報 文

高周波誘導結合プラズマを原子化源とし、水銀キセノン
ランプを光源とする原子吸光分光分析法

梅 本 雅 夫

(財)化学品検査協会生化学研究開発センター 東京都墨田区東向島 4-1-1 (〒131)

(1987年6月18日受理)

Inductively Coupled Plasma Atomic Absorption
Spectrometry using a Mercury-Xenon Lamp

Masao UMEMOTO

Chemicals Inspection and Testing Institute, 4-1-1 Higashi-mukojima, Sumida-ku, Tokyo 131

(Received June 18, 1987)

Simultaneous multielement atomic absorption spectrometry using a mercury-xenon lamp and inductively coupled plasma (ICP) was studied. The ICP was used for the atomization and ionization of analytes, and the mercury-xenon lamp was used as a light source which provided a strong continuum emission spectrum over a wide wavelength range.

Effects of the carrier gas flow rate, rf power and the height of optical axis on the absorbance spectral intensity were investigated. Detection limits of Ni, Fe, V, Sn, Si and Pb were lower than those obtained by ICP-atomic emission spectrometry. Linear dynamic ranges of typically three orders of magnitude were observed.

1. 緒 言

近年, Harnly らは 300 W キセノンランプを光源とし、分光器に高分解能エシエル分光器を用いた黒鉛炉原子吸光分析法が高感度分析法になりうることを見出し¹⁻³⁾、血清中の Al, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, および V の多元素同時分析を行った⁴⁾。しかし、電気加熱あるいは化学フレイムによる原子化方法では化学干渉の問題あるいは化学干渉に起因する感度低下の問題等が無視できない。

一方、高周波誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) の光源として用いられるプラズマは電気加熱炉及び化学フレイムに比べて極めて高温であるため適切な条件にお

いては化学干渉がおきず、プラズマに導入された試料の原子化効率が極めて大きい。主として、ICP の特性を調べる目的でプラズマ中における原子吸光現象について調べた報告⁵⁻⁷⁾があるが、Magyar と Aeschbach⁸⁾ はホローカソードランプを用いた ICP 原子吸光分析について検討し、フレイム原子吸光分析と比較して感度が10倍低いという結果を得た。しかしその実験では、外側ガスに N₂ を使用しており、トーチの形状、キャリアガス流量等がアルゴンプラズマと大きく異なっている。

筆者らは、原子化源又はイオン化源として ICP を用い、光源に連続光源、分光器に高分解能エシエル分光器を用いる ICP-原子吸光分析法について検討した。連続光源の中でキセノンアークランプは中空陰極ランプとは

ほぼ同等の輝度を有する連続光源であるが 300 nm 以下の波長域で輝度は急激に減少する。本実験では連続光源として、紫外から可視域に強い輝度を有する高安定水銀キセノンランプを用いるとともに、Ni, Fe, V, Sn, Si 及び Pb につき、吸収スペクトル線強度と高周波電力、キャリアーガス流量、光軸高さとの関係を求めた。さらに検出限界、検量線のダイナミックレンジ、マトリックスが検出限界に及ぼす影響等について実験した。

2. 理 論

2.1 ICP における吸収スペクトル線強度と発光スペクトル線強度との比較

吸光現象においては、定量的な情報は吸収スペクトル線強度 $\Delta I = I_0 - I_t$ によって表わされる。ここで、 I_0 及び I_t はそれぞれ目的元素がプラズマ中に導入された場合及び導入されなかった場合において、プラズマを透過した放射光の強度である。一方、発光現象においては、定量的な情報は発光線強度 I_{em} によって表わされる。

吸光現象と発光現象を共通の条件下で比較するために、分析線、ネプライザー、分光器及び固定角、検出器（光電子増倍管、増幅回路等）は全く同じであると仮定し、かつ光電子増倍管のショットノイズを考慮しないこととすると、吸光と発光の強度比は単純に $\Delta I / I_{em}$ によって評価することができる。

