



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0077388
(43) 공개일자 2011년07월07일

(51) Int. Cl.

G01N 21/39 (2006.01) G01N 21/63 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0133948

(22) 출원일자 2009년12월30일

심사청구일자 2009년12월30일

(71) 출원인

광주과학기술원

광주 북구 오룡동 1번지

(72) 발명자

박기홍

광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 환경공학과

곽지현

광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 환경공학과

(74) 대리인

특허법인이상

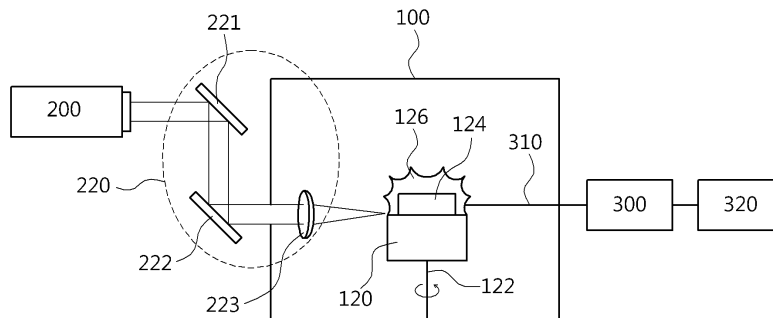
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 중금속 분석방법

(57) 요약

중금속 분석방법을 제공한다. 상기 중금속 분석방법은 시료에 1차 펄스 레이저를 조사하여 1차 플라즈마를 발생시키는 단계, 상기 1차 플라즈마가 소멸되기 전에 상기 1차 플라즈마에 2차 펄스 레이저를 조사하여 2차 플라즈마를 발생시키는 단계, 및 상기 2차 플라즈마로부터 발생된 빛을 감지하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GM03130

부처명 한국환경기술진흥원

연구관리전문기관

연구사업명 토양·지하수오염방지기술개발사업

연구과제명 이중펄스 레이저를 활용한 토양내 유류오염물질 및 중금속 실시간 현장 측정기술 개발

기여율

주관기관 광주과학기술원

연구기간 2009년 03월 01일 - 2012년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

시료에 1차 펄스 레이저를 조사하여 1차 플라즈마를 발생시키는 단계;
 상기 1차 플라즈마가 소멸되기 전에 상기 1차 플라즈마에 2차 펄스 레이저를 조사하여 2차 플라즈마를 발생시키는 단계; 및
 상기 2차 플라즈마로부터 발생된 빛을 감지하는 단계를 포함하는 중금속 분석방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 감지된 빛을 분석하는 단계를 더 포함하되,
 상기 감지된 빛을 분석하는 단계는
 파장에 따른 빛의 세기 그래프를 도출하는 단계; 및
 상기 그래프에서 바탕 연속선을 제거하여 타겟 원소들의 피크만을 확보하는 단계를 포함하는 중금속 분석방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 감지된 빛을 분석하는 단계를 더 포함하되,
 상기 감지된 빛을 분석하는 단계는
 파장에 따른 빛의 세기 그래프에서 비소에 대한 빛의 세기와 철에 대한 빛의 세기의 비를 구하는 단계; 및
 비소 농도에 대한 비소/철 빛의 세기 비 그래프인 표준 정량화 곡선에 상기 비소/철 빛의 세기의 비를 대입하여 비소의 농도를 얻는 단계를 포함하는 중금속 분석방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 표준 정량화 곡선은
 비소의 농도를 알고 있는 다수 개의 시료들로부터 제1항의 방법을 사용하여 빛을 감지하고, 상기 감지된 빛으로부터 파장별 빛의 세기 데이터들을 얻고, 상기 데이터들로부터 비소 농도에 대한 비소/철 빛 세기 비 그래프를 확보하는 것을 포함하여 얻어진 곡선인 중금속 분석방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 시료에 펄스 레이저를 조사할 때, 상기 시료는 일 방향으로 회전하는 것을 특징으로 하는 중금속 분석방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 중금속 분석방법은 상기 시료가 고정되는 시료 테이블;
 상기 시료 테이블과 이격되어 배치되고, 상기 1차 펄스 레이저 및 상기 2차 펄스 레이저를 발생시키는 레이저 발생부;
 상기 시료 테이블과 이격되어 배치되고, 상기 빛을 감지하는 검출부; 및

