

레이저유도붕괴분광법을 활용한 토양의 정량분석

장용선^{*} · 이계준¹ · 이정태¹ · 황선웅¹ · 진용익¹ · 박찬원 · 문용희

농촌진흥청 국립농업과학원, ¹국립식량과학원

Quantitative Elemental Analysis in Soils by using Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS)

Yong-Seon Zhang, Gye-Jun Lee¹, Jeong-Tae Lee¹, Seon-Woong Hwang¹,
Yong-Ik Jin¹, Chan-Won Park, and Yong-Hee Moon

National Academy of Agricultural Science, RDA, Suwon 441-707, Republic of Korea

¹National Institute of Crop Science, RDA, Suwon 441-707, Republic of Korea

Laser induced breakdown spectroscopy(LIBS) is a simple analysis method for directly quantifying many kinds of soil micro-elements on site using a small size of laser without pre-treatment at any property of materials(solid, liquid and gas). The purpose of this study were to find an optimum condition of the LIBS measurement including wavelengths for quantifying soil elements, to relate spectral properties to the concentration of soil elements using LIBS as a simultaneous un-breakdown quantitative analysis technology, which can be applied for the safety assessment of agricultural products and precision agriculture, and to compare the results with a standardized chemical analysis method. Soil samples classified as fine-silty, mixed, thermic Typic Hapludalf(Memphis series) from grassland and uplands in Tennessee, USA were collected, crushed, and prepared for further analysis or LIBS measurement. The samples were measured using LIBS ranged from 200 to 600 nm(0.03 nm interval) with a Nd:YAG laser at 532 nm, with a beam energy of 25 mJ per pulse, a pulse width of 5 ns, and a repetition rate of 10 Hz. The optimum wavelength(λ nm) of LIBS for estimating soil and plant elements were 308.2 nm for Al, 428.3 nm for Ca, 247.8 nm for T-C, 438.3 nm for Fe, 766.5 nm for K, 85.2 nm for Mg, 330.2 nm for Na, 213.6 nm for P, 180.7 nm for S, 288.2 nm for Si, and 351.9 nm for Ti, respectively. Coefficients of determination(r^2) of calibration curve using standard reference soil samples for each element from LIBS measurement were ranged from 0.863 to 0.977. In comparison with ICP-AES(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) measurement, measurement error in terms of relative standard error were calculated. Silicon dioxide(SiO₂) concentration estimated from two methods showed good agreement with -3.5% of relative standard error. The relative standard errors for the other elements were high. It implies that the prediction accuracy is low which might be caused by matrix effect such as particle size and constituent of soils. It is necessary to enhance the measurement and prediction accuracy of LIBS by improving pre-treatment process, standard reference soil samples, and measurement method for a reliable quantification method.

Key words: LIBS(laser induced breakdown spectroscopy), Soil analysis. Chemical composition

서 언

원소의 정량분석에 많이 사용되는 분광분석법은 크게 원자흡수분광법 (atomic absorption spectroscopy: AAS), 원자발광분광법 (atomic emission spectroscopy: AES), 원자형광분광법 (atomic fluorescence spectroscopy: AFS)으로 나눌 수 있다.

레이저 유도붕괴 분광법 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS 또는 Laser-Induced Plasma Spectroscopy: LIPS)은 레이저를 이용한 원자분광분석법의 한 종류로, ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy), GDS (glow discharge spectroscopy), arc/spark OES (optical emission spectroscopy)와 원리가 유사하다. LIBS는 시료 표면에 강력한 레이저 펄스를 집중시켜 생성된 플라즈마(plasma)를 여기 원(excited source)으로 사용한

접수 : 2009. 8. 23 수리 : 2009. 10. 12
*연락처 : Phone: +82312900340,
E-mail: zhang@korea.kr

분광분석법이다. Brech와 Cross(1962)에 의해 처음으로 레이저를 원자분광의 여기 원으로 사용하였으며, 1980년대 후반 정량 분석에 처음 적용된 이래 여러 분야에서 널리 사용되고 있다.

LIBS는 장점은 매질을 증기화, 이온화, 원자화시키지만 증발되는 양이 수 g으로 거의 비파괴방법에 가까우며, 시료의 양, 분석시간, 시료 전처리 등이 최소화되어 다양한 원소에 대해서 단시간 내에 측정할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 소형화된 레이저의 개발로 현장 이동성이 향상된 기기구성이 가능해졌으며 광섬유와 결합하여 원거리 현장 측정을 위해서 사용될 수 있다. 이러한 특징은 특히 화학적 혹은 방사선 측면에서 위험한 시료 분석이나 시료의 직접적인 채취가 어려운 조건의 현장분석에 적합하다 (Jesens et al., 1995; Palanco et al., 2002; Wachter and Cremers, 1987). 그 밖에도 LIBS는 기체, 액체, 고체 등 시료의 상태와 상관없이 전도체와 비전도체의 분석이 가능하고 시료의 국부적인 영역을 움직이며 측정할 수 있기 때문에 화학조성 분포 조사도 가능한 특징이 있다.

그러나 원자의 여기 상태(excited state)의 조건이 레이저 에너지의 변화 등의 주변 환경에 민감하고 시료의 매질 조건과 동일한 조성의 표준물질(standard reference material)의 확보가 부족하여 분석정확도 향상에 어려움이 있다. 최근에 레이저와 검출기의 기술 발전에 힘입어 장비의 안정성과 정밀도, 검출감도가 크게 향상되었고, 측정의 정확성과 재현성을 높이기 위해 많은 연구가 계속 진행되고 있다. 이러한 하드웨어적 소프트웨어적 발전으로 AAS나 ICP-AES와 같은 기존의 분석장치 정도로 재현성을 확보한 것은 물론 실시간으로 분석 결과를 확인할 수 있게 됨으로써 실용적이고 효과적인 원소분석의 영역이 되고 있다.

