

## 토양내 중금속 실시간 탐지를 위한 레이저 유도붕괴 분광법의 활용에 대한 소개

고은정<sup>1</sup> · 함세영<sup>1</sup> · 김경웅<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 지구환경시스템학부, <sup>2</sup>광주과학기술원 환경공학과

### Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for In-situ Detection of Heavy Metals in Soil

Eun-Joung Ko<sup>1</sup>, Se-Yeong Hamm<sup>1</sup> and Kyoung-Woong Kim<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Earth Environmental System, College of Natural Science, Busan National University

<sup>2</sup>Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a recently developed analytical technique that is based upon the measurement of emission lines generated by atomic species close to the surface of the sample, thus allowing their chemical detection, identification and quantification. With powerful advantages of LIBS compared to the conventional analytical methodology, this technique can be applied in the detection of heavy metals in the field. LIBS allows the rapid analysis by avoiding laborious chemical steps. LIBS have already been applied for the determination of element concentration in a wide range of materials in the solid, liquid and gaseous phase with simplicity of the instrument and diversity of the analytical application. These feasibility of rapid multi elemental analysis are appealing proprieties for the in-situ analytical technique in geochemical investigation, exploration and environmental analysis. There remain still some limitations to be solved for LIBS to be applied in soil environment as an in-situ analytical technology. We would like to provide the basic principle related to the plasma formation and laser-induced breakdown of sample materials. In addition, the matrix effect, laser properties and the various factors affecting on the analytical signal of LIBS was dealt with to enhance understanding of LIBS through literature review. Ultimately, it was investigated the feasibility of LIBS application in soil environment monitoring by considering the basic idea to enhance the data quality of LIBS including the calibration method for the various effects on the analytical signal of LIBS.

**Key word** : Heavy metal, In-situ analysis, LIBS, Soil, Matrix effect

LIBS는 시료 표면에서 발생된 플라즈마로부터 방출되는 원자들의 분광선을 측정함으로써 물질의 화학적 조성을 감지, 확인, 정량화할 수 있는 최신의 분석기술로 기존의 전형적인 원소분석방법에 비해 현장분석기술로서의 더 많은 장점을 가지고 있다. LIBS는 최소한의 시료로 복잡한 분석과정을 피함으로 신속한 분석을 가능케 하고, 기기의 다방면적의 적용가능성과 단순함으로 인해 신속하게 가스, 고체, 액체상에서 다원소를 동시에 분석할 수 있는 레이저 기반의 분석기술로 지구화학적 분석, 탐사 혹은 환경분석에서 현장 이동성을 가진 센서로의 가능성 측면에서 매력적인 도구가 된다. 그러나 현장분석기술로서 토양환경에 적용하기에는 여전히 해결해야 할 문제들이 있다. 문헌연구를 통해 기본적인 작용원리인 플라즈마 형성과 물질붕괴과정을 고찰하고 현장분석기술로서 LIBS의 현 위치를 살펴본다. 또한 토양환경에 적용하기 위해 매질의 특성, 레이저 특성 및 분석신호에 영향을 미치는 다양한 인자들을 살펴본다. LIBS에 대한 기본적인 이해를 돕고자 한다. 또한 분석에 미치는 영향 인자들을 보정해 분석 결과의 정확도, 정밀도 및 검출 한계 등 분석의 질을 향상시킬 수 있는 기법 등을 다양한 문헌 연구를 통해 살펴봄으로써 추후 국내 토양환경분야의 LIBS 현장기술의 적용가능성을 고찰해보고자 한다.

**주요어** : 중금속, 현장분석, 레이저 유도붕괴 분광학, 토양, 매질효과

## 1. 서 론

레이저 유도 붕괴분광기술(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)은 시료표면에 강력한 레이저 펄스를 집중시켜 생성된 플라즈마에 의해 방출된 방사의 분광학적 분석을 기반으로 한다. 시료표면에 집중된 강력한 레이저 펄스는 물질의 증기화, 이온화, 원자화를 야기하고 플라즈마를 생성하는데 이는 확산되어 매우 빠르게 냉각된다. 냉각 후 플라즈마내에 생성된 여기된 원자, 이온, 분자성분은 증기화된 시료 내 물질의 원소 조성의 특징을 나타내는 복사를 방출한다(Wainner *et al.*, 2001; Wiggenhuaser *et al.*, 1998). 이때 증발된 물질의 양은 수  $\mu\text{g}$ 으로 이는 거의 비파괴 방법이며 이 기법의 주 장점은 위해 할 수 있다고 알려진 원소의 특정 분포에 대해 실시간으로 표면의 넓은 영역을 조사할 수 있다는 것이다.

LIBS의 환경분석을 위한 현장 분석기술로서 여러 가지 중요한 이점을 살펴보면 다음과 같다. 필요한 시료 양, 분석시간, 시료 전처리 등이 최소화 되어 미량 혹은 주 성분으로 존재하는 다양한 원소를 감지하고 수 초 이내 한번의 측정으로 거의 모든 원소를 측정할 수 있다는 점에서 유용하다(Corsi *et al.*, 2006; Cremers and Radziemski, 1987; Harmon *et al.*, 2006). 또한 소형화된 레이저의 도래로 현장 이동성을 부여하는 기구성이 가능해졌으며 광섬유와 결합하여 원거리 현장 측정을 위해서 사용될 수 있다. 이런 이점은 특히 화학적 혹은 방사선 측면에서 위험한 시료 분석에 탁월한 가치를 갖는다(Jensen *et al.*, 1995; Palanco *et al.*, 2002; Wachter and Cremers., 1987). 이외에도 LIBS는 시료의 물리적 상태, 즉 가스, 액체, 고체에 상관없이 전도체와 비전도체 분석이 가능하다.

이런 LIBS 고유의 간단하고 견고하며 신속한 점은 특히 시료의 직접적인 채취가 어려운 열악한 환경에서 현장 분석을 가능하게 한다. 최근 몇 년 동안 수많은 LIBS 기술의 활용이 재료과학, 산업공정제어, 환경모니터링 영역에 제안되어 왔으나 토양분석에서는 적용된 사례가 드물다(Ciucci *et al.*, 1996; Martin *et al.*, 2003).

이 글에서는 토양내 존재하는 중금속의 현장분석을 위한 LIBS의 적용가능성을 구체적인 기본원리, 기기구성부터 살펴보고 적용분야 및 응용연구에 대한 문헌연구를 통해 현장분석기술로 정성분석뿐만 아니라 정량 분석을 수행하기 위해 해결해야 할 문제 등을 실험의 물리적 요소와 매질의 조건 등을 통해 고찰해보면서 앞으로의 연구방향을 제시하고자 한다.

## 2. 레이저 유도 붕괴 분광법

### 2.1. 작용원리

먼저 LIBS의 기본원리를 살펴보고자 한다. LIBS는 ICP-AES등과 같은 기존의 플라즈마 원자 발광법과 유사하지만, 차이점은 시료를 플라즈마까지 운반할 필요가 없다는 것이다. 집중된 레이저 빔을 사용해서 시료 내 혹은 시료 위에서 플라즈마가 형성된다.  $1 \text{ GW cm}^{-2}$  이상의 강력한 에너지 밀도를 가지는 레이저 펄스나 나노 초의 짧은 순간 대상물질 표면에 집중되어 레이저 조사가 물질파괴의 한계점 (대략  $1-10 \text{ MW cm}^{-2}$ )을 초과할 시 일시적인 고온( $> 10,000 \text{ K}$ )의 높은 전자 밀도를 갖는 플라즈마가 형성된다. 형성된 평형상태의 플라즈마는 고온의 스파크로 묘사될 수 있으며 물질은 여기서 원자화되거나 부분적으로 이온화되어 이른바 레이저로 유도된 물질의 붕괴현상이 발생한다. 결과적으로 빛은 광학적으로 모아진 후 플라즈마에 의해 생성된 원자, 이온, 분자 성분으로부터 생성되는 방사라인(emission line)을 포함한 파장 스펙트럼 형태로 얻어지며 이는 시간과 분광학적으로 분해되어 정량 정성분석에 이용된다(Adrain and Watson, 1984; Barbini *et al.*, 1999; Cremers and Radziemski, 1987; Harmon *et al.*, 2006; Hou and Jones 2000; Martin *et al.*, 1999).

