的金属溶解而挥发, 这样, 由于基体各成分的熔点不同所引起的蒸发量变化可以大大减少, 从而提高分析的精确度。Carr 等人^[49] 利用能量为 1—2 焦耳的 Q 开关型红宝石激光器, 使试样蒸发后导入 ICP, 其装置如图 12(A) 所示。他指出, 试样室到 ICP 的距离应保持尽量短, 但结果的再现性不好, 对一



(A)



(B)

图12 激光蒸发试样装置

些元素来说, 最好的相对标准偏差达 4% 之高。Thompson 等人^[50] 利用如图 12(B) 的装置, 激光能量为 1 焦耳, 试样室直径为 20—50mm, 从试样室至等离子炬的聚氯乙烯管长 92cm, 管径 6mm, 整个系统的稳定性比较好, 钢中 Ni 测定的相对标准偏差可低至 1.5%。落者们^[51] 采用类似图 12(B) 的装置, 但是试样室的直径仅 5mm, 试样室到等离子炬的导管长增加至

140cm, 而直径减少为 2mm, 这时即使用低能激光器 (0.1 焦耳), 也能得到满意的分析结果, 对钢中 Ni 的测定来说, 相对标准偏差也只是 1.8%, 而连接管的长度过长或过短, 直径过粗都将影响到分析的灵敏度和再现性。

三、光 谱 仪

ICP 发射光谱分析中, 一般要求光谱仪的倒线色散率达 5 \AA/mm 就已足够了。但是由于 ICP 发射光谱分析越来越广泛地应用于各种试样的分析, 特别是钢铁、稀土矿物和环境试样等多谱线基体的分析, 有时甚至须要测定谱线的轮廓或者谱线的精细结构, 这就要求光谱仪自身的分辨本领大大提高, 但是光靠光栅刻数的增加已不能满足要求了, 而且受到光刻技术的限制。

最近, ICP 中阶梯光栅光谱仪^[52, 53] 已引起许多学者的兴趣。这种光谱仪使用闪耀角大的中阶梯光栅 (图13): 光栅刻槽的宽度 t 是高度 s 的数倍, 同时相邻两槽间距是入射光波长的很多倍, 而入射光以法线或近法线的方向照射在 s 所在的面上, 经计算角色散 $d\beta/d\lambda = 2t/\lambda s$, 由于 $t > s$, 所以它具有十分高的分辨本领。用这类光栅制作的光谱仪已开始市售, 它们的特性如表 1 所示。日本京都光研制造的 VOE-1 型中阶梯光栅光谱仪的光路 (图14)^[54], 它的纵方向上用中阶梯光栅色散, 而在光栅的前面置一个 30° 的棱镜, 使不同次数的光在水平方向上色散, 狭缝的高度是在水平方向上的, 这与一般光谱仪稍有区别。入

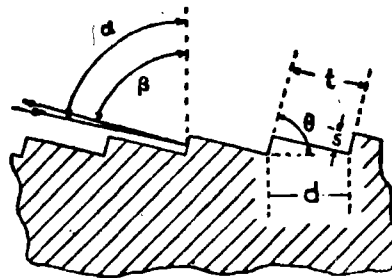


图13 中阶梯光栅剖面图

α —入射角
 β —反射角
 θ —闪耀角

表1 中阶梯光栅光谱仪和一般光栅光谱仪特性

	焦 距 (m)	条 数 (条/mm)	闪耀角	波 长 (nm)	自由光谱区 (nm)	次 数	倒 线 色 散 (nm/mm)
京 都 光 研	0.8	79	$75^\circ 58'$	200	1.62	123	0.031
				400	6.60	61	0.062
				800	25.6	31	0.124
Spectra Metrics	0.75	79	$63^\circ 26'$	200	1.77	113	0.06
				400	7.07	56	0.13
				800	28.3	38	0.27
一般光栅光谱仪	0.5	1200	$10^\circ 22'$	300		1	1.6

射狭缝后置一个厚为 7mm 的石英振动板, 它以 125 赫的频率振动, 可以进行波长调谐。著者们^[56]也利用这个装置对多谱线钢铁中的磷及其干扰情况作了分析, 得到了满意的结果。Kielkopf^[56]和 Ishii 等人^[57] 对这类仪器的性能也作了详细的评价。