최근 안전한 농산물과 건전한 농업생태계 보전을 위한 친환경농업에 대한 관심이 높아지면서 이와 관련된 시료를 실시간으로 신속하게 분석하여 정밀한 결과자료를 제공함과 동시에 실험 및 분석시간 단축과 분석비용을 절감할 수 있는 분석체계 확립이 절실하다. 시료의 물질상태(고체, 액체, 기체)에 상관없이 소량·원형보존 시료, 오염 또는 신체 접촉시 위험시료 등에 대하여 물질분리, 약품처리 등 전처리 없이 많은 종류의 원소를 동시에 분석할 수 있는 LIBS의 특징은 실시간 비파괴 분석이라는 농업적 활용 요구에 맞게 적용할 수 있을 것으로 보인다. Capitelli et al., (2002)는 수많은 표준 토양 시료내 중금속 총량을 결정하는데 LIBS기법을 적용하였다. 그의 연구에서는 LIBS 측정으로 얻어진 금속 농도의 상대적인 표준편차(relative standard deviation%)가 ICP-AES 분석 값보다 다소 큰 경향을 보이거나 종종 실제 농도에 비

해 과대 추정되는 경우가 있었다. 이런 결과들은 대부분 플라즈마 온도가 일정하다고 가정하는데 반해 실제 측정 시 온도 변화에 영향을 받기 때문이다. 따라서 이론적으로 통제된 조건과 달리 현장조건에서 LIBS 적용을 위해서는 온도변화의 영향을 보정할 수 있는 방법이 필요하다.

1990년대 후반 실제 현장에서 적용 가능 하도록 이동성을 구비한 LIBS시스템에 대한 연구와 그 적용가능성을 평가하기 위한 연구가 수행되었다. Cremer의 Los Alamos 그룹은 토양 내 오염물질과 페이트 중납 성분 분석을 위해 이동 가능한 소형의 분석기를 개발하였다(Yamamoto et al., 1996). 또한, 현장 부지내 금속오염의 범위를 신속하게 파악하기 위해 CPT(cone penetrometer truck)를 이용한 LIBS 센서를 적용하여 광섬유 케이블로 원거리에서 실험을 수행하였다. 입자크기에 따른 반응보정은 응력 게이지 기술을 이용해 토양 종류를 결정하여 보정하는 현장 보정방법이 사용되고 있으며 지하수면으로 침투하는 동안 변화하는 수분함량에 따라 반응하는 탐침의 보정도 연구되었다(Therault et al., 1998). 그러나 이런 보정방법을 통한 결과는 화학분석결과와 비교해 여전히 반정량적인 분석방법 이상의 능력을 갖지 못하여 추가적인 토양특성에 대한 보정의 필요성을 보였다.

본 연구에서는 레이저 유도붕괴 분광법 (LIBS)을 이용하여 토양 중 함유 성분의 정성·정량적 분석에 필요한 측정조건을 조사하고 이를 토대로 LIBS 스펙트럼의 분광강도와 농도값 사이의 통계적 상관성을 이용해 검정식을 산출하여 기존의 화학분석법을 통해 측정된 결과값과 비교하고자 한다. 이러한 결과로부터 농산물 안정성 평가나 친환경 농업 및 정밀농업에 필요한 조사 등에 활용될 수 있는 비파괴 실시간 정량분석 기술으로써 LIBS 분석법의 가능성을 제시하고자 한다.

재료 및 방법

표준시료 및 분석 LIBS로 분석 전 토양시료의 원소별 파장을 확인하기 표준광물과 분석용 시약으로 Si와 Al는 Kaolinite[$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], Ca와 Mg는 Dolomite[$CaMg(CO_3)_2$], Fe와 Ti는 Ilmenite($FeTiO_3$), Na와 K는 Rochelle Salt($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)을 사용하였다. Kaolinite는 경남 고령산, Dolomite는 충북 단양산, Ilmenite는 경기 포천산, Rochelle Salt(Fisher Scientific)을 대상으로 하였으며, ICP-AES에 의한 화학적 조성은 Table 1과 같다.

LIBS에 의한 토양 중 원소별 조성은 미국 국립표준기술연구소(National Institute of Standards & Technology, USDA)의 표준시료를 사용하여 검량선

을 작성한 후 모든 분석대상물질에 적용하는 표준곡선법을 적용하였다. 미국 국립표준기술연구소(National Institute of Standards & Technology, USDA)의 표준시료는 Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti 등 14종의 원소가 함유된 강하구 퇴적물(SRM1646a), 바다 퇴적물(SRM2780), 석재공장 폐기물(SRM2702), 페인트 오염토양(SRM2586)을 대상으로 하였으며, 화학적 조성은 Table 2와 같다.

분석토양은 미국 테네시주 초지토양 6점과 밭토양 4점을 대상으로 하였다. 미농무성 토지자원지역(MLRAs) 분류상 미시시피강 곡간 미사질토양(Mississippi River Valley Silty Uplands)에 속하며, 토양분류는 fine-silty, mixed, thermic Typic Hapludalf(Memphis series), 모재는 3기층의 점토층 위에 4기층 loess(퇴스)가 쌓인 토양이었다. 시료 채취 지역은 테네시주 파예트 카운티의 Ames plantation, Grand Junction(35° 08'13"E, 89° 13'41"N), 두께 120 cm 이상 loess가 퇴적되어 토심이 깊고 배수가 양호하며, 경사도는 0%에서 15%의 범위이었다.

