

KAERI/RR - 1257/93

光纖維를 利用한
遠隔 螢光 測定 技術研究

Applications of Optical Fiber to the Remote
Fluorescence Analysis

KAERI

韓國原子力研究所

提 出 文

所 長 貴 下

본 보고서를 "光纖維를 利用한 遠隔 螢光 測定 技術研究"
課題의 最終 報告書로 提出합니다.

1993 年 12 月 日

研 究 分 野 : 레이저 加工 및 光計測

課 題 責 任 者 : 申 章 秀

研 究 員 : 金 德 炫

研 究 員 : 李 壽 浩

監 修 委 員 : 金 光 石

要約文

I. 題 目

光纖維를 利用한 遠隔 螢光 測定 技術研究

II. 研究의 目的 및 重要性

형광 분광 기술을 이용한 분석법은 검출한계가 비교적 낮고 장치의 설계나 취급이 용이하므로 타 분석법에 비해 자연환경이나 산업 및 생체내의 극미량 물질 분석등에 폭넓게 활용되고 있다. 특히, 원자력 산업은 산업의 특성상 방사능하에서의 시료 분석이 불가피한 경우가 많다. 재처리 공정에서와 같이 높은 방사능하에서의 우라늄 농도 측정은 지금까지는 주로 시료를 채취하여 처리하는 방법을 사용하고 있으므로 안정성에 문제가 있는 실정이다.

최근에 내방사선·저전송 손실의 광섬유 개발과 고출력 펄스레이저의 개발에 힘입어 radiation 에 견디기 힘든 전자 회로 계통의 노출없이 control room 내에 검출 장치 및 레이저 시스템을 설치하여 원격으로 단지 광섬유와 간단한 optics 만의 노출로 우라늄 형광을 정량적으로 측정하는 방법이 폭넓게 연구되고 있다.

본 연구는 방사능 오염지역이나 핵주기 공정상에서의 우라늄 용액 시료를 안전하고 효율적으로 분석하기 위하여 광섬유를 이용한 원격 우라늄 형광 측정 기술 개발을 목적으로 하고 있다.

III. 研究 內容 및 範圍

본 과제 수행의 첫해인 작년에는 높은 radiation 영역에서나 다양한 시료에서의 우라늄 형광 측정에 대비하기 위한 실험이 이루어졌다. 즉, radioactive 한 영역에서의 우라늄 농도 측정시 필수적인 내방사선 광섬유와 optics 를 사용한 optrode 를 설계 제작하여 다양한 시료에서의 우라늄 형광 측정에 대하여 연구하였고, 내방사선 optical fiber 와 optics 로 optrode 를 설계 제작하여 펄스형 질소 레이저를 이용한 원격 제어 우라늄 형광 측정 실험을 수행한 바 있다.

또한 원격 형광 분석에서 야기되는 현장 시료의 다양성에 대비하기 위하여 변환 공정 시료중의 우라늄 농도를 측정하는 연구를 수행하였고, 방해물질이 다량 함유된 시료에서의 우라늄 형광측정을 수행하였으며, 아울러 우라늄 취급 종사자들의 체내 우라늄 피폭을 감시하기 위한 urine 속의 극미량 우라늄 측정법을 개발한 바 있다.

2 차년도인 금년에는 지난해의 실험에서 문제점으로 대두된 optrode 에서의 효율적인 집광 문제를 해결하기 위한 연구가 중요한 테마가 되었으며, 아울러 형광을 이용한 다중 물질 분석에 대비하기 위한 형광신호의 전산 처리 기술 확립에 주력하였다.

IV. 研究結果 및 活用に 대한 建議

지난해까지는 레이저 전송용 광섬유와 형광 전송용 광섬유를 각각 따로 사용하는 두가닥 광섬유 system 을 사용하였다. 그러나 이 경우 광축이 서로 다르기 때문에 optrode 내에서 형광을 효과적으로 집광하기에는

어려움이 많았다. 이를 극복하기 위하여 금년에는 optical chopper 를 이용하는 단일 광섬유 사용 system 을 확립하였으며, 이를 이용하여 재처리 용액에서 매질로 사용되고 있는 질산 매질에서의 우라늄 형광을 측정하였다. 또한, 형광감쇄 곡선상의 여러점에서의 형광 intensity 를 이용하여 time = 0 에서의 형광 intensity 계산법을 개발함으로써, 여러개의 형광곡선이 겹쳐있을 때 각각을 deconvolution 해 낼 수 있는 기틀을 마련하였고, 아울러 열렌즈 측정기술을 개발하여 형광측정 기술과 상호 보완적으로 사용될 수 있는 기술을 확립함으로써 앞으로의 새로운 연구 방향을 제시하였다.

