

토양 내 구리분석에 LIBS와 ICP 비교

조영태¹ · 조래현² · 설동화³ · 양현³ · 정지호⁴ · 박정훈^{1,†}

¹전남대학교 환경에너지공학과, ²영산강물환경연구소, ³녹색기술연구소, ⁴광주과학기술원

Comparisons between the ICP and LIBS Analyses of Copper in Soils

Young-Tae Jo¹, Rae-Hyeon Jo², Dong Hwa Seol³, Hyeon Yang³,
Ji Hyo Jung⁴, and Jeong-Hun Park^{1,†}

¹Department of Environmental and Energy Engineering Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

²Yeongsan River Environment Research Center, Gwangju, 500-480, Korea

³Green Institute of Technology, Gwangju, 500-470, Korea

⁴Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju, 61005, Korea

Received October 1, 2015/Revised October 26, 2015/Accepted November 3, 2015

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has been introduced as a type of analytical equipment to determine elements on the surface of various materials. In this study, standard and sample soils were molded to make a pellet for LIBS analysis. The soils were also digested with acids for ICP analysis. Accuracies ranging between 86.5% and 119.9%, an RSD of 12.3%, an LOD of 6.09 mg/kg, and an LOQ 19.41 mg/kg resulted from the analysis of copper in soils using LIBS. Correlations (R^2) of LIBS with ICP-aqua regia digestion and with ICP-total digestion analysis concentrations were over 0.96 for 28 samples. The total analytical time for the LIBS method was 385 min, which was 43.4% shorter than for the ICP-OES method (680 min). For the analysis of copper in soils, LIBS can be used for on-site detection without chemical preparation.

Key words: LIBS, ICP, Copper, Comparison, Soil

1. 서 론

토양 내 포함된 구리 성분 정량분석은 주로 유도결합 플라즈마 원자발광분광계(ICP) 또는 원자흡광광도계(AAS)를 이용한 분광분석법에 의해 수행되어왔다. 하지만 기기분석시료 조제를 위해서 토양 건조 및 분쇄, 분해추출 등과 같은 여러 전처리 과정이 요구되며, 이때 다량의 유해부산물 발생되는 단점을 가지고 있다. 토양에 대한 구리 오염은 주로 산업단지 및 폐광산지대에서 발견되고 있으나, 중금속 농도를 측정하기 위해서는 채취토양을 분석기기가 위치한 실험실로 운송해야 하여 현장에서 즉각적인 오염판단이 어려운 상황이다. 또한 ICP와 AAS는 분석 원소 수와 범위에 있어서도

제한이 있어 오염원에 따라 이 둘을 병행하여 사용해야 하는 문제점도 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서 시료 전처리 과정 최소화, 대부분 원소에 대한 정성 및 정량분석, 짧은 분석시간 등이 요구된다.

레이저 유도 붕괴 분광법(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; LIBS)은 고출력 레이저 빔을 시료 표면에 집속시켜 임계 에너지를 넘는 에너지를 조사시키면 그 초점에서 방전현상(Breakdown)과 같은 밝은 빛을 방출하는 플라즈마가 발생된다. 발생 플라즈마 내부에서 시료는 에너지 전달과정을 통해 증기화하여 원자화 및 이온화 되며, 이후 플라즈마가 냉각되면서 여기 되었던 원자 및 이온이 바닥상태로 되돌아오는 때 에너지 준위 차에 해당하는 고유 복사파장을 방출한다. 이

[†]To whom correspondence should be addressed.

를 자외선-가시광선 분광계(UV-Vis Spectrometer)로 스펙트럼 해석하여 정성 및 정량적 분석을 실시한다.^{1,2)} 원리적으로는 원자방출 분광법 중 한 종류로서 ICP와 일부 유사성이 있으나, 액체시료에 한정된 ICP와 달리 LIBS는 분석형질에 관계없이 농도 분석이 가능한 장점을 가지고 있다. 또한 상대적으로 적은 시료질량, 분석 소요시간, 전처리 등이 필요하고 미량 혹은 주성분으로 포함된 다원소 동시측정을 상대적으로 짧은 시간(수초 이내)에 분석할 수 있는 장점이 있다.^{1,3,4)}

레이저와 플라즈마를 이용한 매체 내 성분 분석연구는 1980년대 초반에 제시되기 시작하여 여러 이름으로 불리다가 1989년 발간된 학술서적⁵⁾에서 LIBS라는 단어가 쓰이기 시작하였다. 1990년대까지는 LIBS분석 대상매체 적용범위가 넓어지는 시기로 가스, 콘크리트, 에어로졸, 액상(물), 페인트, 토양 및 슬러지에 대한 분석연구가 보고되었다.⁶⁻¹³⁾ 이를 바탕으로 1990년대 후반부터 다양한 이동식 측정장치가 개발되고 있으며, 국내에서는 최근 토양 내 중금속 분석을 위해 LIBS측정법에 대한 소개 및 유기오염물(유류)측정을 위한 연구 등이 진행되고 있다.^{14,15)} 그 결과로 LIBS은 토양시료분석에 적용 가능한 매력적인 기술로 보이며, 기존 화학적 분석방법 및 타 광학분석기기(ICP, AAS 등)와 비교 신뢰성, 대체가능성, 소요비용비교에 관련된 연구가 요구되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 토양 내 구리 농도를 현장에서 실시간 분석이 가능한 레이저 유도 붕괴 분광 장비와 유도결합 플라즈마 분석기기(ICP)로 각각 분석하여 측정 농도 값을 비교하고, 토양 내 중금속 정량에 있어