LIBS의 토양분석 적용성을 검토하기 위하여 미국 현지에서 채취한 초지토양 6점과 밭토양 4점은 극초단파법으로 토양을 분해하고 ICP-AES(Thermo Jarrell-Ash1 CAP61)로 원소의 함량을 측정하였다. 시료의 작열 감량은 800°C에서 측정하였고, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, Zn, Zr 원소에 대하여 ICP-AES로 분석하였으나 본 연구에서는 토양의 주요한 원소별 함량만을 Table 2와 같이 제시하였다.

LIBS 시스템 구성과 측정 레이저유도붕괴분광법(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)은 시료표면에 강력한 레이저 펄스를 집중시켜 생성된 플라즈마에 의해 방출된 방사의 분광학적 분석을 기반으로 한다. 실험에 사용된 LIBS의 장치구성은 대상물질에 미세 플라즈마를 생성하기 위한 짧은 펄스 레이저, 시료에 방사된 레이저에 의해 생성된 빛과 플라즈마 발생에 의해 생성된 빛을 전달하기 위한 광섬유, 플라즈마로부터 원자 발광라인을 모아서 빛 스펙트럼

Table 1. The constituents of standard reference minerals and chemical compounds used for identifying wavelengths for each element by using LIBS analysis.

Samples	Origin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	L.O.I. [†]
----- Wt.% -----										
Kaolinite	Kyeongnam Hadong	47.7	40.5	0.16	0.19	0.07	---	0.30	1.71	9.06
Dolomite	Cheongbuk Danyang	8.79	0.68	---	0.08	39.4	17.6	---	0.10	33.0
Ilmenite	Kyeonggi Pocheon	15.6	5.58	42.7	0.29	2.61	4.12	0.46	12.25	12.5
Rochelle Salt	Fisher Scientific	-	-	-	27.4	-	-	10.8	-	61.8

[†] L.O.I. ; Loss of ignition at 800°C

Table 2. The constituents of standard reference samples for ICP-AES and soils for LIBS analysis.

Samples	Origin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	
----- Wt.% -----										
SRM1646a [*]	National Institute	85.6	4.3	2.9	1.00	0.70	0.60	0.90	0.80	
SRM2780 [*]	of Standards &	67.7	16.8	3.9	4.06	0.08	0.88	0.29	1.16	
SRM2702 [*]	Technology	59.9	15.9	11.3	2.46	0.48	1.64	0.92	1.47	
SRM2586 [*]	(USDA)	62.4	12.6	7.4	1.20	3.10	2.80	0.60	1.00	
Grassland 1		78.6	12.1	3.9	2.93	0.51	0.13	1.17	0.53	
Grassland 2		78.7	11.8	4.8	2.27	0.43	0.20	1.38	0.41	
Grassland 3	Tennessee Fayette	71.6	16.2	6.4	3.37	0.34	0.23	1.24	0.59	
Grassland 4	(USA)	78.2	12.5	4.4	2.80	0.32	0.15	0.99	0.50	
Grassland 5		63.1	21.5	7.4	4.76	0.51	0.24	1.49	0.86	
Grassland 6		68.0	20.3	7.1	3.07	0.21	0.16	0.27	0.77	
Upland soil 1		82.3	11.3	4.0	1.58	0.12	0.09	0.13	0.43	
Upland soil 2	Tennessee Fayette	88.6	6.8	3.3	0.74	0.07	0.06	0.08	0.32	
Upland soil 3	(USA)	83.4	9.9	4.8	1.14	0.11	0.09	0.03	0.47	
Upland soil 4		86.3	7.7	4.8	0.69	0.08	0.07	0.03	0.36	

^{*} SRM1646a: Estuarine sediment, SRM2780: Hard Rock Mine Waste, SRM2702: Marine sediment, SRM258: Containing Lead from Paint

의 분해를 위해 필요한 검출부와 분광부, 시스템을 통제하고 데이터를 처리 분석하기 위한 컴퓨터로 구성하였다(Fig. 1).

펄스형 Nd:YAG 레이저(Minilite II, Continuum, Santa Clara, CA)에서 나오는 1064 nm 에너지 파장의 광원을 시편의 플라즈마를 생성시키는데 사용하였고, 25 mJ/pulse 여기 에너지 빔을 펄스폭 3.5 ns, 펄스 반복 주기 10 Hz, 노출시간 10 s 동안 시료의 표면에 약 8.3 μm 의 크기로 조사하였다. 시료 표면에 고출력 레이저에 의한 시료 손상을 최소화하고자 시료 지지대를 10 rpm의 속도로 회전시켰다. 시료의 표면에서 방출된 플라즈마는 시료의 표면에서 약 45° 설치된 광섬유(Glenair, Inc., Glendale, CA)로 모아져 빛 에너지로 CCD카메라(SE 200 Spectrograph with High Order Dispersion Module, Apogee Intensity Camera, Catalina Scientific Corporation, Tucson, AZ)가 결합된 분광기에 전달된 후 윈도우 버전 4.12(3.12-bit) 소프트웨어(Catalina Scientific, Tucson, AZ)에 의해 스펙트럼 측정을 측정하였다. 카메라 개폐는 시간차함수 발생기(delay generator; Model 500C Pulse Generator, Berkeley Nucleonics, San Rafael, CA)에 의해 레이저가 진동되고 2 μs 후에 작동하도록 하였다.

LIBS 측정에 사용한 시료는 50 m 이하로 분쇄하여 원형 펠렛 형태로 준비하였다. 분쇄한 시료 1 g을 직경 13 mm의 원통장비에 넣고 압축기를 이용하여 5분간 5,000 kPa의 압력으로 압축시켜 직경 13 mm, 두께 4 mm의 원반형 펠렛을 제작하였다. LIBS 분광은 0.03 nm의 해상력으로 200 nm에서 600 nm의 영역에서 측정되었다. 모든 측정은 상온 상압의 실험실조건에서 수행되었으며, 누적 측정 횟수(accumulation number of scan)는 6회의 측정조건을 사용하여 실시하였다. 실제 측정은 매 측정 때마다 배경 잡음을 측정하는 다음, 이 배경 잡음을 다시 새로운 ground로 저장하고, 시료에 대한 측정을 실시하여 결과 값을 분석하였다.