目前,检测系统仍然广泛使用光电倍增管,它的灵敏度高,稳定性好,但是光电管体积大,在多元分析中,要在光谱仪的出射狭缝上同时安上50个以上的光电管是有困难的,因此,近年来,一次元或二次元一类新的检出器正在研究中,用这类检出器可以同时迅速定量测定和照相测光一样多的元素,河口等人^[68]利用512个单元的光二极管系列作为检出器,波长范围为200—700nm,在可见范围中灵敏度十分高,但在400nm以下的波长范围,其信号与暗电流之比为光电倍增管的1/100还低。久保田等人^[59]使用强化的,具有1024个单元的光二极管系列作为检出器,并从外部冷却它,使短波范围(200—350nm)的信号与暗电流之比大大提高,约为光电倍增管的1/3,但分辨能力仍然很低,有待进一步的研究和改善。

二极管系列虽可作为多道检出器用于发射光谱分析中,但是最有希望用于多道检出器的也许是电视型检出器^[60-63]。硅光导摄像管^[64]就是其中的一种,它的优点是光谱范围宽(200—1100nm),量子效率高(最大可达0.8),动力学范围大,但是它的缺点仍然是比光电倍增管的灵敏度低。为了提高灵敏度,使用强化硅靶的光导摄像管^[65, 66]是可取的,即在一般硅靶前面安上一个光阴极,它受到光照射后产生的光电子,利用阳极电压(约9KV)加速、聚焦后,所得到的高能电子再撞击在硅靶上,从而大大提高其灵敏度,比一般硅光导摄像管的灵敏度高190倍以上,但仍存在分辨能力低的缺点,因此析象管作为检出器^[66, 67]仍有进一步研究的价值,其灵敏度和分辨本领均比硅强化光导摄像管的高,其比较如表2所示。

表2 析象管和硅强化光导摄像管性能比较

	硅强化光导 摄 象 管	析 象 管
灵敏度(光子数/cm ²)	5.5×10^7	7.2×10^{14}
动力学范围	500—1,000	10,000
分辨本领(lp/mm)	10	35

目前,多道光谱仪已被广泛地应用于同时定量测定20—30个元素,但是这种光谱仪由于通道固定而不能任意选择波长。最近数年,扫描式光谱仪^[68-71]已越来越多地被用于连续测定周期表中的多数元素。这类光谱仪往往配上计算机进行光源条件的控制,波长位置的调节,测定值的计算处理,分析结果的补正和正确与否的判断等。

四、仪 器 联 用

由于ICP发射光谱分析具有很高的灵敏度,目前已被用作色谱分析的检出器。Windsor等人^[72]已经利用ICP和气相色谱(GC)联用,测定了C, H, N, O和S等元素的百分含量。Brown等人^[73]也用ICP—GC联用,在近红外区测定含氧的化合物,其检出限可达650ng。

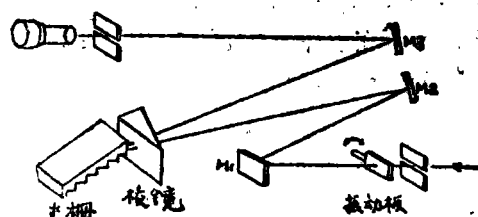


图 14 VOE-1 型中阶梯光栅光谱仪光路

近年来, ICP 和高压液相色谱 (HPLC) 联用的报导不断增加。Fraley 等人^[74]和 Whaley 等人^[75]已经研究了许多参数对 ICP-HPLC 联用系统特性的影响, 结果表明, 雾化室在色谱柱和等离子炬之间的位置大大地影响到强度峰的高度和形状, 同时, 雾化室越靠近柱, 移动相流速对峰高的影响越小。后来, Fraley 等人^[76]使金属离子与氨三乙酸 (NTA) 或 EDTA 形成螯合物, 然后采用 ICP-HPLC 联用分析, 对 Cu, Zn, Ca, Mg 来说, 在 20—2000 ng 的浓度范围, 工作曲线的线性和再现性均很好。用 ICP-HPLC 联用分析核材料中的同位素也得到了满意的结果^[77]。在液相色谱 (LC) 中, 经常使用有机试剂作为淋洗剂, 但是有机溶剂对等离子体的影响是十分严重的^[78]。Hausler 等人^[79, 80]以甲苯或吡啶为淋洗液, 采用 ICP-LC 联用, 比较了各种雾化室构造对有机试剂雾化的影响, 并指出, 雾化室恒温能保证等离子体稳定, 使检出限比使用一般雾化室时低 10—100 倍左右。

近年来, ICP 光源作为质谱分析 (MS) 的离子源已引人注目。Houk 等人^[80]利用如图 15(A)所示的 ICP-MS 联用装置, 从 ICP 引出正离子导入质谱仪, 定量测定微量元素或同位素丰度, 其工作曲线的线性范围可达 4 个数量级以上, 但是检出限只达 2—60 ng/ml, 同时所用的质谱仪分辨率不高, 只能定量分析质量数小于 100 的元素。Date 等人^[81]利用高分辨率的质谱仪和 ICP 联用 [图 15(B)], 这里不使用分离器, 同时样品室 (锥形部分) 与水平方向