LIBS장비의 유용성을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. LIBS 장비 구성

LIBS 측정 장비는 레이저 조절기, 전원 공급기, 지연 시간조절기, 레이저 투사기, 시료 고정기 및 광학렌즈, 분광기, 검출기, 데이터수집 및 분석장치, 분광기용 항온장치로 구성되어 있다(Fig. 1). 차량 적재 가능한 무게 및 부피로 설계되었으며, 분석대상을 별도의 화학적 전처리 과정 없이 건조토양을 물리적으로 압축 성형하여 분석 한다. 또한 토양 내 수분함량이 감소할수록 LIBS 측정 피크 높이 및 면적이 증가되는 경향을 보이며¹⁵⁾, 채취토양 내 수분은 최대한 제거하여 분석에 미치는 영향을 최소화할 필요가 있다. 따라서, 이동형 LIBS 측정을 위해서 기본 측정장비와 더불어 부가장비로서 토양압축기와 급속건조기가 요구된다. 압축된 토양 펠렛을 고정하고 레이저 조사 및 분광 측정하는 부분은 Fig. 2에 나타내었다.

2.2. 표준토양시료

구리 표준토양 제조를 위해 체눈크기 150 μm 표준체(100 mesh)로 체걸음한 비오염지역 토양을 표준토양 제조에 사용하였다. 토양에는 질산용액(25% 질산)을 1대 2 비율로 하여 토양이 용액에 충분히 잠기도록 하고 1시간 동안 교반 후 정지한 다음 상등액을 분리 제거하였다. 이 과정을 총 3회 반복하여 토양 내 중금속을 최대한 용출시키고 정제수를 넣어 3회 반복세척 하

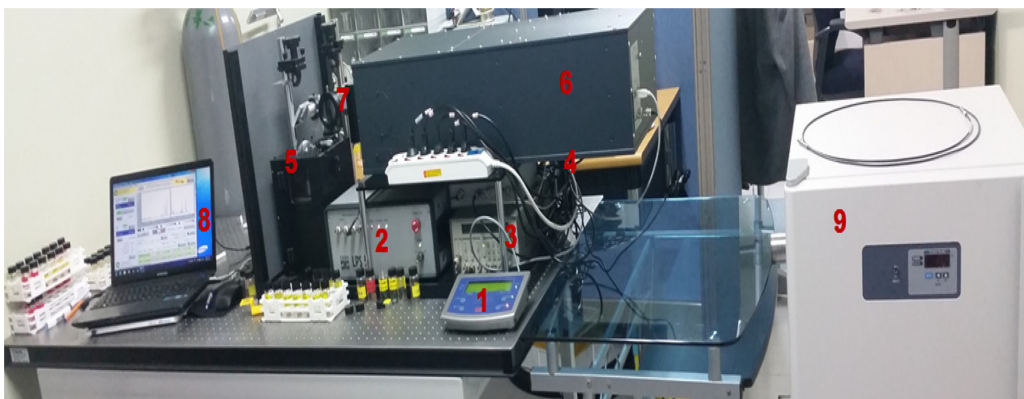


Fig. 1. The system of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (1: laser controller, 2: power supply, 3: delay time generator, 4: laser generator, 5: soil sample and optics, 6: spectroscopy, 7: detector, 8: data module computer, 9: spectroscopy thermostat).