### 2.2. 레이저와 시료의 상호작용과 플라즈마 형성

좀 더 구체적으로 레이저 유도 붕괴의 원리를 살펴보면 레이저 시료의 상호작용과 플라즈마 형성으로 나누어 볼 수 있다. 먼저 레이저가 나노 초의 시간 영역에서 펄스화되어 시료표면에 집중되면 국부적인 파워 밀도가 수백  $\text{megawatts cm}^{-2}$ 을 초과하는데 이 레이저 에너지가 시료표면과 결합될 때  $\mu\text{g}$ 이하의 시료가 증발되고 연이어 고온의 플라즈마를 형성하기 위해 해리된다. 즉, 레이저와 시료의 상호작용은 증발과 삭마 현상으로 설명할 수 있다. 결과적으로 대기 플라즈마와 함께 레이저 펄스로 삭마된 물질로 구성되는 뜨거운 플럼이 형성된다(Ciucci *et al.*, 1996; Piepmeier, 1986). 이 상호작용 동안 레이저 빔 에너지는 시료와 생성된 플라즈마에 의해 흡수되고, 복사의 역반사, 전자 방출, 시료 가열 및 상변화 같은 플럼의 물리적 특성에 영향을 미치는 여러 현상이 발생할 수 있다(Hou and Jones, 2000; Todoli and Mermert, 1998).

LIBS가 적용되는 동안 생성된 플라즈마 방출은 두 가지 성분으로 구성된다. 광범위하고 강력한 연속체 방사(Bremsstrahlung emission)와 플라즈마가 냉각된 후

에 플라즈마에 존재하던 여기 상태의 화학종을 특징 지을 수 있는, 즉 원자, 이온 및 분자성분에 의해 발생된 개별적인 방사라인(재결합 방사)이 있다. 연속체 방사와 개별 방사는 상당히 다른 속도로 분해되어서 플라즈마 방사의 이런 성분들은 시간적으로 분광학적으로 분해된다(Theriatult *et al.*, 1998). 분광학적 분석을 통해 그 성분의 파장으로 분리함으로써 플라즈마 내 존재하고 있던 원자에 일치하는 방사선을 포함한 광대역 세기의 스펙트라를 만들어 내는 것이 가능하다. 모든 원소들의 원자발광이 200-980 nm 스펙트라 범위에서 방출되기 때문에 존재하는 원소들은 그들의 특징적인 파장으로 확인, 즉 정성분석이 가능해진다. 이런 영역에서 토양 혹은 암석에 함유된 H, Be, Li, C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba이 흔하게 관측된다(Salle *et al.*, 2005).

시료 표면 위에 생성된 미세 플라즈마에 관한 세가지 기본가정은 LIBS가 지구화학적 도구로 사용될 수 있는 기반을 제공한다. 1) 물질 삭마의 화학양론으로 이는 생성된 플라즈마의 조성이 시료조성의 충분한 대표가 된다. 2) 생성된 플라즈마는 광학적으로 얇아서 플라즈마 플럼의 중앙 고온 부분으로부터의 방사는 훨씬 냉각된 플라즈마 경계영역에서 충분한정도로 재흡수 되지 않는다. 3) 국부적인 열역학적 평형이 플라즈마내 우세하다(Chan and Russo 1991; Vidal *et al.*, 2001). 이런 가정을 바탕으로 방사라인으로부터 정량적 분석을 시도할 수 있다. 시료 표면 위에 형성된 플라즈마 플럼의 양상은 플라즈마 내 화학종의 여기 상태에서 유사평형(국부적인 열역학 평형상태) 불쓰만 분포를 결정하는 전자-원자총들에 의해 지배된다(Capitelli *et al.*, 2000). 이렇게 얻어진 분포는 방출되는 라인세기에 반영되고 이는 방출된 금속의 함량을 결정하는데 사용될 수 있다. 플럼의 크기가 충분히 작으면 즉 분석하려는 화학종에 의해 방출되는 스펙트라 라인과 비교해 플라즈마가 광학적으로 얇으면 재흡수효과는 무시한다고 가정된다. 이런 경우 농도 C를 갖고 있는 일반적인 원자화학종  $\alpha$ 에 k, I 에너지 수준 사이의 전이에 따른 분광학적으로 적분된 라인세기가 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$I_{\alpha} = FC_{\alpha} \frac{g_k A_{ki} e^{-E_k/kT}}{U\alpha(T)}$$

여기서 T는 플라즈마 온도,  $U\alpha(T)$ 는 화학종  $\alpha$ 의 분배함수, k는 불쓰만 상수,  $A_{ki}$ 는 Einstein 확률,  $g_k$ 는 k번째 수준의 통계적 가중치, F는 실험조건에 의존하

는 상수이다. 식은 측정되는 라인세기를 바탕으로 LIBS에 의한 화학종 농도의 평가에 사용된다(Barbini *et al.*, 1999).

시료내 금속함량의 정량적 분석에 이 식을 적용할 때 플라즈마 농도와 Einstein 확률, 원자의 분배함수에 대한 지식이 필요하다. 일정하고 재현 가능한 온도와 플라즈마 입자의 농도를 가질 때 미지의 시료 내 관련된 원소의 농도와 특정 라인 세기 사이에 간단한 선형관계가 성립된다(Capetelli *et al.*, 2002). 즉 위와 같은 사실을 바탕으로 LIBS를 지구화학적 도구로써 물질의 정성 및 정량분석에 사용할 수 있게 된다.

### 2.3. 기기 구성

위에서 살펴본 LIBS의 적용원리를 이용해 대부분의 LIBS 분석시스템의 구성은 다음과 같다. 1) 대상물질에 미세 플라즈마를 생성하기 위한 고체상태, 짧은 펄스의 레이저, 2) 시료에 레이저에 의해 생성된 빛을 전달하고 플라즈마 발생 동안 생성된 빛을 검출부와 분광부로 전달하기 위한 일련의 광학기기, 3) 플라즈마로부터 원자 발광라인을 모아서 빛 스펙트럼의 분해를 위해 필요한 검출부와 분광부, 4) 시스템을 통제하고 데이터를 처리 분석하기 위한 컴퓨터로 구성된다. 광섬유 기술은 이동성 있는 LIBS의 가능성을 제공해 빛 신호를 모으고 이를 감지시스템에 전달하는데 사용된다(Harmon *et al.*, 2006).

각 구성부분에 대해 추가적인 설명을 더하자면 LIBS에서 레이저는 기본적으로 플라즈마를 만들기 위해 충분하고 안정적 펄스에너지를 생성해야만 한다. 적외선(Infrared Ray, IR)부터 가시광선(Ultra violet, UV)에 이르는 파장을 가진 다양한 레이저가 사용되어왔다. Nd:YAG 루비 레이저와 같은 고체상태, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 레이저, 질소(N<sub>2</sub>)레이저와 같은 가스레이저, 엑시머 레이저 등이 사용된다. 이중 Nd:YAG 레이저가 가장 널리 사용된다. 이런 레이저들의 전형적인 에너지출력은 펄스당 수십~수백 mJ에 이르며 피크 파워는 1~수백 MW에 이른다. 에너지, 에너지 안정성, 파장, 펄스 지속시간, 빔의 질 같은 레이저의 특성은 대상물질의 특성과 함께 플라즈마의 특성과 생성에 영향을 미친다(Hou and Jones 2000).