今、プラズマの温度を T_f , T_f における黒体の放射強度を $J_{pe}(T_f)$, 発光スペクトル線幅を $\Delta\lambda_f$ とすると、

$$J_{em} = \varepsilon J_{pe}(T_f) \Delta\lambda_f \quad (1)$$

が成り立つ。ここで ε は T_f における黒体の発光スペクトル線強度に対するプラズマの発光スペクトル線強度の比を $\Delta\lambda_f$ にわたって積分した係数である。

又、光源の放射強度を J_s , スペクトルバンド幅を $\Delta\lambda_s$ とすると、連続光源の場合吸収スペクトル線幅はスペクトルバンド幅 $\Delta\lambda_s$ に比べて小さいと考えられるから吸収スペクトル線強度は $J_s \Delta\lambda_s$ に比例する。キルヒホッフの法則より、吸収スペクトル線幅は本質的には発光スペクトル線幅に等しいから、

$$\Delta I = \alpha J_s \Delta\lambda_f \quad (2)$$

が成り立つ。ここで、 α は積分吸収係数である。

今、熱平衡状態を仮定したとき、キルヒホッフの法則から

$$\varepsilon = \alpha \quad (3)$$

よって

$$\Delta I / I_{em} = J_s / J_{pe}(T_f) \quad (4)$$

すなわち、光源の放射強度が、プラズマの温度における黒体の放射強度よりも大きいとき、吸収スペクトル線強度は発光スペクトル線強度よりも大きくなる⁹⁾。

黒体の放射強度と光源の放射強度を比較するための一つの目安として色温度を考えた場合、キセノンランプの色温度は 6000 K であり、これは通常の観測高さにおけるプラズマの中心部温度と大きな違いはないと考えられる。又水銀キセノンランプの紫外域の放射強度はキセノンランプの 400 nm 付近の放射強度よりも強いいため水銀キセノンランプを光源とする ICP 原子吸光分析法の吸収スペクトル線強度は発光スペクトル線強度と同等かそれ以上となることが予想される。

2.2 ICP の原子吸収セルとしての評価

原子吸光分析における感度 S_a は

$$S_a \propto \frac{f_c(1-f_i)}{f_a M_A} \rho b \frac{(gf)f_{a1}\lambda_0^2}{(\delta\lambda_a^2 + \delta\lambda_e^2)^{1/2}} \quad (5)$$

で与えられる¹⁰⁾。ここで、 f_c は解離度、 f_i はイオン化率、 M_A は目的元素の原子量、 ρ は試料溶液の密度、 gf は統計的重率と振動子強度の積、 λ_0 は吸収スペクトルの中心波長、 b は吸収セル長、 $\delta\lambda_a$ は吸収スペクトル線の半値幅、 $\delta\lambda_e$ は光源のスペクトル線の半値幅、 f_a は希釈係数である。

又、 f_{a1} は分配関数を $Z_A(T)$ とすると

$$f_{a1} = \exp[-(E_1 - E_0)/kT] / Z_A(T)$$

で表わされる。

ICP の場合は、ほとんどの元素がイオン化していると考えられることから、イオン吸収について議論する場合は

$$S_a \propto \frac{f_c f_i (gf) f_{a1}}{M_A} \cdot \rho \frac{b}{f_a} \frac{1}{(\delta\lambda_a^2 + \delta\lambda_e^2)^{1/2}} \cdot \lambda_0^2 \quad (6)$$

となる。前述のように、極めて単純化したモデルにおいては、ICP 吸収スペクトル線強度は発光スペクトル線強度に劣らないことが示されたが、ここでは、プラズマが原子吸収セルとして構造的に適切なものであるかどうか考察する。フレーム原子吸光分析に用いるバーナーと ICP 発光分析に用いられるトーチとは構造的に大きく異なっている。そこで (6) 式の第 2 頁である b/f_a によって両者を比較してみた。ここで、 b は吸収セル長、 f_a は希釈係数である。

$$f_a = [Q_p + Q_a + \rho v_s Q_s f_n R T_r / M_s P] \times (T_p / T_r) / Q_s f_n \quad (7)$$