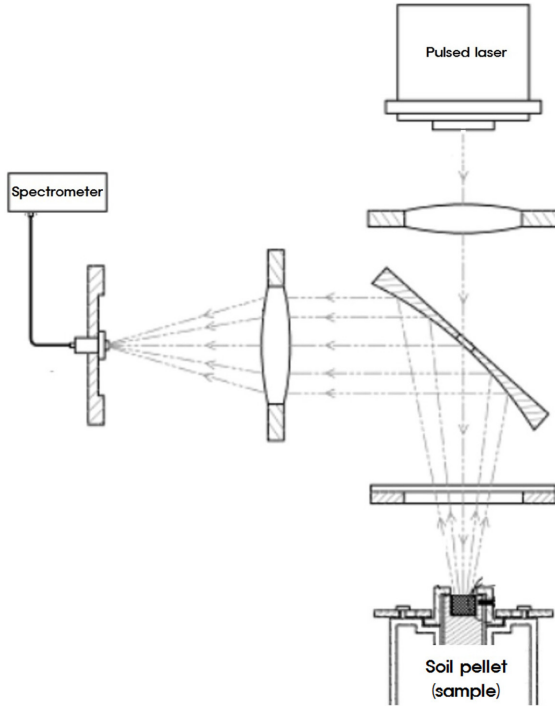


Fig. 2. Laser and optic parts of LIBS system (patent no. 10-2015-0051579).¹⁶⁾

였으며, 세척시 수산화나트륨 용액으로 용액 pH를 6.5 ±0.5로 조절하였다. 이를 완전 건조시킨 후 다시 150 μm 표준체(100 메쉬)로 체 걸음 하였다. 이 바탕토양을 토양오염공정시험기준 중금속 분석방법에 따라 ICP로 구리농도를 측정된 결과 분석 한계 이하(N.D)로 나타났다. 표준 토양들은 바탕토양에 목표농도(30~ 1,000 mg/kg) 별로 증류수로 희석한 구리 표준용액을 넣은 후, 교반 및 정치를 7일간 실시하여 표준토양에 구리성분을 흡착시킨 후 약 2일간 상온 건조하여 분석에 사용하였다.

2.3. 미지토양시료

미지토양은 경기도 OO시 군 사격장 오염지역 내 28 지점에서 채취하였으며, 채취 후 열풍 건조하여 체눈크기 150 μm (100 mesh)로 체걸음하여 사용하였다. 해당 채취지역은 소총사격 훈련장으로 탄착사면이 중금속으로 오염되어 있었다. 미지토양 28점은 산도(pH) 5.76, 전기전도도(EC) 113 dS/m, 수분함량 1.52 wt%, 유기물함량 7.78 wt%, 입도분포는 모래, 미사, 점토 순으로 75.1 wt%, 14.6 wt%, 9.7 wt%이며 국제토양학

회 분류에 따라 사양토(sandy loam)로 나타났다.

2.4. LIBS를 이용한 농도분석

LIBS 측정을 위해 채취한 토양을 건조하고 이를 체눈크기 150 μm인 표준체(100 mesh)에 통과시킨 토양 약 1 g을 압축하여 펠렛형태로 제조한다. 제작된 펠렛을 측정장치 내에 고정하고 넓고 평평한 면에 레이저를 조사하여 발생시킨 플라즈마를 분석하여 구리 농도를 분석하였다. 시료분석은 상온 상압 조건에서 Mmac 750 분광기(SPECTRO, Korea)를 사용하였으며, 토양 펠렛은 레이저 집속면에서 30지점을 3회 반복 측정하여 시료당 90초간 중심파장을 327.393 nm로 하여 측정하였다. 플라즈마 스펙트럼은 검출기(DV420A)를 통해 측정데이터로 변환되어 DOAS Intelligent System (DOASIS) 및 DOLIBS-1000(전용프로그램)을 이용하여 피크를 분석하였으며, 분석대상물질에 따라 도출되는 성분피크 파장과 피크면적을 바탕으로 정성 및 정량분석을 실시하였다. 분석에 사용된 펄스레이저, 분광기, 검출기 등 LIBS 세부장치 제원 및 분석조건은 Table 1에 나타내었다. 토양을 압축 성형한 분석용 펠렛은 분석표면 상대밀도가 증가되어 있고 측정값이 부피단위로 산정되어, 이를 무게단위로 보정하기 위해서 레이저 조사 전에 해당 펠렛에 대한 밀도를 측정하여 아래 식 (1)을 적용하여 토양 내 최종 구리 농도 정량을 실시하였다. 최종 생성된 펠렛은 원통형이며 지름 13 mm, 높이 4 mm로 제조되었다.

Copper conc. in soil (mg/kg)

$$= \frac{\text{LIBS beam conc. (}\mu\text{g/cm}^3\text{)}}{\text{soil specific gravity (cm}^3\text{/g)}} \quad \text{식 (1)}$$

2.5. LIBS 관측장비 QA/QC

표준토양 중 10 mg/kg인 시료를 7개를 준비하여 LIBS로 구리농도를 측정 후 표준편차를 구하였다. 토양공정시험기준상 정도 관리 목표를 적용하여 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계(LOD)로 하며, 또한 표준편차에 10을 곱한 값을 정량한계(LOQ)로 하였다. 토양분야에서 분석 정확도는 시료 측정값 평균을 참값(표준시료 농도)으로 나누어 계산하며 그 값이 70~130% 이내여야 하며, 정밀도는 측정값들 상대표준편차(% RSD=표준편차/분석농도평균)로 산출하며 30% 이내여야 한다.¹⁶⁾

Table 1. Specifications of LIBS parts (pulsed laser, spectrometer, and optical detector)

