或结合使用,都将继续起重要的作用。

参 考 文 献

- [14] Ford, D. L., Current State of the Art of Activated Carbon; Proc. Mang. of Petroleum Refinery Wastewter, Univ. of Tulsa, 1976.
- [15] Gardner, F. H., Activated Carbon Treatment of Wastewater from a Wood Naval Stores Plant, AICHE, 69th annual meeting, Chicago (1976).
- [16] Heath, N. W., Jr., Combined Powderer Activated Carbon-Biological Treatment of 40 MGD of Industrial Waste.
- [17] Landrigen, R. B. & Hallowell, J. B., Removal of Chromium from Plating Rinse Water Using Activated Carbon, EPA-670/2-75-055 Cincinnati (June 1975).
- [18] Patterson, J. W., Wastewater Treatment Technology, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. (1975).
- [19] Huff, J. E. and Fochtman, E. G., Cyanide Removal from Refinery Waste Using Powdered Activated Carbon, ACS mtg., New Orleans,

- March 20-25, (1977).
- [20] Wing, R., Water-insoluable Starch Xanthate, ...CANRRL-41 (RGY), USDA, Peoria, Ill. (1974).
- [21] Wing, R, IAG-PS-0714-USDA, Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater with Insoluble Starch Xanthate, Report, in Prep.
- [22] Joster, T. L. and Duff, D. H., Indus. Waste Treat. at Scoville Manuf, 28th Ind. Waste Treatment Conf., Purdue Univ. (1973).
- [23] Sweeny, K. H. & Des Resiers, P. E., Reductive Degradation for the Treatment of PCB-Containing Wastewater, ACS mtg., Montreal (May 29, 1977).
- [24] Weber, H., DesRosiers P., & Rebhan D., Resources Recovery Through Chlorolysis of Chlorhydrocarbon Waste Residue, ACS mtg. Montreal (May 29, 1977).
- [25] Donnely, R. G., et al., A Treatment of Electroplating Wastes by Reverse Osmosis, USEPA-600/2-76-261, Cincinnati (Sept. 1976).
- [26] Gollan, Z. et al., Reverse Osmosis Field Test. EPA report, to be published.

电感耦合等离子体发射光谱及其应用

单孝全

(中国科学院环境化学研究所)

近年来,一些评论文章^{(1,21}比较全面地论述了近十余年来迅速发展起来的电感耦合等离子体发射光谱,认为是溶液多元素同时测定最有前途的激发光源之一.

电感耦合等离子体发射光谱具有引人注目的独特优点,即可以较完全地激发任何金属和非金属元素,可以较简单地实现多元素同时测定。校正曲线的线性范围往往可达四至五个数量级,灵敏度高。检出限低,往往可以达到微微克量或更低。由于等离子体具有相当高的温度,样品在等离子体中停留时间较长,并处于惰性气体环境,因此通常在燃烧火焰中所遇到的干扰就大为减少以至完全消除。

电感耦合等离子体发射光谱的发展

电感耦合等离子体的开创性研究工作应当归功于 Reed. 1961年,他首先介绍了电感耦合等离子体. 1962年,他又介绍了等离子体的许多物理性质,并认为这些等离子体可用作激发光源.

虽然 Reed 认为这些等离子体有作为激发光源的可能性,但真正把等离子体应用于分析化学的研究工作,却由英国学者 Greenfield 和美国 教授 Fassel 完成。 1964 年,Greenfield 及其同事^[3]采用等离子体作为激发光源。矩管由三个同心管组成,外面二个管以保持等离子体稳定,中心管为样品引入管。

矩管置于频率为 36 兆赫、功率为 2.5 千瓦的高频发生器工作线圈内,并从切线方向引人 氩气,用高频探漏器 "点燃"等离子体。一旦等离子体形成后,切线方向引入的冷却氩气和等离子体氩气能稳定等离子体和防止熔融外管内壁,从中心管进入的氩气流携带分析物质进入等离子体中央"通道"。

1965 年,Wendt 和 Fassel⁽⁴⁾ 介绍了他们的等离子体研究工作.并用层流引人氩气法以代替涡流引人法,且报导了用超声喷雾器作为样品引入装置和20个元素的检出限.作者称,改用层流引人氩气具有减小湍动和不使样品颗粒甩向矩管内壁从而保持其清洁的优点.

