

원자 방출 분광법에서 검출한계와 스펙트럼 방해

최 희 선

수원대학교 이과대학 화학과

검출한계는 분석화학의 모든 분야에서 중요하게 사용되는 성능계수로서, 일상분석에서는 어느 한 방법으로 정량할 수 있는 가장 낮은 농도라고 알려져 있다. 분석법이나 기기의 성능을 나타내는 값을 실험적으로 측정하는 것에 관심을 가지고 있는 학술연구와 기기를 개발하는 데 있어서는, 검출한계를 이용하여 분석법이나 기기와 기기를 만드는 사람들의 기술을 증진시킨다.

검출한계는 이것으로 특징지워지는 분석계의 물리적 변수에 검출한계가 의존한다는 것을 보여 주는 하나의 관계식으로 나타낼 수 있다. 검출한계에 대한 설명이 문헌에 따라 다르고 때로 모호하고 일치하지 않기 때문에 이 내용을 이해하는 것은 그리 쉽지 않다. 하지만 여기서는 검출한계가 가지고 있는 의미를 단일 화해 보려고 한다: 검출한계의 숫자값 뒤에 숨겨진 크고 작은 편에 대한 구체적인 의미를 계가 전달하는 방법이 있다.

검출한계는 보통 매우 낮은 농도의 분석물만을 포함하고 있는 이상적인 시료를 이용하여 실험적으로 결정한다. 특히 추가의 데이터를 얻는 과정으로 측정이 이루어졌다면 이런 검출한계는 기기의 본질적인 성능에 관한 유용한 정보를 제공하여 준다. 이 결과는 계를 진단하여 개선할 수 있게 하고, 새로운 기술을 최적이 되게 개발하고, 결과를 얻는 엄격한 환경 이외에서도 확실히 설명할 수 있는 결과를 공평하게 전달할 수 있다.

실제 시료는 측정의 검출한계, 정밀도, 그리고 정확도에 나쁘게 영향을 주는 매트릭스로 이루어져 있다. 예를 들어, 원자 방출 분광법(AES)에서 매트릭스는

주로 스펙트럼 방해를 하기 때문에 실제로 검출한계를 나쁘게 한다. 상세한 분석을 하면 이 문제의 정밀한 이 유를 밝힐 수 있을 뿐만 아니라 필요로 하는 방법도 보여 준다.

AES는 검출한계의 근본적인 면을 상당히 주의깊게 연구할 수 있는 분야이다. 기기 장치에서의 발전, 특히 유도 결합 플라즈마(ICP)와 같은 안정된 플라즈마 광원이 출현함으로써 액체 또는 고체시료 중 어느 하나로 모든 AES 방법에 확장하여 응용할 수 있는 심도 깊은 연구를 할 수 있게 되었다. 적절하게 적용을 하면 이 결과들은 또한 X-선 형광분광법을 포함한 원자 질량 분광법과 원자 형광법에도 응용된다. 비록 여기서는 검출한계를 ICP-AES를 이용하여 다루게 되겠지만^{1,2} 응용이 되는 범위는 제한되어 있지 않다.

역사적 조망

검출한계를 측정하고, 계의 변수에 이들의 의존성을 설명하기 위해서는 다음의 두 가지 접근법 중 하나를 이용한다³: 신호-대-잡음비(signal-to-noise ratio, SNR)를 이용한 SNR 접근법, 또는 신호-대-바탕비(signal-to-background ratio, SBR)와 바탕의 상대표준편차(relative standard deviation of the background, RSDB)를 이용한 SBR-RSDB 접근법.

각 접근법은 올바르므로, 각각으로부터 똑같은 검출한계를 얻는다. 하지만 지난 50년 이상, 주된 문제점은 하나의 접근법을 주장하는 사람들이 다른 접근법의 본질을 이해하지 못했다는 것이다. 그럼에도 불구하고

* 본 논문은 미국화학회(ACS)와 저자의 허락을 얻어서 P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.*, **66**(8), 45A(1994)를 번역한 것이다.

한 접근법의 개념을 다른 것과 함께 사용하여 혼란을 일으켰을 뿐만 아니라 심각한 오차를 일으키기도 하였다. 다행히도, 이제 이런 문제가 사라지게 되었다.

Kaiser는 SBR-RSDB 접근법의 기초에 대해 설명하였으나⁴, 유럽대륙 이외에서는 받아들여지지 않았는데, 이는 독일어로 출판되었기 때문이기도 하나 더 큰 이유는 1960년대 초기 이래로 많은 매력을 잃어버린 광사진 검출(photographic detection)을 이용하여 설명하였기 때문일 것이다. 광사진 검출에서는, 잡음은 광밀도(optical density), 즉 흑화도(blackening)의 요동으로 알 수 있고, 선 신호와 바탕 사이의 차이는 주로 광밀도의 차이로서 관찰된다.

광사진 예멸선은 log 함수적으로 감응하기 때문에 밀도 차이는 두 세기(x)의 log값 사이의 차이에 해당하는데, 이는 세기의 비의 log값($\log x_A/x_B$)과 같다. 이것이 SBR과 RSDB를 기초로 하는 비개념(ratio concept)의 발단이 된다. 이 이론이 더욱 발전되어 적용 범위를 광사진 검출 이외까지로 확장시켰다. 자연 기준 수준(natural reference level)으로서 광원의 바탕을 이용하면 물리적 관계를 실제적으로 응용할 수 있을 뿐만 아니라 검출한계와 장치들 사이의 관련된 양에 대한 데이터의 이동을 매우 쉽게 할 수 있다. 따라서, 다른 장치 또는 실험 사이에서 정보를 교환할 수 있는 SNR 접근법에서 필요로 하는 표준 광원을 이용한 성가신 절대 세기의 보정을 피할 수 있다.

특히 북아메리카에 있는 1950년대와 1960년대의 불꽃 방출 분광학자들과 1970년대와 1980년대의 플라스마 광원 방출 분광학자들은 광사진 판(plate)을 시대가 뒤떨어진 것으로 간주하였다. 이들은 간단한 SNR 개념에 기초를 두었던 이들의 연구에서 SBR과 RSDB와 같은 유럽인의 표현법을 이용할 필요성을 느끼지 못하였다.⁵ 이들은 최적화하기 위해서는 SBR 개념을 이용하였지만 SBR과 SNR을 혼용한다는 것은 불필요한 노력이라고 생각하였다.

이런 혼동된 상황은 접근법과 이들의 상관관계 둘 모두를 상세하게 이론적으로 분석하면 명확하게 풀린다.^{6, 5-7} 검출기로서 광전증배관(PMTs)을 이용하는 종래의 ICP계^{6, 7-9}와 배열 검출기(array detector)를 가지고 있는 ICP계¹⁰⁻¹²를 평가하는 데 실제로 SBR-RSDB 접근법이 응용되는 것은 이 접근법이 더 널리 받아들여진다는 것을 암시한다. 이 사실은 SBR-RSDB 접근법¹³을 이용하여 데이터를 수집하고

처리하기 위한 소프트웨어가 최근에 개발되어 출판되었다는 사실과 함께 나로 하여금 이 접근법이 훌륭한 장점을 가지고 있다는 믿음을 갖게 한다.

원 리

검출한계와 바탕-한계 잡음 : 일반적으로, 검출한계(c_L)는 실험적으로 바탕(x_B)의 표준편차(σ_B)에 k 를 곱한 것과 같은 크기의 알짜 분석물 신호(x_A)를 만드는 분석물의 농도로서 정의된다.

$$c_L = \frac{k \sigma_B}{x_A / c_0} \quad (1)$$

여기서 c_0 는 어떤 알짜 분석물 신호 x_A 를 만드는 농도이다.