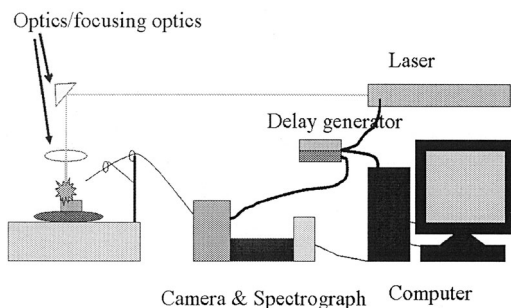


Fig. 1. Schematic drawing of a typical LIBS analytical system consisting of a pulsed laser, optics for focusing the laser energy onto a sample surface, optics for collecting the light produced during the LIBS reaction and delivering it to a spectrometer system for resolution of the light spectrum, and a computer for system control and data processing and analysis.

결과 및 고찰

원소별 파장 선택 LIBS를 이용하여 특정 물질과 원소에 대해 정성·정량적인 분석의 가능성은 기존 연구에서 입증된 바가 있다(David et al., 2006). LIBS는 거의 모든 원소의 분석이 가능하며 mg kg^{-1} 단위의 검출 한계를 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 기체, 액체, 고체 상태의 시료를 모두 측정할 수 있는데, 분석 시료의 상태에 따라서 분석할 수 있는 조건이 달라진다. Table 3에서 보는 바와 같이 검출한계(limit of detection; LOD)는 가스상 물질에서 0.5 fg L^{-1} 에서 1,500 mg^{-1} , 액체상 물질에서 0.004에서 18.0 mg L^{-1} , 고체상 물질에서 0.4에서 25.0 mg kg^{-1} 로 나타났으며, 분석시료의 매질과 측정원소의 종류에 따라 차이를 보이고 있는 것으로 조사되었다. 특히, P, S, T-C의 검출한계의 경우 가스 상태에서 각각 1.2 ppm, 1,500 ppm, 36 ppm로 조사되었으며, 복잡한 매질인 토양시료에서는 각각 25 mg kg^{-1} , 8 mg kg^{-1} , 1.2 mg kg^{-1} 이상 존재할 때 이들 원소에 대해 LIBS를 이용하여 분석이 가능함을 알 수 있었다.

LIBS에 의한 원소별 파장은 Kurucz 스펙트럴 데이터베이스(ssi/test/kurucz/sekur.html, verified 11 May 2009)와 NIST 데이터베이스(<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>, verified 11 May 2009)를 이용하여 확인하였다.

토양분석을 위한 각 원소별 LIBS 파장은 Al(I) 309.2 nm, Ca(I) 422.6 nm, Fe(I) 406.4 nm, Mg(I) 285.2 nm, Na(I) 589.2 nm, Si(I) 288.2 nm, Ti(I) 398.9 nm로 단일파장을 원소분석에 적용하였다(Lazic et al., 2001). 원소별 파장을 확인하기 위하여 200 nm에서 600 nm 파장대에서 LIBS 분석결과, 표준시료에서의 원소분석 결과와 유사하게 토양시료에서도 Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, Ti 및 Ca의 피크가 검출되었다(Fig. 2). 이 중에서 Mg (285.2 nm), Si (288.2 nm), Al (309.2 nm)의 피크가 강하게 측정되었으며 Fe (406.4 nm)의 분광선도 상당한 세기로 관찰되었다. Al(I) 파장은 394.4 및 396.1 nm의 강한 2개의 피크와 더불어 308.2, 309.3 nm에서 특징적인 파장을 보였다. 일반적으로 Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, Ti 및 Ca 원소함량이 토양 중 0.5g kg^{-1} 이상일 때 피크강도가 분명하게 나타났으며, P와 K의 파장은 200 nm 이하 및 600 nm 이상에서 나타나므로 본 연구에서는 제외하였다. 100 mg kg^{-1} 을 초과하는 Cr, Ni, Zn 원소의 일부 스펙트럼선은 Fe, Mg, Ca 파장과 2개 또는 몇 개의 스펙트럼선이 근접하므로 세밀하게 분리할 필요가 있었다. 또한 할로겐족이나 황과 같은 원소는 LIBS로 검출되지 않았는데, 이는 에너지 여기 수준(excitation energy level)이 낮

Table 3. Representative detection limits for elements in selected matrices: gas, liquid, and solids (David et al., 2006).

Element	Gas/Aerosol LOD ppm (matrix) λ in nm	Liquid LOD ppm(matrix) λ in nm	Solid LOD ppm(matrix) λ in nm
Al	-	18(water) 396.15, 0.01+(graphite) 396.15/394.4	1.0(plant) 309.2
Ca	0.5 fg(air) 393.3, 396.8	0.13(water) 422.7	1.0(plant) 422.6
T-C	36(air) 833.5	-	1.2(steel) 97.7; 300(soil) 247.8
Fe	-	0.01+(graphite) 238~241, 260~263, 273~276	1.0(plant) 404.6; 500(soil) 404.6, 406.4, 407.2
K	-	1.2(water) 766.5	0.7(wood) 766.5
Mg	1.2 fg(air) 279.6, 280.3	0.1(water) 279.6	0.4(starch-based flour) 285.2
Na	0.006(aerosol) 588.9	0.0004(water) 589.0	1.0(wood) 589.2, 330.2
P	1.2(aerosol) 253.3	-	25(plant material) 178.3
S	1,500(air) 921.29	-	8(steel) 180.7
Si	-	0.01+(graphite) 288.2, 251~253	1.0(wood) 288.2
Ti	-	0.01+(graphite) 323.4, 334~339	1~10(aluminum) 398.9

Liquid evaporated on graphite, dried & then analyzed using LIBS

아서 LIBS로는 측정이 어려운 것으로 알려져 있다 (Salle et al., 2006).