Summary

I. Project Title

Applications of Optical Fiber to the Remote Fluorescence Analysis

II. Objective and Importance of the Project

The analytical techniques of fluorimetry have attracted much attention in trace analysis due to their simple instrumentations, the ease of sample handling procedures, and the very low detection limits. The fluorimetry has been widely applied to the analysis of pollutants in environment and to the bio-assays.

In the nuclear industry, the use of the remote sensing or the remote handling techniques is very important to the treatment of radioactive materials. Recently, the remote sensing techniques applicable to nuclear industry have been improved along with the development of the radiation-resistive and low optical-loss fiber optic devices.

An attempt was made in this study to develop the remote sensing techniques for uranium concentration measurement which could be applied to the samples of radioactivity or those in radioactive area.

III. Scope and Contents of the Project

We developed a fluorimetry for uranium concentration measurement which could be applied to the samples of radioactivity or those having many contaminants. The optrode, which is an important device to the remote fluorescence sensing, was designed and built for the fluorescence measurement of uranium in the aqueous uranium samples.

The fluorescence measurement system built last year was designed to use two strings of optical fiber. One is used to transmit laser radiation to the optrode which is immersed in the sample solution, and the other to transmit fluorescence from the optrode to the detector. But, in this case, the alignment of optics for collection of fluorescence is very difficult due to the tilted arrangement of the fluorescence transmitting fiber with the laser transmitting fiber axis. Therefore a new design to solve the above mentioned problem is needed to the effective measurement of fluorescence.

The uranium fluorescence measurement was performed using a sample in HNO_3 medium. And, the method of fluorescence signal processing was renewed by adapting a least square analysis technique. A new method of measuring light absorption was developed using thermal lens effect. The method can be a complement one for the fluorescence measuring technique.

IV. Results and Proposal for Applications

The remote uranium fluorescence sensing method using optical fibers and a KAERI-built optrode was developed for applying to the samples of radioactivity or those encountered in the nuclear fuel cycle.

The fluorescence measurement system built last year used two strings of optical fiber, *i.e.*, one for laser transmission and the other for fluorescence transmission. That system was appeared to be difficult to align the optical components within the optrode. Therefore, we adapted a new system using a single optical fiber string. The laser radiation and the fluorescence transmitted through a single fiber. An optical chopper blade especially designed using a stainless steel plate, thickness of 1 mm, was located between the laser and the optical fiber at an angle of 45° to the laser beam axis. The laser beam was transmit through the light part of the chopper blade, and the fluorescence coming from the optical fiber was reflected with an angle of 90° on the blind part of the blade which was polished for effective light reflection. The new system solved the alignment problem faced in the earlier system. Also, the system will be more useful than that using dichroic mirror which has some limitation on the wavelength selection. Therefore the new system will be applicable to the system of various laser wavelengthes or fluorescence wavelengthes, *i.e.*, to the fluorescence measurement of lanthanides or actinides.

The uranium fluorescence in the HNO_3 medium was measured. The uranium in HNO_3 medium was frequently encountered in the reprocessing process. Therefore the remote measurement of the reprocessing sample is

important due to the high level radioactivity. The uranium in HNO_3 medium was appeared to absorb the radiation of 337 nm largely, however, the fluorescence was more effective when the excitation was done at 416 nm. The excitation at 416 nm was performed by using a N_2 laser-pumped dye laser, Coumarin 440. It was revealed that the use of 416 nm wavelength was recommandable for uranium fluorescence measurement in HNO_3 medium.

The method of fluorescence signal processing was renewed by adopting a least square analysis technique to the calculation of fluorescence intensity at time=0. The new method is applicable to the deconvolution of fluorescence signals which are emitted with many noise signals.

An analytical technique using thermal lens effect induced by laser absorption of the sample was developed. A preliminary experiments using Thymol blue solution and uranium standard solution were performed. The method was confirmed to be useful as a complementary one to the fluorescence measurement technique.