Parts	Specification	Analysis condition
Pulsed Laser (LQ115)	Pulse repetition rate	2 Hz* (~3)
	Output energy	> 75 mJ
	Pulse width	5.9 nsec
	Beam diameter	4.0 mm (w) × 3.5 mm (l)
	Stability	±4.5
Divergence / Jitter		3 mrad / 3.5 nsec
Spectrometer (Mmac 750)	Optical Design	Crossed Czerny-Turner
	Focal Length / Aperture Ratio	750mm / f / 4.0
	Port - Entrance / Exit	Front / Side
	Available Wavelength Range	185 nm (UV) to Far IR
	Pixel Resolution	0.01253 nm
	Dispersion	4.0 nm/mm
	Accuracy / Repeatability	±0.2 nm / ±0.04 nm
	Spectral coverage (25mm)	95 nm
	Optical Coating	High efficiency Al + MgF ₂ (gratings and mirrors)
	Scanning Mechanism	Direct digital scanning System
	Grating Turret / Size	Two Gratings / 50 mm × 50 mm
Available Slit Width	0~5 mm (10 um resolution)	
Optical Detector (DV420A)	Sensor options	Back Illuminated CCD, VIS optimized with anti-fringing (BVF)
	Active pixels / Pixel size	1024 × 255 / 26 μm × 26 μm
	Image area	26.6 × 6.6 mm (100% fill factor)
	Max spectra per second	88 (10 rows crop mode), 75 (Full Vertical Bin), 65 (Open Electrode, Full Vertical Bin)
	Dark current (@ max cooling)	0.0014 e-/pixel/sec
	Read noise (e-)	33 kHz
	OE: Type (Max)	4 (6)
	Sensitivity (e-/count)	33 kHz
	Digitization / Exposure time	16 bit / 10,000 μsec
	Signal to noise ratio	0.0167
	Pixel resolution	0.01253 nm

2.6. ICP를 이용한 성분분석

표준 토양 및 미지시료를 토양오염공정시험기준 중 금속 분석방법을 바탕으로 왕수를 이용한 전분해 분석을 실시하였다. 코니컬 튜브용기(15 mL)에 150 μm 표준체(100 mesh)에 통과시킨 건조토양 0.3 g, 염산 2.1 mL, 질산 0.7 mL를 넣고 흑연 블록 항온분해장치에서 70°C에서 2시간 동안 반응시켜 토양에서 구리성분을 추출한 후 원심분리(2,000 rpm, 10분)하였다. 상등액을 0.45 μm 테플론(PTFE) 재질 실린지 필터로 여과하고 0.5 M 질산을 이용하여 10 mL로 하여 ICP로 분석하였다.¹⁶⁾ 또한 해양환경공정시험기준¹⁷⁾ 중금속류 분석방법을 바탕으로 불산 등을 이용한 시료 완전분해를 실시하여 ICP-완전분해 및 ICP-전분해(왕수) 분석결과, LIBS 측정결과를 상호 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LIBS에서 구리성분 측정

표준토양 및 토양시료 내 구리는 LIBS측정 결과 중심파장 327.393 nm, 파장영역 327.319~327.467 nm 으로 나타났다. LIBS 측정에 사용된 분광기 픽셀 해상도는 0.1253 nm이고, 토양시료 측정 스펙트럼에서 구리 피크가 확연히 분리된 것으로 나타나 LIBS를 이용한 구리성분의 분리분석이 가능한 것으로 판단된다(Fig. 3). 표준토양 내 구리 피크는 신호강도(Intensity)와 면적이 증가하고 파장영역 및 바탕선 변화는 거의 없어 LIBS를 통해 토양 내 구리성분에 대한 정량적인 표준 곡선 작성이 가능한 것으로 판단되었다(Fig 4). 또한, 레이저 조사조건 및 분광기의 수광부 광량에 따라 분석 스펙트럼에 일부 영향이 나타났으나, 피크분석 시

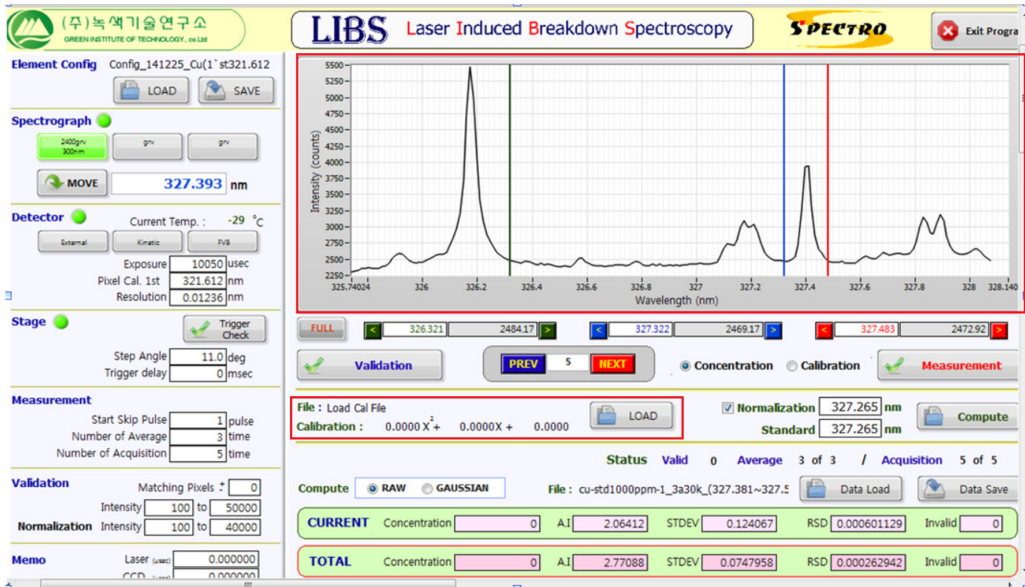


Fig. 3. DOLIBS analysis window with spectrum in soil sample by LIBS with Mmac 750 spectrometer (Copper peak; 327.4 nm).

