



グリムグロー放電発光現象の基礎的考察

広 川 吉 之 助*

Basic Concept on GRIMM Glow Discharge Emission Phenomena

Kichinosuke HIROKAWA

1. はじめに

グロー放電が発光分光分析の光源として注目された歴史は比較的古い。しかし放電ガスの純度、電極材料の組成・純度と形状、そしてそれにもなう放電現象の変化という電氣的計器に出現しない因子（電流・電圧などがメーター上で同じであつても発光現象すなわち原子・電子レベルの現象としては異なる）が多く再現性に乏しかつたため、発光分光分析用光源としては広く応用されなかつた。しかし原子吸光分析でグロー放電で発光する中空陰極放電管が安定で、かつ幅のせまいスペクトル線を持つているため一次励起光源として使用されるようになって、グロー放電の本当の良さが見なおされるようになった。加えてグリム (GRIMM) がこの放電を放電陽極部先端と陰極である試料とで形成するオリフィスにより陽極管孔・試料陰極表面部とその外部にガス圧力差を生じせしめ陽極孔内部・試料陰極面の範囲で放電を形成しグロー放電の特性を生かして、その中に生じたプラズマを封じ込むようにした。すなわち自続放電の電流電圧曲線の一部を Fig. 1 に示す。電圧の安定している正規グローからアーク放電に移る前にやや高電圧に入る異常グ

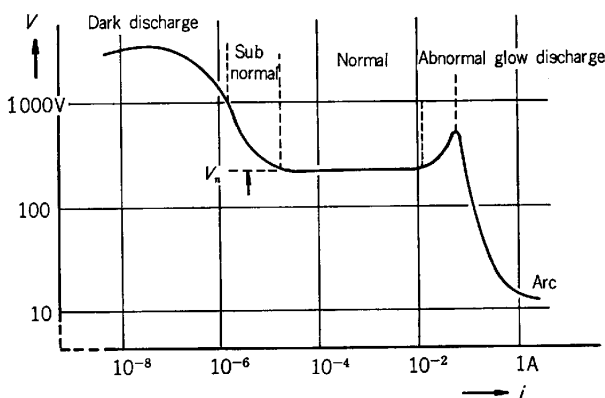


Fig. 1. Maintenance potentials of the three main types of self-sustained discharges. V_n is the normal cathode fall in potential.

ローの状態がグロー放電に含まれる。グロー放電は低圧ガス放電で、ある一定電圧の放電柱中ではガス圧が低いと電子の平均自由行程が大きくなり、電子が大きな運動エネルギーを持つ、そして長い放電柱を形成する。もちろん余り遠い距離は平均自由行程以上となり放電は行われずプラズマの形成もない。一方、ガス圧が高いと電子の平均自由行程は短くなり衝突回数が多くプラズマは容易に消滅する。このような特性を生かしてある電圧電流一定ガス圧でのグロー放電をある一定の長さの範囲内にその放電領域をとじ込め、そこにプラズマを封じ込めることができる。グリムランプはこのプラズマの封じ込めを正規グローから異常グローの範囲にかけて容易に可能としたもの¹⁾²⁾であり、安定な発光分光分析用光源として注目されるようになってきた。

一方近年はスパッタリングによる素材作製や薄膜の調製にグロー放電が応用され、その放電現象の研究も活発になつている。

ここでは発光分光分析用光源として開発され深さ方向の分析手段として手軽に応用できるグリムグローランプによる放電についてモデル計算や数式の使用は極力避けて、実験結果に重点を置いて紹介する。

グリムグローランプはその名のおりグリムによつて発光分光分析用光源として開発されたが欧州各国の活発な応用に比較して日本や米国ではあまり話題にされなかつた。その理由としては固体試料の分析として現在使用されているスパーク放電による発光分光に比較して測定に長時間が必要であつたこと、分光分析の研究者の顔が我が国では伝統的に固体試料の分析に重点を置くヨーロッパより、DC、プラズマ炎や ICP など溶液発光の研究が盛んであつた米国の方を向いていたことなどが考えられる。

2. グリムグローランプの構造と特性

グリムグローランプによる発光分光分析は比較的低電圧のグロー放電でイオン化したアルゴンによるスパッタ

昭和 60 年 4 月 23 日受付 (Received Apr. 23, 1985) (依頼解説)

* 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai980)