目 次

제 1 장 서 론	12
제 2 장 우라늄 형광의 원격측정 기술	
제 1 절 서 설	15
제 2 절 장치구성	15
제 3 절 실험 결과 및 고찰	23
제 4 절 결 언	28
제 3 장 형광신호의 전산처리	
제 1 절 서 설	29
제 2 절 이론적 배경 및 실험	30
제 3 절 실험장치의 구성	46
제 4 절 실험결과 및 결론	47
제 4 장 열렌즈효과를 이용한 광흡수 측정	
제 1 절 서 설	55
제 2 절 이론적 배경	56
제 3 절 열렌즈효과를 이용한 농도 분석	67
제 4 절 실험과정 및 결과	71
제 5 장 결 론	82
참 고 문 헌	83
부 록	85

表 · 目 次

표 4-1. Detection limit of plutonium at various oxidation states	68
표 4-2. Applications of thermal lens effects	70

그 립 目 次

그림 2- 1. Fluorescence measurement system using an optical fiber	17
그림 2- 2. Structure of optrode	20
그림 2- 3. Chopper system used for fluorescence reflection	22
그림 2- 4. Oscillogram obtained using a home-made chopper blade	24
그림 2- 5. Uranyl absorption spectrum in 0.5 M HNO ₃	26
그림 2- 6. Fluorescence signal of uranium in HNO ₃ solution	27
그림 3- 1. Fluorescence signal of uranyl ion	33
그림 3- 2. Fluorescence signal of uranyl ion with log scale	34
그림 3- 3. Variation of χ^2 vs. polynomial coefficients	37
그림 3- 4. Tortuous path of grid search in two dimensions	39
그림 3- 5. Simplex method	44
그림 3- 6. Logic scheme to replace the former simplex	45
그림 3- 7. Schematic diagram of the experimental apparatus	46
그림 3- 8. Fluorescence of uranyl ion	49
그림 3- 9. Fitting data for simplex method	50

그림 3-10. Performance of the simplex method	51
그림 3-11. Calculated fluorescence intensity by simplex method	52
그림 3-12. Delay time vs. calculated parameters	53
그림 3-13. Fitting data numbers vs. calculated parameters	54
그림 4- 1. Optical path variation induced by thermal lens effect	62
그림 4- 2. Apparatus for thermal lens experiment using single laser beam	72
그림 4- 3. Thermal lens signals obtained using a digital oscilloscope	73
그림 4- 4. Thermal lens signal and laser transmittance vs. concentration	75
그림 4- 5. Thermal lens signal when the sample concentration is high	76
그림 4- 6. Thermal lens signals vs. laser power	77
그림 4- 7. Experimental set-up for measuring uranium thermal lens signal	79
그림 4- 8. Apparatus for thermal lens experiment using dual beams	80
그림 4- 9. Thermal lens signal intensity vs. uranium concentration	81

제 1 장 서 론

원자료를 많이 보유하고 있고 계속 증가하고 있는 실정에서, 우리나라 취급자들의 안전성 향상을 위하여 원격 우라늄 농도 측정이 불가피하며, 이를 위해서는 미량 우라늄 분석법과 원격 제어 우라늄 농도 측정이 필수적이다. 최근에 미량 우라늄 농도 측정을 위해 많이 사용하고 있는 방법이 형광의 lifetime 과 파장을 동시에 이용하는 time-resolved laser-induced fluorimetry 이다.

형광 분광 기술을 이용한 분석법은 타 분석법에 비해 검출한계가 비교적 낮기 때문에 자연환경이나 산업 및 생체내의 극미량 오염 물질 검출에 매우 유용한 분석 수단이다. 특히 각종 레이저의 발달에 힘입어 고출력의 다양한 파장 선택이 가능하여졌기 때문에 광원으로서의 레이저 활용은 지속적으로 증가하고 있다. 레이저의 단일 파장성은 고전적인 광원을 사용했을 때 광원의 파장 선폰이 넓음으로써 나타나는 선택도의 감소를 극복하게 하였으며, 또한 레이저의 높은 출력은 검출한계를 훨씬 낮출 수 있게 하였다.

먼저 본 연구과제 수행에서 기본이 되는 time-resolved laser-induced fluorimetry 의 원리에 대해 간단히 설명하고자 한다. 본 방법은 우라늄 원소의 고유 형광 파장과 lifetime 을 동시에 이용하는 방법으로, 여기 광원인 펄스형 질소레이저로 시료를 여기시키면 우라늄 이온이 내는 녹색의 독특한 형광을 발하게 되고, 또 우라늄 형광의 lifetime 이 비교적 길다는 점을 동시에 이용하고 있다. 즉, 3 nsec 의 짧은 펄스폭을 갖는 질소 레이저 (337.1 nm) 로 시료를 여기시키면 우라늄 이온은 청색 (496 nm, 516 nm, 540 nm) 의 강한 형광을 내게 되는데, 이는 대부분의 유기물들이 내는 400 nm 의 파장과는 차이가 있어 interference 필터로 쉽게 유기물들이 내는

형광을 제거할수 있으며, 또한 유기물들이 갖는 형광의 lifetime 이 1 μsec 이내로 매우 짧기 때문에 금방 decay 하게 되므로 수십 μsec 동안 천천히 decay 하는 우라늄 이온의 형광은 delay time 과 gate time 을 이용하여 거의 완전히 분리해 낼 수 있다는 원리를 이용하고 있다.