LIBS에 의한 토양성분 분석 LIBS를 이용한 정량 분석은 다른 분광 분석법과 비슷하다. 표준물질을 이용하여 검량선을 작성하고 동일조건에서 미지의 시료를 측정함으로써 원소의 농도를 정량할 수 있으며, 각 원소의 방출선에 따라 적당한 신호의 세기를 가지며 간섭이 없는 파장을 선택한 후 농도에 따른 여러 표

준물질을 측정하여 검량곡선을 작성할 수 있다 (Chaleard et al., 1997).

시료의 매질과 동일조성의 표준물질을 이용에 의한 검량곡선을 작성하기 위하여 표준물질로 강하구 퇴적물(SRM1646a), 바다 퇴적물(SRM2780), 석재공장 폐기물(SRM2702), 페인트 오염토양(SRM2586)을 대상으로 하였으며, LIBS에 의한 측정파장은 200nm에서 650 nm의 범위에서 6반복으로 측정하였다. 이때, 표준시료의 Si(I) 함량은 각각 59.9에서 85.6%(w/w),

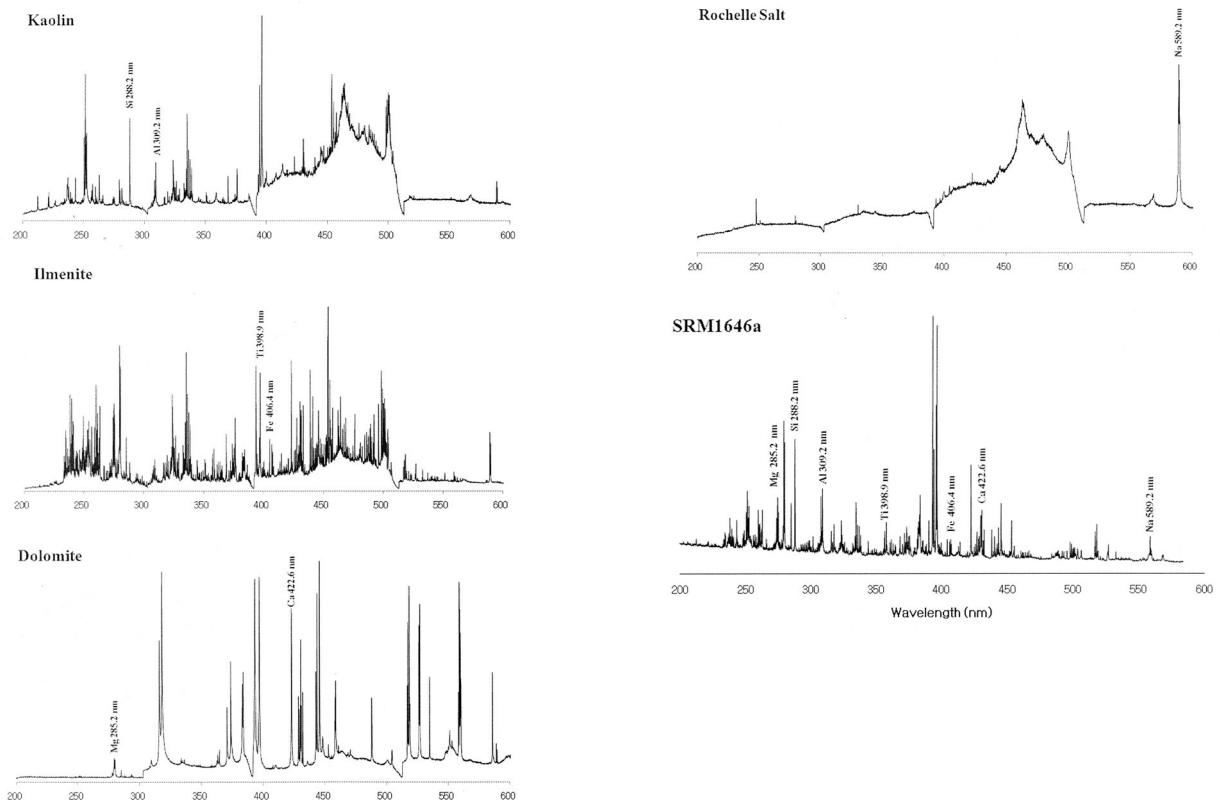


Fig. 2. The 200 nm to 600 nm range LIBS spectra of selected reference compounds and a certified estuarine sediment (SRM1646a).

Table 4. Calibration curve for detecting elements from the standard reference soils using LIBS.

Elements	λ in nm	Linear regression equation	Coefficient of determination(r^2)
Al	309.2	$y = 419.9x - 120.1$	0.895
Ca	422.6	$y = 1970.2x + 226.6$	0.887
Fe	406.4	$y = 182.7x - 148.6$	0.977
Mg	285.2	$y = 2729.5x - 251.0$	0.896
Na	589.2	$y = 5470.9x + 336.4$	0.863
Si	288.2	$y = 133.3x - 1332.9$	0.938
Ti	398.9	$y = 764.2x - 21.4$	0.968

Al(I) 함량은 4.3에서 16.8%(w/w), Fe(I) 함량은 2.9에서 11.3%(w/w), Ca(I) 함량은 0.08에서 3.1%(w/w), Mg(I) 함량은 0.68에서 2.80%(w/w), Na(I) 함량은 0.29에서 0.92%(w/w), Ti(I) 함량은 0.8에서 1.47%(w/w)의 범위이었다.