감지시스템은 주로 초점 광학기기, 분광요소, 감지기, 신호처리 전자기기, 데이터 처리 및 저장을 위한 컴퓨터로 구성되어 시스템으로 모아지는 데이터의 양과 질을 결정한다. 감지기는 광전자증폭기(photomultiplier), 전하결합소자(charge-coupled device, CCD) 등이 사용되

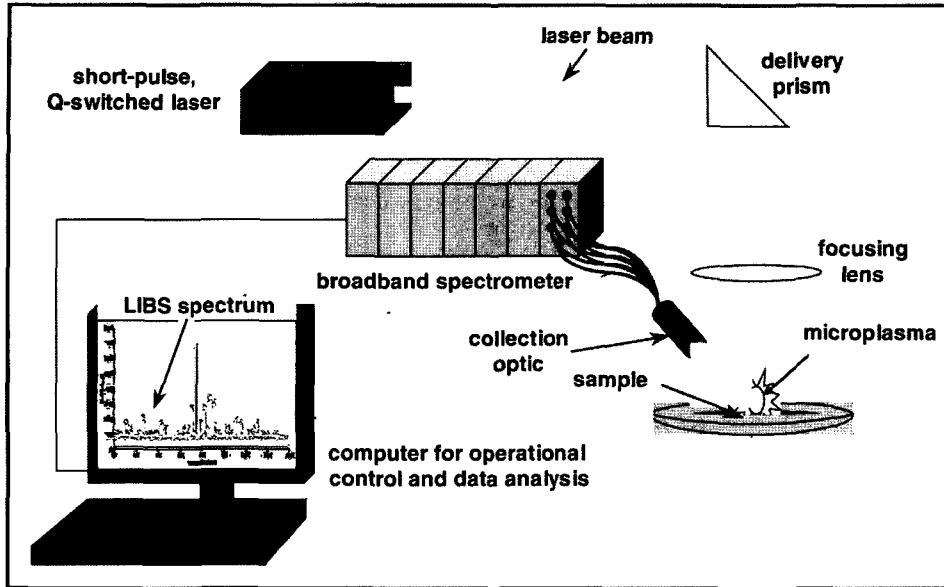


Fig. 1. Schematic drawing of a typical LIBS analytical consisting of a pulsed laser, optics for focusing the laser energy onto a sample surface, optics for collecting the light produced during the LIBS reaction and delivering it to a spectrometer system for resolution of the light spectrum, and a computer for system control and data processing and analysis(Harmon *et al.*, 2000).

며 분광기와 감지기에 의해 수집된 플라즈마 빛의 처리는 스펙트럼으로 분석된 빛 신호를 기록하며 광자 정보를 디지털 형태로 전화시키는 것을 포함한다(Hou and Jones 2000).

펄스 레이저 빔은 마이크로 플라즈마를 형성하기 위해 렌즈 배열을 통해 대상 물질에 초점이 맞추어지고 이는 모든 방향으로 빛을 방출한다. 플라즈마에 의해 방출되는 빛은 다른 렌즈 배열을 통해 모아져 게이트 분광기로 전달된다. 시료 입구 전후로 레이저 빔과 일직선으로 배열된 파워미터와 광검출기(photo detector)는 플라즈마 생성에 사용된 빔에너지를 모니터링 하는데 사용된다. 일반적으로 강력해진 전자결합소자(CCD)가 지연발생기(delay generator)를 이용해 적절히 지연시키고 게이트로 통제한다(Martin *et al.*, 1999; Fig. 1).

### 3. 레이저 유도 붕괴분광법 적용연구

이번 장에서는 LIBS를 이용한 적용연구, 특히 토양 환경에서의 적용연구를 살펴보면서 이 기법의 적용에서 노출된 문제점을 살펴보고자 한다. LIBS는 동시 다원소 분석을 위한 최신 분석기술은 아니지만 1980년대의 초기 응용연구(Cremers and Radziemski, 1983; Cremers *et al.*, 1984)를 시작으로 25여 년간 꾸준히 발전했으며 지난 10여 년은 특히 그 발전 속도가 가속화 되어 고

체, 액체, 가스 및 대기 입자의 분석을 포함해 다양한 분야의 적용에 사용되어왔다.

Brech and Cross(1962)는 최초로 원소분석을 위해 레이저 플라즈마를 사용할 수 있다는 가능성을 설명했다. 이후 연구(Cremers *et al.*, 1984; Radziemski *et al.*, 1983; Radziemski and Cremers 1989; Yalcin *et al.*, 1999)는 레이저 유도 메커니즘으로 생성되는 플라즈마 내 중심온도와 이온 밀도가 전극 방전보다 훨씬 큼을 발견했다. 이런 발견들은 레이저 유도 플라즈마가 광화학적 분석에 효과적인 도구가 될 수 있다는 것을 뒷받침했다. 플라즈마의 레이저 유도 형성의 원리는 많은 이름으로 불렸으며, Radziemski and Cremers(1989)은 LIBS란 명칭을 처음으로 사용했다.

1990년대에는 고감도 전자소자(Intensified charge-coupled device, ICCD)와 같은 민감한 이미지 광학 감지기의 개발과 함께 소형화 되고 기능이 향상된 저렴한 레이저 시스템의 사용이 점점 증가됨에 따라 LIBS가 가스(Radziemski *et al.*, 1983; Yalcin *et al.*, 1999), 고체(Kim *et al.*, 1997; Neuhauser *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1992a, b; Wisburn *et al.*, 1994; Xu *et al.*, 1997; Yamamoto *et al.*, 1996), 에어로졸(Martin *et al.*, 1999)의 금속 원소 및 스펙트라 분석을 수행하는 등 광범위한 영역에 적용 되었다. 그 외 LIBS분석 가능성(민감도, 검출한계, 재현성)을 향상시키기 위한 연구가 지

속적으로 진행되었다(Castle *et al.*, 1998a, b; Ciucci *et al.*, 1999).

또한 1990년대 들어서는 LIBS의 간단하고 직접적인 특성을 이용해 환경오염모니터링, 물질가공공정의 통제 등의 매우 실질적 문제에 초점을 맞추었다. 특히, 물, 도양, 페인트를 포함한 다양한 환경시료에 대해 연구가 활발히 진행되었다(Ciucci *et al.*, 1996; Cremers and Radziemski 1983; Eppler *et al.*, 1996; Marquardt *et al.*, 1996; Pakhomov *et al.*, 1996; Radziemski *et al.*, 1983; Theriault *et al.*, 1998; Wisbrun *et al.*, 1993). 결과적으로 이동성 있는 단단한 기구 구성에 대한 관심이 집중되면서 빛을 분광기에 전달하고 레이저 펄스를 전달하는 광섬유가 LIBS와 결합되어 사용되면서 2000년대 초에는 현장에서 이동 가능한 LIBS 기기구성이 주 관심 분야가 되었다. 광섬유 케이블의 사용으로 도시나 산업폐기물 혹은 심하게 오염된 지역과 같은 열악한 환경에서도 국지적인 원거리 모니터링이 가능하게 되었다(Theriault *et al.*, 1998).

**3.1. 토양 환경 분야의 적용연구**

비록 많은 분야에서 LIBS를 이용한 적용연구가 이루어졌지만 대기 혹은 수질환경과는 달리 토양분야에서의 적용은 여전히 해결해야 할 많은 문제를 안고 있다. 이로 인해 상대적인 토양 환경에서의 적용연구 사례 역시 적지만 그 동안 이루어진 연구를 살펴보면 본 논문의 목적인 LIBS의 실시간 적용연구 가능성을 고찰하고자 한다.

물질분석에서 대부분의 LIBS 적용은 대략 일정한 벌크 조성을 가진 물질 내에서 적은 수의 미량원소의 반정량 혹은 정량분석방향으로 이루어졌다. 그러나 최근 들어 불균질한 매질특성을 가지는 환경시료나 지질 시료 분석에 LIBS를 적용하는 분야에 관심이 증대되고 있다(Barbini *et al.*, 1999; Ciucci *et al.*, 1996; Eppler *et al.*, 1996; H.-Korten bruck *et al.*, 2001; Harmon *et al.*, 2006; Theriault *et al.*, 1998; Wainner *et al.*, 2001; Wisbrun *et al.*, 1993,1994; Xu *et al.*, 1997; Yamamoto *et al.*, 1996).