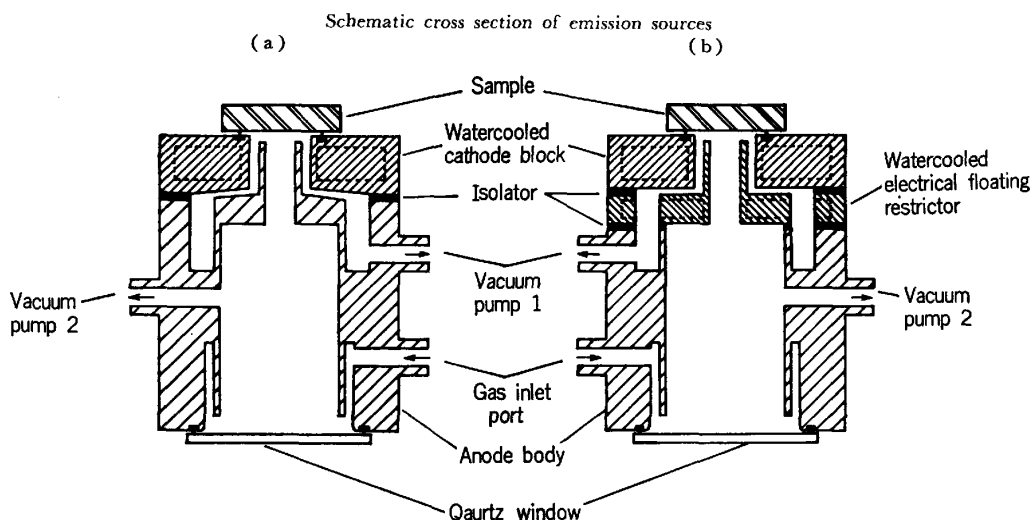
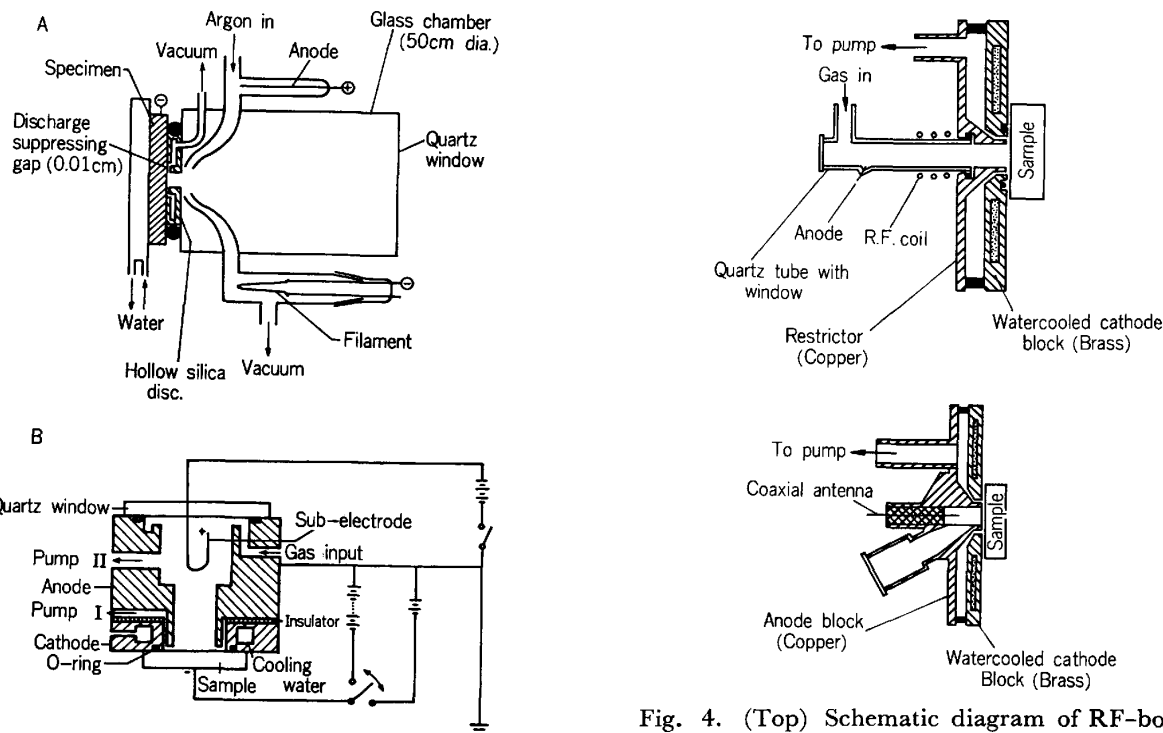


Fig. 2. Schematic diagram of the conventional GRIMM-type glow discharge source (a) and the floating restrictor glow discharge source (b)⁶⁾.



A : Ref. 7, B : Ref. 11

Fig. 3. Schematic diagram of the glow-discharge emission source with secondary electrode.

リングで電導性のある試料を表面から剝離しつつ同時にその放電で生成されたプラズマ中にスパッターされた試料が導入・励起され発光した光強度を測定する。したがって従来のアークやスパークによる発光分析に比較して冷陰極放電と通常言われているように試料である陰極面の温度は低く、そのため電極上および電極と雰囲気中のガス成分などとの化学反応が少なく、優先蒸発、選択放電、そして低圧ガス放電のため光の吸収効果も少ない。いわゆるマトリックス効果が少ないといった長所が見ら

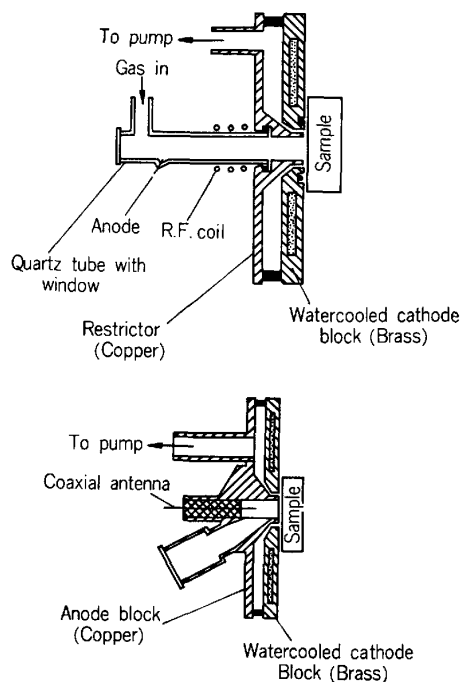


Fig. 4. (Top) Schematic diagram of RF-booster glow discharge source. (Bottom) Schematic diagram of microwave-booster glow discharge source⁶⁾.