식 1은 SNR 이론에 의한 검출한계의 표현식이다. 이 식의 우변은 검출한계에서의 알짜 신호($k\sigma_B$)를 감도(x_A / c_0)로 나눈 값이다. 인자 k 의 숫자값은 실제적인 분석 성능계수로서 검출한계를 통계학적으로 다룰 때 중요하다.¹⁴ 일치를 위하여 일반적으로 $k=3$ 을 이용하라고 권하고 있다. $k=2\sqrt{2}$ 를 이용하면 통계학적 해석을 강조하고, 검출한계를 정밀도와 쉽게 관련짓게 하는 근본적인 설명을 하는데 더 유리하다.³³

표준편차 σ_B 는 보통 분석물이 없는 "바탕" 시료를 이용하여 바탕신호의 변화정도를 측정함으로써 결정할 수 있다. 식 1로부터, 검출한계 가까이에서 계는 바탕잡음에 의해 제한받을 수 있다. 바탕과 분석물 신호잡음 둘 모두가 함께 있는¹⁵ 상황을 다루는 데 있어서의 복잡성은 여기서 다루지 않기로 한다. 이것은 검출한계에서 분석물 신호잡음이 전체 잡음에 상당히 기여하는 조건이 이용하는 분석법에 따라 받아들일 수 있는지를 논해야 하기 때문이다. 보통 검출기의 감도가 부족한 결과로서 이런 조건이 생긴다면 이와 관련된 계는 최적 상태와는 거리가 멀다.

SBR-RSDB 접근법 : 식 1은 본질적으로 바탕 잡음(σ_B)을 알짜 분석물 신호(x_A)로 나눈 몫을 포함하고 있다; 단지 이 몫의 값은 다른 장치에서 얻은 결과들을 비교해 보는 데만 의미를 가지고 있다. volts, amperes, 또는 counts와 같은 단위를 갖는 σ_B 와 x_A 의 숫자값은 똑같은 기기를 이용하였을 때만 의미를 가지게 된다. 장치들 사이에서 데이터가 이동하기 위해서는 세기를

검정하기 위한 표준 광원을 이용할 필요가 있다. 이런 비실제적인 접근법은 분석 실험에서는 거의 사용되지 않는다.

이용할 수 있는 또 다른 방법은 광원의 복사선 바탕에 대해 얻은 판독장치의 신호(즉, 검출기의 암전류가 기여하지도 않거나 판독장치가 이를 상쇄한)로서 정의되는 바탕신호 x_B 에 대해 σ_B 와 x_A 를 표준화하는 것이다. 이것이 SBR-RSDB 접근법의 중심인데, 이는 식 1의 분자와 분모를 x_B 로 나누면 공식화시킬 수 있다. 이 식의 일반적인 형태는 다음과 같다.

$$c_L = k \times 0.01 \times RSDB \times \frac{c_0}{SBR} \quad (2)$$

여기서 RSDB는 (퍼센트로 나타낸) 바탕의 상대 표준편차이고, SBR은 농도 c_0 와 관련이 있다. SBR의 숫자값은 c_0 의 값이 정해졌을 때만 한정된 의미를 가지고

있기 때문에 c_0/SBR 인 바탕 해당 농도(background equivalent concentration)를 이용하면 좋다.

확실히 이 식은 식 1과 똑같은 검출한계를 정확히 얻을 수 있어야 한다. 차이점은 최종 결과에 있는 것이 아니라 검출한계를 실제로 측정할 수 있는 함수로 나타낼 수 있는 용이성에 있다.

절대값 측정을 피하기 위하여, SBR-RSDB 접근법은 두 개의 상대적인 양, SBR과 RSDB를 이용한다. 이들은 어느 계에 대해서도 명백하게 실험적으로 결정할 수 있고 계의 물리적 변수의 함수로서 나타낼 수 있다. 이 접근법은 계를 상세하게 평가할 수 있게 하고, 다른 계와 편견 없이 비교할 수 있게 한다. Fig. 1¹⁶은 이 개념을 방출 분광계의 세 가지 부분장치-광원, 분광계 및 검출기-와 관련된 변수에 대해서 체계적으로 설명하여 준다. 이 개념은 이론적으로^{3,6,7}, 그리고 실제적으로 조사되었고, 더 좋은 응용을 하기 위한 수단으로도 이용할 수 있다.¹⁷

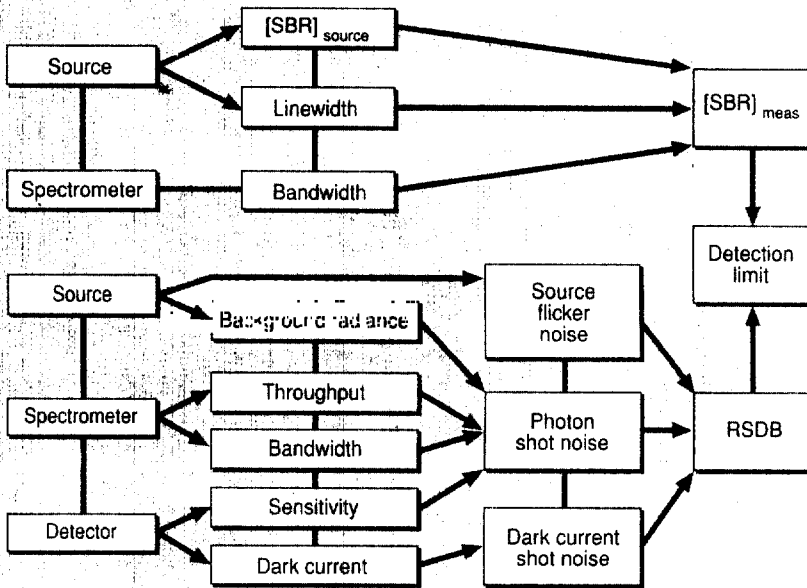


Fig. 1. Block diagram illustrates the dependence of SBR, RSDB, and detection limit on the characteristics of the source, spectrometer, and detector when background is defined in terms of radiant energy only.

The SBR value that dictates the detection limit is the SBR as measured, which depends on the SBR in the source, the physical width of the spectral line, and the bandwidth of the spectrometer. The relevant value of RSDB may be directly measured or calculated from an RSDB function in which the coefficients for the noise contributions have been previously measured under conditions representative of the pertinent equipment. (Adapted with permission from Reference 16.)

SBR 함수

Fig. 1은 측정 SBR($[SBR]_{meas}$)이 광원과 분광계에 따라 달라진다는 것을 보여 준다. 여기서 “광원”은 들뜨기 광원과 시료 주입장치를 합해서 말하는 것이다. 실제로는, 광원의 단지 어느 한 부분만을 관찰하는 데 사용된다; 이 부분은 온도, 시료 운반 효율, 방전 기체의 종류 및 기체 흐름 속도와 같은 전형적인 광원 파라미터에 따라 달라지는 “광원 SBR”($[SBR]_{source}$)에 의해 특징지어진다.

광원 SBR이 분광계와는 무관한 특성이라는 것을 인식하는 것이 매우 중요하다. 분광계는 두 가지 변수—스펙트럼선의 물리적 나비(physical width of the spectral line)와 분광계의 스펙트럼 띠나비—를 기초로 해서 광원 SBR을 측정 SBR로 변환시킨다. 적절한 관계식을 스펙트럼 복사선(spectral radiance)의 면에서 철저히 다루면 측정 SBR이 스펙트럼선의 물리적 나비와 분광계의 스펙트럼 띠나비의 함수인 f_{opt} 와 광원 SBR과의 곱으로 나타내는 간단한 식으로 만들 수 있다.^{3,17}

이 함수는 물리적 원리를 이용하여 ICP에 대해 반실험적(semiempirical)으로 결정할 수 있는데, 이의 적절성은 이와 별개로 이론적으로 확신할 수 있다.⁹ 반실험적 함수를 이용하면 1부터 16pm까지의 물리적 나비를 가지고 있는 스펙트럼선에 대한 Fig. 2¹⁸에 있는 곡선을 그릴 수 있다. 왼쪽 그림은 선 감도와 연속 바탕의 행동을 스펙트럼 띠나비의 함수로서 보여 주고 있다. 여기서 1pm 띠나비에서 똑같은 세기를 갖고 있던 선들이 20pm 띠나비에서 세기가 10배 정도 차이가 남을 알 수 있다. 논리적인 면에서 볼 때, 선이 넓어지면 질수록 더 가까이 있게 되기 때문에 이들은 연속 복사선과 유사해지고 세기의 증가가 덜할수록 연속 복사선의 세기로부터 멀어진다. Fig. 2의 오른쪽 그림에서 보여 주는 것처럼, 띠나비가 증가함에 따라 SBR이 감소한다는 것(선이 좁을수록 감소는 더욱 뚜렷해진다)은 당연한 결과이다.