상기 검출부와 전기적으로 연결되고, 상기 감지된 빛을 분석하는 분석부를 포함하는 중금속 분석장치를 사용하여 수행하는 중금속 분석방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 분석방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중금속 분석방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기존에는 토양 중의 중금속 분석을 위한 방법으로서, 유도결합 질량분석기(ICP-MS; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 또는 원자흡수분광광도법(AAS; Atomic Absorption Spectrometry)등의 화학적 분석방법을 사용하였다.

[0003] 이러한 방법들은 오염대상 지역에 대한 대표성을 띠는 시료채취, 추출, 복잡한 정제과정을 거치며 많은 시간과 노력 및 고비용을 필요로 한다. 또한 고가의 분석기기와 숙련된 인력을 필요로 한다. 따라서 이런 단점을 극복하고 분석 정확도 및 신속한 분석 속도를 보장하면서 간편하고 신속하게 환경에 유해한 중금속 물질을 실시간 모니터링 할 수 있는 기술이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 분석 정확도를 보장하면서 간편하게 중금속 물질을 모니터링 할 수 있는 중금속 분석방법을 제공함에 있다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 중금속 분석방법을 제공한다. 상기 중금속 분석방법은 시료에 1차 펄스 레이저를 조사하여 1차 플라즈마를 발생시키는 단계, 상기 1차 플라즈마가 소멸되기 전에 상기 1차 플라즈마에 2차 펄스 레이저를 조사하여 2차 플라즈마를 발생시키는 단계, 및 상기 2차 플라즈마로부터 발생된 빛을 감지하는 단계를 포함한다.

[0007] 상기 분석방법은 상기 감지된 빛을 분석하는 단계를 더 포함하되, 상기 감지된 빛을 분석하는 단계는 파장에 따른 빛의 세기 그래프를 도출하는 단계, 및 상기 그래프에서 바탕 연속선을 제거하여 타겟 원소들의 피크만을 확보하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 또한, 상기 분석방법은 상기 감지된 빛을 분석하는 단계를 더 포함하되, 상기 감지된 빛을 분석하는 단계는 파장에 따른 빛의 세기 그래프에서 비소에 대한 빛의 세기와 철에 대한 빛의 세기의 비를 구하는 단계, 비소 농도에 대한 비소/철 빛의 세기 비 그래프인 표준 정량화 곡선에 상기 비소/철 빛의 세기의 비를 대입하여 비소의 농도를 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 여기서, 상기 표준 정량화 곡선은 비소의 농도를 알고 있는 다수 개의 시료들로부터 제1항의 방법을 사용하여 빛을 감지하고, 상기 감지된 빛으로부터 파장별 빛의 세기 데이터들을 얻고, 상기 데이터들로부터 비소 농도에 대한 비소/철 빛 세기 비 그래프를 확보하는 것을 포함하여 얻어진 곡선일 수 있다.

[0010] 상기 분석방법은 상기 시료에 펄스 레이저를 조사할 때, 상기 시료는 일 방향으로 회전하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0011] 상기 중금속 분석방법은 상기 시료가 고정되는 시료 테이블, 상기 시료 테이블과 이격되어 배치되고, 상기 1차 펄스 레이저 및 상기 2차 펄스 레이저를 발생시키는 레이저 발생부, 상기 시료 테이블과 이격되어 배치되고, 상

기 빛을 감지하는 검출부, 및 상기 검출부와 전기적으로 연결되고, 상기 감지된 빛을 분석하는 분석부를 포함하는 중금속 분석장치를 사용하여 수행할 수 있다.