Capitelli *et al.*(2002)는 수많은 표준 토양 시료내 중금속 총량을 결정하는데 LIBS기법을 적용하였다. 그의 연구에서 LIBS 측정으로 얻어진 금속 농도의 상대적인 표준오차(RSD%)는 ICP 분석으로 일치되는 값보다 다소 큰 경향을 보이거나 종종 실제 농도에 비해 과대 추정되는 경우가 있다. 이런 결과들은 대부분의 경우 플라즈마 온도가 일정하다고 가정하는데 반해 측

정 시 실제적 온도 변화에 기인한다. 즉 이는 통제된 조건과 달리 실제 현장조건에서 LIBS 적용을 위해서는 온도변화의 영향을 보정할 수 있는 방법의 필요성을 제고 하고 있다.

1990년대 후반에 들어서는 실제 현장에서 적용 가능하도록 이동성을 구비한 LIBS시스템에 대한 연구와 그 적용가능성을 평가하기 위한 연구가 수행되었다. Cremer의 Los Alamos 그룹에 의해서는 토양내 오염 물질과 페인트내 납 성분 분석을 위해 작은 가방크기의 이동분석기가 의해 개발되었다(Yamamoto *et al.*, 1996). 또한 Theriault *et al.*(1998)은 현장 부지내 금속오염의 범위를 신속하게 파악하기 위한 방법으로 CPT(cone penetrometer truck)을 이용한 LIBS 센서를 적용하기 위해 광섬유 케이블을 이용해 원거리에서 실험을 수행했다. 또한 부지진단 도구로써 LIBS의 적용을 고려해 토양매질의 영향을 고찰했다. 입자크기에 따른 반응을 보정하기 위해 응력 게이지 기술을 이용해 즉각 토양 종류를 결정해 보정하는 현장 보정방법을 보였다. 또한 지하수면으로 침투하는 동안 변화하는 수분함량에 따라 반응하는 탐침의 보정도 연구하였다. 그러나 이런 보정방법을 통한 결과는 화학분석결과와 비교해 여전히 반정량적인 분석방법이상의 매력을 갖지 못하고 추가적인 토양특성에 대한 보정의 필요성을 보였다. 또한 Barbini *et al.*(1999), Eppler *et al.*(1996), Wisbrun *et al.*(1994)은 좀더 구체적으로 토양의 매질의 특성이 분석신호에 미치는 영향을 연구하였다. 수분함량, 입자크기, 시료의 표면함몰등이 연구되었는데 이 부분은 중금속 분석시 시료 매질이 미치는 영향에서 좀더 구체적으로 살펴볼 것이다.

토양환경은 물론 환경시료 분석에서의 LIBS 적용은 궁극적으로 현장 적용을 목표로 한다. 1990년대 후반 이동성을 가진 LIBS 시스템을 이용한 토양 환경내 중금속 분석은 정성분석과 반 정량분석으로 매력을 보였지만 기존 화학분석과 비교해 여러 영향인자의 보정, 정밀도, 정확도, 간섭물질과 같은 분석적 문제는 물론 비용 효율성, 경쟁적인 기술과 비교한 적용가능성, 신뢰성 같이 해결 되어 할 문제가 남아있다.

**4. LIBS를 이용한 중금속 분석 시 영향인자**

서론에서 언급했던 현장분석기술로서의 LIBS의 많은 장점에도 불구하고 여전히 풀지 못한 많은 문제들이 있다. 이 장에서는 주로 분석적인 문제를 다루어 보고자 한다. 이런 문제들은 기본적으로 분석신호에 미치

는 많은 영향인자에서 기인한다. LIBS 시스템의 민감도에 영향을 미칠 수 있는 인자는 레이저 펄스의 특징(파장, 펄스 지속시간, 에너지), 시료의 매질과 샘플링 구조(시료와 초점 렌즈와의 거리, 집광 렌즈의 초점길이, 감지기 지연시간, 광섬유 등) 등이 있다. 이 모든 요소는 최적의 검출한계와 분석을 질을 높이기 위해 최적화 되어야 한다(Fisher *et al.*, 2001; Multari *et al.*, 1996; Winefordner *et al.*, 2000). 일부 최적화 기법은 다음장에서 소개하고자 한다.

#### 4.1. 시료 매질의 영향

암석, 광물, 토양은 시료 표면 위치와 시료의 종류에 따른 표면의 거칠기, 조성의 균질성, 밀도, 입자크기의 다양한 정도에 따라 특징지어지는데 이런 시료에 관련된 여러 요소가 레이저 빔과 시료 표면 사이의 상호작용에 영향을 주어 결과적으로 생성된 빛의 검출부까지 전달, 즉 LIBS측정에도 영향을 미칠 수 있다(Bulatov *et al.*, 1998; Eppler *et al.*, 1996).

레이저 샷에 따른 LIBS 신호는 레이저 에너지와 시료표면의 결합과 결과적으로 생성되는 고온의 플라즈마내의 변동을 직접적으로 반영한다. 이런 현상은 많은 요인에 기인하는데 크게 구조적(systematic)인 요인과 분석지점에서 대상표면의 특별한 성질에 의해 결정되는 것이 있다. 구조적 요인이라 함은 레이저 펄스 세기, 레이저 형광과 빔 경로에 대한 광학 각도이다. 즉, LIBS 샷에 따른 피크 세기에 차이가 mm 단위 이하의 시료표면의 성질을 반영한다는 것이다. 표면 조성, 거칠기, 플라즈마가 생성되는 표면 위 지점에서 시료의 작은 크기의 광물학적 불균질성 등을 반영한다. 고체물질에 대해 LIBS 신호세기의 샷에 따른 변동을 평균화

하기 위해 상당한 수의 레이저 샷을 축적하는 것이 가능하며 이는 분석 불확실성을 최소화 할 수 있다.

싱글 레이저 샷에 의해 생성되는 플라즈마 충격파는 입자물질을 표면 밖으로 배출하고 그 지점에 크고 고르지 않은 표면 침하(함몰)를 만들어 같은 위치에서 두번째 샷에 대해 재현 가능한 표면상태를 방해하기 때문에 토양과 같은 물질에는 적합하지 않다. 토양 시료의 경우, 일정한 레이저 에너지로 재현 가능한 조건에서 시스템을 운영하는데 많은 주의가 필요한데 시료표면의 함몰 영향을 최소화하고 국부적인 불균질성을 보완하기 위한 방법으로 시료를 일정하게 회전시키는 방법이 있다(Castle *et al.*, 1998a, b; Wisbrun *et al.*, 1994, Fig. 2).

다른 매질효과로 모래로부터의 강한 방사를 예로 들 수 있다. 플라즈마 형성의 첫 번째 단계에 기여하는 모래 내 쉽게 이온화 되는 원소의 존재 때문에 모래는 강한 방사를 보인다. 이러한 매질효과는 입자크기 분포가 다른 단순한 표면 외형효과 때문일 수도 있다. 동일부피의 외부오염은 매질 입자가 커질수록 강한 신호를 보인다. 이는 외부 오염의 경우 주로 입자 표면에 흡착하고 LIBS는 오직 입자 표면의 농도에 민감하기 때문이다. 큰 입자일수록 더 낮은 표면적을 소유하고 이는 높은 표면 농도를 의미한다(Bulatov *et al.*, 1998; Schroeder *et al.*, 1994).