Greenfield 继续他们的研究工作,于 1965年发表了采用大功率(6.0 兆赫, 25 千瓦)的探索性工作。他们报告了一些元素的检出限要比直流喷焰所得值低一至二个数量级,并应用于磷酸岩矿石中铝的测定。

此后不少国家的研究工作者为电感耦合 等离子体发射光谱的发展作出了贡献.

1969年,Dickinson 和 Fassel^[5] 继续他们关于电感耦合等离子体的分析应用研究,明确指出等离子体形状的重要性。由于趋肤效应,当发生器的频率低时,等离子体为"围型",故样品颗粒不能通过中央"通道"而围绕等离子体外围而散失。 当频率足够高时,环形等离子体才充分形成,从而使样品高时,环形等离子体才充分形成,从而使样品低为客离子体才充分形成,从而使样品低多离子体力为样品的引入也变,结果的电学性质,从而改变线圈的电阻,结果等低传送到等离,所以作者建议采用一个以感,并还配状态。所以作者建议采用可以低原子体制合单元。许多元素的检出时火焰原子、农耦合单元。许多元素的检出时火焰原子、收断能取得的最低值低二至四个数量级。

Truitt 和 Robinson^[6] 介绍了将有机物引入到电感耦合等离子体的研究工作。

Fassel 等人[8] 在 1968 年应用功率 为 2.5

千瓦、频率在 23—48 兆赫内可变的高频发生器和超声喷雾器以引入熔融合金样品,测定熔点为 $190 \pm 10 \%$ 的标准焊锡样品中 砷和铜,10 次平行测定的相对标准偏差分别为 6.1% 和 12.2%

1972年, Boumans 和 de Boer^[9] 比较了 电感耦合等离子体发射光谱和预混合氧化亚 氮-乙炔火焰,报导了一些元素的检出限。认 为电感耦合等离子体是溶液多元素同时测定 的最有前途的激发光源,可以在很低的范围 内检出许多元素, 同时作者又指出, 但不可 能一切元素均同时达到最低检出限, 因为检 出限与最佳观察高度和最佳气体流量 有关, 而这些参数并非对所有元素均一致, 但对某 些元素而言,讯号与背景比以及噪声均随操 作条件而改变,如果观察高度选择在等离子 体的下端部位,讯号与背景比以及噪声均减 小, 而且讯号与背景比和噪声对检出限具有 相反的作用, 故观察高度的变化对这些元素 的检出限无重大影响, 作者报导了多元素同 时测定时选择观察高度的经验规律,即把被 测元素分成若干组.

关于微升量样品中痕量金属的测定已有报导^[10],并应用于油料中铬和铜以及有机磷化合物中铝、镁以及人体血液中铝、铜、铁、· 镁、硅、银、铅和磷的测定。

Kirkbright^[11] 等人应用单色仪并通氮气测定硫和磷,稍后作者测定碘、汞、砷和硒^[12]。

Alder 和 Mermet^[13] 研究了氩气与甲烷、含硫气体和卤素混合以后的等离子体性质,介绍了氩气-甲烷等离子体的电子温度和 C₂ 旋转温度的测定。

1974 年,Scott^[14] 等人介绍了结构 紧凑的电感耦合等离子体发射光谱系统,简要地讨论了选择操作条件的理论基础,采取无去溶装置的气动喷雾器以代替超声喷雾器,多数元素的检出限为 0.1—10 微微克/毫升.

Kornblum^[15] 等人测定等离子体温度和电子密度分布,他们认为等离子体矩管和工作

线圈的同心问题对取得等离子体的最佳稳定 性以及辐射均匀性具有极大的重要性。

Boumans^[7] 等人采用低功率电感 耦合等离子体。 这将在有关部分作较详细的讨论。后又比较了电感耦合等离子体和电容耦合等离子体的分析性质。明确指出,前者具有检出限低、基体干扰少、灵敏度高、精密度佳和适于多元素同时测定等优点。

Kirkbright 和 Ward^[17] 制作了一种理想式等离子体矩管和火焰喷嘴,在作了一系列比较以后指出,电感耦合等离子体的自吸作用要比火焰小得多,绝对发射强度要强得多,灵敏度要高得多。因此可以借适当减小吸喷量以延宽校正曲线在高浓度端的线性范围,从而可以达到五至六个数量级。 一般而言,被激发原子在等离子体尾焰中滞留的时间要比在火焰中约长 30 倍。 作者分析测定铝合金中铜、铁、镁、锰、钛和锌。