と表わされる⁸⁾が、今中間ガス流量 Q_p : 1 l/min, キャリ

ヤーガス流量 Q_a : 0.55 l/min, 溶媒の密度: 1, プラズマ中において溶媒の解離によって生じる化学種の数 v_s : 3, 吸込み流量 Q_s : 3 ml/min, 試料導入効率 f_n : 0.04, ガス定数 R : 0.0821-atm/mol·K, 室温 T_r : 300 K, 溶媒の分子量 M_s : 20, 圧力 P : 1 atm, プラズマ温度 T_p : 6000 K とすると,

$$f_d = 2.6 \times 10^6$$

となる。又、 b はプラズマトーチの内径 (2 cm) とすると $b/f_d = 0.8 \times 10^{-5}$ cm が得られる。

これは、 N_2O/C_2H_2 フレーム原子吸光分析に用いられるバーナーについての計算値⁸⁾にほぼ等しく ICP のトーチが原子吸光分析装置に用いられるバーナーと比較して構造的に劣るものでないことがわかる。

2.3 連続光源と高分解能分光器を組み合わせた場合の感度

連続光源を使用する場合、式 (6) の $\delta\lambda_e$ はスペクトルバンド幅 $\Delta\lambda_s$ で置きかえることができる。よって

$$S_a \propto \frac{1}{(\delta\lambda_a^2 + \Delta\lambda_s^2)^{1/2}} \quad (8)$$

高分解能エシエル分光器を波長 250 nm 付近で、分散側スリット幅を 100 μ m で使用する場合のスペクトルバンド幅は $\Delta\lambda_s$: 3.5 pm である。今 $\delta\lambda_a$ を、発光スペクトル線半値幅とほぼ等しいと仮定すると $\delta\lambda_a$: 3 pm 程度¹¹⁾であるから

$$(\delta\lambda_a^2 + \Delta\lambda_s^2)^{1/2} \approx 4.5 \text{ pm}$$

一方、線光源を用いるフレーム原子吸光分析の場合、式 (6) から

$$S_a \propto \frac{1}{(\delta\lambda_a^2 + \Delta\lambda_e^2)^{1/2}} \quad (9)$$

ここで、 $\delta\lambda_e$: 1.5 pm¹¹⁾, $\delta\lambda_a$: 3 pm¹²⁾ とすると,

$$(\delta\lambda_a^2 + \Delta\lambda_e^2)^{1/2} \approx 3.5 \text{ pm}$$

以上のように、両者に大きな差はなく、連続光源を用いた場合でも、高分解能分光器を用いれば十分な感度が得られる。

3. 実 験

3.1 装 置

ICP 発生装置、分光器及び前置増幅器は、京都光研研製 ICP 発光分光分析装置 Model UOP-1 Mark II System のものを用いた。

水銀キセノンランプは、浜松ホトニクス製 L2482 (150W) を用いた。このランプの光出力変動は通常 0.2 ~ 0.3% であり、極めて安定である。その点灯電源には浜松ホトニクス製 C2178 (ドロップ式) を用いた。又、装置と作動条件は Table I にまとめた。

Fig. 1 は本実験に用いた ICP 原子吸光分析装置の構成図である。ランプハウス (1) の窓に焦点距離 5 cm の石英レンズ (4) をとりつけ、光が効率よく石英レンズ (6) に照射されるようにした。次に光は石英レンズ (6) によって ICP (7) の中心に焦点を結び、凹面鏡 (8) 及び (9) によって反射された後石英レンズ (10) を通してスリット (11) に入るようにした。スリットに入った光は、高分解能エシエル分光器 (12) によって分光後、光電子増倍管 (14) で光信号を検出し、前置増幅器 (15) 及びロックインアンプ (16) によって増幅してチャートレコーダー (17)

Table I. Instrumentation and operating condition.