れる³⁾⁴⁾。

いままで報告されているグリムグローランプ光源の基本構造は Fig. 2³⁾⁵⁾⁶⁾ のようであり、そしてこのグリムランプの基本構造に Fig. 3~Fig. 4 に示すように補助電極を入れたり、磁場を印加したりするような改良を加えて光強度の増加をはかつたり、初期放電すなわち放電ガスの絶縁破壊や試料表面層の絶縁破壊をまず行い、つぎに続く試料自身の自続放電にスムーズに移つていくように特性の改善をはかることも行われてきた^{6)~14)}。いずれにせよランプの構造にとつてもつとも基本的な

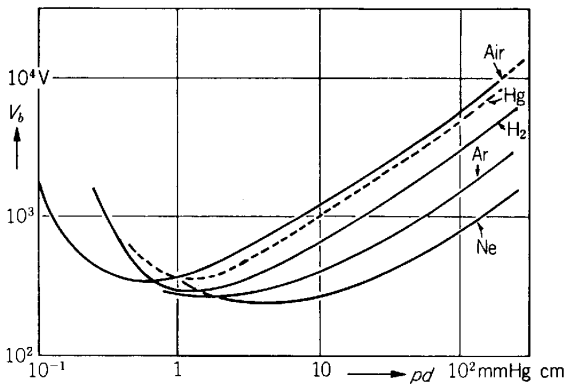


Fig. 5. PASCHEN's curve. Sparking potential V_b as a function of the reduced electrode distance pd in several gases¹⁵⁾.

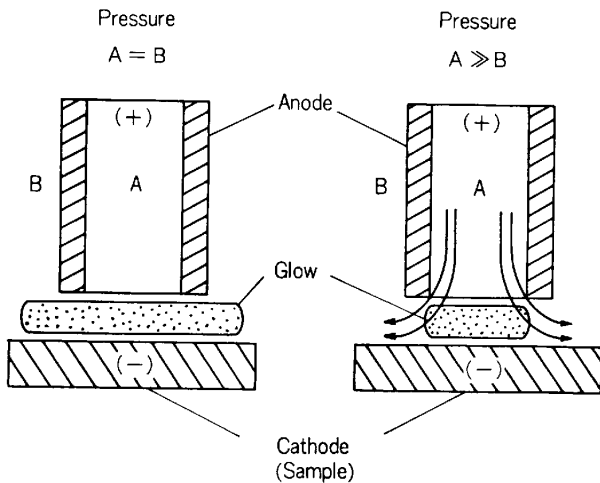


Fig. 6. Gas pressure and glow near electrodes.

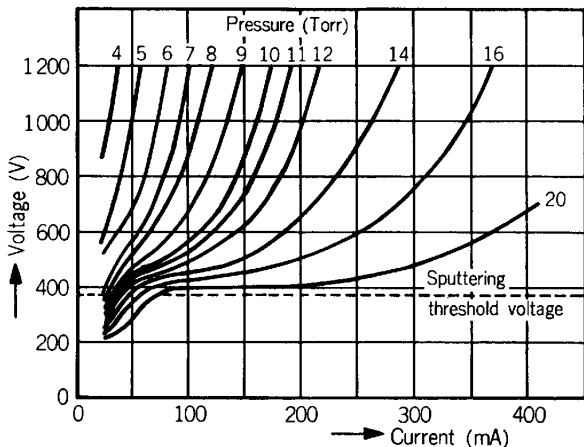


Fig. 7. Voltage-current characteristics for nickel at various pressures as observed in GRIMM glow discharge¹⁷⁾.

点は前に述べたグロー放電の特長のように Fig. 5 の PASCHEN 曲線で代表される放電現象である¹⁵⁾。陽極孔壁と試料(陰極)面の距離とその周辺におけるガス圧の関係から陰極面上の特定範囲(通常グリムランプの場合には陰極面(試料)上陽極孔内)にグロー放電を集中し、

発光励起を行わせる⁴⁵⁾。すなわち Fig. 5 の PASCHEN 曲線に示されるように絶縁破壊に要する電圧は一定の温度の気体に対しては気体圧力 p と電極間距離 d の積の関数 ($V_b = f(pd)$, V_b は絶縁破壊に要する電圧)である。そこで放電プラズマを閉じこめたい範囲は $f(pd)$ の小さくなるような条件でガス圧、極間距離を調整するわけであり、 d が大きくなるか、ごく小さくなるか、またはガス圧がある値より大きくなるか、小さくなると絶縁破壊が生じなくなり放電も起こらなくなるわけである。そのような条件を満たすためには通常グリムグローランプの陽極孔周辺は Fig. 6 に示すような圧力差を保つように工夫されている¹⁴⁾¹⁶⁾。この陽極、陰極(試料)間に約 2 kV 以下、数百 mA 以下の直流電圧を印加し、ガスとしては主にアルゴン圧力数十~数 Torr で放電せしめる。いつたん絶縁破壊が生じた後は放電は $V_b = f(pd)$ の関係を大きく変化せしめるような状態になれば安定に持続する。このような放電は一般に異常グロー放電領域の放電特性と同じくその電流・電圧特性は Fig. 7²⁾¹⁰⁾ のようで電流の増加にしたがって電圧が上昇する正特性を示し、中空陰極放電の場合と逆である。

スパッタリングイオンを生成するガスとして、Ar, He, Ne, N₂, O₂ などが試みられている。そして他の発光分光法と同じく常識的に Ar が一般的に使用されている。その理由は Ar が他の希ガスよりイオン化電圧が低く、かつ安価なこと、O₂ や N₂ のように反応性でかつ帯スペクトルを与えるといった欠点がないこと、などである。発光分光分析用のアルゴンはもちろん使用できるが、OH バンドの出現が少ない高純度アルゴンの使用がのぞましい。