国际上大多数分析化学家应用功率为 2—5 千瓦之间的高频发生器,而似有应用低功率的趋势。Scott^[14]、Boumans^[7] 和 Gunn^[18] 等人应用 0.7—1.2 千瓦功率。他们认为功率的减小可以减小仪器的体积和价格、降低氩气消耗量,从而使日常运转费用降低,且操作方便而分析性质仍与高功率类似。但是,Greenfield^[2] 则认为应用大功率(15 千瓦)具有许多优点:更高的灵敏度,改善测定精密度,可消除带光谱和化学干扰,当引入大量物质如粉末时,等离子体不易熄灭等。其缺点是大功率高频发生器较昂贵,体积大。作者争辩:可应用固体电路而使之减小。

环形等离子体的形成与趋肤效应有关,当频率增加时,感应涡流更集中于等离子体的外围圆周部分,从而要求高频发生器的频率在30—50 兆赫. Greenfield^[2]等人则认为中央样品引入气流比趋肤效应对环形等离子体的形成有更密切的关系. 所以作者宁愿采用低频大功率的发生器以确保环形等离子体的形成,并认为最佳频率可能相当低,往往为

5--10 兆赫.

等离子体矩管的结构对进入中央"通道"的样品浓度、样品加热效率和等离子体的点燃性能均有很重要的作用。1977年,Genna^[19]等人将常用的沿着等离子体矩管外管内壁切线引入氩气的办法改为在外层两管间隙的中心位置由一定形状的喷嘴引入冷却氩气以控制其角向流动成分,从而取得易于点燃等离子体和节省冷却氩气 30—40%的效果。Allemand^[20]等人应用计算机模型研究等离子体矩管的结构后指出:直径为13毫米的等离子体矩管的结构后指出:直径为13毫米的等离子体矩管可以在功率低于400瓦的条件下自动点燃,直径为18毫米的矩管,在功率为900瓦时所产生的温度与普通矩管在1200瓦时所产生的温度相同,而且氩气消耗量减半,样品进入量加倍。

样品引入方法

极大多数分析化学家采用超声喷雾器或 气动喷雾器将液体样品以气溶胶形式引入等 离子体。 少数作者采取样品分离蒸发引人 法,即先将溶液样品置于加热钽片或石墨棒 上蒸发,而后由氩气流吹入等离子体。同时 也有人尝试直接引入粉末样品。

采用超声喷雾器作为液体样品引入装置已有不少报导[4.5.7.9]。超声喷雾器具有许多优点。首先是转换器产生气溶胶的速率不象气动喷雾器那样与样品载流氩气流速有关。这样气溶胶产生速率与样品载流气体流速均可分别调节至最佳状态。第二是超声喷雾器可以产生更大的颗粒密度和更均匀的颗粒。第三是超声喷雾器所产生的平均颗粒大小与频率有关,增加超声频率可以产生更小的颗粒。从而更有效地输送到等离子体、更快地去溶和原子化。

超声喷雾器产生气溶胶的办法基本上有 两种.早期采用聚焦镜通过含水聚焦室将超 声辐射传递到样品溶液.后改进为将样品溶 液直接喷到转换器表面上.改进型超声喷雾 器已有美国 Plasma-Therm 公司生产。 改进型超声喷雾器能防化学试剂腐蚀,样品转换快速简便,所需清洗时间短,长期稳定性能较佳等优点。毫无疑问,超声喷雾器可以获得比气动喷雾器低一个多数量级的检出限,是由于在单位时间内有更多的样品被输送到等离子体。实验结果证明,超声喷雾器的雾化效率为 11.0 ± 0.4%,气动喷雾器的雾化效率为 1.08 ± 0.13%。 这与检出限可降低一个数量级的结论相符^[16]。

虽然超声喷雾器具有上述优点,但也有不足之处. 由于超声喷雾器要求附加设备,增加了整套仪器的价格. 同时样品的改变较为困难. 一般而言,每次测定以后均需清洗,操作不便. 有时候还会产生所谓的"去溶干扰". 因此在很大程度上抵消其优点. 若为避免去溶干扰,就必须使用无去溶装置的超声喷雾器,大大降低吸喷量,从而使灵敏度和检出限与气动喷雾器相当.