이외에 수분함량, 입자크기, 레이저에 의해 형성된 표면침하(함몰) 등이 모두 분석신호에 영향을 미친다(Wisbrun *et al.*, 1994). 시료의 수분함량은 플라즈마로부터 방사세기를 감소시킨다. 일부 레이저 에너지가 플라즈마 형성보다는 수분가열에 소모되거나 에어로졸 형성반응에 제약을 가해 결과적으로 높은 레이저 반복율에서도 신호를 감소시킨다. 이런 수분의 영향은 다양한

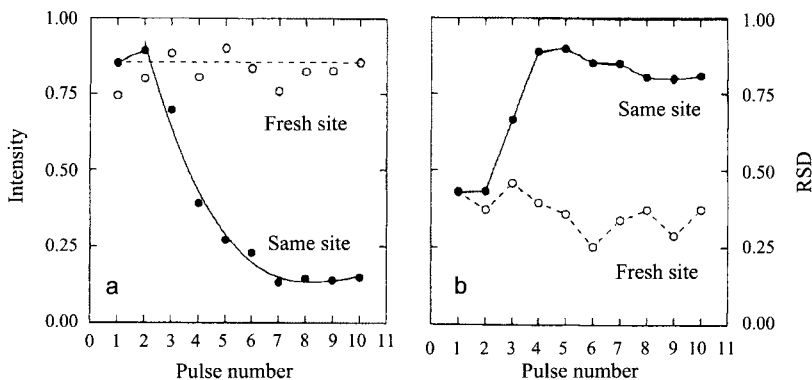


Fig. 2. Intensity (a) and relative standard deviation (b) as a function of pulse number, in a series of measurements. The filled circles refer to measurements carried out at the same site on the surface, and the hollow circles refer to measurements where each pulse hits a fresh site. (Wisbrun *et al.*, 1994).

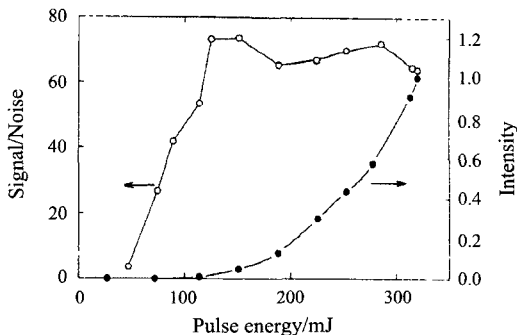
매질에서 다른 방식으로 행동한다. 토양에 비해 모래시료의 경우 더 낮은 수분 함량에서 그 세기가 절반까지 감소한다. 그 이유는 토양은 모래보다 더 많은 수분을 흡수하는데 있다. 물은 모래입자로 침투할 수 없고 같은 수분함량에서 토양에 비교해 더 많은 수분이 표면에 존재한다.

**4.2. 실험적 조건**

Castle *et al.*(1998a, b)은 LIBS 측정 시 정밀도에 영향을 미치는 변수 등을 체계적으로 고찰하였다. 흥미로운 주제로는 방사라인의 시간적 발달의 영향, 축적되는 스펙트라의 수, 레이저 펄스의 안정성, 감지기의 게이트 지연 등이 있다. 결과는 측정간의 정밀도는 각기 다른 상황에서 최적화된다는 것이다. 또 다른 분석에 영향을 미치는 실험조건으로 Tognoni *et al.*(2002)는 레이저 파장, 펄스 에너지(Fig. 3), 관측의 시간차, 집광 광학기의 구조적 장치 등을 제시하였다. 이런 수많은 실험요소에 의한 오차를 피하기 위해 내부 표준화가 널리 사용되고 있다(Adrain *et al.*, 1984). 일반적으로 매질의 구성성분이 내부 표준 물질로 사용될 수 있다. LIBS 실험에서 내부 표준물질의 방사 라인에 대한 미량원소의 라인세기의 비가 측정되고 이는 기준 시료 내 알고 있는 농도비의 함수로 도식화된다.

**4.3. 스펙트라 획득의 타이밍효과**

LIBS를 통한 환경물질의 정량적 분석은 불균질한 시료의 구성 물질 사이의 증기화나 이온화 정도에 의해 상당히 복잡해진다(Jensen *et al.*, 1995). 스펙트라 획득을 위한 최적의 타이밍은 레이저 펄스 이후 즉각적으



**Fig. 3.** Effect of the laser output energies on intensities and on signal-to-noise ratio. Note that although the intensity decreases monotonically, the signal-to-noise ratio decreases significantly only at energies below 120 ml. (Wisbrun *et al.*, 1994).

로 얻어지는 높은 세기와 플라즈마 흑체복사(radiation)에 의한 간섭물질, Stark broadening(전기장 속에 놓인 원자나 분자의 스펙트럼선이 전기장의 작용에 의해 분열하는 현상) 등으로 인해 선정하는데 어려움이 있다. 그러나 방사 스펙트라를 기록하기 전에 충분히 긴 지연 시간을 두는 것으로 향상된 선형성과 데이터 산란을 줄일 수 있다. 이는 주어진 시간 안에서 완벽한 원자화 혹은 이온화가 거의 확실하게 이루어진다는 것을 보장하며 플라즈마 온도의 느린 감소가 에너지 레벨 농도에는 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 방사라인의 세기는 시간에 따라 빠르게 감소하고 긴 지연시간으로 얻어진 향상된 선형성은 감소된 신호 대비 노이즈 비는 어느 정도 상쇄된다. 그러나 첫 번째 레이저 펄스에 대해 최적으로 지연된 추가적 레이저 펄스를 사용한 2차적 가열은 이 문제의 해결책이 될 수 있다(Davis *et al.*, 1995).

매질의 영향 이외에도 실제적인 LIBS 적용의 또 다른 한계는 자가흡수, 선 넓이 증가, 배경연속체의 높은 세기 등이 있다(Autin *et al.*, 1999). 다행히도 이런 한계 등은 제어된 대기에서 측정이 이루어지거나 시간 분해된 분광학적 측정 혹은 시간 적분되고 공간적으로 해석되는 측정으로 제거할 수 있다.

**5. 민감도 및 재현성 증가를 위한 향상기법**

이번 장에서는 좀더 구체적으로 위에서 언급된 분석적 문제를 해결 할 수 있는 혹은 향상시킬 수 있는 방법 몇 가지를 살펴보고자 한다. 이런 방법의 결합 혹은 선택적 사용으로 추후 국내 토양환경에서 중금속 분석을 위한 LIBS 적용에 향상된 결과를 기대할 수 있을 것이다.

**5.1. 매질영향 보정방법**

매질효과에 의한 복잡성에도 불구하고 내부 혹은 외부 보정절차를 이용해 LIBS의 정량분석이 가능해진다(Arca *et al.*, 1997; Barrette and Turmel 2001; Ciucci *et al.*, 1996; Rosenwater *et al.*, 2001). 이 접근에서 검정곡선은 관심이 되는 물질 내 원소에 대해 만들어지고 미지시료에 대한 LIBS 측정이 같은 실험조건하에서 얻어진다. 외부 보정 절차는 샷에 따른 변동을 보정 할 수 있다(Harmon *et al.*, 2006). 시료의 조성, 표면상태, 플라즈마 온도 특성과 같은 매질효과 뿐만 아니라 레이저 요소와 구성과 같은 수많은 실험요소에 의한 오차를 피하기 위해서는 내부 표준화가 널리 사

용되고 있다(Adrain *et al.*, 1984). Chaleard *et al.* (1997)은 광학 방사신호를 정량화하고 방사라인의 두가지 요소, 즉 증기화된 질량과 플라즈마 여기온도의 함수라 가정하여 매질영향을 보정했다. 이는 다양한 매질로 구성된 경우의 검정곡선이 만족할 수준의 정확도를 보인다. Panne *et al.*(1998)은 매질내 주 구성성분(Si, Al, Ca)의 분석에 대해 보정방법으로 라인세기의 비 Mg/Si, Mg/Ca, Mg/Al을 전자온도에 대해 표준화하였다. 플라즈마 온도는 Boltzman plot의 방법으로 계산되었으며 표준화는 선형 검정곡선과 향상된 정확도 정밀도를 보였다. Gormuskin *et al.*(2001)는 파우더 시료내 Mg 을 분석하는데 있어 매질의 영향을 고찰하고 이를 보정하기 위해 방사세기를 분석되는 물질의 표면 밀도(파우더 표면 면적에 대한 파우더 질량의 비로 정의)로 표준화하였다. 결과적으로 10% 이내의 상대적인 에러와 10-20%의 정밀도를 보이며 다른 벌크 조성을 가지고 있는 파우더 시료 내에서 원소를 결정하는데 있어 매질의 영향을 최소화 하는데 유용하다는 것을 보였다.