고출력 레이저의 개발과 더불어 '80 년대 중반 이후 전송 손실이 적은 내방사선 광섬유의 개발 및 우수한 sensitivity 를 갖는 검출 시스템의 개발에 힘입어 광섬유를 이용한 원격 제어 우라늄 형광 분석에 대한 연구가 활발하다. 지금까지는 원자력 산업에서의 재처리 공정이나 높은 radiation 하에서의 우라늄 농도 측정은 주로 시료를 채취하여 측정하는 방법을 사용하여 왔다. 고출력 레이저 및 내 방사선 · 저전송 손실을 갖는 광섬유의 개발에 힘입어 시료 채취없이 내방사선 광섬유와 간단한 optics 만의 노출로 직접 우라늄 형광을 정량적으로 측정할 수 있는 방법이 계속 연구되고 있다. 본 연구는 원격 제어에 의한 형광 분석시 시료 채취없이 직접 우라늄 농도를 측정할 수 있는 방법을 연구하는데 목적을 두고 있다. 즉, 높은 radiation 영역에서 광전송 손실이나 변형이 없는 광섬유 및 optics 등의 재료의 선택, 측정하고자 하는 시료의 구성 성분에 따른 분석 방법등에 대한 대책을 다각적으로 연구 분석함으로써 간단한 optrode 만의 노출로 우라늄 형광을 측정할 수 있는 방법을 연구하였다.

1 차년도인 지난해에는 방사선 영역에서의 원격 제어 형광 분석시 필수적인 내 방사선 광섬유 및 optics 의 재질 및 특성에 대하여 검토하였고, 이를 이용한 원격 제어 우라늄 형광 측정의 기초 실험을 수행한 바 있으며, 현장에서 야기되는 시료의 pH 및 시료속에 존재하는 우라늄 형광 quencher 들의 영향, 시료 온도 변화에 대한 형광 신호의 변화등을 연구하였고, 2 차년도인 금년에는 1 차년도의 연구에서 문제점으로 대두된 측정 시스템을 개선하여 단일 광섬유에 의한 레이저 및 형광의 전송 체제를 확립하였고,

신호의 중첩시 적용이 용이하도록 형광 감쇄곡선상의 여러점에서의 intensity 를 이용한 $time = 0$ 에서의 형광 intensity 계산 방법을 개발하였다. 또한 미량 원소 분석에 있어서 형광측정법과 더불어 상호 보완적으로 사용할 수 있는 열렌즈 측정법을 연구하여 차기 연구 테마로써의 가치를 검토하였다.

제 2 장 우라늄 형광의 원격측정 기술

제 1 절 서 설

원격 우라늄 형광 분석 기술을 연구하는 중요한 이유는 높은 radiation 영역에서 시료 채취없이 직접 우라늄 농도를 측정하는 것과 실시간 우라늄 농도 분석이 요구되는 공정에서의 활용일 것이다.

최근 10 여년간의 광통신 발전과 더불어 통신 기술중에서 fiber-optics 의 응용분야가 급속한 발전을 이루어 왔으며, fiberscope 와 image guide 로의 활용이 활발하다. Image guide 로 사용되는 fiber-optics 의 재질로는 multi-component glass 와 silica glass 로 크게 구분할 수 있다. Multi-component glass 로 만들어진 image guide 는 약 30 년전부터 많이 사용되어 왔으며, 의학분야에서 확고한 자리를 잡아가고 있다. 그러나 재질의 성질 및 제조과정상의 문제때문에 방사능하에서의 observation 과 inspection 에 응용하기에는 다소의 문제점이 있다.

Silica image guide 는 radiation resistivity 가 우수하여 원자력 발전소내의 radiation 영역에서 안전한 observation 및 inspection 을 위한 시스템에 활용이 가능하며, 온도 250 °C 의 radiation 영역에서 10^6 R ~ 10^7 R 인 높은 dose 상태에서도 긴 시간동안 노출시켜 사용한 예가 있기도 하다.

제 2 절 장 치 구 성

Silica 광섬유를 이용한 원격 제어 형광 분석 장치는 크게 여기광원,

시료와 직접 맞는 optrode, optrode 에서 나온 형광을 검출하기 위한 신호검출부, 검출한 신호를 처리하기 위한 신호처리부로 나눌수 있다. 다음 그림 2-1 은 본실험에서 사용한 실험 system 의 개략도이다. 본 장치의 특징은 지금까지는 레이저 전송용 광섬유와 형광 전송용 광섬유를 각각 따로 설치하여 사용하던 것을 단일 광섬유로 두가지 목적을 달성할 수 있도록 구성하였다는 것이다. 두가닥의 광섬유를 사용하게 되면 형광을 집광하는 optrode 에서의 optics align 이 매우 어려운 단점이 있었다. 자세한 설명은 형광신호처리부에서 하고자 한다.