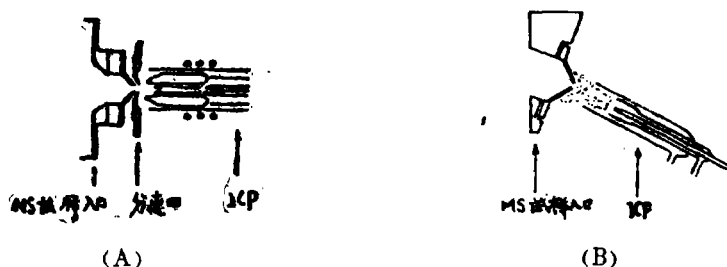


图 15 ICP—MS 联用装置

成 20°, 以减少等离子体光源所产生的强烈的光对质谱仪的影响。实验的结果表明, 该装置灵敏度高, 选择性好, 无须背景校正, 对大多数的元素来说, 检出限低于 1 ng/ml, 但仍存在在质谱仪进样口附近出现样品沉积等问题, 须进一步设法减少或消除这个问题。

ICP 和原子荧光光谱 (AFS) 的联用也引起许多研究者的重视。Winefordner 等人^[82-84]已经利用了 ICP 作为 AFS 的激发源, 得到了很低的检出限。而 Demers 等人^[85]用 ICP 作为原子化池, 空心阴极灯作为激发源, 对于 30 多个元素来说, 其检出限可与火焰原子吸收或 ICP—

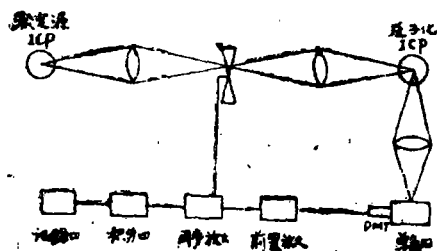


图 16 ICP—AFS 联用装置

AES 法相比, 工作曲线的线性范围可达 4—5 个数量级, 基体效应和光谱干扰很小。最近, Winefordner 等人^[18] 既用 ICP 作为激发源, 又用 ICP 作为原子化池, 其光路如图 16 所示。使用这个联用装置, 对 16 个元素来说, 检出限不亚于其他原子荧光分析的检出限, 光谱干扰可以忽略, 化学干扰也小, 对高浓度的分析来说, 精密度还是满意的。

ICP 发射光谱分析已经广泛地应用于冶金工业分析, 石油化学及高分子分析, 临床及生化分析, 农业和食品分析, 环境及地球化学分析等, 它也已经有了自己的速报志 “ICP Information Newsletter”。今后的发展是如何改善气溶胶的发生和运送系统, 以提高分析的灵敏度和再现性; 利用 μl 量的试液, 进行多元素的定量分析; 制作计算机控制的扫描式光谱仪, 特别是中阶梯光栅光谱仪, 以加快分析速度, 提高分析的可靠性; 改善电视型检出器, 提高其灵敏度和稳定性; 仪器的联用也有待进一步的完善和小型化。ICP 发射光谱分析大有发展之余地, 实践将回答日本光谱学会第 17 次夏季讨论会 (1981) 上提出的问题: “ICP 发射光谱分析是否能成为溶液分析之王而来临?”。