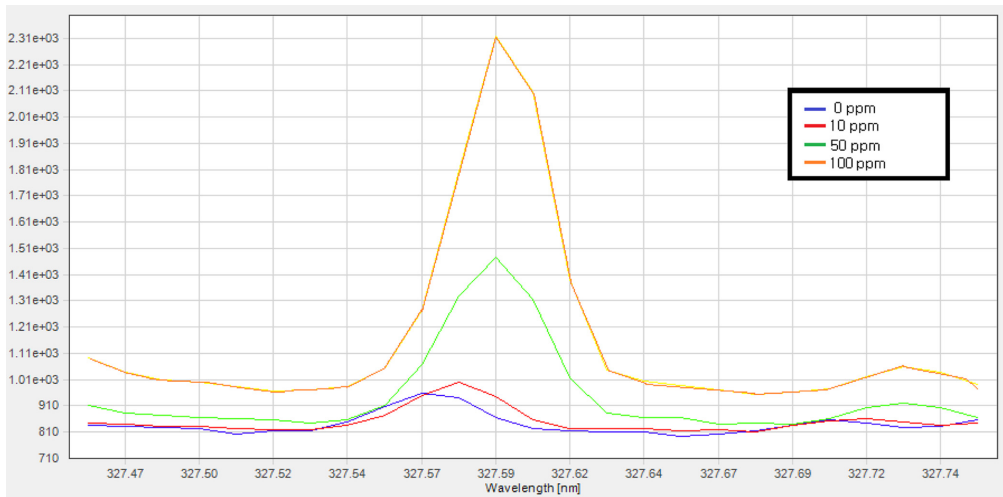


Fig. 4. Standard peaks of copper by LIBS.

이를 보정하여 정량하였다. 동일한 표준시료들을 LIBS와 ICP에서 각각 측정된 농도결과와 정확도(Accuracy)를 Table 2에 나타내었다.

3.2. LIBS 검량선 및 QA/QC

LIBS 장비로 표준토양 및 미지시료를 분석하였다. 검

량선 작성을 위해 자체 제조한 표준토양 7개 및 바탕시료 1개를 분석하였으며, 이때 표준토양 내 구리농도는 각각 30, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 mg/kg으로 대표된다. 이 토양 내 구리성분은 327.393 nm 파장을 관측하여 해당 피크를 도출하였으며, 표준토양 분석결과를 바탕으로 피크강도(intensity)와 표준토양농도

Table 2. The analysis values of the standard samples for LIBS and ICP-aqua regia digestion

Artificial standard level (mg/kg)	LIBS				ICP with aqua regia	
	Intensity	Std. dev.	Concentration	Accuracy	ICP concentration	ICP accuracy
30	1.2931	0.2316	35.97	119.9%	34.4	114.7%
50	1.671	0.0965	47.93	95.9%	51.2	102.4%
100	3.4346	0.4202	103.78	103.8%	98.9	98.9%
200	6.3875	0.7107	222.03	111.0%	244.9	122.4%
300	6.8921	0.3024	259.41	86.5%	305.9	102.0%
500	10.5113	0.5733	527.53	105.5%	506.9	101.4%
1,000	16.7679	0.719	991.04	99.1%	993.9	99.4%

※Accuracy(%) = analytic average concentration / standard concentration × 100

로 검량선을 작성하였다. LIBS분석시 측정감도(signal to background ratio)가 최고가 되도록 표준토양 측정 시 분광기 내 수광부를 조정하여 분석하였다. 즉 농도 200 mg/kg를 기준으로 저농도와 고농도 부분으로 구분 하였으며, 따라서 작성된 표준시로 검량선 역시 두 구간으로 나누어 나타내었다. 또한 두 검량선 상관계수 (R^2)는 모두 0.99 이상으로 나타났다. 따라서, LIBS를 이용한 미지시료 내 구리 농도분석에는 두 검량선 접점에서 x값인 피크 신호강도(Intensity) 6.04을 기준으로 나누어 시료 별 측정 신호강도를 대입하여 농도를 정량하였다(Fig. 5).