함수 f_{opt} 와 관련된 계산은 분광계들 사이에서 SBRs를 검출한계로 환산할 수 있게 하고, 또는 측정 SBRs의 값을 광원 SBR의 해당하는 값으로 감소시킬 수 있게 한다. 이 접근법은 똑같은 분광계에 대해 측정

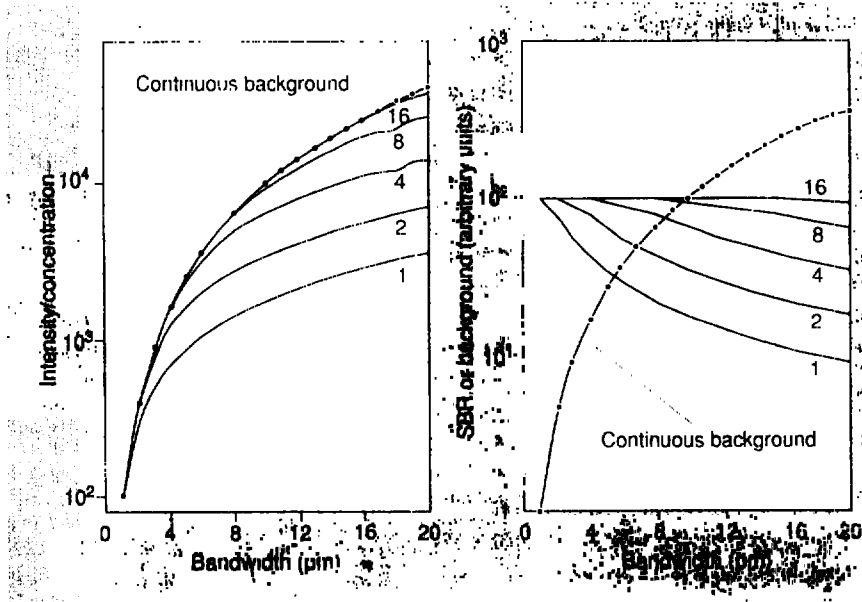


Fig. 2. Line sensitivity(left) and signal-to-background ratio (right) as functions of spectral bandwidth for lines with physical widths ranging from 1 to 16pm. For comparison, the diagrams include a curve that represents the behavior of continuous background. The curves are based on calculations using a semiempirical model that involves a slight discontinuity. (Adapted with permission from Reference 18).

하지 않고서도 다른 광원의 검출능력을 추정하는 데 있어서의 편견을 없앨 수 있다. 이 접근법을 실제로 응용하기 위해서는 물리적 선나비에 대한 데이터를 이용하고, 관련된 분광계의 떠나비를 알고, 편리하게 계산을 하기 위하여 컴퓨터 프로그램을 이용할 필요가 있다.

ICP인 경우, 65개 원소의 약 350개의 뚜렷한 선의 물리적 나비는 고분해능 분광계를 이용하여 측정할 수 있다.¹⁹ (IBM-PC format인) 컴퓨터 프로그램¹⁷에는 측정된 물리적 선나비 또는 프로그램이 전개되는 동안, 그리고 그것과 상호작용하면서 만들어진 원래 데이터의 수정 결과로서 나타나는 초미세구조에 의해 넓어진 스펙트럼선에 대한 데이터베이스가 들어 있다. 이것은 사용자가 계산을 하여 스크린 위에 세로 좌표로서 SBR+1을 가지고 있는 시뮬레이션된 선 모습 (line profile)을 볼 수 있다. 6300K의 Doppler 온도를 갖는 ICP에서의 선나비를 이용하여 계산하는 오류가 있지만 프로그램에 의해 사용된 온도는 100 내지 10,000K 사이에서 변화될 수 있다. 새로운 데이터도 또한 데이터베이스에 포함될 수 있다.

이 소프트웨어를 기초로 한 Fig. 3은 Fig. 2와 같은 것인데, 주로 세 개의 실제 스펙트럼선(점과 함께 그려진 곡선)의 행동을 나타낸다. Cu와 Cd선이 이중선이고, In선은 삼중선이기 때문에 이 행동은 특이하다. 다중 구조는 매우 좁은 떠나비에서 잘 분해되나, 떠나비가 증가함에 따라 각 선들은 서로서로 합쳐지게 된다. 원래는 좁은 단일선의 행동인 SBR 행동은 넓은 선의 행동으로 변화된다. 각 선들이 단지 가장 센 선으로만 이루어져 있다면 그의 SBR은 점이 없는 곡선으로 나타낸 것과 같은 행동을 할 것이다.

SBRs의 떠나비 보정과 검출한계 : 중대한 질문은

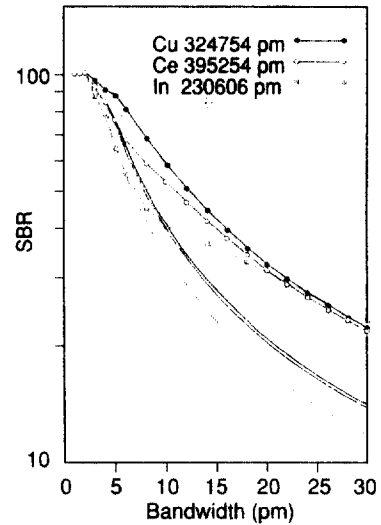


Fig. 3. SBR as a function of spectral bandwidth for two doublets (Cu and Ce) and a triplet (In).

The curves with points are for the actual structures; those without points represent the behavior if the strongest component is treated as an isolated, simple line. The data underlying the curves were obtained with a spectrum simulation program using measured, physically resolved spectra as the primary data. The various curves have been normalized. (Adapted with permission from Reference 17.)

“분광화학 분석의 실제 조건에서 떠나비 보정의 효과는 얼마나 큰가?” 하는 것이다. 시뮬레이션 프로그램과 이와 관련된 데이터베이스¹⁷로 계산된 Table 1에 있는 데이터는 이의 크기를 알려 준다. 떠나비가 더 큰 값에서부터 더 작은 값, 예를 들면 25pm으로부터 3pm으로 변할 때(표의 윗부분에 25/3으로 표시되어 있

Table 1. Factor increase in SBR associated with a given decrease in bandwidth

Line(pm)	PHW (pm)	Upper and lower bandwidth (pm)							
		25/3	25/5	25/10	20/3	20/5	20/10	10/3	10/5
Ho 345600	-20.4	1.5	1.7	1.5	1.3	1.5	1.3	1.0	1.1
Nb 309415	- 7.5	2.0	2.0	1.8	1.6	1.6	1.5	1.1	1.1
Mn 260569	- 3.8	3.8	3.5	2.4	3.1	2.8	1.9	1.6	1.5
Ag 328068	2.2	6.0	4.6	2.5	4.8	3.7	2.0	2.4	1.9
W 218936	1.1	7.9	4.9	2.5	6.3	3.9	2.0	3.2	2.0

다) SBR의 계산값이 증가함을 보여 준다. 여기서의 결과는 1과 20pm 사이의 물리적 나비를 가지고 있는 스펙트럼선들을 근거로 한 것이다: 큰 값은 초미세 구조가 혼합되어 생긴 것이다. 이 선나비의 범위는 6000K 정도의 Doppler 온도를 가지고 있는 ICPs와 같은 광원에 대해서는 일반적인 것이다.