グリムグロー放電のスペクトル線強度は電流・電圧・ガス圧で変化するが電流に対しては各元素固有の働きを示し、その傾向は電圧によつて変わらない⁷⁾。これは電圧および電流の上昇がグロー放電の二次電子の増加に結びついてこないことを示し、むしろ電圧増加は放電間隙の電子エネルギー分布が高エネルギー側に移り、例えば後の Fig. 10 でも、示されるように Ar については高いエネルギーレベルのイオン線の強度が大きくなる。

陰極面(試料)からの距離によるスペクトル線の強度変化の一例は Fig. 8 に示されるようであり、さらにプラズマ中に導入された金属(Cr)、アルゴン準安定原子(Ar^m)、電子密度(n_e)などの陽極孔内の分布の一例は Fig. 9 のようになる^{6)18)~22)} これらの図ならびに後で述べる計算結果もスペクトルのプロファイルから見ると陽極孔・陰極面間には高い電子密度を持った非平衡プラズマが形成されていると見てよい。これらの測定は一般のグリムグローランプの陽極壁にスリットを作つたりして観察しているため厳密には実用化されているランプと異なる結果を与えている可能性もある。しかし低い印加エネルギーで正規グローに近い領域での放電で励起エネル

ギ-の異なる Ar II 間の印加エネルギーと強度比の関係は Fig. 10 のように, Ar II と Cu I, Ni I, Co I, Fe I のそれは Fig. 11 のように示される. いずれも前で少し

述べたがアルゴンイオンの生成とそれによる陰極のスパッタリングには Ar^m が大きな役割を演じていると考えられている^{19)~22)}. すなわち Ar イオンの挙動は印加エ

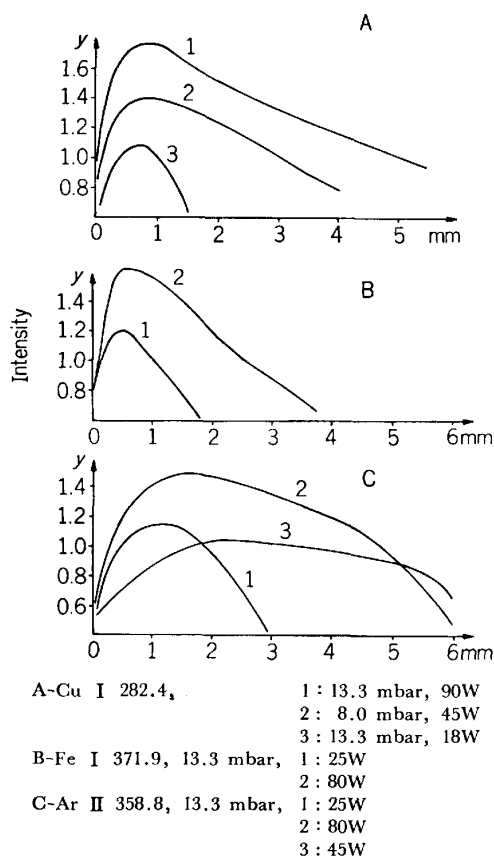


Fig. 8. Spectral line intensities at varying distance from the cathode³⁾.

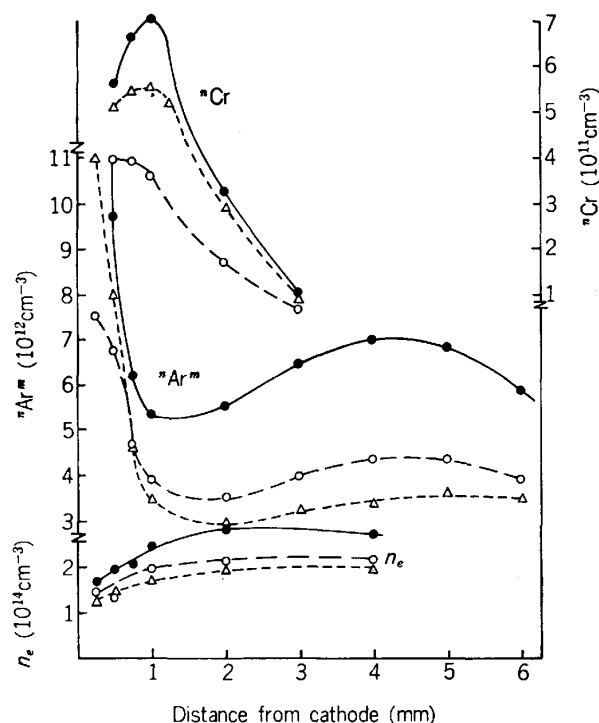


Fig. 9. Number densities of metastable argon atoms, chromium atoms and electrons at different discharge conditions and at varying distances from the cathode in a modified GRIMM-type discharge. Conditions: 800V, 40mA ○---○; 800V, 60mA ●---●; 1 000V, 40mA △---△¹⁸⁾¹⁹⁾.

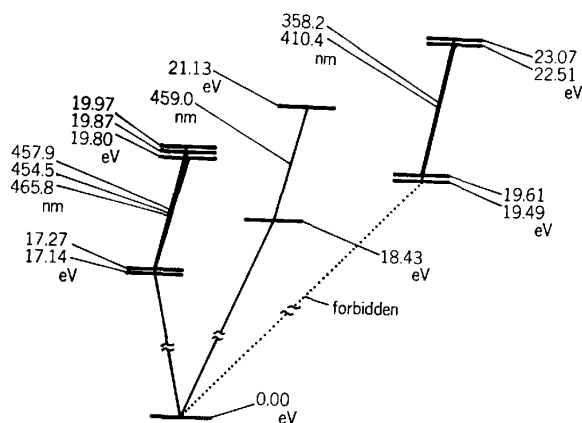


Fig. 10. Energy level diagram of Ar^+ ion (extracted) and plots of the intensity ratios of Ar II 465.8 nm to several different Ar II lines: (a) ●, 457.9 nm; (b) ⊕, 358.2 nm; (c) ○, 410.4 nm, (d) ⊖, 454.5 nm emission line, measured with copper cathode.