Spectrometer	Kyoto Koken model UOP-1 Mark II
focal length	0.8 m
grating	79 grooves/mm echelle grating blazed at 75°58'
reciprocal linear dispersion	0.035 nm/mm at 230 nm and 107th order 0.048 nm/mm at 310 nm and 79th order
entrance slit width	100 μ m, slit height 500 μ m
exit slit width	100 μ m, slit height 500 μ m
Photomultiplier	Hamamatsu Photonics R955
supplied voltage	600 V
Nebulizer	Pneumatic cross-flow type
Lock-in amplifier	Stanford Research Systems model SR-530
phase	10°
Chopper	Scitec Instrument model 300C
frequency	70 Hz
Mercury-xenon lamp	Hamamatsu Photonics L2482
Lamp-power supply	Hamamatsu Photonics C2178

Fig. 1. Schematic diagram of the inductively coupled plasma-atomic absorption spectroscopic system.

(1) lamp housing, (2) mercury-xenon lamp, (3) lamp-power supply, (4) quartz lens ($f=50$ mm), (5) chopper, (6) quartz lens ($f=150$ mm), (7) plasma, (8) concave mirror, (9) concave mirror, (10) quartz lens ($f=150$ mm), (11) entrance slit, (12) echelle spectrometer, (13) exit slit, (14) photo-multiplier, (15) pre-amplifier, (16) lock-in amplifier, (17) recorder.

に記録した。

3.2 試 薬

標準原液は市販のものを使用し、それを希釈して各種濃度の標準液を調製した。Pb, Fe, Ni 及び V については 1 mol/l 硝酸で希釈し、Sn については 2 mol/l 塩酸で希釈した。又、Si は水で希釈した。硝酸及び塩酸は精密分析用を、水は、イオン交換後孔径 0.22 μ m 以下のフィルターでろ過したものを用いた。ブランク溶液は、Pb, Fe, Ni 及び V については 1 mol/l 硝酸を、Sn については 2 mol/l 塩酸を、Si については水を用いた。

4. 結果及び考察

4.1 水銀キセノンランプのスペクトル分布

水銀キセノンランプの典型的な放射スペクトル分布¹⁸⁾を Fig. 2 に示す。これからわかるように、水銀キセノンランプのスペクトル分布はキセノンランプのように平坦ではなく、特に 300 nm 以下の波長域において鋭いピークが多くみられる。しかし、輝度は紫外から近赤外までの広い範囲にわたって高く、300 nm 以下の紫外においても高い輝度をもっている。このように水銀キセノンランプのスペクトルは、マクロ的にみると平坦ではないが、微視的にはどうかについて、ICP を点灯した場合と、点灯しない場合とについて調べた。

1 μ g/ml の V を噴霧したとき、レコーダーのフルスケールとなる感度において、ICP を点灯し、1M 硝酸を

Fig. 2. Spectrum distribution of a mercury-xenon lamp.

噴霧した状態で各種波長付近のスペクトルを観測し、それを Fig. 3 に示す。これによると、少なくとも分析線近傍 0.05 nm の波長範囲でみた場合のスペクトルは、Ni II 231.604 nm 及び V II 309.312 nm 付近を除いて極めて平坦であることがわかる。なお Ni II 231.604 nm スペクトル線付近に 2 つのピークが認められ、そのうち最も近いピークは、231.629 nm、もう 1 つのピークは 231.579 nm であった。

ICP を点灯しないで、水銀キセノンランプのみのスペクトルを調べた場合、これらのピークは認められず Fig.