1. 여기광원

원격 레이저 형광 분석시 여기광원인 레이저의 선택은 매우 중요하다. 시료의 종류에 따라 흡수스펙트럼과 형광스펙트럼이 다르므로 먼저 측정하고자 하는 시료의 흡수 및 형광 스펙트럼을 분석하여야 한다. 본 연구실에서 개발한 미량 우라늄 형광분석장치에서는 질소레이저를 그대로 사용하고 있으나, 시료의 매질에 따라 흡수파장이 달라지므로 적절한 레이저의 선택이 필요하다.

재처리 용액과 같이 질산이 많이 섞인 용액에 대하여 광섬유를 사용한 원격 실시간 우라늄 형광분석을 할 경우에는 시료 자체의 흡수파장이 다르므로, 이때는 eximer laser pumped dye laser 나 Nd:YAG 레이저의 3 고조파 성분을 유도 라만 scattering 에 의한 방식으로 선택하여 얻은 416 nm 파장을 사용하고 있다. 본 실험장치에서는 미국 LSI 제품의 질소레이저를 사용하였으며, 출력 130 μ J, 펄스폭 3 ns 및 최대 20 Hz 의 반복율을 나타내고 있다. 레이저빔을 optical fiber 앞단에 집광시켜 주기

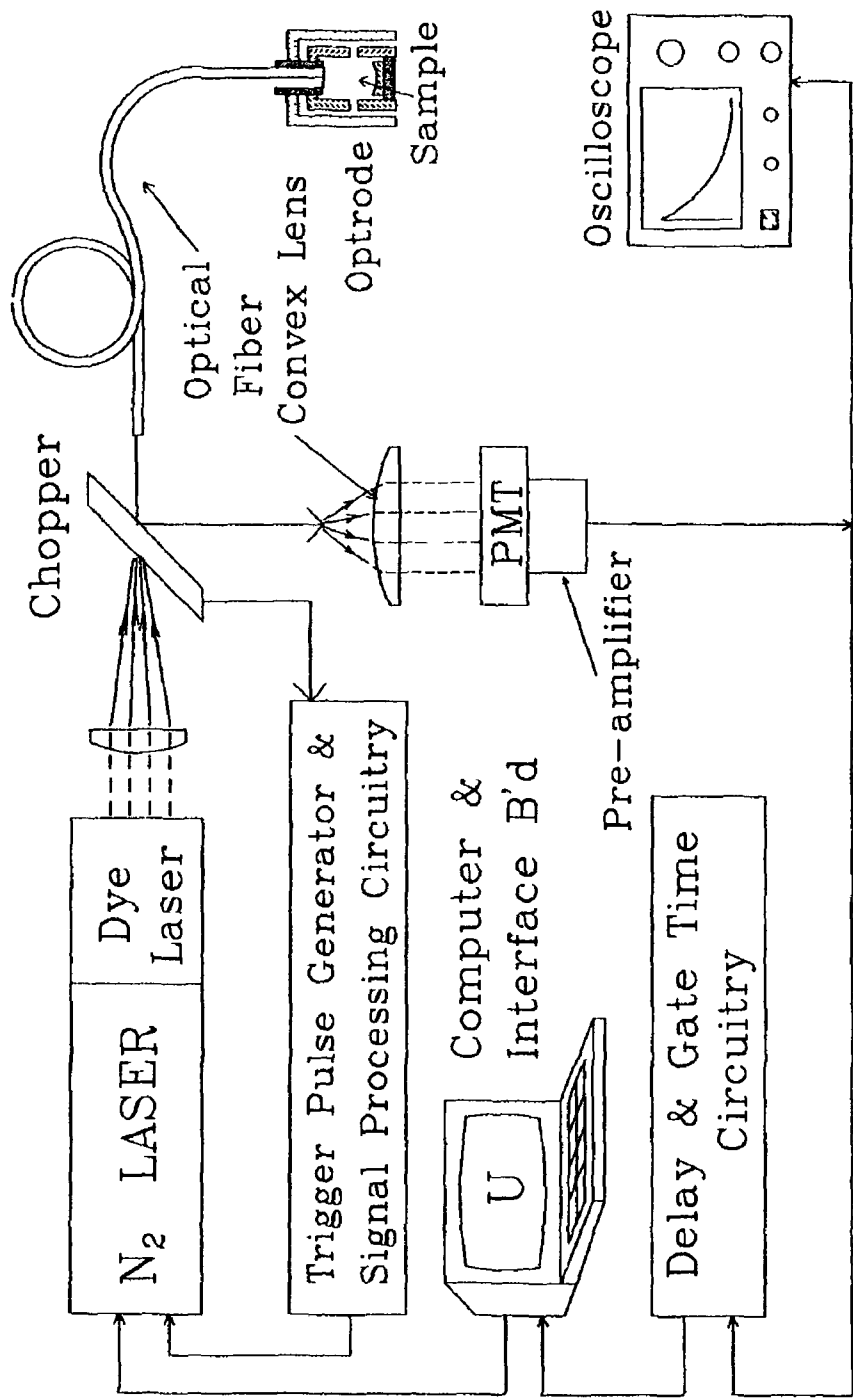


Fig. 2-1. Fluorescence measurement system using an optical fiber

위하여 집광 lens 로는 UV 광이 잘 투과되도록 재질이 quartz 인 볼록렌즈를 사용하였으며, 초점거리는 $f = 30 \text{ mm}$ 이었다.

2. 광섬유 및 Optrode

가. 광섬유

광섬유의 내방사선 연구[2-1~3]는 '80 년 중반부터 활발히 진행되었으며, 자세한 구조 및 특성은 1 차년도 보고서, KAERI/RR-1142/92,에 기술한 바 있다. 여기서는 단지 중요한 특성 몇가지를 소개하고자 한다. 먼저 내방사선 광섬유의 구조는 core 부분, cladding 및 지지층으로 구성되어 있다. Core 를 둘러싸고 있는 cladding 은 BF_3 를 첨가한 재질로 MCVD 방법에 의해 제작되어 있으며, 외부는 지지층으로 이루어져 있다

한편, core 의 재질에 따라 radiation resistivity 가 다른데, OH^- 와 Cl^- 가 없는 core 에서는 방사선에 의한 induced-loss 가 거의 없는 것으로 알려져 있다.