参 考 文 献

- [1] G.L.Babat, J.Inst.Elec.Engrs(London), 94, 27(1947).
- [2] T.B.Reed, J.Appl.Phys., 32, 821(1961).
- [3] T.B.Reed, Int.Sci.Technol., 42(June, 1962).
- [4] S.Greenfield, I.L.Jones and C.T.Berry, Analyst, 89, 713(1964).
- [5] R.H.Wendt and V.A.Fassel, Anal.Chem., 37, 920(1965).
- [6] R.H.Scott, V.A.Fassel, R.N.Kniseley and D.E.Nixon, Anal.Chem., 46, 75(1974).
- [7] S.Greenfield and D.Thorburn Burns, Anal.Chim.Acta, 113, 205(1980).
- [8] Akbar Montaser, V.A.Fassel and J.Zalewski, Appl.Spectrosc., 35, 292(1981).
- [9] R.M.Barnes and G.A.Meyer, Anal.Chem., 52, 1523(1980).
- [10] Akbar Montaser and J.Mortazavi, Anal. Chem., 52, 255(1980).
- [11] R.Rezaaiyaan, G.M.Hieftje, H.Anderson, H.Kaiser and B. Meddings, Appl. Spectrosc., 36, 627(1982).
- [12] M.D.Lowe, Appl. Spectrosc., 35, 126(1981).
- [13] C.D.Allemand, R.M.Barnes and C. C. Wohlers, Anal. Chem., 51, 2392(1979).
- [14] R.N.Savage and G.M.Hieftje, Anal.Chem., 51, 408(1979).
- [15] R.N.Savage and G.M.Hieftje, Anal.Chem., 52, 1267(1980).
- [16] R.N.Savage and G.M.Hieftje, Anal.Chim.Acta, 123, 319(1981).
- [17] A.D.Weiss, R.N.Savage and G.M.Hieftje, Anal.Chim.Acta, 124, 245(1981).
- [18] G.R.Kornblum, W.Van der waa and L.de Galan, Anal. Chem., 51, 2378(1979).
- [19] H.Kawaguchi, T.Tanaka, S.Miura, Xu Jin-Rui and A.Mizuike, Spectrochim. Acta, 38B, 1319(1983).
- [20] P.A.M.Ripson, L.de Galan and J.W.de Ruiter, Spectrochim.Acta, 37B, 733(1982).
- [21] 河口广司, 分光研究, 27, 387(1978).
- [22] S.S.Berman, J.W.McLaren and S.N.Willie, Anal.Chem., 52, 488(1980).

- [23] C.E.Taylor and T. L.Floyd, *Appl. Spectrosc.*, 35, 408(1981).
- [24] P.A.M.Ripson and L.de Galan, *Spectrochim. Acta*, 36B, 71(1981)).
- [25] J.F.Wolcott and C.B.Sobel, *Appl. Spectrosc.*, 32, 591(1978).
- [26] J.R.Garbarino and H.E.Taylor, *Appl.Spectrosc.*, 34, 584(1980).
- [27] P.Schutyser and E.Janssens, *Spectrochim.Acta*, 35B, 443(1980).
- [28] J.W.Novak, Jr., D.E.Lillie, A.W.Boorn and R.F.Browner, *Anal. Chem.*, 52, 576 (1980).
- [29] D.W.Hausler and L.T.Taylor, *Anal.Chem.*, 53, 1223(1981).
- [30] L.Ebdon and M.R.Cave, *Analyst*, 107, 172(1982).
- [31] B.Thelin, *Analyst*, 106, 54(1981).
- [32] P.W.J.M.Boumans and M.Ch.Lux-Steiner, *Spectrochim.Acta*, 37B, 97(1982).
- [33] D.H.Tracy, S.V.Myers and B.G.Balister, *Spectrochim.Acta*, 37B, 739(1982).
- [34] A.Aziz, J.A.C.Broekaert and F.Leis, *Spectrochim.Acta*, 36B, 251(1981).
- [35] H.Uchida, Y.Nojiri, H. Haraguchi and K. Fuwa, *Anal.chim.Acta*, 123, 57(1981).
- [36] 伊藤哲雅, 河口广司, 水池敦, 分析化学, 29, 332(1980).
- [37] D.L.Millard, H.C.Shan and G.F.Kirkbright, *Analyst*, 105, 502(1980).
- [38] D.Sommer and K.Ohls, *Fresenius Z.Anal.Chem.*, 304, 97(1980).
- [39] G.F.Kirkbright and S.J.Walton, *Analyst*, 107, 276(1982).
- [40] G.F.Kirkbright and Z.Li-Xing, *Analyst*, 107, 617(1982).
- [41] B.Pahlavanpour, M.Thompson and L.Thorne, *Analyst*, 105, 756(1980).
- [42] B.Pahlavanpour, J.H.Pullen and M.Thompson, *Analyst*, 105, 274(1980).
- [43] B.Pahlavanpour, M.Thompson and L.Thorne, *Analyst*, 106, 467(1981).
- [44] C.J.Pickford, *Analyst*, 106, 464(1981).
- [45] M.S.Black and R.F.Browner, *Anal.Chem.*, 53, 249(1981).
- [46] R.H.Scott, *Spectrochim.Acta*, 33B, 123(1978).
- [47] R.L.Dahlquist, *ICP Inform.Newslett.*, 1, 148(1975).
- [48] H.G.Human, R.H.Scott, A.R.Oakes and C.D.West, *Analyst*, 101, 265(1976).
- [49] J.W.Carr and G.Horlick, *Spectrochim.Acta*, 37B, 1(1982).
- [50] M.Thompson, J.E.Goulter and F.Sieper, *Analyst*, 106, 32(1981).
- [51] H.Kawaguchi, Xu Jin-rui, T.Tanaka and A.Mizuike, 分析化学, 31, E185(1982).
- [52] J.M.Ottaway, L.Bezur and J.Marshall, *Analyst*, 105, 1130(1980).
- [53] J.W.McLaren and S.S.Berman, *Appl.Spectrosc.*, 35, 403(1981).
- [54] 河口广司, plasma spectroscopy, 2, 83(1982).
- [55] Xu Jin-Rui, H.Kawaguchi and A.Mizuike, *Appl.Spectrosc.*, 37, 123(1983).
- [56] J.Kielkopf, *Applied Optics*, 20, 3327(1981).
- [57] H.Ishii and K.Satoh, *Talanta*, 29, 243(1982).
- [58] 河口广司, 太田晃嗣, 伊藤哲雅, 水池敦, 分光研究, 29, 115(1980).
- [59] 久保田正明, 藤代芳正, 石田良平, 分光研究, 30, 177(1981).
- [60] Y.Talmi, *Anal.Chem.*, 47, 699A(1975).
- [61] Y.Talmi, *Anal.Chem.*, 47, 658A(1975).
- [62] A.Danielsson and P.Lindblom, *Appl.Spectrosc.*, 30, 151(1976).
- [63] D.L.Wood, A.B.Dargis and D.L.Nash, *Appl.Spectrosc.*, 29, 310(1975).