エネルギーが高くなると高エネルギーレベルに励起されたイオン線の強度が大となり、それとともに陰極物質からの光強度が増加すること、それに加えてグリムグローのスペクトルパターン (Fig. 14 参照) に数多く出現してくる Ar II 線や Ar^m (3P₂ レベル) から, Ar^m ならびにそれらの衝突で Ar イオンと高エネルギーの電子が発生することなどを考え合わせて考察がなされているが, 決定的な実験事実ではない. ちなみに 1%Cr を含む Cu を 800 V, 60 mA で放電した場合 $n(\text{Ar}^m)$ は約 $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $n(\text{Ar}^o)$ は約 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, n_e は約 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, n_{Cr} は約 $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ の値が算出されている.

アルゴンプラズマによるスペクトルは試料中の原子濃度が高くなると Fig. 12 に示すようにわずかに吸収効

果を示す場合もあるが一般には低いガス圧, 高い電子密度すなわち高い電子温度のプラズマを形成しているために中空陰極放電管に近い幅のせまいスペクトル線を与える²³⁾.

実用的には使用されていないがプラズマ形成・スパッタリングガスとしてイオン化エネルギーの高い He や Ne を使用すると高い運動エネルギーの電子がある程度生成するため, ある高いエネルギーレベルの範囲に入るスペクトル線がすどく出現する一方, イオンの量が Ar に比較して少なくなるためスパッタリング量が変化し光強度が小さくなつたりする²⁴⁾. N₂ や O₂ ガスを使用した場合には O₂ は O₂⁺, O⁺, N₂ は N₂⁺ のスペクトル線が出現するが, ガスと金属の反応によりブリスターの出現 (Photo. 1) があつたり, N₂, O₂ のような二原子分子は原子化にエネルギーが費され Ar に比較してイオン形成が少ないことと試料表面との化学反応の結果, スパッタリング量が低下したりして光強度 (陰極物質の) の極端な減少が見られる. Ar ガスの場合には Ar I, Ar^m, Ar II, のスペクトル線が多数出現し, とくに放電開始時すなわち, スパッタリングにより陰極物質がプラズマ中に定常的に供給されるようになるまで相対

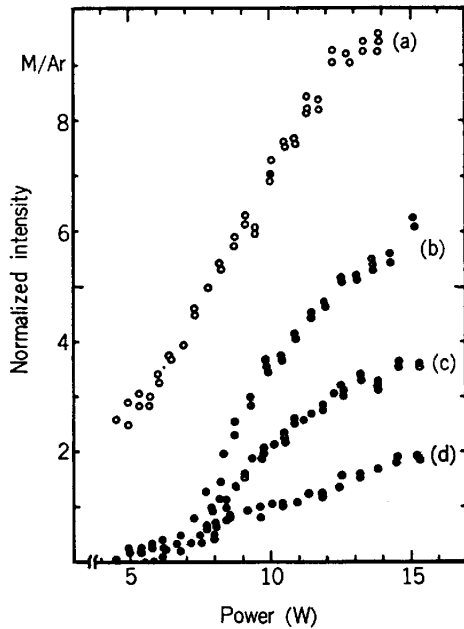


Fig. 11. Relation between input power (5-15W) and the emission intensities normalized with Ar II 465.8 nm for the following lines of four different target materials: (a) ○, Cu I 327.4 nm; (b) ⊙, Ni I 341.5 nm; (c) ⊖, Co I 345.5 nm; (d) ●, Fe I 344.1 nm.

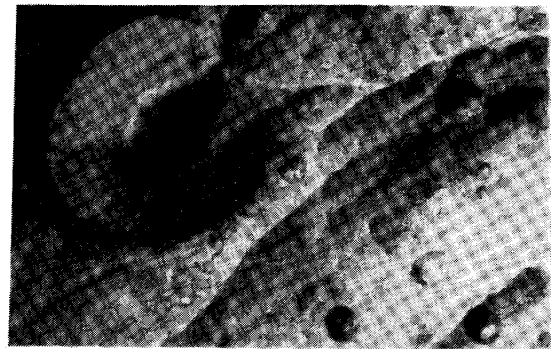


Photo. 1. Iron surface after GRIMM glow discharge under O₂.

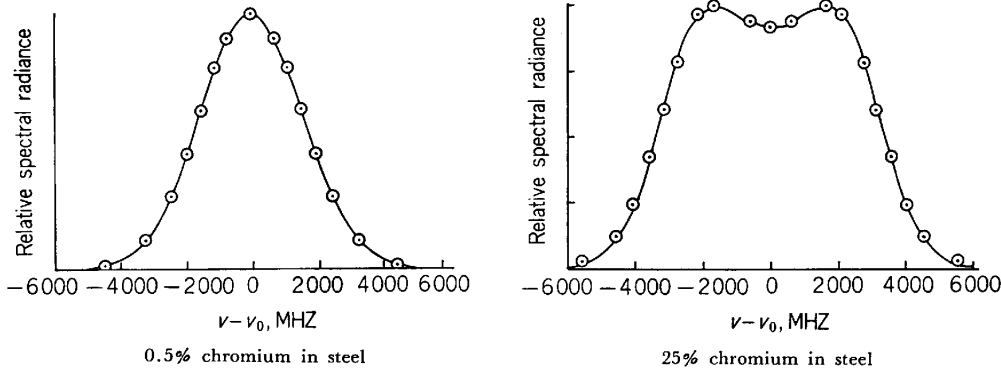


Fig. 12. Line profile of Cr 425.4 nm from glow discharge lamp operating at 1000V and 200 mA.