높은 방사선 영역에서 쓸 수 있는 내 방사선 광섬유의 core material 로는 10^7 R/h 하에서 OH^- 와 Cl^- 가 존재하지 않는 pure-silica 로서, core packing density 가 30-45% 이고, cladding 의 두께가 1.8-2.2 μm 일 때 radiation-induced loss 가 가장 적음이 확인된 바 있다.

내방사선 광섬유를 형광분석에 사용할 경우 UV 와 가시광 영역에서의 전송 손실이 거의 존재하지 않으므로 우라늄의 원격 제어 형광분석에 주로 사용하고 있는 여기광원의 파장인 416 nm 와 337 nm 의 전송은 물론 우라늄 형광 516 nm 에 대한 전송 손실도 거의 존재하지 않는다. 본

연구에서는 내 방사선 광섬유와 비슷한 특성을 가진 core 재질이 pure-silica 인 광섬유, Fiber Guide Ind., dia. 2.5 mm, core dia. 1.5 mm, 를 사용하였다.

나. Optrode

유동시료에 사용할 Optrode 의 설계에 있어서는 외부 빛에 의한 background 잡음을 최소화하고, 시료의 유동을 보다 자유롭게 하므로써 시료의 농도 변화에 쉽게 적용할 수 있도록 설계하여야 한다. 그림 2-2 는 앞서 설명한 내용을 바탕으로 설계 제작한 optrode 의 구조이다. 본 optrode 는 뒤 mirror 의 위치가 background 잡음과 형광 intensity 에 미치는 영향이 매우 심함을 고려하여, optrode 내부의 mirror 중심과 광섬유의 중심이 일치하게 하였고, 전방향으로 방출되는 형광을 보다 많이 수광할 수 있도록 설계하였다.

3. 형광신호검출부

Optical fiber (Fiber Guide Ind.) 는 UV 영역 (질소 레이저의 파장인 337 nm) 에서도 전송 손실이 거의 없는 재질로 약 6 m 를 사용하였다. Optrode 에서는 $f = 12$ mm 인 mirror 를 사용하여 발생된 형광이 최대한 많이 수광될 수 있도록 하였다.

지난해까지는 레이저 전송 및 형광 전송에 각각 다른 광섬유를 사용하였다. 이때 optrode 내에서의 optics align 이 어렵다는 단점이 있어서 금년에는 optical chopper 를 사용하여 단일가닥의 광섬유로 레이저 및 형광을 전송할 수 있는 시스템을 구성하였다.