효 과

- [0012] 상술한 바와 같이 중금속을 함유하는 시료에 1차 펄스 레이저 및 2차 펄스 레이저를 포함하는 이중펄스 레이저를 인가함으로써 이온화되는 입자의 양을 증가시킬 수 있으므로, 분석의 정확도가 향상될 수 있다.
- [0013] 또한, 시료에 1차 펄스 레이저를 조사하여 형성된 1차 플라즈마에 2차 펄스 레이저를 조사함으로써 입자의 여기가 쉬워질 수 있으므로, 여기가 잘 되지 않는 비소와 같은 물질의 분석이 가능해질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0015] 도 1은 본 발명에 따른 이중펄스 레이저 유도 플라즈마 분광분석 장치의 구조를 나타낸 모식도이고, 도 2는 본 발명에 따른 이중펄스 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법을 설명하기 위한 타이밍도이다.
- [0016] 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 이중펄스 레이저 유도 플라즈마 분광분석 장치는 반응챔버(100)를 구비한다. 상기 반응챔버(100) 내에는 버퍼가스로서 아르곤 가스가 주입될 수 있다.
- [0017] 상기 반응챔버(100)의 일 측부에는 시료(124)를 고정시킬 수 있는 시료 테이블(120)이 구비된다. 상기 시료 테이블(120)은 상기 반응챔버(100)의 일 측벽에 위치하거나, 상기 반응챔버(100) 중심부에 위치할 수 있다. 이 때, 상기 시료 테이블(120)은 반응챔버(100)와 연결된 고정축(122)에 고정될 수 있다. 상기 고정축(122)은 일 방향으로 회전 가능하도록 제조하여, 상기 시료 테이블(120)이 상기 고정축(122)을 따라 회전 가능하도록 제조할 수 있다.
- [0018] 상기 시료(124)는 중금속이 포함된 광미토양을 포함할 수 있으며, 상기 중금속은 As, Cd, Pb, Zn, Fe, Hg, Cr, Cu 또는 Ni일 수 있다. 상기 시료(124)는 분말 형태로 제조하거나, 펠렛(pellet) 형태로 제조하여, 상기 시료 테이블(120) 상에 고정될 수 있다. 만약, 상기 시료(124)가 분말 형태로 제조되는 경우, 상기 분말을 고정시키기 위한 별도의 시료고정편(미도시)이 구비될 수 있다.
- [0019] 한편, 상기 반응챔버(100)의 일 측부에는 펄스 레이저를 발생시키는 레이저 발생부(200)가 구비될 수 있으며, 상기 레이저 발생부(200)와 상기 시료(124) 사이의 이동선상에는 상기 레이저 발생부(200)로부터 발생된 펄스 레이저를 상기 시료(124)에 도달시킬 수 있도록 이동경로를 제공해주는 복수개의 광학렌즈(221, 222)와, 상기 펄스 레이저를 고에너지로 집속시켜주기 위한 집속렌즈(223)를 구비하는 레이저 위치 조절부(220)가 위치할 수 있다.
- [0020] 상기 레이저 발생부(200)로부터 발생된 펄스 레이저는 상기 시료(124)에 조사되어, 플라즈마(126)를 발생시킬 수 있다. 이 때, 상기 반응챔버(100) 내에 구비된 버퍼가스는 플라즈마 에미션(plasma emission)을 향상시킬 수 있고, 고농도를 가지는 원소를 포함하는 시료로부터 펄스 레이저가 자체흡수(self absorption)되는 현상을 감소시킬 수 있다.
- [0021] 상기 레이저 발생부(200)는 소정 시간 간격으로 1차 펄스 레이저와 2차 펄스 레이저를 발생시킬 수 있다. 이 때, 1차 펄스 레이저(1st P)와 2차 펄스 레이저(2nd P) 간의 소정 시간 간격은 1차 펄스 레이저(1st P)의 수명(life time)보다 짧을 수 있다.
- [0022] 구체적으로, 시료(124) 상에 1차 펄스 레이저(1st P)가 조사되는 경우, 상기 시료(124) 내의 입자들이 여기되어, 1차 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 만약, 1차 플라즈마가 소멸된 이후에 2차 펄스 레이저(2nd P)를 조사하여 2차 플라즈마를 발생시키는 경우, 상기 2차 플라즈마는 1차 플라즈마의 양과 동일할 수 있다.