떠나비가 변화하면 물리적 나비가 다른 스펙트럼선에 다르게 영향을 준다는 것을 이 데이터로부터 확실히 알 수 있다. 8배 내지 1.1배 정도의 최대효과를 갖는다: 2~3배가 가장 일반적이다. 검출한계를 비교하여 떠나비를 보정하는 것은 큰 효과를 가지고 있지 않으나 이들이 계통적이기 때문에 평가할 때 편견을 제거할 수도 있다.

이런 종류의 데이터는 주된 관심사가 분광계와는 별개로 광원의 능력을 평가하는 연구 상황에서 유용하다. 이에 비해, 어떤 완전한(시판) 기기의 능력을 평가하려고 한다면, 수정되지 않은 결과가 중요하다.

떠나비의 결정: 원리적으로, 분광계의 떠나비는 스펙트럼 슬릿(즉 슬릿나비와 역선분산능의 곱^{5, 20})으로 평가할 수 있다. 하지만 스펙트럼 슬릿이 15pm 이하로 감소함에 따라 색수차는 실제 떠나비를 스펙트럼 슬릿의 값보다 크게 증가시키는데, 이는 실험적으로 결정할 수 있다. 이것은 작은 물리적 나비를 가지고 있는 하나 또는 그 이상의 ICP선들로 편리하게 할 수 있다.

RSDB 함수

RSDB 함수를 공식화하기 위한 첫번째 접근법은 그것을 광원의 감박이 잡음, 산탄잡음과 검출기 잡음과 판독장치의 바탕신호의 계수로 나타내었다. 수년 동안 이런 형태의 식이 이용되어 온 것은 모든 실제 상황에서 검출기 잡음을 무시할 수 있기 때문에 정당화되었다. 최근에, 검출기 잡음을 무시할 수 없는 계가 관련되어 있을 때^{7, 8} 식은 다음과 같이 정리해서 다시 쓰게 되었다.

$$RSDB = \sqrt{x_B^2 + \frac{\beta}{z_B \tau} \left[1 + \frac{z_D}{z_B} \right]} \quad (3)$$

바탕신호(z_0)는 단위 시간당 판독장치 신호로서 나타내었고, 이 식은 또한 z_0 와 똑같은(단위 시간당) 판독

장치 신호단위로 표현된 검출기의 암전류 신호(z_0)도 포함하고 있다.

RSDB 함수의 여러 가지 변형(version)들은 실험적으로 결정이 되어 나중에 계의 특성인 파라미터로서 대입될 수 있는 값들을 갖는 계수들을 포함하고 있다. 따라서, 이것은 쉽고 정밀하게 측정할 수 있는 변수의 숫자값을 관련된 RSDB식에 넣음으로써 RSDB의 값을 식으로 결정할 수 있음을 의미한다.

이 접근법의 장점은 RSDB의 직접, 반복된 측정의 일반적인 과정에서 찾을 수 있는 것보다 훨씬 더 만족스러운 RSDB값을 얻을 수 있다는 것이다. 실험적으로 결정된 계수의 숫자값을 포함하고 있으며, 간단한 물리적 원리에 근거한 RSDB를 사용하는 것은 일종의 smoothing technique을 응용하는 것이다. 반면에 특별한 계수값을 가지고 있는 RSDB식을 이용할 때는 계가 일정하게 유지되는 것을 필요로 한다. 계는 여러 번의 측정을 통해 직접 RSDB를 결정함으로써 주기적으로 검사되어야 한다. 식으로부터 유도하여 얻은 값과 검사하여 얻은 값을 비교해 봄으로써 계가 여전히 적절히 행동하는지(즉, 허용값의 두 배를 받아들일 수 있을 경우)를 즉시 알 수 있다.

이 접근법의 또다른 특징은 RSDB식에 있는 항의 크기가 여러 잡음원의 상대적 중요성을 나타낸다는 것이다. 이것은 계를 상세히 분석할 수 있게 하고; 다른 계와 비교할 수 있게 하고; 그리고 Fig. 1에서 보여주는 것처럼 광원(바탕 복사선), 분광계(유출량, 떠나비), 그리고 검출기(감도, 암전류)에 따라 분류되는 계의 변화하는 성질의 효과를 예견할 수 있게 한다.

분광계의 평가: Fig. 4는 몇 가지 ICP 분광계를 평가하는데 있어서 RSDB를 이용하는 것을 보여 주고 있다.⁴ 여기서 나타낸 예는 각각 약 8-과 12-pm 떠나비를 가지고 있는 1-m(분광계 A)와 0.4-m(분광계 B) 단색화장치에 대해 언급한 것이다. 분광계들은 ICPs나 분무장치와 마찬가지로 서로 다르다; 두 계는 모두 검출기로서 광전증배관을 가지고 있다.

그림에 있는 점들은 193.8nm부터 324.8nm의 범위에 있는 10개의 다른(분석)파장에서 얻어진 실험 데이터들이다. 분광계 A를 이용한 smoothing technique은 실제 유효 적분시간이 1초인 분광계 B에 비해 5.36초의 유효 적분시간을 제공해 준다. 적분시간에서의 이런 차이는 실험점을 지나는 적합한 곡선에서 나타난다; Fig. 4a에 있는 곡선 a와 Fig. 4b에 있는 곡선 c. 이

적합도는 식 3에 있는 계수 α_B 와 β 의 숫자값을 제공해 준다; 세번째 계수 α_D 는 직접 측정하여 얻어진다.

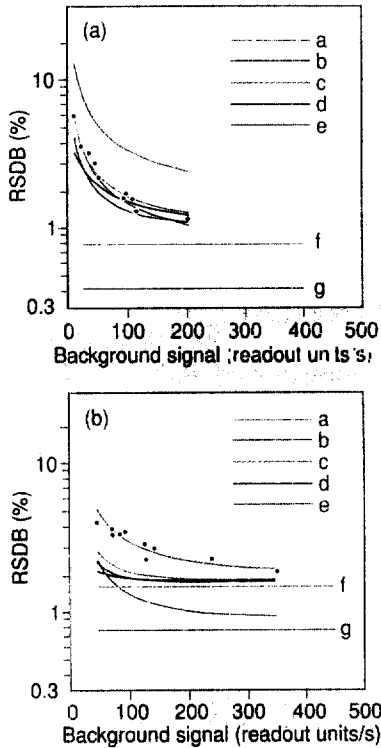


Fig. 4. RSDB assessments of two ICP spectrometer systems.

(a) System A and (b) System B. The points are the experimental results from which the coefficients in Equation 3 have been determined. Curves a and c are the corresponding fitted curves, respectively; other curves represent extrapolations. Curves a, b and c represent three different integration times (τ): 5.36, 10, and 1 s, respectively; Curve d is for an extrapolation to dark current zero and $\tau=5.36$ s. If the systems could be made free of shot noise and thus become flicker-noise dominated, Curve f would apply with $\alpha_B=0.8\%$ (system A) and $\alpha_B=1.5\%$ (system B). Curve g is the corresponding extrapolation to $\alpha_B=0.4\%$ and $\alpha_B=0.75\%$. Curve e shows what would happen to the actual systems if the flicker noise could be reduced to the latter values and if τ were 5.36 s for both systems. (Adapted with permission from Reference 8.)

일단 계수를 알게 되면 식 3을 이용하여 여러 조건, 특히 다른 적분시간, 암전류, 그리고 산탄과 감박이잡음 계수에 대한 RSDB를 계산할 수 있다. 따라서, 이것은 바람직하거나 이상적인 조건으로 외삽을 할 수 있게 한다. 그림은 대부분 외삽을 근거로 하여 얻은 여러 가지 곡선들을 보여 준다.