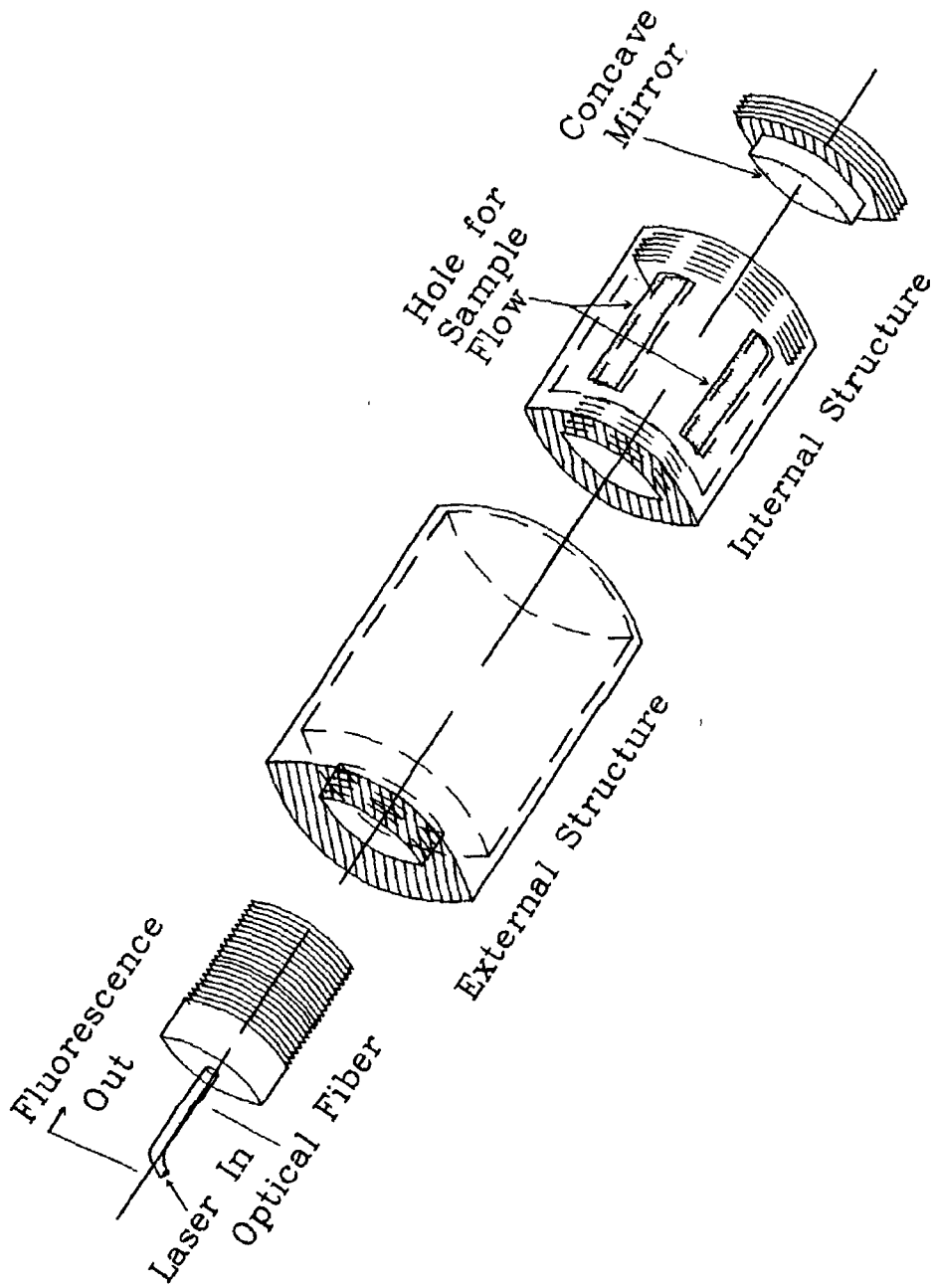


Fig. 2-2. Structure of optrode

Optical chopper 는 미국 Stanford Research Systems Inc. 사의 Model SR-540 을 사용하였으며, chopper blade 는 자체내에서 stainless steel plate ($t_h = 1 \text{ mm}$) 로 제작하였다. 그림 2-3 에 사용한 chopper system 을 나타내었다.

그림에서 보듯이 blade 는 직경이 10 cm 이며 약 8 도 정도의 각도로 서로 대칭되는 부분에 두개의 light 부분을 만들었고 나머지 부분은 polishing 하여 빛이 잘 반사하도록 하였다.