매질의 영향 및 기타 분석신호에 영향을 미치는 인자를 보정하기 위해 수많은 실험적 구성의 최적화 및 보정방법이 더 나은 분석결과를 얻기 위해 수행되고 있다. 최근에는 매질과 유사한 표준물질을 사용할 필요 없이 LIBS를 보정하기 위한 방법도 제안되었다(Ciucci *et al.*, 1996; Corsi *et al.*, 2000). 다양한 매질조건을 보정하기

위해서는 먼저 정확한 매질의 특성에 대한 이해와 다양한 매질에 대한 LIBS의 반응을 기본 자료로 삼아 보정법의 적용성을 평가할 필요가 있을 것이다.

## 5.2. 이중펄스를 이용한 실험장치

이중 펄스에 대한 연구는 2000년 후반에 들어서 꾸준히 이루어지고 있다. LIBS 적용에서 중요한 것은 배경 연속체의 방사는 최소화 시키는 반면 분석물질의 신호는 증가시켜 원자 분광선의 감지를 증가시키는 것, 즉 민감도와 검출한계를 증가시키는 것이다. 그런 노력의 일환이 이중펄스(Dual pulse) LIBS 시스템 구성이다. 이중 펄스 구조를 통해 대개 시료표면에 평행한 사전삭마 레이저 빔을 배열함으로써 해서 초기 “사전삭마” 플라즈마가 시료표면 바로 위의 공기(혹은 일반적인 가스 매질)중에 형성된다. 최초 레이저 펄스 이후 마이크로 초의 시간 단위로 시료표면에 대개 수직으로 배열된 두번째 레이저가 점화되어 대상 고체 표면과 상호 반응하기 전에 삭마 레이저로 인해 유도된 플라즈마를 통해 펄스가 직접 통과한다. 두번째 레이저 펄스가 궁극적으로 분광학적 분석에 사용되는 플라즈마를 형성한다. 이 수직 빔의 사전삭마 구조가 대부분의 이중펄스 수행의 대표적이 된다(Hohreiter and Hahn, 2005; Fig. 4).

추가적인 레이저 펄스 구성은 단일 펄스 시스템에 비

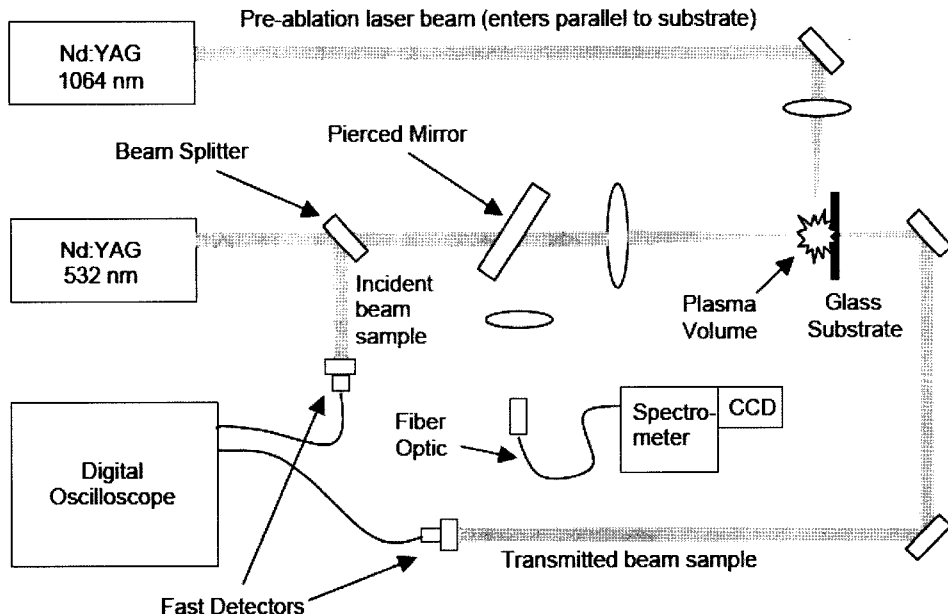


Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus showing LIBS system for dual-pulse operation (Hohreiter and Hahn, 2005).



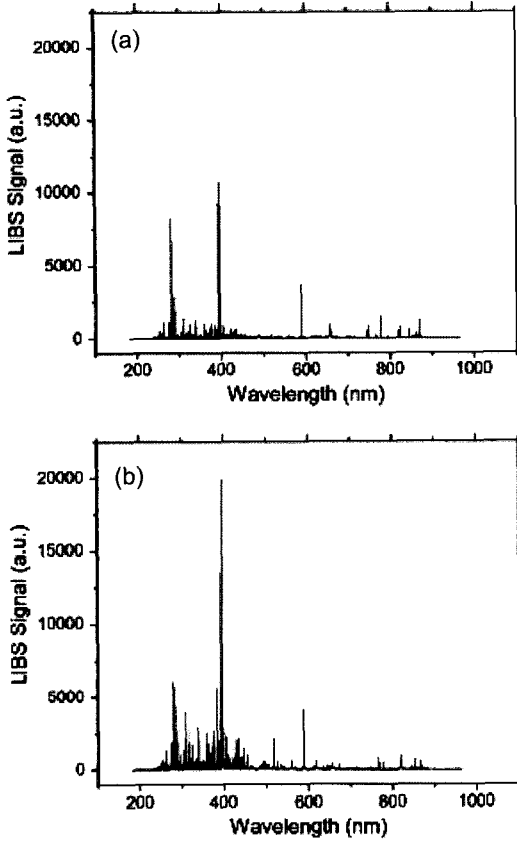


Fig. 5. LIBS spectra taken from sample (marine sediment) in single pulse (a) and double pulse (b) configuration. In both cases, the total pulse energy was 160 mJ.(Corsi et al., 2006).

해 레이저-시료의 상호작용, 원자 방사 세기, 감지한계를 향상시킨다고 알려졌다(Corsi et al., 2006; Gautier et al., 2005; Hohreiter and Hahn, 2005)(Fig. 5). 그 결과 이중펄스를 적용한 경우가 단일 펄스를 사용한 경우에 비해 peak-to-base는 약 50% 이상 증가하며 신호 대 잡음비는 2-3배 이상 향상을 보인다는 결과가 있다(Hohreiter and Hahn, 2005). 최근에는 원자방사신호의 세기가 동일한 시료에 대해 단일 펄스의 경우보다 40배 이상 증가했다는 연구결과도 있다(Scaffidi et al., 2004).

### 5.3. LIF와 LIBS를 결합하는 구성

레이저 기반의 분석기술을 사용해 검출한계를 향상시키기 위한 방법중의 또 다른 하나는 레이저 유도형 광법(LIF)를 LIBS와 결합시키는 방법이다. 첫 번째 레이저 원의 펄스는 대상 분석물질의 광학적 전이과장으로 맞춰져서 레이저 유도 붕괴를 통해 생성된 플라즈마

플럼으로 향하게 된다. 두번째 레이저 펄스에 의해 유도된 형광복사는 화학분석을 위해 평가된다. 향상된 검출한계와 함께 넓은 선형검정영역과 감소된 매질영향이 보고되었다(Gormushkin et al., 1997; Hilbk-Kortenbruck et al., 2001). LIBS-LIF 기법으로 Gormushkin et al. (1997)은 토양내 중금속을 검출하였고 Co에 대해  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ 의 검출한계를 보였다. Hilbk-Kortenbruck et al. (2001)은 LIBS를 통해 As, Cr, Cu, Ni, Pb와 Zn을 분석하고, Cd와 Tl에 대해서 일치하는 LIF신호를 통해 LIBS를 실행하였다. LIF 신호를 바탕으로 한 검정곡선에 대해 Cd와 Tl에 대해서 각각  $6, 4.8 \mu\text{g g}^{-1}$ 의 검출한계에서  $0.3, 0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ 의 향상된 값을 보였다. 두 가지 레이저 원을 통한 분석의 민감도를 향상시키기 위해 이중펄스 레이저 혹은 LIBS-LIF 결합기법이 사용되었다.