- [0023] 그러나, 상기 1차 플라즈마가 소멸되기 전에 상기 1차 플라즈마에 2차 펄스 레이저(2nd P)를 조사하는 경우, 상기 1차 플라즈마의 온도가 높아지고, 여기된(excited) 입자의 양이 증가되어, 상기 2차 플라즈마의 양은 상기 1차 플라즈마의 양에 비해 현저하게 증가될 수 있다.
- [0024] 한편, 상기 시료(124)에 펄스 레이저를 조사할 때, 상기 시료(124)는 상기 고정축(122)의 회전에 의해 회전될 수 있다. 이 경우, 상기 펄스 레이저가 조사되는 시료(124)의 영역이 지속적으로 변화되기 때문에, 펄스 레이저가 집중되어 시료(124)에 크레이터(crater)가 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0025] 상기 펄스 레이저는 높은 에너지 밀도를 가지는 고체 레이저를 사용할 수 있다. 구체적으로, 고체레이저는 루비 레이저, Nd:YAG 레이저 등을 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 Nd:YAG 레이저를 사용할 수 있다.
- [0026] 한편, 상기 플라즈마들이 발생하는 영역에는 광섬유 센서(310)가 배치되고, 상기 광섬유 센서(310)와 전기적으로 연결된 검출부(300)가 배치될 수 있다. 상기 광섬유 센서(310)는 상기 플라즈마에서 발생하는 빛을 검출부(300)에 전달시킬 수 있으며, 상기 검출부(300)는 이러한 빛을 감지할 수 있다. 그 결과, 상기 감지된 빛은 상기 검출부(300)와 전기적으로 연결된 분석부(320)를 통해 분석될 수 있다. 상기 분석부(320)는 상기 시료(124) 내에 함유된 중금속을 정성분석 또는 정량분석할 수 있다.
- [0027] 이 때, 상기 검출부(300)로부터 감지되는 빛은 이중펄스 레이저를 사용하여 형성한 다량의 여기된 입자들로부터 발생하므로, 상기 검출부(300)로부터 감지되는 빛의 세기는 단일 펄스 레이저를 조사한 후에 감지되는 빛의 세기에 비해 강할 수 있다. 따라서, 상기 분석부(320)에서의 분석이 더욱 정확해질 수 있으며, 이중 펄스 레이저를 사용하여 입자들을 더욱 쉽게 여기시킬 수 있으므로, 비소와 같은 여기가 어려운 물질의 분석도 가능해질 수 있다.
- [0028] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 분석법을 이용하여 정성분석을 수행하는 과정을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0029] 도 3을 참조하면, 검출부에서 감지된 빛은 소정의 파장 범위에서 가장 높은 빛의 세기를 가지며, 피크로 표시된다. 이러한 소정의 파장 범위를 가지는 피크는 표준 원소의 파장 범위와 대응시키는 방법을 이용하여, 정성분석을 수행할 수 있다.
- [0030] 그러나, 검출부에서 감지된 빛을 이용하여 정성 분석을 하는 경우, 중금속과 같이 타겟 물질의 파장범위에 해당되는 피크(peak)와 더불어, 타겟 물질의 파장범위에 해당되지 않는 바탕 연속선들(base)이 존재할 수 있다(도 3의 a).
- [0031] 이와 같은 바탕 연속선들(base)은 중금속에 의한 것이 아니라 토양매질 자체의 특성에 의해 산란되는 빛일 수 있다. 따라서, 이러한 바탕 연속선들(base)은 분석의 신뢰성을 감소시키는 원인이 될 수 있다.
- [0032] 그러므로, 본 발명에서는 상기와 같은 매질의 영향을 최소화하고, 분석의 신뢰성을 향상시키기 위해, 타겟 물질의 파장범위에 해당되는 피크(peak) 및 바탕 연속선들(base)을 포함하는 데이터들을 확보한 후, 상기 바탕 연속선들(base)을 제거함으로써, 타겟 물질의 파장범위에 해당되는 피크(peak)만을 확보할 수 있다(도 3의 b).
- [0033] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 분석법을 이용하여 정량분석을 수행하는 과정을 설명하기 위한 그래프이다. 이하에서는 타겟 물질로서 비소에 한정하여 설명한다.
- [0034] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 시료 내의 비소 농도를 정량분석하기 위해, 비소의 농도를 알고 있는 다수 개의 시료들로부터 감지된 빛을 이용하여, 파장별 빛의 세기 데이터들을 얻고, 이로부터, 비소의 농도별 빛의 세기 그래프를 도출할 수 있다(도 4a).
- [0035] 상기 비소에 대한 빛의 세기를 토양 중에 함유된 주요 원소들에 대한 빛의 세기로 나누어, 비소의 농도에 대한 비소/주요원소 빛 세기 비 그래프인 비소의 표준곡선을 확보할 수 있다. 이 때, 상기 토양 중에 함유된 주요 원소들은 철, 마그네슘, 알루미늄 및 실리콘일 수 있다.
- [0036] 비소 농도에 대한 비소/철 빛 세기 비 그래프의 선형도(R^2)는 0.91이 도출되었으며, 비소/마그네슘, 비소/알루미늄 및 비소/실리콘의 경우 선형도(R^2)는 각각 0.91, 0.75 및 0.58이 도출되었다(도 4b). 이는 비소 농도에 대한 비소 빛 세기 그래프의 선형도(R^2)인 0.22 (도 4a)에 비해, 선형도(R^2)가 상당히 증가된 것을 알 수 있다.