이 곡선들로부터 곡선 a가 이 계에 대한 감박이잡음 한계($\alpha_B=0.8\%$)를 나타내는 곡선 f보다 위에 있기 때문에 분광계 A는 산탄잡음에 제한을 받는다고 결론을 내릴 수 있다. 유효 적분시간이 5.36초인 smoothing technique은 합리적인 수준으로 RSDB를 유지하는 것이 필수적이다. 이것을 사용하지 않는다면($\tau=1$ 초인 곡선 c), 계의 성능은 별로 좋지 않게 된다.

암전류의 감소 또는 ICP 감박이잡음 감소(실제로 분무장치의 안정도 증가)는 단지 미미하게 RSDB에 영향을 줄 것이다. 이것은 관련된 곡선(b, d 및 e)이 곡선 a와 가깝다는 사실로부터 추론할 수 있다. 낮은 파장에서 RSDB가 상당히 증가하는 경우 광전류 및 암전류의 산탄잡음 둘 모두는 감소되어야만 한다. 이것은 분광계의 유출량 및 PMT의 감도 또는 그 어느 한 쪽을 증가시키므로써, 그리고 PMT의 암전류를 감소 시키므로써 이룰 수 있다.

분광계 B의 경우 감박이잡음 한계(곡선 f)는 더 크다는 것이 확실하나($\alpha_B=1.5\%$), smoothing technique이 없을 때 실제 적분시간 1초로 실행하면 산탄잡음의 제한을 받는다(곡선 c). 하지만, smoothing이 적용된다면($\tau=5.36$ 초), 계는 감박이잡음에 지배되는 것과 같이 될 것이다. 결과적으로 ICP와 분무장치의 안정도를 증가시키면($\alpha_B=0.75\%$) 총괄 성능에 크게 영향을 주어(곡선 e) 분광계 A의 성능보다 더욱 좋게 한다. 분광계 B의 초점 거리가 분광계 A의 것보다 더 짧아 더 큰 유출량을 얻게 하고, 산탄잡음 수준을 낮게 한다. 하지만, 이것은 또한 스펙트럼 떠나비를 더 나쁘게 하여 SBR이 증가됨으로써 생긴 RSDB에서의 이득을 부분적으로 상쇄한다.

SBR, RSDB 및 검출한계로 분광계를 상세히 분석하면 통계적으로 애매한 것은 거의 없고, 연구실험 뿐만 아니라 시판 기기에서의 SBRs, RSDBs 및 검출한계의 행동에는 많은 간단한 물리학적 면이 있음을 알려 준다. 다른 장치로 얻은 여러 검출한계 가운데서 심지어 작은 변화도 합리적인 접근법을 이용하여 상세히 설명할 수 있다.

SBR-RSDB 접근법을 이용하면 PMTs의 압전류의 단독 역할(검출기 산탄잡음), 검출기에서 바탕복사선 선속과 관련된 이 PMTs의 감도(광자 산탄잡음) 유효적분시간(검출기와 광자 산탄잡음), 분무장치와 ICPs(광원의 깜박이 잡음) 및 선들의 물리적 나비와 관련된 분광계의 스펙트럼 띠나비(SBR과 광자 산탄잡음)를 나타낼 수 있게 한다.

새로운 종류의 ICP 배열 분광계가 발전하고 평가를 받는 동안 SBR-RSDB 접근법이 꾸준히 응용되고 있는 것^{10, 11, 22}은 이 접근법을 배열 검출기에 응용할 수 있다는 것을 증명해 줄 뿐만 아니라 새로운 기술을 익히도록 해준다.

알짜 선 신호의 RSD : 정밀도

RSD 또는 농도의 신뢰도 구간으로 표현되는 것은 검출한계가 아니라 분석법의 정밀도인 것이 흔히 있는 일로서 매우 중요하다. 검정하는 데 있어서 통계적인 오차를 무시할 수 있다면 정밀도는 주로 측정된 알짜 선 신호의 RSD(RSDN)에 의존한다. RSDN은 측정된 바탕 신호와 측정된 전체 선의 세기에서의 요동에 의해 나타낸다. 후자는 방출된 알짜 선 신호에서의 요동(분석물 깜박이 잡음)을 포함하고 있다. 이 의존성들은 정밀도와 검출한계가 적어도 어느 정도 함수적으로 밀접한 관계를 가지고 있음을 의미한다(즉, 검출한계에서 RSDN은 식 1에서 $k=2\sqrt{2}$ 이면 항상 50%이고, $k=3$ 이면 약 50%이다). 또한 측정한계(c_D)가 10% RSD와 관련된 농도로서 정의된다면, $c_D=5c_L$ 이다.

높은 농도에서 검출한계와 정밀도 사이의 연관관계는 매우 더 많이 벗어난다. Fig. 5는 존재하는 농도 대 방출된 알짜 선 신호와 관련된 깜박이 잡음 계수인 파라미터 α_A 의 몇 가지 값에 대한 c_L 의 비에 RSDN이 의존한다는 것을 보여 준다. 곡선은 다음의 함수로 나타낼 수 있다.^{3, 12}

$$RSDN = \sqrt{\alpha_A^2 + \frac{10^4}{\left[k \frac{c}{c_L} \right]^2}} \tag{4}$$

이것은 검출한계 가까이에서 $\alpha_A=\alpha_B$ 이고 $SBR \ll 1$ 인 상황에서는 타당하다. 첫번째 조건 $\alpha_A=\alpha_B$ 는 실제로 유지할 수 있으나, 이것이 필수적인 것은 아니다. 두번째

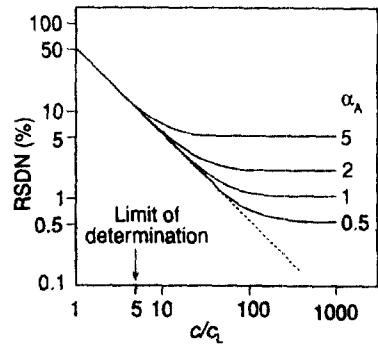


Fig. 5. Plots of the relative standard of the net line signal (RSDN) as a function of the ratio of the concentration present to the detection limit.

(Adapted with permission from References 3 and 23.)

조건, $SBR \ll 1$ 은 고려하고 있는 계가 바탕 잡음에 제한받는다라는 것을 의미한다. 이 가정은 검출한계가 가까이에서 분석물 신호 잡음이 RSDB에 감지할 수 있을 정도로 기여하지 않음을 의미한다. 이 가정은 설명하는 데 있어서 복잡함을 피할 수 있고 위에서 지적한 바와 같이 검출한계가 가까이에서 분석물 신호잡음의 실질적인 기여가 이용할 수 있는 분석방법에 대한 기초로서 받아들일 수 있는지가 의심스럽기 때문에 실제로 타당하다.³

식 4는 c/c_L 대신에 SBR로 쓰여진 일반 식으로부터 한정된 경우로서 유도될 수 있다. 높은 농도영역(즉 SBR이 큰 경우)에서, 그리고 검출기 잡음을 무시할 수 있다면($\gamma \approx 0$), 식 4는 다음과 같이 변화된다.¹²

$$RSDN = \sqrt{\alpha_A^2 + \frac{\beta}{x_A}} \tag{5}$$

식 5는 언뜻 보기에 느꼈던 것보다 중요하다; 이것은 방출 분광법에서 얼마나 더 큰 정밀도를 얻을 수 있는지를 나타낸다. 일반적으로 식 5에 있는 산탄잡음 항(β/x_A)을 무시하는 상황에 익숙해 있으므로 RSDN은 전적으로 분석물의 깜박이 잡음으로만 나타낼 수 있다($RSDN=\alpha_A$). 이 경우에서, ICPs에서 RSDN의 실제적인 낮은 한계는 약 0.5~1%이다. 비록 검출기로서 PMTs를 이용하면 내부 표준물 신호에 대한 분석물

신호의 비가 확증되어 약간의 증가를 가져올지라도²⁴, 이 접근법은 이상적이 아니고 기기적으로 복잡하다.