## 6. 결 론

소형화되고 기능이 향상된 레이저, 강력한 전자결합 소자(CCD) 감지기, 현장 이동성을 부여하는 광섬유 등의 등장으로 중금속을 실시간으로 분석 할 수 있는 현장분석기술로 레이저 유도붕괴법에 관한 많은 적용연구가 수행되었다. LIBS는 고체, 액체, 기체 등의 다양한 매질에 대해 적용가능하며 기존 화학분석의 장점을 극복하면서 다원소를 동시에 분석하는 강력한 분석 방법으로 환경모니터링 분야에서 현장분석기술로 각광 받기 시작했지만 토양환경에 적용하기에는 여전히 고려해야 할 많은 인자들이 있다. 따라서 본 논문에서는 다양한 문헌을 비교 정리하여 토양환경에 LIBS를 적용하기 위해 고려해야 할 사항과 추후 연구방향에 대한 아이디어를 얻고자 하였다. 먼저 플라즈마 형성과 레이저-시료의 상호작용에 대한 기본 이해를 바탕으로 분석신호에 영향을 미치는 요인을 문헌연구를 통해 파악하고 이를 보정하기 위한 방법등을 살펴보았다.

추후 국내 토양환경분야에서 LIBS를 현장분석기술로 사용하기 위해서는 국내 토양 매질특성에 대한 파악과 기존 연구 분석을 통한 현장 분석 시 레이저 특성과 기기 장치배열 등의 최적화 조건을 도출할 필요가 있다. 또한 현장기술의 활용성을 극대화하기 위해 정량분석 기법을 도출해야 할 것이다. 분석적인 문제를 해결하기 위해 실험적 조건 과 시료매질의 영향을 살펴본 결과, 기존의 다양한 토양환경에서 내부표준물질 을 이용한 보정방법은 한계를 보이므로 표준밀도, 표준 온도, 삭마된 질량의 함수 등 다양한 보정 방법등의 접근을 통한 데이터 질 향상 정도를 바탕으로 매질의 영

향을 보정하고 통계적 기법을 통한 정량분석기법과 비교하여 정량 정성분석이 가능한 강력한 현장분석기술로 LIBS를 적용연구를 수행하는 것이 추후 연구방향이 될 수 있을 것이다.

## 사 사

이 연구는 부산대학교 2단계 BK21 연안환경시스템 사업단에 의해서 지원받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Adrain, R. S. and Watson, J. (1984) Laser Microspectral Analysis: A Review of Principles and Applications. *Appl. Phys.* D17, p.1915-1940
- Arca, G., Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S. and Tognoni, E. (1997) Trace element analysis in water by the laser induced breakdown spectroscopy technique. *Appl. Spectrosc.* v. 51, p. 1102-1105
- Autin, M., Briand, A. and Mauchien, P. (1993) Characterization by emission spectrometry of a laser-produced plasma from a copper target in air at atmospheric pressure *Spectrochim. Acta. Part B*48, p. 851-862.
- Barbini, R., Colao, F., Fantoni, R., Pallucci, A. and Capitelli, F. (1999) A pplication of laser induced breakdson spectroscopy to the analysis of metals in soil. *Appl. Phys.* A69, p. 175-178.
- Barrete, L. and Turmel, S. (2001) On-line iron-ore slurry monitoring for real ime process control pf pellet making processes using laser induced breakdown spectroscopy: graphite vs. total carbon detection. *Spectrochim. Acta. Part B*56, p.715-723
- Brech, F. and Cross, L. (1962) Optical micromission simulated by ruby laser. *Appl. Spectrosc.* v. 16, p.59
- Bulatove, V., Kransniker, R. and Schechltner, I. (1998) Study of Matrix Effects in Laser Plasma Spectroscopy by Combined Multifiber Spatial and Temporal Resolutions. *Anal. Chem.* v. 70, p. 5302-5311.
- Capitelli, F., Colao, F., Provenzano, M. R., Fantoni, R., Brunetti, G. and Sensi, N. (2002) Determination of heavymetlas in soil by laser induced breakdown spectroscopy. *Geoderma*, v. 106, p. 46-62.
- Capitelli, M., Eletskaa, A.V. and Capitelli, F. (2000) Non equilibrium and equilibrium problems in laser induced plasmas. *Spectrochim. Acta. Part B*55, p. 559-574.
- Castel, B.C., Talabardo, K, Smith, B.W. and Winefordner, J.D. (1998a) Variables influencing the precision of laser induced breakdown spectroscopy measurement. *Appl. Spectrosc.* v. 52, p. 1067-1624
- Castle, B.C., Knight, A.K., Visser, K., Smith, B.W. and Winefordner, J.D. (1998b) Battery powered laser-induced plasma spectrometer for elemental determinations. *J. Anal. At. Spectrom.* v. 13, p. 589-595
- Chaleard, C., Mauchain, P., Andre, N., Uebbing, J., Lacour, J.L. and Geertsen, C.(1997) Correction of matrix effects in quantitative elemental analsis with laser ablation optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* v. 12, p. 183-188
- Chan, W.T. and Russo, R.E. (1991) Study of laser material interactions using inductively coupledpalsam atomic emission spectroscopy. *Spectrochim. Acta. Part B*46, p.1471-1486.
- Ciucci, A., Palleschi, V. and Van de Stee, H.J.L. (1996) Trace pollutant analysis in soil by a time-resolvd laser induced breakdown spectroscopy technique, *Appl. Phys.* B63, p. 185-190.
- Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A. and Tognoni, E. (1999) New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* v. 53, p. 960-964.
- Corsi, M., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E. and Vallebona, C. (2000) Making LIBS quantitative: a critical review of the current approaches to the problem, *Res. Adv. Appl. Spectrosc.* v. 1, p. 41-46.
- Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E. and Vallebona, C. (2006) Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils. *Appl. Geochem.* v. 21, p. 748-755.
- Cremers, D.A. and Radziemski, L.J. (1983) Detection of cholorine and fluoreine in ari by laser induced breakdown spectrometry. *Anal. Chem.* v.55, p. 1252-1256
- Cremers, D.A. and Radziemski, L.J. and Loree, T.R. (1984) Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark. *Appl. Spectrosc.* 38, p. 721-729.
- Cremers, D.A. and Radziemski, L.J. (1987) *Laser spectroscopy and Its application*, Marcel Dekker, New York, p. 351-415.
- Davis, C.M., Telle, H.H., Montgomery, D.J. and Corbett, R.E. (1995) Quantitative analysis using remote laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta. Part B* 50, p. 1059-1075.
- Eppler, A.S., Cremers, D. A., Hickmott, D. D., Ferris, M. J. and Koskelo, A.C. (1996) Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy *Appl. Spectrosc.* v. 50, p. 1175-1181.
- Fisher, B.T., Johnsen, H.A., Buckley, S.G. and Hahn, D.W. (2001) Temporal gating for the optimization of laser induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals. *Appl. Spectrosc.* v. 55, p. 1312-1319.
- Gautier, C., Fichet, P., Menut, D., Lacour, J.-L., L'Hermite, D. and Dubessy, J. (2005) Quantification of the intensity enhancement for the double pulse laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta. Part B.* 60, p. 265-276.
- Gornushkin, I.B., Baker, S.A., Smith, B.W. and Winefordner, J.D. (1997) Determination of lead in metallic reference materials by laser ablation combined with laser excited atomic fluorescence. *Spectrochim. Acta Part B* 52. p. 1653-1662.
- Harmon, R.S., DeLucia, F.C., McManus, C.E., McMillian, N.J., Jenkins, T.F., Walsh, M.E. and Miziolek, A. (2006) Laser induced breakdown spectroscopy-An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineological, and envi-