- [64] K.W.Busch and G.H.Morrison, *Anal.Chem.*, 45, 713(1973).
- [65] N.Furuta, C.W.McLeod, H.Haraguchi and K.Fuwa, *Appl.Spectrosc.*, 34, 211 (1980).
- [66] 伊藤哲雅, “Image Dissector 検出器の分光検出器としての特性”, 第二精工舎 (1981).
- [67] H.L.Felkel, Jr., and H.L.pardue, *Anal.Chem.*, 50, 602(1978).
- [68] M.A.Floyd, V.A.Fassel, R.K.Winge, J.M.Katzenberger and A.P.D'Silva, *Anal.Chem.*, 52, 431(1980).
- [69] E.Janssens, P.Schutyser and R.Dams, *Spectrochim.Acta*, 35B, 631(1980).
- [70] M.A.Floyd, V.A.Fassel and A.P.D'Silva, *Anal.Chem.*, 52, 2168(1980).
- [71] J.P.McCarthy, M.E.Jackson, T.H.Ridgway and J.A.Caruso, *Anal.Chem.*, 53, 1512(1981).
- [72] D.L.Windsor and M.B.Denton, *Anal.Chem.*, 51, 1116(1979).
- [73] R.M.Brown and R.C.Fry, *Anal.Chem.*, 53, 532(1981).
- [74] D.M.Fraley, D.Yates and S.E.Manahan, *Anal.Chem.*, 51, 2225(1979).
- [75] B.S.Whaley, K.R.Snoble and R.F.Browner, *Anal.Chem.*, 54, 162(1982).
- [76] D.M.Fraley, D.A.Yates, S.E.Manahan, D.Stalling and J.Petty, *Appl.Spectrosc.*, 35, 525(1981).
- [77] D.R.Heine, M.B.Denton and T.D.Schlabach, *Anal.Chem.*, 54, 81, (1982).
- [78] Xu Jin-Rui, H.Kawaguchi and A. Mizuike, *Anal. Chim. Acta*, 152, 133(1983).
- [79] D.W.Hausler and L. T.Taylor, *Anal.Chem.*, 53, 1227(1981).
- [80] R.S.Houk, V.A.Fassel, G.D.Flesch, H.J.Svec, A.L.Gray and C.E.Taylor, *Anal.Chem.*, 52, 2283(1980).
- [81] A.R.Date and A.L.Gray, *Analyst*, 106, 1255(1981).
- [82] M.S.Epstein, S.Nikdel, N.Omenetto, R.Reeves, J.D.Bradshaw and J.D.Winefordner, *Anal.Chem.*, 51, 2071(1979).
- [83] N.Omenetto, S.Nikdel, J.D.Bradshaw, M.S.Epstein, R.D.Reeves and J.D.Winefordner, *Anal.Chem.*, 51, 1521(1979).
- [84] M.S.Epstein, N.Omenetto, S.Nikdel, J.D.Bradshaw and J.D.Winefordner, *Anal. Chem.*, 52, 284(1980).
- [85] D.R.Demers and C.D.Allemand, *Anal. Chem.*, 53, 1915(1981).
- [86] M.A.Kosinski, Hiroshi Uchida and J.D.Winefordner, *Anal.Chem.*, 55, 688(1983).