현재 발전 단계에 있는 배열 검출기는 실질적으로 스펙트럼에 있는 인접 파장에서 동시 측정을 할 수 있기 때문에 더 많은 기회를 제공한다. 이것은 식 5에 있는 감박이 잡음 함은 산탄 잡음 함에 비해 무시될 수 있는 방식으로 상관관계를 탐구할 수 있는 길을 열어 놓았다. 높은 농도에서 RSDN은 감박이 잡음 한계로 평평하게 되는 대신에 산탄잡음 곡선(즉 Fig. 5에서 점선 곡선)을 따른다는 것은 당연하다. 최근에 이 이상성은 실험적인 사실로서 존재하는 것을 보여 주었다.^{11, 22}

다변수 접근법을 이용하여 가장 조밀한 간격을 갖는 파장에서 세기의 상관관계를 탐구하는 이 발전은 궁극적으로 ICP-AES에서 현재 값 1%로부터 0.1%로 정밀도(비교적 높은 농도에서)의 증가를 가져오는데, 이는 X-선 형광법과도 경쟁할 만하다.¹² 검출한계에서의 정밀도는 근본적으로 증가하지 않을 것이며(식 5) $k=2\sqrt{2}$ 라면 50%에서 유지될 것이다. 하지만, 이 정밀도는 10배 더 낮은 농도에서 도달할 것이다. 다시 말하면, Fig. 5에 있는 곡선을 c/c_L 대신 농도의 함수로 도시하면 농도축에 따라 10배 정도 왼쪽으로 이동할 것이다.

선 방해와 참 검출한계

선 방해가 방출 분광법에서 가장 심각한 문제라는 것은 일반적으로 알고 있다. 일반적으로 선 방해에 대해서도 직관적으로 알 수 있다. 하지만 실제로 그것이 무엇이며, 왜 심각한 문제이며, 수 년 동안 이것을 극복하는 데 어떤 과정이 행해졌는지 대한 질문이 생기게 된다.

Fig. 6은 선 방해의 개념을 설명해 준다. "Blank"라고 표시된 곡선은 시료의 매트릭스에 의해 생성된 방해하는 선의 모습이다. 이것은 신호 x_A 를 나타내는 한 분석선의 봉우리 파장 λ_a 에서 신호 x_I 를 나타낸다. 두 선이 함께 모여서 크기가 x_B 인 연속 바탕 위에 겹쳐서 보여 주는 "Spiked"라고 표시된 모습을 보여 준다. x_A 의 정확한 값을 얻어야만 하는 시료 스펙트럼에서 단지 직접 정보를 만들 수 있는 것은 "Spiked"곡선이다.

두 가지 문제가 생기게 된다: 이는 합 $x_B+x_I+x_A$ 를 측정하기 위한 올바른 위치를 찾는 것과 합으로부터

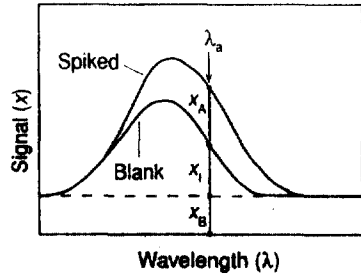


Fig. 6. Line profiles observed for a blank solution of an interfering species and the same solution spiked with analyte.

The peak of the analysis line is located at wavelength λ_a . To determine the net line signal(x_A), an accurate measurement of the gross signal($x_B+x_I+x_A$), the interfering line signal(x_I), and the continuous, flat background signal(x_B), which may contain contributions from line wings, must be made. (Adpated with permission from Reference 26.)

빼어지게 되는 x_I 의 올바른 값을 찾는 것이다. x_B 의 값을 얻는 데는 실제적인 어려움이 없다. 일반적으로, x_I 은 외부 정보근원, 즉 매트릭스의 바탕 스펙트럼이나 데이터베이스에 저장된 같은 정보 중 어느 하나로부터 얻어야 한다. 하지만 x_I 을 알고 있을지라도 λ_a 의 위치를 찾는 어려움은 여전히 남아 있게 된다.

놀랍게도, 최신 분광계들은 Boumans와 Vrakking이 처음으로 인식한 이런 문제를 해결할 수 있는 충분한 기계적, 그리고 광학적 안정성을 아직 가지고 있지 못하다.^{23, 25, 26} 우리는 참 검출한계에 의해 오차의 크기를 정량화할 수 있는 한 접근법을 발전시켰다. 후에 이 개념을 소개하고 더 발전시킴으로써 다른 사람들로 하여금 방해 문제에 대해 더욱 연구하게 하고 또 다른 접근법을 개발하게끔 하였다.^{27, 28}

순수한 물에 대해 식 2에서 정의한 검출한계처럼 매트릭스가 분석 선에 대해 방해를 일으키는 시료에서는 제외하고 50%의 정밀도로 정량할 수 있는 농도인 참 검출한계의 다음 정의를 여러 가지 고려를 하여 얻었다.^{23, 25, 26}

$$C_{L, \text{true}} = \frac{1}{5} C_{L, \text{EC}} + C_{L, \text{conv}} \tag{6}$$

식 6에서 c_{IEC} 는 x_1 에 해당하는 분석물 농도인데, 이는 x_1 을 분석물 선의 감도(S_A)로 나눈 것이다. $c_{L, conv}$ 는 일반 검출한계이다.^{23, 25, 26}

$$c_{L, conv} = k \times 0.01 \times RSDB \times [c_{BEC} \times c_{WEC} + c_{IEC}] \quad (7)$$

이 식은 식 2에 있는 c_0/SBR 대신에 바탕 해당 농도 (background equivalent concentration) c_{BEC} 로 쓰여진 순수한 물의 검출한계에 대한 것과 유사하다.

$$c_L = k \times 0.01 \times RSDB \times c_{BEC} \quad (8)$$

일반 검출한계는 순수한 물에서 얻은 바탕해당농도 (c_{BEC}), 매트릭스와 관련된 선 날개(line wing) 또는 continua 해당 농도(c_{WEC}) 및 방해 선과 관련된 해당 농도(c_{IEC})의 합을 포함하고 있다.

용어 “일반 검출한계(conventional detection limit)”는 일반적으로 wing, continua 및 방해선으로 오는 바탕 기여를 간단히 바탕 증가로서 다루는 경향성이 있기 때문에 새로 사용하게 되었다.²⁹ 위에서 지적한 문제의 관점에서 볼 때 이 처리는 비실질적이므로 식 6의 오른쪽에 있는 추가 항을 첨가시키게 되었다. 이 항은 0과 2 사이에 놓일 수 있는 값인 파라미터 ν 를 포함하고 있다. 일반적으로 $\nu=2$ 와 $\nu=0$ 는 분석물과 방해 화학종에 대해 이 문제에 한하여 모아진 정보를 이용하는 다변수 접근법으로만 단지 도달할 수 있을 것이다.

정확도, 선 선택 및 참 검출한계

정확도, 선 선택 및 참 검출한계는 서로 밀접한 관계를 가지고 있다. 확실히, 방해선이 존재하는지를 알지 못하면 분석의 결과는 부정확해진다. 그러므로 방해가 없는 분석선 또는 보정해야만 하는 최소의 방해가 가지고 있는 선들을 선택하여야만 한다. 이 선택이 선택적으로 이루어져야만 한다면 시료 조성에 대한 정보와 데이터베이스(분석선 표, line coincidence table)는 필수적으로 필요하다. 적절한 데이터베이스가 부족한 것에 대한 충분한 설명과 이 문제의 해결책이 제시되었다.³⁰

아주 잘 분해된 스펙트럼을 이용하고 측정하는 데이트류 원소(REEs)의 매우 복잡한 스펙트럼의 한 부

분이 광범위하게 연구되었다.³¹ 이런 연구로 인해 혼합된 스펙트럼을 처리하는 스펙트럼 시뮬레이션의 프로그램 설계하고 출판하는 것이 최고조에 달하게 되었다.³² 물리적으로 분해된 형태로 데이터를 저장하는 것은 중요한데, 이는 물리적 스펙트럼과 기기 기능을 잘 연결시킴으로써 어느 사용자-특유 스펙트럼 떠나비에 대한 스펙트럼을 시뮬레이션할 수 있게 하기 때문이다. 이것은 원리적으로 분광계와 무관한 데이터베이스를 만든다. 그러나 데이터를 얻는 것과 관련된 연구의 양은 너무 포괄적이어서 REE 분석선의 한정된 수에 대한 것 이상으로 데이터베이스를 확장시킬 수 없다. 이것은 실제로 이것이 이 접근법의 이용을 엄격히 제한한다.