Fig. 3. Spectra from the mercury-xenon lamp in the ± 0.025 nm range of analytical line wavelengths (Ni II 231.604 nm, Fe II 239.563 nm, Pb I 283.307 nm, V II 309.312 nm, Si I 251.612 nm, and Sn I 242.950 nm) measured with the plasma on.

3 の波長域ではすべて平坦であった。231.604 nm 及び 309.312 nm 付近に認められたピークについては分子吸収スペクトルと考えられるが、その化学形態については同定されていない。

4.2 キャリヤーガス流量、光軸高さ及び高周波電力が吸収スペクトル線強度に及ぼす影響

スペクトル線の積分吸収係数と吸収にあずかる原子の数 n_p との間には次の関係がある。

$$\int k(\lambda) d\lambda = \frac{\pi e^2}{mc^2} \lambda_0^2 f n_p \quad (10)$$

ここで、 λ_0 は吸収線の中心波長、 f は振動子の強度である。又、連続光源による光の吸収現象においては、 I_0 及び I_t をそれぞれ試料を噴霧した場合とブランク溶液を噴霧した場合におけるプラズマ透過光の光強度としたとき、プラズマが光学的に薄い場合、吸収スペクトル線強度 $\Delta I = I_0 - I_t$ と積分吸収強度との間には

$$\Delta I \approx I_0 L \int k(\lambda) d\lambda \quad (11)$$

の関係が成り立つ¹⁴⁾。ここで、 L は吸収セル長である。

したがって(10)及び(11)から

$$\Delta I \approx \left(\frac{\pi e^2}{mc^2} \right) \lambda_0^2 I_0 L f n_p \quad (12)$$

が得られ、吸収スペクトル線強度は n_p に比例する。

今プラズマが局所熱平衡状態 (LTE) にあると仮定した場合、 n_p と温度の関係はサハーボルツマン則に従う。従って、 n_p はプラズマ温度と関係するパラメータすなわち、キャリヤーガス流量、観測高さ、高周波電力等によって影響を受ける。そこでこれらのパラメーターと吸収スペクトル線強度 ΔI との関係を調べた。

まずキャリヤーガス流量と吸収スペクトル線強度との関係を求め Fig. 4 に示す。又 Fig. 4 には ICP 発光分光分析 (ICP-AES) におけるキャリヤーガス流量と発光強度との関係も比較して示してある。イオン線である Fe II 239.563 nm スペクトル線の場合、キャリヤーガス流量 0.55 l/min のとき吸収スペクトル線強度は最大となり、キャリヤーガス流量をそれ以上に増加すると吸収スペクトル線強度は減少した。一方、Fe II 239.563 nm の発光強度はキャリヤーガス流量 0.55 l/min のとき最大となったが、キャリヤーガス流量をそれ以上に増加すると急激に発光強度は減少した。原子線である Pb I 283.307 nm スペクトル線の場合、キャリヤーガス流量 0.60 l/min のとき吸収スペクトル強度は最大となった。一方、発光強度は、キャリヤーガス流量 0.55 l/min の時最大となり、キャリヤーガス流量をそれ以上に増加

Fig. 4. Influence of the carrier gas flow rate on the absorbed spectral intensity and emission intensity.

●—● Pb absorbed spectral intensity,
○—○ Fe absorbed spectral intensity,
●---● Pb emission intensity,
○---○ Fe emission intensity,
rf power: 1.8 kW for AAS, 1.2 kW for AES,
height of optical axis for AAS: 7 mm,
observation height for AES: 15 mm,
outer gas flow rate: 12 l/min,
intermediate gas flow rate: 1.0 l/min.