[0037] 그 중에서도, 비소/철 빛 세기 비의 선형도(R^2)는 0.91로 1에 가장 가까운 값을 나타내며, 기울기 또한 비소/마그네슘 세기 비에 비해 약 2 배 이상 높은 값을 보이므로 표준 정량화 곡선으로 사용하기에 적합함을 알 수 있다.

[0038] 이와 같이 비소/철의 표준 정량화 곡선을 확보한 상태에서 농도를 알지 못하는 비소를 함유하는 시료의 빛의 세기를 그래프를 확보한 후, 상기 그래프로부터 비소/철 빛 세기 비를 구하고, 상기 비소/철 빛 세기비를 상기 표준곡선에 대입하여, 비소의 농도를 정량화할 수 있다. 상술한 바와 같이, 중금속에 대한 표준곡선을 확보함으로써 분석 정확도를 보장하면서 간편하게 중금속을 정량분석을 수행할 수 있다.

[0039] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명에 따른 이중펄스 레이저 유도 플라즈마 분광분석 장치의 구조를 나타낸 모식도이다.

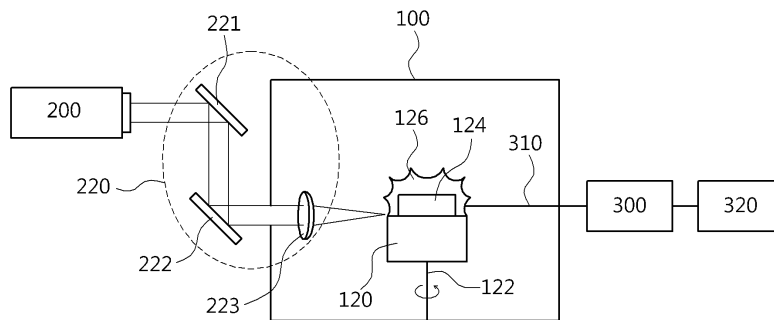
[0041] 도 2는 본 발명에 따른 이중펄스 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법을 설명하기 위한 타이밍도이다.

[0042] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 분석법을 이용하여 정성분석을 수행하는 과정을 설명하기 위한 그래프이다.