Table 1. Observed sputtering ratios calculated from the proportionality factor and the normalized intensity for some pairs of elements and published ratios in earlier works.

Element	Selected pairs of emission lines (Proportionality factor)	Ratio of normalized intens	Sputtering yield ratio	
			This study	Reported
Ag/Cu	Ag I 338.2/Cu I 324.7 nm (1.0)	1.3-1.4 (4.0-6.0 W)	1.3-1.4	1.4, 1.3
Cu/Ni	Cu I 327.4/Ni I 341.5 nm (1.0)	1.8-2.0	1.8-2.0	1.3, 1.8
	Cu I 327.4/Ni I 352.5 nm (0.74)	1.4-1.5 (10-14 W)	1.9-2.0	1.7, 1.7
Co/Ni	Co I 345.5/Ni I 361.9 nm (1.6)	1.3-1.4	0.81-0.88	0.9
	Co I 350.2/Ni I 361.9 nm (0.95)	0.8-0.9 (10-15 W)	0.8-1.0	
Ni/Fe	Ni I 341.5/Fe I 344.1 nm (1.9)	3.2-3.6	1.7-1.9	1.0, 1.2
	Ni I 352.5/Fe I 344.1 nm (2.6)	4.1-4.5 (10-15 W)	1.6-1.7	
Co/Fe	Co I 345.5/Fe I 344.1 nm (1.6)	2.0-2.1 (10-15 W)	1.3	1.1

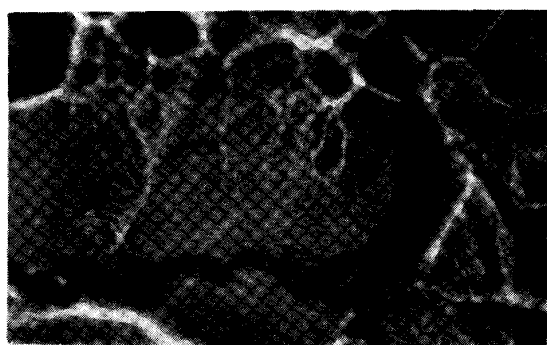


Photo. 2. Iron surface after GRIMM glow discharge under Ar.

的に強く出現してくることが多い。

それでは各元素のスプッター収率と光強度の関係はどうなっているであろうか。ある印加エネルギー範囲について、自己吸収のほとんど認められない共鳴線に対して、一応 BOLTZMANN の式を考慮し、光発生にともなう因子を一定の比例定数とし、二元合金から得られた検量線の勾配から Table 1 に示すようにスプッター率の相対値が計算できることが知られている²⁵⁾³⁰⁾。すなわち分析的にはスプッターリング現象が非常に大きな役割を担っていることになる。プラズマ中への試料の導入過程において試料表面が高熱による溶融過程を経ることなくスプッターリングで剝離されていることが Photo. 2 より明らかである²⁶⁾。一般のグリムグロー放電の条件では、そのスプッターリング速度は Ni や Co で約 10^{-8} g/s と速い。そのため表面拡散など (Gibbsian Segregation) にもとづくような現象はあまり認められず定量分析においては共存元素の影響が少ない。しかし一方スプッターリング現象に影響を与えるかも知れない現象として非金属介在物がスプッターせず試料表面に残存したり、圧延により鑄込み試料より光強度が減少するなどすなわち結晶方位の効果と考えられる効果についても報告されている^{27)~29)}。また低エネルギーでスプッターリングを行い、

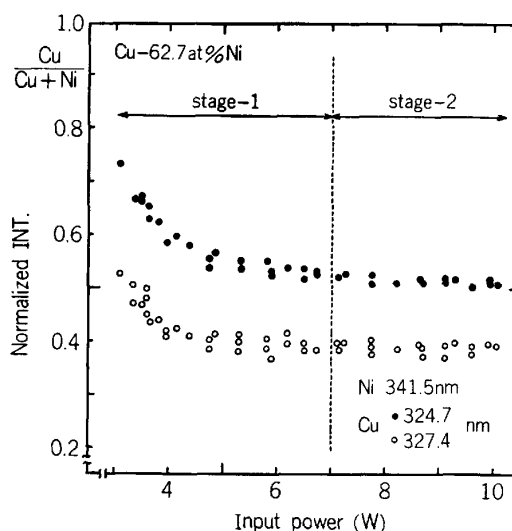


Fig. 13. Plot of the normalized Cu intensity as the function of the input power in Cu-62.7 at %Ni.

そのスプッターリング速度が一般のグリムグロー放電より約 2 桁くらい低い場合には Fig. 13 の stage-1 に見られるように優先スプッターリングも認められる³⁰⁾³¹⁾。

このグリムグロー放電により深さ方向の分析が正確に行われるか否かの一つの問題としてエッチングの一樣性がある。そのためグリムグロー放電によるスプッターリングが陽極孔の方向に一樣に削られているかどうか陽極孔の径、電流・電圧・陽極-試料間距離ガス圧などを变化させて検討されている。すなわち PASCHEN の法則による絶縁部の構成とスプッターリング速度に関するワット数、スプッターの一樣性に大きくかわる電流密度などを、この場合考慮に入れる必要がある³²⁾。以上のような放電特性を生かして、近年は深さ方向の分析に関して多くの報告が認められるようになった。