표준토양 7개에서 LIBS측정과 ICP-전분해(왕수추출) 측정 표준토양(30~1,000mg/kg)들에서 정확도 범위는 86.5~119.9%로 $\pm 20\%$ 이내로 나타났다(Table 2). 토양환경보전법상 주거지역(1지역)에서 구리는 토양오염 우려기준이 150 mg/kg 이하이며, 이 수치가 표준토양 농도 범위 내에 위치하기 때문에 LIBS장비를 이용한 오염토양에 대한 구리오염 판정이 가능한 것으로 판단 된다. 최저오염농도 토양으로 제조된 시료 7개를 LIBS로 측정결과 정밀도(%RSD) 12.3%, 방법검출한계 6.09

mg/kg, 정량한계 19.41 mg/kg으로 나타났다(Table 3). 따라서, 토양 내 구리 농도 20mg/kg이상 정량 신뢰성 확보가 가능하였으며, 20 mg/kg 미만에서 신뢰성 확보를 위해서는 분광기 및 관측기 개량 등 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

3.3. ICP-전분해, ICP-완전분해, LIBS 미지시료 분석 결과비교

오염현장에서 채취한 토양시료 28점을 풍건하여 체눈 크기 150 μm (100mesh)로 체걸음한 후 토양오염공정 시험기준과 수질오염공정기준(퇴적물)에 따라 각각 왕수를 이용한 전분해 추출과 불산 등을 이용한 완전분해방법으로 전처리하여 ICP로 정량을 실시하였다. 또한 동일한 체걸음 후 압축 성형한 토양 펠렛을 LIBS로 정량을 실시하여 총 3가지 방법으로 측정된 토양 내 구리 농도를 비교하였다. ICP-왕수추출 분석법 대비 LIBS 측정 또는 ICP-완전분해 분석법의 상대오차는 각각 -69.56 ~ +12.96%과 8.07%~+58.83%로 나타났다. 대체적으로 ICP-완전분해 방법이 상대적으로 높은 분석농도를 나타내었으며, 그 다음 LIBS와 ICP-왕수추출 방법이 상

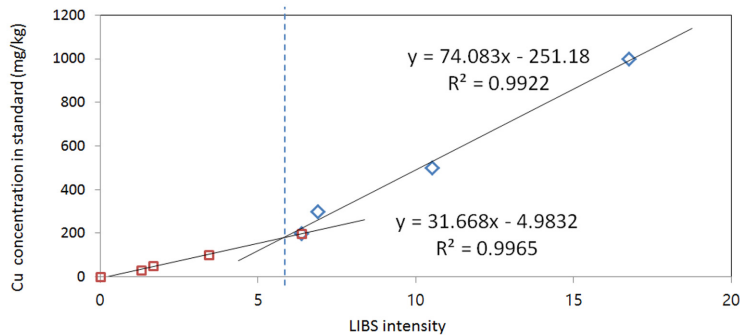


Fig. 5. Linear standard curves of copper element in soils by LIBS analysis.

Table 3. LIBS analytical QA/QC results of lowest copper standard soil (n=7)

Sample name	Intensity	LIBS conc. (mg/kg)
QA/QC - 1	0.6989	17.15
QA/QC - 2	0.6029	14.11
QA/QC - 3	0.6249	14.81
QA/QC - 4	0.7014	17.23
QA/QC - 5	0.7269	18.04
QA/QC - 6	0.5601	12.75
QA/QC - 7	0.6811	16.59
Average	-	15.81
Standard deviation (Stdev)	-	1.94
QA/QC List	Equation	Value
%RSD	=Stdev/mean*100	12.3%
Method detection limit (LOD)	=Stdev*3.14	6.09 mg/kg
Detection limit (LOQ)	=Stdev*10	19.41 mg/kg

※RSD(%) = standard deviation / analytic average concentration × 100

대적으로 낮게 나타났다(Fig. 6). 토양환경공정시험기준에서 제시된 ICP-왕수추출법 분석값 기준 상대오차 ±30% 이상인 시료가 LIBS과 ICP-완전분해에서 미지시료 28개 중 9개로 나타났다. 이는 분석방법간 전처리 방법, 용출용액, 분석매질 등이 상이하여 정량적 비교는 어려운 것으로 생각된다. 따라서, 미지시료 분석 결과를 통계적으로 비교하기 위해서 전분해(왕수) 방식과 완전분해(불산 등) 방식으로 각각 전처리한 시료에서 ICP 분석값(y축)과 LIBS방식 시료 분석값(x축)간 상관관계를 분산 그래프로 나타내었다. 토양 미지시료 28개에서 LIBS와 ICP-전분해간 상관계수($r^2=0.9817$)가 LIBS와 ICP-완전분해간 상관계수($r^2=0.9644$)보다 더 높게 나타났고, 따라서 LIBS분석은 ICP-왕수추출 분석법과 상대적으로 높은 관계성을 가진다고 판단된다(Fig 7). 레이

저 유도붕괴 분광법은 토양입자 자체를 압축 성형한 펠렛을 측정하기에 ICP를 이용한 분석법에서 완전분해방식과 측정농도가 유사할 것이라 생각하였으나, 실험결과 왕수를 이용한 전분해 방식과 유사한 것으로 나타났다. 이는 분석매질 표면에 레이저를 조사하여 해당 표면에서 방출되는 플라즈마를 측정하는 레이저 붕괴유도 분광법(LIBS) 특성에 따른 것으로, LIBS방식이 입자까지 완전 분해하여 광물결합상을 포함한 금속까지 측정하는 완전분해보다 입자 표면에 흡착 또는 결합된 상까지 측정하는 전분해 방식에 좀 더 가까웠기 때문인 것으로 생각된다. 토양공정시험기준에는 토양 내 구리 분석에 ICP 측정기기와 왕수추출 전처리(전분해)가 명시되어 있기 때문에, 이와 유사한 경향을 보인 LIBS 분석법은 향후 신뢰성 입증 등을 통하여 새로운 토양 분