常用的气动喷雾器有三种:金属同心喷雾器、玻璃同心喷雾器和直角喷雾器。玻璃同心喷雾器和直角喷雾器可能遇到的问题是样品溶液中的颗粒物使样品毛细管堵塞.

如果溶剂分子由加热去溶装置而除去,则灵敏度提高。有时候超声喷雾器和气动喷雾器与去溶装置结合使用,一些作者发现去溶步骤是必须的。而另一些人则认为可以引入相当大量的溶剂分子而毫无困难。这种差别不仅在于等离子体所用功率,而且也与矩管几何结构有关。

应用分离蒸发技术引入样品已有不少记载。 Nixon^[21] 等人采用钽片蒸发装置作为电感耦合等离子体的样品引入装置。由于自加热钽片表面蒸发的分析物质更有效地输送到等离子体的中央"通道"。所以检出限往往比常用气动喷雾器低一至二个数量级。根据类似原理,Millard^[22] 等人和本文作者^[23]应用石墨棒蒸发装置,所得检出限与钽片蒸发装置所得值类似。同时观察到共存硒酸钠对镉和

砷等元素具有增效作用,并较全面地研究了 增效作用的机理,

当应用电热法将样品从钽套支撑的石墨 柱表面蒸发后输入等离子体,谱线强度在很 大程度上取决于石墨柱的形状以及感应线圈 与柱间距离等因素。

引入固体样品的主要困难在于不能保证 以一定的速度均匀地进样,也不能保证所有 样品均通过等离子体的中央"通道"和全部 原子化。

1969 年,Dickinson^[24] 介绍了流动床方 法将样品引入等离子体,该工作后在国际会 议上报告,并被应用于测定氧化镁中 10 ppm 氧化铍和氧化硼.

将气体与氩气混合物引入等离子体已有若干报导。Mermet 等人^[13]、Alder 等人^[25]和Truit、Robinson^[6,7] 将不同气体或蒸汽引入等离子体。也有人将氢化物引入等离子体测尿中^[26]和矿石中汞^[27,28]、砷等元素。

干扰作用

由于电感耦合等离子体具有很高的温度,被测样品在等离子体中停留时间较长以及处于惰性气体环境,原子化程度更为完全. 从而克服了火焰、直流喷焰和火花放电中存在的大部分元素间相互干扰作用和基体干扰作用。所以电感耦合等离子体的优点之一是干扰作用小。

事物总是一分为二的。 所谓干扰小,并不是完全无干扰。本节将不讨论由于被测元素谱线与其它共存元素谱线或分子带光谱重叠而引起的谱线干扰。 电感耦合等离子体发射光谱中可能遇到的干扰作用粗略分为下列四类:

(一) 生成稳定化合物的干扰

生成稳定化合物干扰的最经典的例子是 钙——磷酸根系统和钙——铝系统. 在燃烧 火焰中所观察到 Ca-PO₄ 干扰 归结为生成 Ca₂P₂O₇ 或 Ca₃(PO₄)₂ 难熔化合物. Ca-Al-

干扰则认为是由于生成难熔化合物 CaAl₂O₄、 Ca,Al₂O₆ 以及 Ca 在难熔化合物中的 镶嵌作 用. Greenfield[3]、Dickinson[5]、以及 Veillon[29] 等人比较系统地研究了这一干扰系统。 其中 只有 Veillon[29] 等人观察到严重的干扰作用。 Dickinson^[5] 以及 Larson^[30] 等人的研究结果 证明: 当 PO3-/Ca+2 比例为 1000 时, 磷酸 根对 Ca(I)、Ca(II) 线的干扰实际上可以 忽略不计。 而 Al/Ca 比例为 100 时, 只有 很小影响, 而这种微小干扰又可借加入适量 钠而消除。 他们一致认为这种差别 在于在 Veillon 实验条件下,环形等离子体没有充分 形成,所以使样品不能进入中央"通道",而在 等离子体边缘部分散失,去溶步骤中的某些 化学过程也可能与 Veillon[29] 等人所观察到 干扰作用有关.