すると吸収スペクトル線強度は減少した。なお、Fe II 239.563 nm スペクトル線及び Pb I 283.307 nm スペクトル線のいずれにおいてもキャリヤーガス流量の増加に伴うシグナル低下の割合は発光強度の場合の方が吸収スペクトル線強度の場合よりも大きかった。次に、水銀キセノンランプの光軸とトップターンコイルとの距離を光軸高さとして定義し、光軸高さで吸収スペクトル線強度との関係を調べ Fig. 5 に示す。すべての元素において、光軸高さを増すと吸収スペクトル線の強度は減少した。Pb I 283.307 nm スペクトル線の場合は、他の元素に比べて、減少割合はゆるやかであった。

光軸高さを 7 mm に固定し、高周波電力と吸収強度との関係を調べた。それを Fig. 6 に示す。すべての元素について高周波電力の増大とともに吸収強度は増大したが、Pb I 283.307 nm スペクトル線については増加の割合はゆるやかであった。

4.3 検出限界及びダイナミックレンジ

ICP-AAS において高感度を得るには光学系の慎重な調整が極めて重要である。

そこで、検出限界を求めるに先立って、ドーナツ状ブ

Fig. 5. Influence of the height of optical axis on the absorbed spectral intensity.

▲—▲ V, △—△ Sn,
 ■—■ Fe, □—□ Ni,
 ●—● Si, ○—○ Pb,
 rf power: 1.8 kW,
 carrier gas flow rate: 0.55 l/min,
 outer gas flow rate: 12 l/min,
 intermediate gas flow rate: 1.0 l/min.

Fig. 6. Influence of the rf power on the absorbed spectral intensity.

△—△ V, □—□ Sn,
 ●—● Si, ○—○ Pb,
 ▲—▲ Fe,
 height of optical axis: 7 mm,
 carrier gas flow rate: 0.55 l/min,
 outer gas flow rate: 12 l/min,
 intermediate gas flow rate: 1.0 l/min.

ラズマの中心にランプの光の焦点があうようにランプと ICP との間の光学系を調整し、次にロックインアンプの強度が最大となるように、凹面鏡からスリットまでの光学系を調整した。

又 ICP-AAS においては、光源輝度の変動とプラズマからのバックグラウンド発光のフリッカーノイズが SN 比に大きな影響を及ぼす⁽⁵⁾。そこで本実験では高安定な水銀キセノンランプを用いることにより光源輝度の変動による SN 比の低下を最小限にとどめた。又、プラズマからのバックグラウンド発光については、光源からのスリットまでの光学系を調節して入口スリットに入るプラズマからの発光を最小限にするとともにロックイン増幅により SN 比に及ぼす影響をなくした。

検出限界は、ブランク溶液を噴霧したときのベースラインノイズの 3 倍に相当する吸収強度を与える元素の濃度とし、Table II に示す一定の条件で測定した。得られた結果を Table III に示す。なお比較のために ICP-AES の検出限界を Table III に並記した。ICP-AES の測定条件については Table II に並記した。Table III からわかるように、ICP-AAS の検出限界は、Sn を除いて、ICP-AES よりも低いことがわかる。

次に、Co, Zr などのマトリックスが Fe II 239.563nm スペクトル線の検出限界にどう影響を及ぼすかについて

Table II. Working conditions for ICP-AAS and ICP-AES

	ICP-AAS	ICP-AES
Rf power (kW)	1.8	1.2
Height of optical axis (mm)	7	—
Observation height (mm)	—	15
Outer gas flow rate (l/min)	12	12
Intermediate gas flow rate (l/min)	1.0	1.0
Carrier gas flow rate (l/min)	0.55	0.55
Time constant (sec)	10	10

Table III. Comparison of detection limits for ICP-AAS and ICP-AES

unit: ng/ml			
Element	Wavelength (nm)	ICP-AAS	ICP-AES
Ni II	231.604	8.7	15
Fe II	239.563	3.1	5.4
V II	309.312	1.7	2.3
Sn I	242.950	240	250
Si I	251.612	6.4	13
Pb I	283.307	100	160