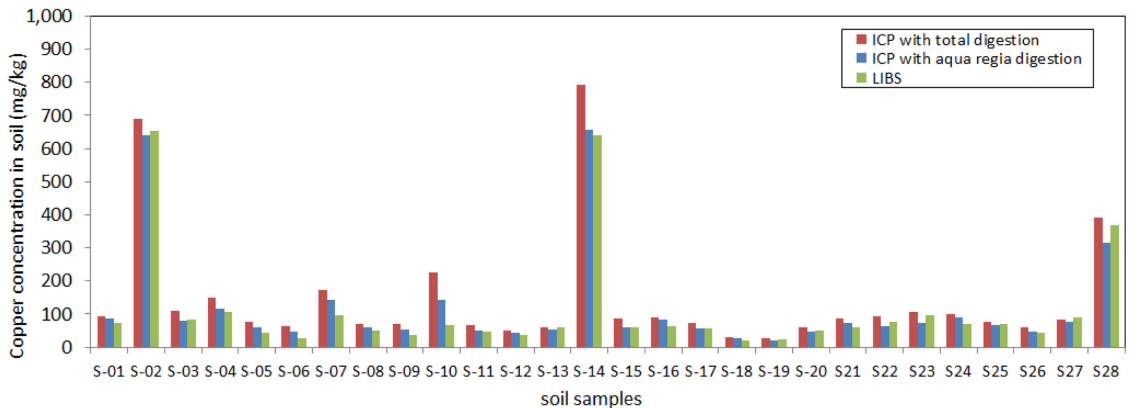


Fig. 6. Copper concentrations in the unknown 28 soil samples were measured by various analytic methods.

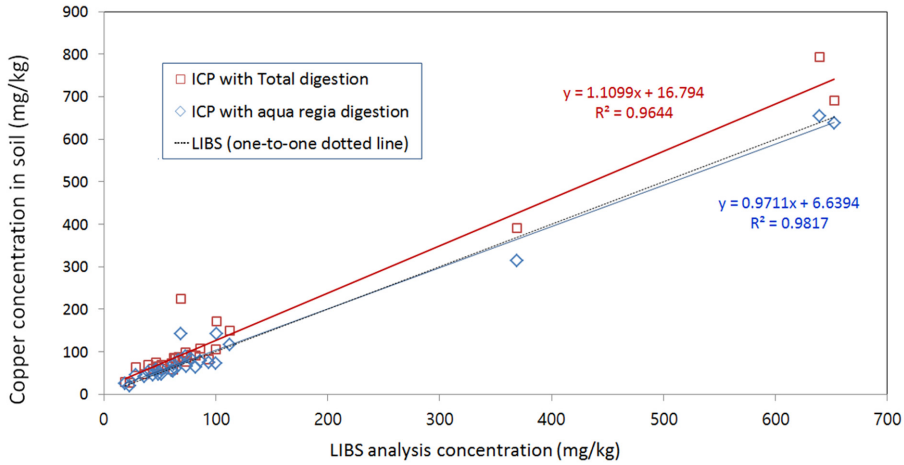


Fig. 7. Comparison of LIBS with ICP-aqua regia and with ICP-total digestion for 28 soil samples.

석법으로서 적용이 가능한 것으로 판단된다.

3.4. ICP 및 LIBS 분석특성비교

토양시료 10개 분석에 소요되는 전처리 및 기기분석 시간을 토양시료채취 및 시료운반을 제외한 LIBS 및 ICP분석절차에 따라 각각 산정하였다. 각 분석 절차에 적용된 소요시간은 토양전처리 및 ICP분석에 대한 숙련 연구자(2년 이상) 경험치를 적용하였다. 토양 내 구리 측정 시 LIBS는 화학적 추출 없이 토양시료를 펠렛 형태로 압축하여 즉각 측정하는 방식이 적용되어 건조시료인 경우 시료 10개당 전처리 시간이 160분으로 ICP-전분해(340분)보다 52.9% 감소된다. 기기분석에 소요되는 시간도 ICP장치(170분)보다 LIBS장치(105분)가 38.2% 감소된다. 여기에 토양건조를 동일하게 열풍건조

120분으로 한다고 가정하면, 토양시료채취 및 운반을 제외한 총 분석소요시간은 ICP방법 대비 LIBS방법이 43.4%로 낮게 나타났다(Table 4). 기존 ICP를 이용한 토양 내 중금속 분석에는 화학적 추출과정(전처리)이 포함되어 있으며, 실험에 사용되는 유해물질을 배기하기 위한 시설이 포함된 특정 실험공간이 필요하다. 반면 LIBS분석법은 물리적 압축성형만으로 토양 분석시료를 제조하기 때문에, 전처리에 있어 공간적인 제약이 상대적으로 적어 이동식 측정이 가능한 장점이 있다.