在环形等离子体中,由于通常用作光谱分析观察处等离子体温度足够高(>5000°K)和样品通过中央"通道"的时间足够长(若干毫秒)以至完全原子化。所以生成稳定化合物的干扰可以认为实际上不存在。

最近,Kornblum^[31] 等人对此表示异议.他们应用埃勃尔氏反演计算技术(Abel inversion)测定低功率高流速等离子体(0.5千瓦,4.5升/分)中原子线和离子线的强度,研究磷酸根和铯对钙和镁干扰作用的机理.他们认为在高载气流条件下,这种干扰作用归结为三种作用的结合:蒸发干扰、激发温度的改变和电离平衡的移动.在低流速等离子体中,谱线强度特别是离子线强度增加,干扰大大减少,但并未完全消除,而且仍包含上述三种干扰的复杂性质.

(二) 电离干扰

通常在火焰、直流喷焰和火花放电中观 察到的电离干扰是由于分析物质电离平衡的 移动:

$$M^{\circ} \Longrightarrow M^{+} + e^{-}$$

将易离解元素(如碱金属)引入等离子体 电子密度增加,平衡向左移动,中性原子线强 度增加,离子线强度降低. 电离干扰除离解 平衡的移动外,还包括由此引起的原子和离子的输送效率的改变. Fassel^[32] 在研究这一类干扰后指出, 即使对离解能较低的钙(6.11 eV),这种干扰也是很小的.

但是,Kornblum^[31]等人报导把不同浓度的铯加人到镁的高流速等离子体中,镁的原子线和离子线强度均增加,并且在低观察高度时,强度增加更甚.这种与离子化抑制机理相矛盾的现象是由于铯的加入增加离子体密发温度的缘故. 在低流速等离子体条件下,当 Cs/Mg 比例超过 10 时,镁的离子体强度显著降低,这可以解释为离子化抑制多应。但离子线强度的降低并不伴随着原子线强度的更大程度的增加,相反原子线的强度也被过量铯而抑制。所以在低流速等离子体条件下,铯的干扰主要由于蒸发作用。电离平衡的移动和激发温度的增加较为次要。

(三) 去溶干扰

所谓去溶干扰是由于应用去溶装置的喷 雾器而引起的干扰, 当气溶胶通过去溶装置 时,一部分分析物质从冷凝后的废液中损失. Boumans[7] 等人报导 Li (以 LiCl-0.05 M HCl 溶液)的去溶损失约为 20%。 后进一步证 实,这种去溶损失与分析物质和基体有关.同 时作者又认为, 若标准样品中含有少量与被 测样品中相同的基体(例如 200 微克/毫升), 则这种去溶损失就可消除。 但一般地讲,这 种去干扰办法无实际意义,因为这只能部分 地消除总干扰作用. 作痕量分析时,人们常 应用纯标准水溶液或含有与样品相同量基体 的标准溶液, 所以这种总干扰作用已在允许 范围, 而当作常量分析时, 即使采取校正手 续,干扰作用仍超过允许值,有时候人们也采 取模拟基体或应用缓冲剂的办法以消除去溶 干扰.缓冲剂在常量和微量分析中,可能有用. 但在痕量分析中, 作用其微, 因为此时干扰 作用已经很低,或者适当过量的缓冲剂将导 致难以克服的高盐分, 在测定常量和微量成 分时,缓冲剂可以作为这些成分的基体,又可以作为去溶干扰的一种补救办法。但总的来讲,由于去溶干扰的存在,在很大程度上抵消了超声雾喷器所能获得较低 检出限的优点。

(四)物理干扰

由于溶液粘度,表面张力或密度的变化, 从而影响吸喷率、雾化过程、气溶胶输送过程 以及随后的溶剂和溶质的蒸发过程所引起的 干扰为物理干扰。

气溶胶颗粒大小对发射强度的影响主要通过两个途径: (1) 当应用间接喷雾法时,由于气溶胶颗粒较大,容易在输送过程中从废液中损失; (2) 当它们通过高温区时可能导致原子化不完全.