- ronmental application. *Appl. Geochem.* v.21, p.730-747
- Hilbk-Kortenbruck, F., Noll, R., Wintjens, P., Falk, H. and Becker, C. (2001) Analysis of heavy metals in soils using laser induced breakdown spectrometry combined with laser induced fluorescence, *Spectrochim. Acta. Part B* 56, p. 933-945.
- Hohreiter, V. and Hahn, D.W. (2005) Dual pulse laser induced breakdown spectroscopy: time-resolved transmission and spectral measurements. *Spectrochim. Acta. Part B.* 60, p. 968-974.
- Hou, X. and Jones, B.T. (2000) Field instrumentation in atomic spectroscopy, *Micro Chem J.* v. 66, p. 115-145.
- Jensen, L.C., Langford, S.C., Dickinson, J.T., Addleman, R.S. (1995) Mechanic studies of laser induced breakdown spectroscopy of model environmental samples. *Spectrochim. Acta. Part B* 50, p. 1501-1519.
- Kim, D.E., Yoo, K.J., Park, H.K., Oh, K.J, Kim, D.W. (1997) Quantitative analysis of aluminum impurities in zinc alloy by laser induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* v. 51, p. 22-29.
- Lee, Y.I., Sawan, S.P., Thiem, T.L, Teng, Y.Y. and Sneddon, J. (1992a) Interaction of a laser beam with metals II. Space resolved studies of laser ablated plasma emission. *Appl. Spectrosc.* v. 46, p. 436-441.
- Lee, Y.I., Thiem, T.L. and Kim, G.-H (1992b) Interaction of a laser beam with metals : III. The effect of a controlled atmosphere in laser-ablated plasma emission. *Appl. Spectrosc.* v. 46, p. 1597-1604.
- Marquardt, B.J., Goode, S.R. and Angel, S.M. (1996) In Situ Determination of Lead in Paint by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe. *Anal. Chem.* v.68, p. 977-981.
- Martin, M.Z., Cheng, M.D. and Maretic, R.C. (1999) Aerosol measurement by laser induced plasma technique: a review. *Aerosol Sci. Technol.* v. 31, p. 409-421.
- Martin, M.Z., Wullschlegel, S.D., Garten, T.G. and Palumbo, A.V. (2003) Laser-Induced breakdown spectroscopy for the environmental determination of total carbon and nitrogen in soils. *App. Opt.* v. 42, p. 2072-2077.
- Multari, R.A., Foster, L.E., Cremers, D.A. and Ferris, M.J. (1996) Effect of sampling geometry on elemental emission in laser induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* v. 50, p. 1483-1499.
- Neuhauser, R.E., Panne, U., Niessner, R., Petrucci, G.A., Cavalli, P. and Omentetto, N. (1997) On line and in situ detection of lead aerosols by plasma spectroscopy and laser excited atomic fluorescence spectroscopy. *Anal. Chim. Acta.* v. 346, p. 37-48.
- Pakhomov, A.V., Nichols, W. and Borysow, J. (1996) Laser induced breakdown spectroscopy for detection of Pb in concrete. *Appl. Spectrosc.* v. 50, p. 880-884.
- Palanco, S, Bacana, J.M. and Laserma, J.J. (2002) Open path laser induced plasma spectrometry for remote analytical measurements on solid surfaces, *Spectrochim. Acta Part B* 57, p. 591-599
- Panne, U., Haisch, C., Clara, M. and Niessner, R. (1998) Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser induced plasma spectroscopy. Part I: normalization and plasma diagnostics. *Spectrochim. Acta. Part B* 53, p. 1957-1968.
- Piepmeier, E.H. (1986) Laser ablation for atomic spectroscopy. In: Piepmeier, E.H. (Ed.) *Analytical application of laser*, Wiley, New York, p. 627-669.
- Radziemski, L.J., Loree, T.R., Cremers, D.A. and Hoffman, N.M. (1983) Time Resolved Laser-Induced Breakdown Spectrometry of Aerosols. *Anal. Chem.* v.55, p. 1246-1252.
- Radziemski, L.J. and Cremers, D.A. (1989) *Laser induced plasma and applications*. Marcel Dekker, New York.
- Radziemski, L.J. (1994) Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation. *Microchem. J.* v. 50, p. 218-234.
- Radziemski, L.J., (2002) From laser to LIBS, the path of technology development, *Spectrochim. Acta. Part B* 57, p. 1109-1113.
- Rosswasser, S., Asimellis, G., Bromley, B., Hazlett, R., Martin, J., Pearce, T. and Zigler, A. (2001). Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS, *Spectrochim Acta Part B* 56, p. 707-714.
- Salle, B., Cremers, D.A., Maurice, S., Wiens, R.C. and Fichet, P. (2005) Evaluation of compact spectrograph for in situ and stand off laser induced breakdown spectroscopy analysis of geological samples on Mars missions. *Spectrochim. Acta Part B* 60, p. 805-815.
- Scaffidi, J., Pearman, W., Lawrence, M., Chance Carter, J., Colston, B.W. and Angel, S.M. (2004) Spatial and temporal dependence of interspark interactions in femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* v.43, p. 5243-5250.
- Schroeder, H., Schechter, I., Wisbrun, R. and Niessner, R. (1994) *Eximer lasers: The tools, Fundamentals of their interaction with matter, Fields of application*. Kluwer Academic publishers. p. 269-287.
- Theriault, G.A., Bodensteiner, S. and Liberman, S.H. (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.
- Todoli, J.-L. and Mermet, J.-M. (1998) Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B* 53, p. 1645-1656.
- Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M. and Cristoforetti, G. (2002) Quantitative micro analysis by laser induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. *Spectrochim. Acta. Part B* 57, p. 1115-1130.
- Vidal, F., Laville, S., Johnsotn, T.W., Barthelemy, O., Chaker, M., LeDrogff, B., Margot, J. and Sabsabi, M. (2001) Numerical simulation of ultrashort laser pulse ablation and plasma expansion in ambient air. *Spectrochim. Acta. Part B* 56, p. 973-986.
- Wachter, J. R. and Cremers, D.A. (1987) Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, v. 41, p. 1042-1048.
- Wainner, R.T., Harmon, R.S., Miziol, A.W., McNesby, K.L. and French, P.D. (2001) Analysis of environmental lead contamination: Comparison of LIBS field and laboratory instruments. *Spectrochimica Acta Part B* 56, p. 777-793.

- Wiggenhauser, H., Schaurich, D. and Wilsch, G. (1998) LIBS for non-destructive testing of element distributions on surfaces. *NDT&E International*, v. 31, p. 307-313.
- Winefordner, J.D., Gornushkin, I.B., Pappas, D., Matveev, O.I. and Smith, B.W. (2000) Novel uses of lasers in atomic spectroscopy. v.15, p. 1161-1189
- Wisbrun, R., Schechler, I., Niessner, R. and Schroder, H. (1993) Laser-induced breakdown spectroscopy as a fast screening sensor for environmental analysis of trace amounts of heavy metals in soil. *Anal. Methods Instrum.* v. 1, p. 17-22.
- Wisbrun, R., Schechler, I., Niessner, R., Schroder, H. and Kompa, K. L. (1994) Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy. *Anal. Chem.* v.66, p.2964-1975
- Xu, L., Bulatove, V., Gridin, V.V., and Schechler, I (1997) *Anal. Chem.* v. 69, p. 2103-2108.
- Yalcin, S., Crosley, D.R., Smith, G.P. and Faris, G.W. (1999) Influence of ambient conditions on the laser air spark. *Applied. Physics B.*, v.68, p. 121-130
- Yamamoto, K.Y., Cremers, D. A., Ferris, M. J., Foster, and Leeann E. (1996) Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument *Applied Spectroscopy*, v. 50, p. 222-233.

---

2007년 9월 11일 원고접수, 2007년 10월 22일 게재승인.