4. 결 론

LIBS 이용한 토양 내 구리농도 분석에서 정확도 86.5~119.9%, 정밀도(%RSD) 12.3%, 방법검출한계(LOD)

Table 4. Total time required for ICP and LIBS analysis procedures for 10 copper-contaminated soil samples (The time for soil sampling and transfer to laboratory was not included)

ICP - aqua regia digestion			LIBS			
Step	Procedure	Time (min)	Step	Procedure	Time (min)	
Soil preparation	Oven drying	120	Soil preparation	Oven drying	120	
	Sieve	100		Sieve	100	
	Acid digestion with filtering	240		Measure specific gravity	30	
Aqua regia sample analysis	Standard and rinse preparation	40	Pellet sample analysis	Pellet molding	30	
	Warmup	60		Warmup	20	
	Sample analysis	30		Sample analysis	75	
	Washing	30		Data evaluation	Data evaluation	10
	Data evaluation	10				
ICP Total times		680	LIBS Total times		385	

6.09 mg/kg, 정량한계(LOQ) 19.41 mg/kg로 나타났다. 토양 미지시료 28개에 대한 분석을 위해 레이저 유도붕괴 분광법(LIBS), ICP-전분해(왕수 추출), ICP-완전분해를 각각 적용하여 비교 분석하였다. 분석방법간 상관계수(R^2)는 LIBS결과 대비 ICP-완전분해(해양환경공정시험기준)과 ICP-전분해(토양공정시험기준)에서 각각 0.9644와 0.9817로 나타났다. 또한 LIBS를 이용하여 토양 내 구리성분을 분석할 경우 ICP를 이용한 분석에 비해서 총 분석소요시간을 43% 이상 감축 가능한 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 환경부 한국환경산업기술원 토양오염방지 기술개발사업(GAIA)의 지원으로 수행되었습니다(과제 번호: 2013000540003).

참고문헌

1. R. T. Wainner, R. S. Harmon, A. W. Miziolek; K. L. McNesby, and P. D. French, "Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2001**, 56, 777-793.
2. H. Wiggenhauser, D. Schaurich, and G. Wilsch, "LIBS for non-destructive testing of element distributions on surfaces", *NDT & E International*, **1998**, 31, 307-313.
3. M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, V. A. Salvetti, E. Tognoni, and C. Vallebona, "Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils", *Applied Geochemistry*, **2006**, 21, 748-755.
4. F. C. Jr. De Lucia, Samuels, R. S. Harmon, R. A. Walters, K. L. McNesby, A. LaPointe, R. J. Jr. Winkel, and A. W. Miziolek, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection", *Sensors Journal IEEE*, **2005**, 5, 681-689.
5. Leon J. Radziemski and David A. Cremers, "*Lasers-Induced Plasmas and Applications*", **1989**, 1st edition, 295-320
6. A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, S. Ribezzo, and H. J. L. van der Steen, "Trace pollutants analysis in soil by a time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique", *Applied Physics B*, **1996**, 63, 185-190.
7. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, "Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry", *Analytical Chemistry*, **1983**, 55, 1252-1256.
8. A. S. Eppler, D. A. Cremers, D. D. Hickmott, M. J. Ferris, and A. C. Koskelo, "Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, **1996**, 50, 1175-1181.
9. B. J. Marquardt, S. R. Goode, and S. M. Angel, "In Situ Determination of Lead in Paint by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe", *Analytical Chemistry*, **1996**, 68, 977-981.
10. A. V. Pakhomov, W. Nichols, and J. Borysow, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Lead in Concrete", *Applied Spectroscopy*, **1996**, 50, 880-884.
11. L. J. Radziemski, T. R. Loree, D. A. Cremers, and N. M. Hoffman, "Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols", *Analytical Chemistry*, **1983**, 55, 1246-1252.
12. G. A. Theriault, S. Bodensteiner, and S. H. Lieberman, "A real-time fiber-optic LIBS probe for the in situ delineation of metals in soils", *Field Analytical Chemistry & Technology*, **1998**, 2, 117-125.
13. R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroeder, and K. L. Kompa, "Detector for Trace Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Laser Plasma Spectroscopy", *Analytical Chemistry*, **1994**, 66, 2964-2975.
14. 고은정, 함세영, 김경웅, "토양내 중금속 실시간 탐지를 위한 레이저 유도붕괴 분광법의 활용에 대한 소개", *자연환경지질*, **2007**, 40, 563-574.
15. G. Kim, J. Kwak, K.-R. Kim, H. Lee, K.-W. Kim, H. Yang, K. Park, "Rapid detection of soils contaminated with heavy metals and oils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)", *Journal of Hazardous Materials*, **2013**, 263, 754-760.
16. 환경부, "토양오염공정시험기준", 2009, p. 80, 93.
17. 환경부, "해양환경공정시험기준", 2013, p. 209-214.
18. 주식회사 녹색기술연구소, 레이저 유도 플라즈마 분광 분석장치(Laser induced plasma spectrometer analyzer), 특허청, **2015**, Patent no; 10-2015-0051579.