Greenfield^[33] 等人研究了一些无机酸和有机溶剂对喷雾过程的影响。作者指出,最显而易见的作用似乎是由于不同粘度引起样品吸喷率的改变。当然不排除生成难熔化合物以及一部分能量消耗于分解酸。但后者与被测元素有关,而前者似对所有元素均有类似作用。50ppm 镍、铁、钴、铬和铜在硝酸、盐酸、硫酸、磷酸介质中的谱线强度与在水中的谱线强度比在 0.19—1.00 范围内变化,样品吸喷率在 0.17—0.95 范围内变化。而且谱线强度比与样品吸喷率之间有明确的线性关系。因此谱线强度的减弱主要与酸溶液粘度的变化有关。而当应用大功率等离子体和"强迫"喷雾以及采用吸喷体积校正,则 60% 硫酸或磷酸无严重的物理干扰出现。

当引人有机溶剂时,观察到谱线强度的增效现象,且低功率等离子体中所观察到的复杂碳化合物分子谱线在高功率等离子体中减弱。同时也观察到背景的轻微增强。但这种增强往往为净谱线强度增加的 10%,而且所有有机酸溶液的粘度均随有机酸浓度的增加而增加。所以表面张力的变化对有机溶剂的增效现象起主要作用。

分 析 应 用

正如上述,电感耦合等离子体发射光谱 具有许多优点。因此已被广泛地应用于实际 样品的分析。为简便之,现将分析对象、分析 元素和相应的参考资料列于下表。

ICP 分析应用的一些例子

7,71,21,017		
样品	被测元素	参考资料
金属与合金	Al, As, B, Ce, Cr, Co,	8, 17, 34,
	Cu, Dy, Fe, Hf, La,	41, 42,
	Lu, Pb, Mg, Mn, Mo,	
	Nb, Ni, Pr, Sm, Ta,	
	Tb, Sn, Ti, W, V, Y,]
Į	Zr,	
矿物样品	Ag, Al, As, Au, Bi,	39, 46, 47,
	Ca, Cd, Cr, Co, Ge,	48,
	Mg, Mn, Mo, Ni, RE,	
	P, Pt, Sb, Sn, Te, Ti,	
į	U, V, Zr	
生物、食物	Ag, Al, As, B, Ba, Be,	10, 18, 35,
及饮料	Ca, Cd, Co, Cr, Cu,	37, 40, 43,
	Fe, Mg, Mn, Na, Ni,	45,
	P, Pb, K, Se, Sr, Ti,	
	Zn,	
油料	Ag, Al, Ca, Cr, Cu,	10, 38,
	Fe, Mg, Mn, Ni, Pb,	
	Si, Sn, Ti, V, Zn,	1
环境样品	Ag, Al, AS, B, Ba,	11, 25, 36,
	Be, Bi, C, Ca, Cd,	44, 45,
	Cr, Co, Cu, Fe, Li,	
	Ga, Ge, Mg, Mn, Hg,	1
	Mo, Na, Ni, NH4-N	ł
	Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti,	
	Tl, V, Y, Zn	}

小 结

十余年来,关于电感耦合等离子体发射 光谱的研究工作,已经取得了很大的进展,它 是溶液多元素同时测定的最有希望的激发光 源之一,已被广泛应用.目前国内外分析化 学家仍以很大的精力从事这一领域的研究, 并探索新的突破.