3. グリムグローランプによる分析

現在グリムグローランプによる分析は表面から深さ方向の分析に重点が移りつつあるが^{33)~37)}、最初は普通の発光分光光源として応用されてきた。

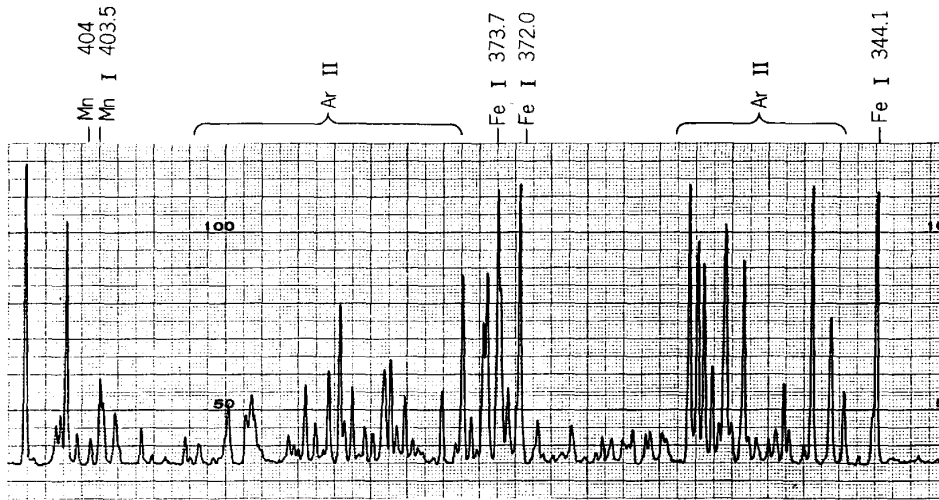


Fig. 14. An example of spectral profiling of a steel sample.

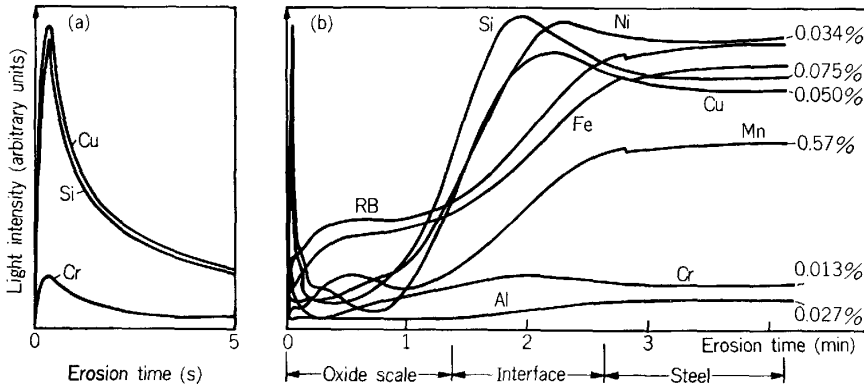


Fig. 15. Concentration profiles in a hot rolled steel: (a) analysis of extreme surface with extended axis coordinates; (b) analysis of the full oxide scale³⁵⁾.

試料調製は鉄鋼の蛍光X線や塊状試料の発光分光分析の場合と同様に考えてよい。ただし放電前に一度真空中に引くため、試料そのもの、または試料ホルダーに入った状態で、その真空中に到達できること (10^{-3} Torr 程度) と電気電導性が試料にあることが必要である^{1)~5)}。溶液試料の場合はそのため、炭素粉末に吸着乾燥後、ブリケットにしたり、銅上で乾燥させたり³⁷⁾ また、金属板土にフィラメントを取りつけ、そこで乾燥後³⁸⁾ 放電を行うなどの方法がとられている。

広い濃度範囲にわたり使われている各元素・各試料の分析方法の紹介やその問題点についての説明は紙面の都合上省略するが、スペクトルプロファイルの一例を Fig. 14 に示す。鉄試料を Ar で励起したものであるが、多数の Ar のスペクトル線が出現している。また近年応用が活発になった表面分析の深さ方向のプロファイルの一例を Fig. 15 に示す。この深さ方向の分析結果は他の方法、例えば二次イオン質量分析法やアルゴンスパッターオージェ電子分光の結果などとの一致がよく議論されており、我が国では亜鉛合金引鋼板を始め、表面処理鋼板への適用が前に述べた多くの長所を考慮して進められている。

またグロー放電の安定性に注目してグリム型グロー放電管を原子吸光分析や原子蛍光分析用の原子化セルに使用する試みも行われているが、形成されたプラズマの性質(高い電子温度、非平衡)によるものか発光分光分析で認められるほどの成果があがっていない^{39)~42)45)}。

このグリムグロー放電による発光分光分析はSIMS と同じく、スパッタリング現象に問題を残しているが、高真空を使用せず深さ方向にほとんど全元素の分析が、定量性を持つて実施できる点を考えると、使用する場所によつては非常に有効な分析方法であることは論を待たない。

4. おわりに

以上グリムグローランプによつて行われた発光分光分析に関する基礎的現象を中心にまとめたが、グロー放電そのもの全体となると、原子吸光用の中空陰極放電管で代表される中空陰極放電を始め近年、スパッタリングに應用されているグロー放電についても言及しなければならぬ。しかし中空陰極放電、グロー放電一般⁴³⁾⁴⁴⁾ は今までそれほど発光分光用光源として、とりあげられなかつた。この理由は前にも少し述べたが、発光分光用光