프로그램은 선 방해 문제와 이 문제를 극복하려고 하는 현재 chemometric 접근법의 응용범위에 대해 알려 주기 때문에 매우 훌륭하다. 프로그램의 특징은 사용자에게 의해 정해진 조성을 갖는 REE 시료의 혼합물의 REE 분석선을 중심으로 한 80-pm 나비의 스펙트럼창으로 스펙트럼을 볼 수 있게 하는 것이 포함되어 있다. 예를 들어 Fig. 7a는 이런 조건하에서 정확히 참 측정한계의 10배 또는 참 검출한계의 50배인 0.25 μ g/mL La를 포함하는 1000 μ g/mL Nd 용액에 대한 333.749nm의 La 분석선 주위의 스펙트럼을 보여 준다. 이 스펙트럼은 1-pm(즉, 실질적인 물리적 분해)의 떠나비에 해당하는 극히 고분해인 경우이다. 떠나비가 실제로 좀 더 실질적인 값(10pm)으로 증가될 때의 효과를 Fig. 7b에서 보여 주고 있다. 이런 분해인 경우, 분석물의 농도 0.25 μ g/mL는 참 측정한계의 10배가 아니라 이 값의 절반보다 작다.

참 검출한계는 또한 혼적량 분석에서 선을 선택할 때 이상적인 기준이 된다²³; 이 기준은 선의 본질적인 검출 능력(즉 순수한 물의 검출한계), 그리고 시료 매트릭스로부터 오는 방해의 효과 등 둘 모두를 고려해야만 한다. 이것이 바로 참 검출한계가 적용될 수 있는 것이다. 시뮬레이션 프로그램은 이 접근법을 데이터베이스에 의해 제한된 부분에서 응용할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 이것은 가르치는 데는 유용하나 데이터베이스의 한계 때문에 실제적으로 제한된 값을 갖는다. 반면에 이 개념이 도입됨으로써 최근에 오래된 표에서 사용하였던 format보다 더 합리적이고 널리 응용할 수 있는 형태로 REEs를 포함한 스펙트럼 방해에 대한 추가적인 연구가 진행되도록 자극하였다.^{33, 34}

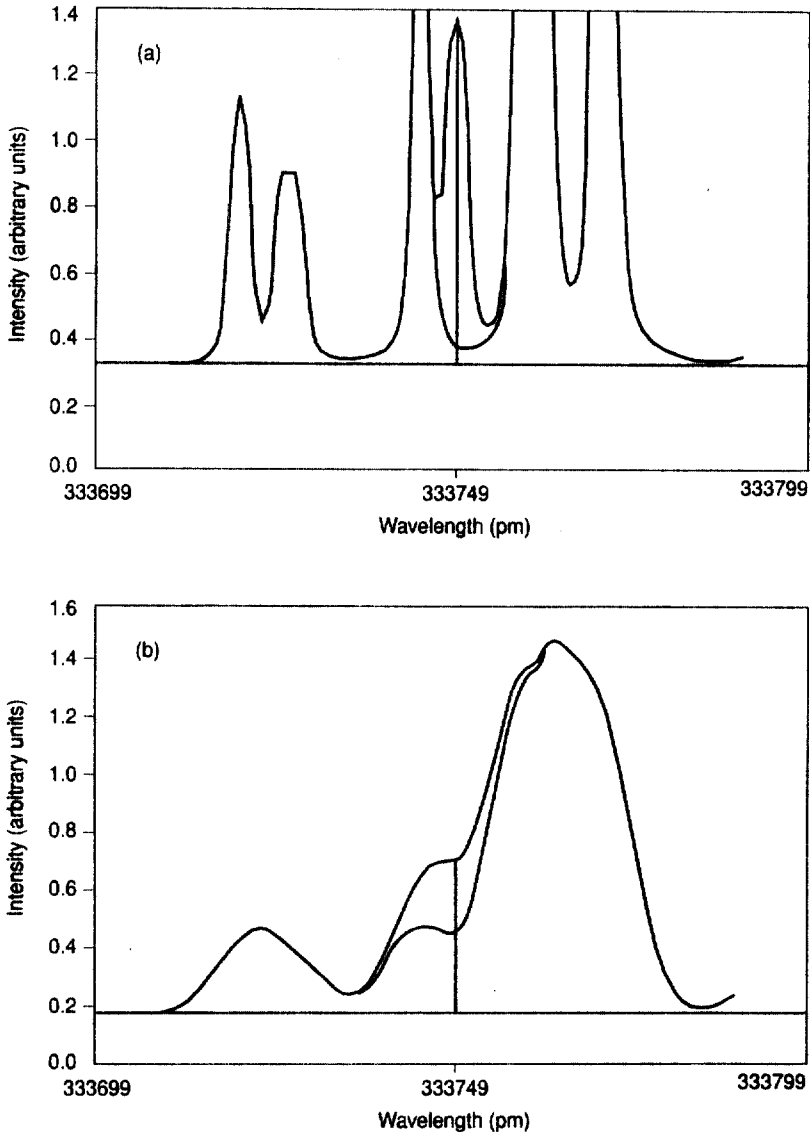


Fig. 7. Simulated spectra for a 1000 $\mu\text{g/L}$ Nd solution with and without 0.25 $\mu\text{g/L}$ La as analyte. (a) Spectral bandwidth: 1 pm and (b) spectral bandwidth: 10 pm. The difference between the spectra of the blank and spiked solution is indicated by the red line in the center of the spectral window, which is located at the 333.749-nm line for La. The ordinate scale of the spectra in part has been expanded ($\times 4$) and peak have been truncated. (Adapted with permission from Reference 32.)

비록 오래된 표가 적용범위, 정확도, 적절성에 있어서 부족하다는 것이 연구로 증명되었다고 할지라도 더 좋은 대안이 없기 때문에 이들이 여전히 사용되고 있다. 더 많은 데이터 점이 필요하다. 더욱 중요한 것은 선 방해가 순수한 물의 이상적인 것과 비교해 볼 때 참 검출한계를 제공지수 단위만큼씩 더욱 나쁘게 한다는

것이 명확하게 증명되었다는 것이다. 이 상황은 선이 풍부한 스펙트럼을 만드는 매트릭스를 가지고 있는 시료에 들어 있는 혼적량 분석을 할 때 심하게 방해받게 한다. 여러 연구단체들이 이 분야에 대해 연구를 하고 있다.

선 방해: 치료

Fig. 7a와 7b는 스펙트럼 시뮬레이션 프로그램의 특징을 보여 줄 뿐만 아니라 스펙트럼 분해능이 증가하면 참 검출한계에 대한 선 방해의 나쁜 효과를 감소시킨다는 것을 보여 준다. 비록 이 경우에서 이런 효과는 1계곱지수의 크기보다도 더 크게 얻을 수 있을지라도 일반적으로 실제적인 5와 15pm 사이의 떠나비 범위에 제한되어 있다. 극적인 효과를 얻기 위해서는 다른 접근법이 필요한데, 특히 다성분 또는 다변수법이다.