参考资料

- [1] R. M. Barnes, Crit. Rev. Anal. Chem., 7, 203 (1978).
- [2] S. Greenfield, H. M. McGeachin and P. B. Smith, Talanta, 23, 1(1976).
- [3] S. Greenfield, I. L. Jones and C. T. Berry, Analyst, 89, 713(1964).
- [4] R. H. Wendt and V. A. Fassel, Anal. Chem., 37, 920(1965).
- [5] G. W. Dickinson and V. A. Fassel, ibid, 41, 1021(1969).
- [6] D. Truitt and J. W. Robinson, Anal. Chim. Acta, 49, 401, 51, 61 (1970).
- [7] P. W. J. M. Boumans and F. J. deBoer, Spectrochim. Acta, 30B 309 (1975).
- [8] V. A. Fassel and G. W. Dickinson, Anal. Chem., 40, 247(1968).
- [9] P. W. J. M. Boumans and F. J. deBoer, Spectrochim, Acta, 27B, 391(1972).
- [10] S. Greenfield and P. B. Smith, Anal. Chim. Acta, 59, 341(1972).
- [11] G. F. Kirkbright, A. F. Ward and T. S. West, Anal. Chim. Acta, 62, 241(1972).
- [12] Idem, ibid, 64, 353(1973).
- [13] J. F. Alder and J. M. Mermet, Spectrochim. Acta, 28B, 421(1973).
- [14] R. H. Scott, V. A. Fassel, R. N. Kniseley and D. E. Nixon, Anal. Chem., 46, 75(1974).
- [15] G. R. Kornblum and L. deGalan, Spectrochim. Acta, 29B, 249 (1974).
- [16] K. W. Olson, W. J. Haas, Jr., and V. A. Fassel, Anal. Chem., 49, 632(1977).
- [17] G. F. Kirkbright and A. F. Ward, Talanta, 21, 1145(1974).
- [18] A. M. Gunn, G. F. Kirkbright and L. N. Opheim, Anal. Chem., 49, 1492(1977).
- [19] J. F. Genna and R. M. Barnes, ibid. 49, 1450 (1977).
- [20] C. D. Allemand and R. M. Barnes, Appl. Spectrosc., 31, 434(1977).
- [21] D. E. Nixon, V. A. Fassel and R. N. Kniseley, Anal. Chem., 46, 210(1974).
- [22] D. Millard, A. M. Gunn and G. F. Kirkbright, Analyst 103, 1066(1978).
- [23] 单孝全, G. F. Kirkbright (待发表)
- [24] G. W. Dickinson, Ph. D. Thesis Iowa State University, 1969.
- [25] J. F. Alder, A. M. Gunn and G. F. Kirkbright, Anal. Chim. Acta, 92, 43(1977).
- [26] R. L. Dahlquist, J. M. Knoll and R. E. Hoyt,

- 26th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Abstr. Paper No. 341, Clereland, 1975.
- [27] G. F. Kirkbright, ICP Inf. Newsl., 3, 218 (1977).
- [28] G. F. Kirbright, A. M. Gunn and D. Millard, ibid, 3, 379(1978).
- [29] C. Veillon and M. Margoshes, Spectrochim. Acta, 23B, 503 (1968).
- [30] G. F. Larson and V. A. Fassel, Anal. Chem., 48, 1161(1976).
- [31] G. R. Kornblum and L. deGalan, Spectrochim. Acta, 32B, 455 (1977).
- [32] V. A. Fassel, Pure and Appl. Chem., 49, 1533 (1977).
- [33] S. Greenfield, H. M. McGeachin and P. B. Smith, Anal. Chim. Acta 84, 67(1976).
- [34] C. C. Bulter, R. N. Kniseley and V. A. Fassel, Anal. Chem., 47, 825 (1975).
- [35] R. N. Kniseley, V. A. Fassel and C. C. Bulter, Clin. Chem., 19, 807(1973).
- [36] R. H. Scott and M. L. Kokot, Anal. Chim. Acta, 75, 257 (1975).
- [37] R. H. Scott and A. Strasheim, ibid, 76, 71 (1975).
- [38] V. A. Fasse, C. A. Peterson, F. N. Abercrombie and R. N. Kniseley, Anal. Chem., 48, 516(1976).
- [39] R. H. Scott, A. Strasheim and M. L. Kokot, Anal. Chim. Acta, 82, 67 (1976).
- [40] R. D. Irons, E. A. Schenk and R. D. Giauque, Clin. Chem., 22, 2018 (1976).
- [41] B. T. N. Newland and R. A. Mostyn, Icp Inf. Newl., 2, 135(1976).
- [42] H. T. Dryer, D. Guritza and L. Routly, Paper No. 185, 27th Pittsburgh Conference 1976. Abstr. in ICP Inf. Newsl., 1, 231(1976).
- [43] D. E. Nixon and V. A. Fassel, Paper No. 224, 27th Pittsburgh Conference, 1976, Abstr. in ICP Inf. Newsl., 1, 235(1976).
- [44] R. N. Winge, V. A. Fassel, R. N. Kniseley, E. Dekalb and W. J. Haas, Jr, Spectrochim. Acta, 32B, 327(1977).
- [45] R. L. Dahlquist and J. W. Knoll, Appl. Spectrosc., 32, 1(1978).
- [46] R. B. Wemyss, Anal. Chem., 50, 1694(1978).
- [47] J. A. C. Broekaet, F. Leis and K. Laqua, ICP Inf. Newsl., 3, 381(1978).
- [48] M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton and G. F. Kirkbright, Analyst 103, 568, 705 (1978).