調べた。ICP-AES の場合 Co または Zr が共存すると、Fe II 239.563 nm におけるバックグラウンド発光が大きくなり SB 比は小さくなる。その結果検出限界は Co が 1000 $\mu\text{g/ml}$ 共存した場合約 10 倍、Zr が 10000 $\mu\text{g/ml}$ 共存した場合約 3 倍大きくなった。しかし、ICP-AAS の場合マトリックスが検出限界に及ぼす影響は光軸高さによって異なり、光軸高さが 10 mm 以下の場合、Co 1000 $\mu\text{g/ml}$ が共存しても検出限界にはほとんど影響が認められなかった。光軸高さをそれ以上に増大すると徐々にベースラインノイズが大きくなり、検出限界に対するバックグラウンド発光の影響が現われたが、ICP-AES に比べてマトリックスの検出限界に及ぼす影響の割合は極めて小さかった。これについては、ICP-AAS ではロックイン増幅を行っているため、光源光の強度がプラズマからの発光に比べて十分大きい場合、プラズマからの発光の影響を受け難いこと、さらに ICP-AAS では光軸高さが低い程、吸収スペクトル線強度は強く、逆にプラズマに導入された元素のイオン線の強度は観測高さが 10 mm 以下では比較的小さいこと等が原因と考えられる。

次に、Ni, Fe, V, Sn, Si 及び Pb の検量線を Fig. 7 に示す。これから検量線の直線範囲は 3 けたであることがわかる。

Fig. 7. Analytical curves for V, Si, Fe, Ni, Pb and Sn.

5. 結 語

ICP を原子化源又はイオン化源とし、水銀キセノンランプを光源とする原子吸光分析法について実験した。

水銀キセノンランプのスペクトル分布は徹底的には極めて平坦であり多元素同時分析可能な原子吸光分析の連続光源として用いることができることが判明した。ICP-AAS の検出限界は多くの元素において、ICP-AES と比較してほぼ 1/2 であり、又検量線の直線範囲は 3 けたであった。高濃度の共存元素が測定元素の検出限界に及ぼす影響は ICP 発光分析と比べて極めて小さいことが判明した。

以上から、水銀キセノンランプを光源として用いる ICP-AAS は、多元素同時分析が可能な高感度分析法となりうることが判明し、今後広い応用が期待できる。

文 献

- 1) J.M. Harnly, T.C. O'Haver, W.R. Wolf and B. Golden: *Anal. Chem.* **51**, 2007 (1979).
- 2) S.A. Lewis, T.C. O'Haver and J.M. Harnly: *Anal. Chem.* **56**, 1066 (1984).
- 3) J.M. Harnly: *Anal. Chem.* **58**, 933A (1986).
- 4) J.M. Harnly: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **323**, 759 (1986).
- 5) G.R. Kornblum and L. de Galan: *Spectrochim. Acta* **32B**, 71 (1977).
- 6) J.P. Rybarczyk, Colleen P. Jester, D.A. Yates and S.R. Koirtiyohann: *Anal. Chem.* **54**, 2162 (1982).
- 7) G. Gillson and G. Horlick: *Spectrochim. Acta* **41B**, 431 (1986).
- 8) B. Magyar and F. Aeschbach: *Spectrochim. Acta* **35B**, 839 (1980).
- 9) C.T.J. Alkemade: *Applied Optics* **7**, 1261 (1968).
- 10) B. Magyar and G. Widmer: *Talanta* **23**, 693 (1976).
- 11) 河口広司: プラズマ分光抄 2, 83 (1982).
- 12) H.C. Wagenaar and L. de Galan: *Spectrochim. Acta* **28B**, 157 (1973).
- 13) Hamamatsu Photonics Co., Ltd., *Hamamatsu Technical Data Sheet* (1985).
- 14) C.Th.J. Alkemade and R. Harrmann: *Fundamentals of Analytical Flame Spectroscopy* (Hilger Bristol, 1979) p.108.
- 15) J.D. Winefordner: *Pure Appl. Chem.* **23**, 35 (1970).