Kalman filtering이라고 알려진 이들 중 하나는 여러 연구자들 가운데에서 van Veen과 그의 공동 연구자에 의해 성공적으로 탐구되고 잘 설명되었다. 가장 최근의 결과는 "KAAS"(치이즈의 네덜란드 말)라고 불리는 프로그램을 곧 출판하는 것이다.²⁸ 이 접근법의 중요한 점은 방해 선 신호(x_1)의 크기가 정확히 예상될 수 있도록 하기 위하여 분석물과 방해 이온에 관한 추가적인 스펙트럼 정보를 사려깊게 수집하는 것이다. 식 6에 의하면 이것은 파라미터 ν 의 값이 0으로 감소되었다는 것을 의미한다. 이 추가적인 정보는 봉우리 높이를 측정하는 대신 주사함으로써 얻어진다. 만약 ν 의 값이 0으로 감소되었다면 참 검출한계는 일반 검출한계와 같게 될 것이다. 이처럼 선 방해의 효과는 간단한 바탕 증가인 x_1 와 같은 정도만큼 감소된다.

더 중요한 것은 일반 검출한계가 현재 선 선택의 기준으로서 사용되고 있다는 것인데, 이는 약간의 복잡성은 피하고 좀 더 간단하게 할 수 있기 때문이다.³⁵ 이 접근법은 또한 Kalman filtering과 관련된 한정된 측정 에 앞서 처음의, 시험적인 선 선택에 대한 데이터베이스의 이용범위에 대한 필요조건을 낮춘다. Jinfu Yang과 그의 공동 연구자들³⁷은 식 6에 있는 파라미터 ν 에 영향을 주는 요인에 대해 상세한 분석을 하였고 Kalman filtering이 어느 정도 이득이 있는, 그리고 그렇지 않을 때의 조건을 확립했다.

비록 Kalman filtering과 같은 접근법이 훌륭하다고 할지라도 이들은 여전히 가능성 있는 방해에 대한 정보와 그들의 농도를 선형적으로 이용할 수 없다는 단점으로 곤란을 받고 있다. 시료의 조성이 알려지지 않을 때 연구자들이 방해 선이 존재하는 것을 예견할 수 있도록 하여 주는 새로운 chemometric 접근법이 Zhang과 공동 연구자에 의해 최근에 설명되어졌다.³⁸

참고문헌

1. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*: Boumans, P. W. J. M. Ed.: John Wiley and Sons: New York, 1987.
2. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*: Montaser, A. ; Golightly, D. W., Eds. ; VCH Publishers: New York, 1987, 1982.
3. Boumans, P. W. J. M. *Spectrochim. Acta.*, **46B**, 917(1991).
4. Kaiser, H. *Spectrochim Acta.*, **3**, 40(1947).
5. Ingle, J. D., Jr. ; Crouch, S. R. *Spectrochemical Analysis*; Prentice-Hall International: Englewood Cliffs, NJ, 1988.
6. Boumans, P. W. J. M. *Spectrochim. Acta.*, **45B**, 799(1990).
7. Boumans, P. W. J. M. *Spectrochim. Acta.*, **45B**, 431(1990).
8. Boumans, P. W. J. M. ; Ivaldi, J. C. ; Slavim, W. *Spectrochim. Acta.*, **46B**, 461(1991).
9. Mermet, J. M. ; Carré, M. ; Fernandez, A. ; Murillo, M. *Spectrochim. Acta.*, **46B**, 941(1991).
10. Barnard, T. W. ; Crockett, M. I. ; Ivaldi, J. C. ; Lundberg, P. L. ; *Anal. Chem.*, **65**, 1225(1993).
11. Barnard, T. W. ; Crockett, M. I. ; Ivaldi, J. C. ; Lundberg, P. L. ; Yates, D. A. ; Levine, P. A. ; Sauer, D. J. *Anal. Chem.*, **65**, 1231(1993).
12. Boumans, P. W. J. M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 767(1993).
13. Borer, M. W., Sesi, N. N. ; Starn, T. K. ; Hieftje, G. M. *Spectrochimica Acta Electronica* included in *Spectrochimica Acta.*, **47B**, E1135(1992).
14. Boumans, P. W. J. M. *Spectrochimica. Acta.*, **33B**, 625(1978).
15. Boumans, P. W. J. M. *Spectrochimica. Acta.*, **46B**, 936(1991).
16. Boumans, P. W. J. M. *Spectrochimica. Acta.*, **46B**, 926(1991).
17. Boumans P. W. J. M. ; van Ham-Heijmans, A. H. M. *Spectrochimica Acta Electronica* included in *Spectrochim Acta.*, **46B**, E1545(1991).
18. Boumans, P. W. J. M. ; Vrakking, J. J. A. M. ; Heijmans, A. H. M. *Spectrochim. Acta.*, **43B**, 1377(1988).
19. Boumans, P. W. J. M. ; Vrakking, J. J. A. M. *Spectrochim. Acta.*, **41B**, 1235(1986).
20. Oleik, J. W. *In Inductively Coupled Plasma*

- Emission Spectroscopy*; Boumans, P. W. J. M., ED.,; John Wiley and Sons: New York, 1987; p. 466.
21. Mermet, J. M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 681(1987).
 22. Ivaldi, J. C. ; Barnard, T. W. *Spectrochim. Acta.*, **48B**, 1265(1993).
 23. Boumans, P. W. J. M. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **299**, 337(1979).
 24. Meyers, S. A. ; Tracy, D. H. *Spectrochim. Acta.*, **38B**, 1237(1983).
 25. Boumans, P. W. J. M. ; Vrakking, J. J. A. M. *Spectrochim. Acta.*, **40B**, 1085, 1107.
 26. Boumans, P. W. J. M. ; Vrakking, J. J. A. M. *Spectrochim. Acta.*, **42B**, 819(1987).
 27. van Veen, E. H. ; Bosch, S.; de Loos-Vollebregt, M. T. C. *Spectrochim. Acta.*, **49B**, 1691(1994).
 28. van Veen, E. H. ; Bosch, S.; de Loos-Vollebregt, M. T. C. *Spectrochimica Acta Electronica* included in *Spectrochim. Acta*, in press.
 29. Boumans, P. W. J. M. ; McKenna, R. J. ; Bosveld, M. *Spectrochim. Acta.*, **36B**, 1031(1981).
 30. Needs for Fundamental Reference Data for Analytical Atomic Spectroscopy: Boumans, P. W. J. M. ; Scheeline, A., Eds. ; Special Issue, *Spectrochim. Acta.*, **43B**, 1-127(1988).
 31. Boumans, P. W. J. M. ; ZhiZhuang, H. ; Vrakking, J. J. A. M. ; Tielrooy, J. A. ; Maessen, F. J. M. *J. Spectrochim. Acta*, **44B**, 31(1989).
 32. Boumans, P. W. J. M. ; van Ham-Heijms, A. H. M. *Spectrochimica Acta Electronica* included in *Spectrochim. Acta*, **46B**, E1863(1991).
 33. Daskalova, N. ; Velichkov, S.; Krasnobaeva, N.; Slavona, P. *Spectrochimica Acta Electronica* included in *Spectrochim. Acta*, **47B**, E1743(1992).
 34. Velichkov, S.; Daskalova, N.; Slavona, P. *Spectrochimica Acta Electronica* included in *Spectrochim. Acta.*, **48B**, E1743(1993).
 35. van Veen, E. H. ; Oukes, F. J. ; de Loos-Vollebregt, M. T. C. *Spectrochim. Acta*, **45B**, 1109(1990).
 36. Boumans, P. W. J. M. ; *Spectrochim. Acta.*, **45B**, 1121(1990).
 37. Yang, J. ; Piao, Z. ; Zeng, X, *Spectrochim. Acta.*, **48B**, 543(1993).
 38. Zhang, P. ; Littlejohn, D. ; Neal, P. *Spectrochim. Acta.*, **48B**, 1517(1993).