표준물질의 원소별 농도와 LIBS 피크강도간의 검량선에 대한 직선적 관계는 Table 5와 같다. 각각의 파장에 대한 선형과 상관성을 분석한 결과 농도가 증가됨에 따라 각 원소의 특정 파장대에서 피크강도가 일정하게 증가되는 것으로 나타나고 있으나 직선적 상관관계수(r^2)는 Na 0.938에서 Ti 0.988로 원소에 따라 상이하게 분석되었다. 다른 분광법에서는 일반적으로 상관관계수(r^2)가 0.98이상일 때 검량곡선으로 적용가능

하다는 점을 고려한다면(Essington et al., 2009), LIBS에 의한 직선적 정확도가 매우 낮아서 이를 향상시키기 위한 노력이 필요한 것으로 판단되었다.

본 연구시료에서 LIBS에 의한 표준곡선에 의하여 측정된 각 원소의 값과 기존 ICP-AES에 의한 측정된 값(Table 2)을 도식하여 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 초지토양 및 밭토양 10개 토양 중 주요한 원소 분석에 있어서 표준분석법과 LIBS 분석법에 의한 원소분석별 결정계수는 Fe(406.4mm) 0.16에서 Si(288.2mm) 0.96의 범위이었으며, $SiO_2 > TiO_2 > Fe_2O_3 \cdot Na_2O > MgO > Al_2O_3 > CaO$ 의 순으로 Si가 ($r^2 = 0.96$)로 가장 높았으나 유의성 있는 상관을 보이지는 않았다.

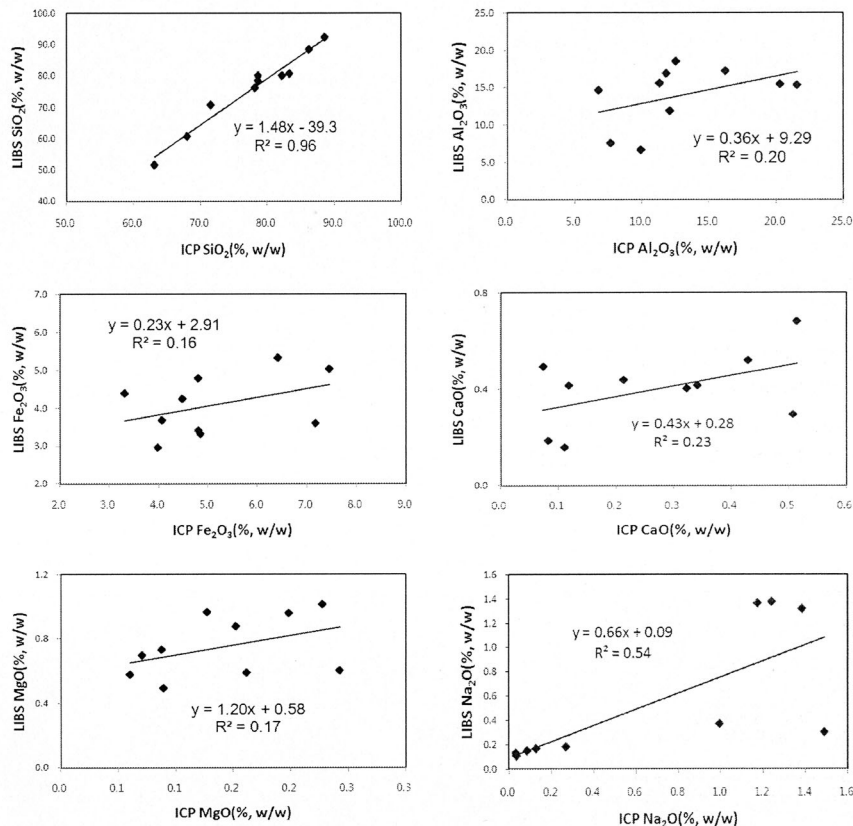


Fig. 3. Relationship between concentration of each element predicted by LIBS and concentration of reference soil samples by ICP-AES.

원소의 상관계수가 낮은 것은 LIBS를 이용한 토양 분석에 있어서 매질효과(matrix effect)의 영향으로 사료되는데, 토양의 경우 LIBS 플라즈마가 생성되는 표면 조성, 거칠기 등 표면 위 지점에서 시료의 광물학적 불균질성 등이 주요한 원인으로 추정된다. 이러한 토양의 매질효과를 감소시키기 위하여, 최초의 레이저 충격파로 토양의 매질이 표면 밖으로 배출된 지점은 고르지 않은 표면 침하를 만들어 동일위치에 레이저 충격파가 지속되면 재현 가능한 표면상태를 유지할 수 없으므로 시료표면의 함몰 영향을 최소화하고 국부적인 불균질성을 보완하기 위한 방법으로 반복 측정과 시료를 일정하게 회전시키는 방법이 보고(Castle et al.: 1998, Wisbrun et al.: 1994)된 바 있어 본 연구에서도 이러한 방법을 적용하였으나 유의성 있는 상관관계를 관찰 할 수 없었다.

한편, LIBS의 정량 분석에 영향을 미치는 요인 중의 하나로 방출선 사이의 간섭과 플라즈마 조건이다(Silvergeld, 1995). 이러한 플라즈마 흔들림의 영향을 최소화하기 위해서 한 시료에 여러 차례의 펄스를 가하여 평균값을 사용하거나 시료에 전도성 물질을 첨가하여 측정한다. 전도성 물질의 첨가 여부에 따른 분석물질의 피크강도를 알아보기 위하여 시료에 내부표준물질로서 50%의 CuO를 시료에 첨가한 경우와 첨가하지 않았을 때 보다 LIBS 스펙트럼 강도가 2.6배 증가되는 것으로 나타나 전도성 물질의 첨가에 의해 측정감도 향상으로 토양 시료 중의 미량 원소도 분석이 가능한 것으로 보고되었다(Barbini et al., 1999).