源として耐え得る光強度と安定性がこのグリムグローで得ることができたためにほかならない。終わりにこのグリムグロー放電を応用した分析法の研究報告はすでにここで掲げた以外 100 篇近くにのぼっている。実際の応用に際しては、それらを参考にされることを希望する。試料調製、検量線の作製、マトリックス効果に対する具体例、検出限界、再現性など鉄鋼を始め非鉄地金にまで検討されている。

文 献

- 1) W. GRIMM: *Naturwissenschaften*, 54 (1967), p. 586
- 2) W. GRIMM: *Spectrochim. Acta*, 23B (1968), p. 443
- 3) M. DOGAN, K. LAQUA and H. MASSMANN: *Spectrochim. Acta*, 26B (1971), p. 631
- 4) M. DOGAN, K. LAQUA and H. MASSMANN: *Spectrochim. Acta*, 27B (1972), p. 65
- 5) S. El ALFY, K. LAQUA and H. MASSMANN: *Z. Anal. Chem.*, 263 (1973), p. 1
- 6) N. P. FERREIRA, J. A. STRAUS and H. G. C. HUMAN: *Spectrochim. Acta*, 38B (1983), p. 899
- 7) R. M. LOWE: *Spectrochim. Acta*, 31B (1976), p. 257
- 8) D. S. GOUGH and J. V. SULLIVAN: *Analyst*, 103 (1978), p. 887
- 9) J. V. SULLIVAN and J. C. van LOON: *Anal. Chim. Acta*, 102 (1978), p. 25
- 10) P. E. WALTERS and H. G. C. HUMAN: *Spectrochim. Acta*, 36B (1981), p. 585
- 11) Y. OHASHI, Y. YAMAMOTO, K. TSUNOYAMA and H. KISHIDAKA: *Surf. Interface Anal.*, 1 (1979), p. 53
- 12) R. A. KRUGER, R. M. BOMBELKA and K. LAQUA: *Spectrochim. Acta*, 35B (1980), p. 589
- 13) G. S. LOMDAHL and J. V. SULLIVAN: *Spectrochim. Acta*, 39B (1984), p. 1395
- 14) J. B. KO: *Spectrochim. Acta*, 39B (1984), p. 1405
- 15) A. von ENGEL: *Ionized Gases* (1955), p. 172 [Oxford at the Clarendon Press]
- 16) 広川吉之助, 岡垣 博: 原子スペクトル分析 (日本分析化学会編) (1974), p. 200
- 17) P. W. J. M. BOUMANS: *Anal. Chem.*, 44 (1972), p. 1219
- 18) N. P. FERREIRA, H. G. C. HUMAN and L. R. P. BUTLER: *Spectrochim. Acta*, 35B (1980), p. 287
- 19) N. P. FERREIRA and H. G. C. HUMAN: *Spectrochim. Acta*, 36B (1981), p. 215
- 20) N. P. FERREIRA, J. A. STRAUS and H. G. C. HUMAN: *Spectrochim. Acta*, 37B (1982), p. 273
- 21) J. A. STRAUS, N. P. FERREIRA and H. G. C. HUMAN: *Spectrochim. Acta*, 37B (1982), p. 947
- 22) D. C. McDONALD: *Spectrochim. Acta*, 37B (1982), p. 747
- 23) C. D. WEST and H. G. C. HUMAN: *Spectrochim. Acta*, 31B (1976), p. 81
- 24) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: *Anal. Chem.* 印刷中
- 25) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: *Anal. Chem.*, 56 (1984), p. 2024
- 26) 広川吉之助: 分光研究, 22 (1973), p. 317
- 27) H. JÄGER: *Anal. Chim. Acta*, 58 (1972), p. 57
- 28) H. JÄGER and F. BLUM: *Spectrochim. Acta*, 29B (1974), p. 73
- 29) K. NAGANUMA, M. KUBOTA and J. KASHIMA: *Anal. Chim. Acta*, 98 (1978), p. 77
- 30) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: *Anal. Chem.*, 56 (1984), p. 412
- 31) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: *Anal. Chem.*, 56 (1984), p. 908
- 32) 古主泰子, 岡野輝雄, 大橋喜治, 松村泰治, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1046
- 33) C. J. BELLE and J. D. JOHNSEN: *Appl. Spectrosc.* 27 (1973), p. 118
- 34) M. E. WAITLEUEITCH and J. K. HURWITZ: *Appl. Spectrosc.*, 30 (1976), p. 510
- 35) R. BERNERON and J. C. CHARLONNEIER: *Surf. Interface Anal.*, 3 (1981), p. 134
- 36) A. QUENTMEIR and K. LAQUA: 13. Spektrometertagung., ed. by K. H. KOCH and H. MASSMANN, (1981), p. 37 [W. de Gruyter, Berlin]
- 37) 広川吉之助, 高田力二雄: 分析化学, 26 (1977), p. 141
- 38) J. M. BACKETT and T. J. VICKERS: *Spectrochim. Acta*, 37B (1982), p. 841
- 39) 広川吉之助, 高田九二雄: 東北大学金属材料研究所技術研究報告, 9 (1980), p. 25
- 40) D. S. GOUGH: *Anal. Chem.*, 48 (1976), p. 1926
- 41) H. BUBERT: *Spectrochim. Acta*, 39B (1984), p. 1377
- 42) 辻井完次, 久我和夫: 分析化学, 27 (1978), p. 415
- 43) C. van DIJK, B. W. SMITH and J. D. WINEFORDNER: *Spectrochim. Acta*, 37B (1982), p. 759
- 44) B. W. SMITH, N. OMENTO and J. D. WINEFORDNER: *Spectrochim. Acta*, 39B (1984), p. 1389
- 45) D. S. GOUGH, P. HANNFORD and A. WALSH: *Spectrochim. Acta*, 28B (1973), p. 197