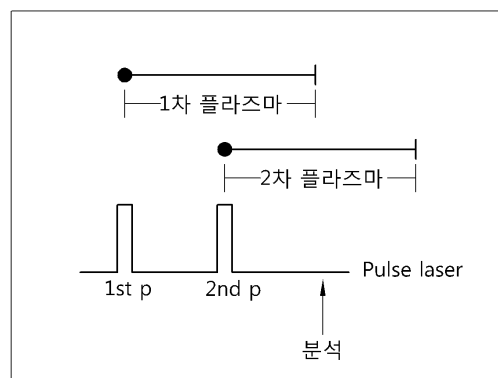
[0043] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 분석법을 이용하여 정량분석을 수행하는 과정을 설명하기 위한 그래프이다.

도면

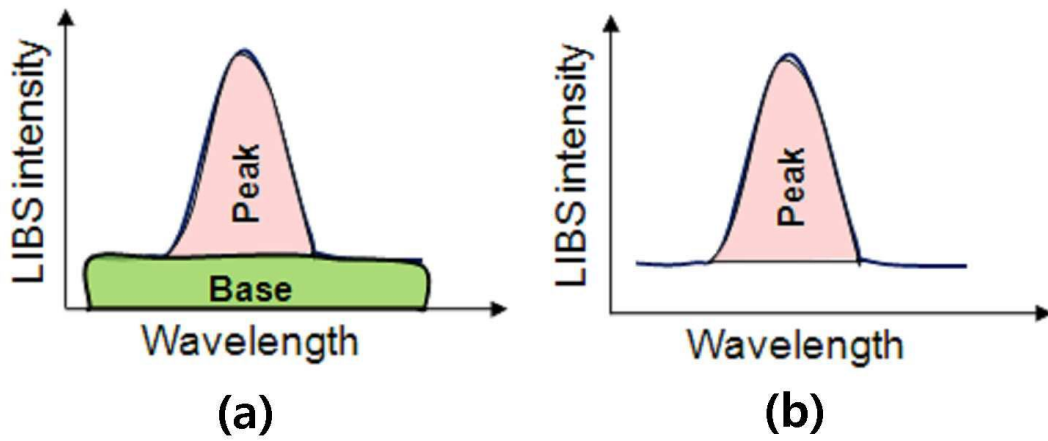
도면1



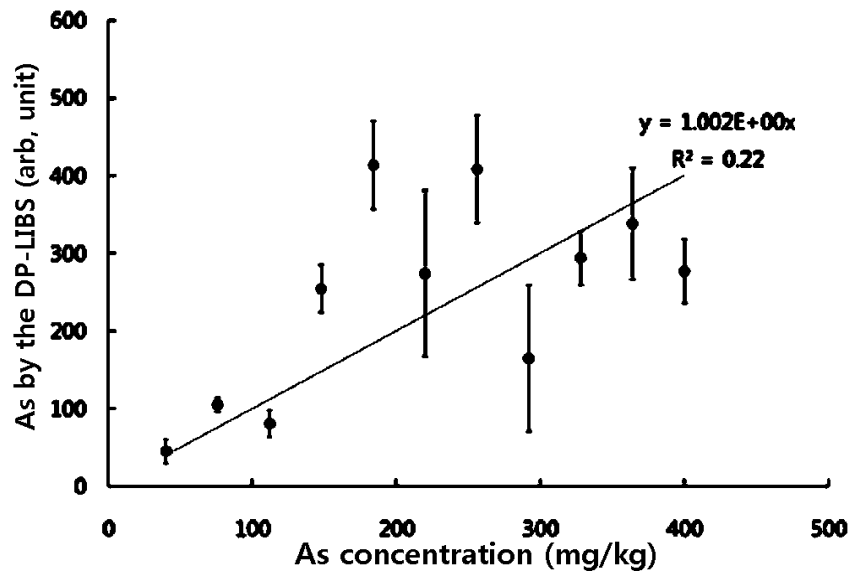
도면2



도면3



도면4a



도면4b