ICP-AES에 의한 표준분석법과 LIBS에 의한 토양 중 분석대상 원소의 상대적인 측정오차(RSE: Relative standard error)는 분석대상물질의 평균농도를 대상으로 다음의 식(1)로 표현하였다.

$$RSE(\%) = \frac{(LIBS \text{ 측정값} - ICP-AES \text{ 표준분석값})}{ICP-AES \text{ 표준분석값}} \times 100$$

분석대상 원소별 ICP-AES에 의한 평균함량과 LIBS에 의한 평균오차는 Fig. 4와 같이 SiO₂ 에서 (-)3.5%, Al₂O₃ 16.2%, Fe₂O₃ (-)28.1%, CaO 30.4%, MgO 81.1%, Na₂O (-)24.7%, TiO₂ (-)41.2%로, 오차의 범위는 TiO₂ (-)41.2%에서 MgO 81.1%의 범위였으며, 전체적인 평균오차는 32.2%이었다. ICP-AES에 의한 분석법과 평균오차 20%이하로 작은 원소는 SiO₂(3.5%)와 Al₂O₃ (16.2%)이었으며, Al₂O₃, CaO, MgO는 측정오차(error)가 양(+)의 값으로 ICP-AES에 의한 표준값보다 과다하게 추정되었으며, SiO₂, Fe₂O₃, Na₂O, TiO₂는 음(-)으로 과소평가 되었다. 따라서 LIBS에 의한 토양 중 조성성분은 ICP-AES에 의한 표준법과 비교할 때 상대적인 오차가 전

체적으로 표준척도 20% 이상을 초과한다는 점을 고려한다면 레이저 파장, 펄스 에너지, 관측의 시간차, 집광 광학기의 구조적 장치, 시료의 분쇄 및 회전측정 등 실험조건외의 재검토 및 다양한 전처리 방법의 개발을 통하여 정량적으로 유효한 분석법의 개발이 필요한 것으로 판단된다

이상으로 LIBS는 시료 물질의 증기화, 이온화, 원자화 과정에서 증발 양이 수 g로 시료의 양, 분석시간, 시료 전처리 등이 최소화되어 시료측정에 소요되는 시간은 수십 초로 다양한 원소를 단시간 내에 측정할 수 있다는 장점이 있다. 본 실험에서 LIBS에 의한 피크 강도가 물질 중 원소의 농도가 증가됨에 따라 각 원소의 특정 파장대에서 일정하게 증가되는 것으로 나타나고 있으나 표준광물과 화합물을 이용하여 원소별로 선정된 단일파장에 대해 측정된 LIBS의 신호비와 원소비를 통해 획득한 각각의 검량곡선에 대한 결정계수(r²)는 0.863에서 0.977의 범위로 원소별로 상이할 뿐만 아니라 0.98에 미치지 못하였다. 또한 토양 중 분석대상원소에 대하여 기존 ICP-AES에 의한 표준방법으로 분석된 시료의 측정값과 비교하여 상대적인 오차는 대략적으로 (-)40%에서 80%이었으며, 평균오차는 32.2%로 표준척도 20% 이상을 초과하였다.

LIBS를 이용한 표준물질의 검량곡선에서 결정계수가 낮고, 토양 중 원소별 함량이 기존의 표준방법과 비교하여 상대적인 오차가 큰 것은 LIBS에 의한 토양분석에 있어서 토양의 조성과 입자의 크기에 따른 매질효과(matrix effect)로 판단된다. 토양은 근본적으로 이질적인 물질로 입자 조성과 성분 구성측면에서 일정하게 범위를 한정할 수 없어 지금까지 연구된 방법들을 최대한 활용하여 매질효과를 최소화하였으나(Castle et al.: 1998, Wisbrun et al.: 1994) LIBS를 이용한 토양분석시 정량화에 대한 적용 가능성을 기존의 표준분석 결과와 비교할 때, 여전히 정성적인 분석방법 이상의 정밀한 결과를 얻지 못하였다. 따라서 다양한 토양매질의 표준물질(standard reference material)의 확보, 새로운 전처리 방법 및 측정상 방법 개선 등 신뢰성 있는 정량 분석을 위한 노력이 필요

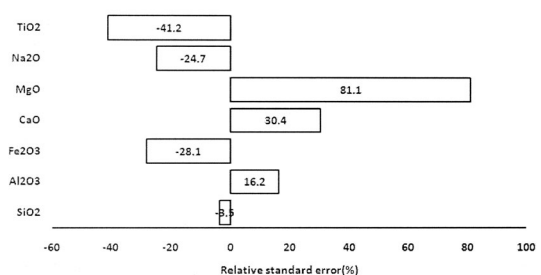


Fig. 4. Relative standard error(%) of each element predicted by LIBS and analyzed by ICP-AES.

할 것으로 사료된다.

적 요

레이저 유도붕괴 분광법(LIBS)은 물질상태(고체, 액체, 기체)에 상관없이 신체 접촉시 오염 우려 및 미량 시료도 전처리 없이 동시에 많은 종류의 원소 분석으로 분석과정이 단순하고 신속하게 분석이 가능하며, 소형화된 레이저의 개발로 시료의 직접적인 채취가 어려운 조건의 현장분석에도 적합하다. 농산물 안전성 평가나 친환경 농업 및 정밀농업을 위한 조사 등에 활용될 수 있는 비파괴 실시간 정량분석기술로서 LIBS 분석법의 토양분석 가능성을 평가하고자 표준광물, 미국의 표준기술연구소의 표준토양, 미국 테네시주 초지 및 밭토양을 대상으로 토양 구성성분의 정성·정량적 분석에 필요한 측정조건을 조사하고 이를 토대로 LIBS에 의한 농도값과 기존의 화학분석법을 통해 측정된 결과를 비교하였다.

LIBS 측정은 펄스형 Nd:YAG 레이저(Minilite II, Continuum, Santa Clara, CA)에서 나오는 1064 nm 에너지 파장의 광원을 시편의 플라즈마를 생성시키는데 사용하였고, 25 mJ/pulse 여기 에너지 빔을 펄스폭 35 ns, 펄스 반복 주기 10 Hz, 노출시간 10 s 동안 시료의 표면에 조사하였다. LIBS 분광은 0.03 nm의 해상력으로 200 nm에서 600 nm의 영역에서 50 m 이하로 분쇄하여 원형 펠렛 형태로 압축시킨 시료를 10 rpm의 속도로 회전시키면서 상온 상압의 실험실 조건에서 수행되었다.

LIBS를 이용한 토양 중 주요한 원소의 적정 파장(nm)은 Al(I) 309.2 nm, Ca(I) 422.6 nm, Fe(I) 406.4 nm, Mg(I) 285.2 nm, Na(I) 589.2 nm, Si(I) 288.2 nm, Ti(I) 398.9 nm 이었다. LIBS의 피크강도가 물질 중 원소의 농도가 증가됨에 따라 각 원소의 특정 파장대에서 일정하게 증가되는 것으로 나타나고 있으나 표준물질의 LIBS의 신호비와 원소비를 통해 측정된 검량곡선의 상관계수(r^2)는 0.863에서 0.977의 범위로 원소별로 상이할 뿐만 아니라 0.98에 미치지 못하였다. 또한, 토양 중 분석대상원소에 대하여 기존 ICP-AES에 의한 표준방법으로 분석된 시료의 측정값과 비교하여 상대적인 오차는 대략적으로 (-)40%에서 80% 이상이며, 평균오차는 32.2%로 표준척도 20% 이상을 초과하였다.

LIBS에 의한 토양분석은 토양의 조성과 입자의 크기에 따른 매질효과(matrix effect)로 표준물질의 검량곡선에서 결정계수가 낮고, 원소별 함량도 기준의 표준방법과 비교할 때 오차가 컸다. 따라서 LIBS에 의한 토양분석은 정성적인 분석 수준의 정밀도를 보였으며, 토양 매질의 영향을 최소화하기 위하여 기존의 분쇄·펠렛형 시료조제 및 회전측정 이외의 다양

한 토양매질의 표준물질(standard reference material)의 확보, 새로운 전처리 방법 및 측정상 방법개선 등 신뢰성 있는 정량 분석을 위한 노력이 필요할 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 농촌진흥청의 "실시간 농업환경 특성 분석시스템 개발"과제 수행으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Barbini, R., F. Colao, R. Fantoni, A. Pallucci and F. Capitelli. 1999. Application of laser induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soil. *Appl. Phys* 69:175-178.
- Brech, F. and L. Cross. 1962. Optical microemission stimulated by a ruby maser. *Appl. Spectrosc.* 16:59-61.
- Capitelli, F., F. Colao, M.R. Provenzano, R. Fantoni, G. Brunetti and N. Sensi. 2002. Determination of heavy metals in soil by laser induced breakdown spectroscopy. *Geoderma* 106:46-62.
- Castel, B.C., K. Talabardo, B.W. Smith and J.D. Winefordner. 1998. Variables influencing the precision of laser induced breakdown spectroscopy measurement. *Appl. Spectrosc.* 52:1067-1624.
- Chaleard, C., P. Mauchin, N. Andre, J. Uebbing, J.L. Lacour and C. Geertsen. 1997. Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 12:183-188.
- David A.C. and L.J. Radziemski. 2006. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, p 241-242.
- Essington, M.E., G.V. Melnichenko, M.A. Stewart, and R.A. Hull. 2009. *Soil Metals Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS)*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73:1469-1478.
- Jensen, L.C., S.C. Langford, J.T. Dickinson and R.S. Addleman. 1995. Mechanic studies of laser induced breakdown spectroscopy of model environmental samples. *Spectrochim. Acta B.* 50:1501-1519.
- Lazic, V., R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, and A. Palucci. 2001. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochimica Acta B.* 56:807-820.
- Palanco, S, J.M. Bacana and J.J. Laserna. 2002. Open path laser induced plasma spectrometry for remote analytical measurements on solid surfaces, *Spectrochim. Acta B.* 57:591-599.
- Salle, B., D.A. Cremers, S. Maurice, R.C. Wiens and P. Fichet. 2005. Evaluation of compact spectrograph for in situ and stand off laser induced breakdown spectroscopy analysis of geological samples on Mars missions. *Spectrochim. Acta B.* 60:805-815.
- Silbergeld, E. 1995. The international dimensions of lead exposure. *Int. J. Occup. Environ. Health* 1:336-348.
- Theriat, G.A., S. Bodensteiner and S.H. Liberman. 1998. A real time fiber optic LIBS probe for the in situ delineation of metals in

- soils. *Field Analytical chemistry and technology*. p.2117-125.
- Wachter J. R. and D.A. Cremers. 1987. Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 41:1042-1048.
- Wisbrun, R., I. Schechlter, R. Niessner and H. Schroder. 1993. Laser-induced breakdown spectroscopy as a fast screening sensor for environmental analysis of trace amounts of heavy metals in soil. *Anal. Methods Instrum.* 1:17-22.
- Yamamoto, K.Y., D.A. Cremers, M.J. Ferris and L.E. Foster. 1996. Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument *Applied Spectroscopy*, 50:222-233.