Chopper blade 를 laser 광축에 대하여 45 도가 되도록 놓으면 laser 는 blade 의 light 부분에서 통과하게 되고, 되돌아 오는 형광은 blade 의 dark 부분에서 90 도 방향으로 반사되어 PM tube 로 들어간다. 질소레이저의 펄스시간은 3 ns 이므로 blade 의 light 부분을 통과하는데 전혀 지장을 받지않으며, optrode 로 부터 들어오는 우라늄 형광은 수십 μs 의 lifetime 을 가지므로 형광 감쇄 곡선상의 충분히 많은 점에서의 형광강도를 측정하여 $t_{\text{time}}=0$ 에서의 형광강도를 계산해낼 수 가 있다. (계산과정은 제 3 장 참조)

이와같은 단일 광섬유 이용 system 을 확립함으로써 광학계의 단순화를 이루었으며, 특히 dichroic mirror 를 사용해도 같은 효과를 거둘 수 있으나 이때의 파장 제한성을 극복하므로써 훨씬 실용성을 향상시킨 것으로 판단하고 있다.

4. 신호처리부

신호처리부[2-4]에는 time-resolved fluorimetry[2-5~10]에서 필수적인 delay time 과 gate time 조절기가 있으며, 이는 레이저 trigger 펄스를 이용하여 일정시간동안 delay time 을 뚫으로써 레이저 동작시 발생하는 전기적 잡음과 짧은 lifetime 을 갖는 유기물 형광을 제거할 수 있도록

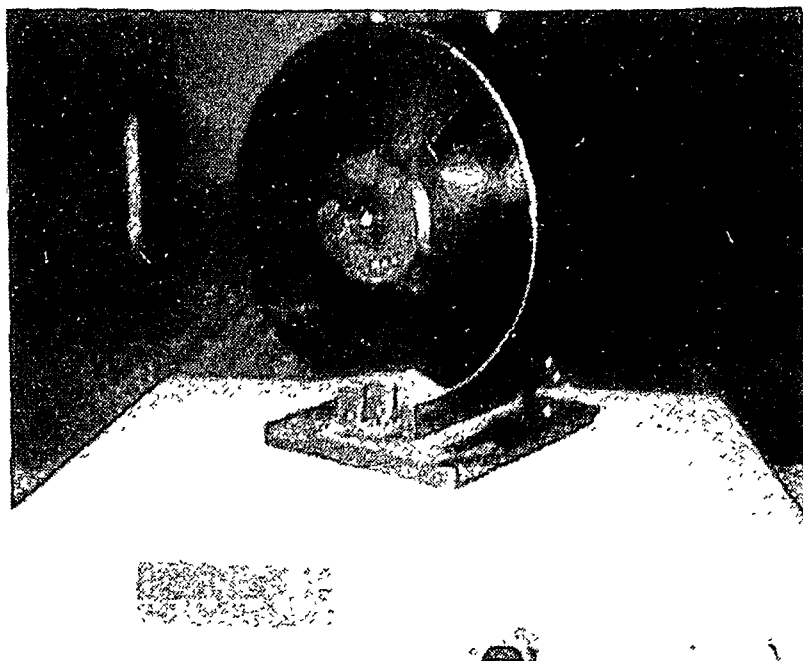


Fig. 2-3. Chopper system used for fluorescence reflection.

하였다. 미량 형광은 신호 증폭을 위해 PM tube 및 pre - amplifier 를 거치도록 구성하였다. 보다 편리한 원격제어를 위해 IBM-PC 로 모든 동작 및 신호처리가 가능하게 하였다. 즉, 인터페이스 보드의 DIO (Digital Input/Output)를 통해 레이저를 동작시키고, optical fiber 로부터 받은 형광 신호는 A/D converter 에 의해 컴퓨터로 처리하여 자동으로 농도가 display 되고, 또한 데이터가 저장되도록 하였으며, 보다 정확한 분석을 위해서 20 회 반복하여 합한 값을 평균하여 데이터 처리에 사용하였다. 매번 나오는 신호는 oscilloscope 로 항상 관찰할 수 있게 하였다.

제 3 절 실험 결과 및 고찰

원자력 산업에서 흔히 접하게 되는 우라늄 수용액은 대개 매질이 인산이거나 질산인 경우가 많다. 지난해에는 인산 매질에서의 우라늄 형광 특성을 연구한 바 있으며, 금년에는 질산 매질에서의 우라늄 형광 특성 연구에 주력하였다.

먼저 새로 구성된 chopper 를 이용한 단일 광섬유 system 의 효율성을 평가하기 위하여 우라늄이 들어가 있는 시료에서의 형광신호와 우라늄이 들어있지 않은 시료에서의 신호를 상호 비교하였다. 다음 그림 2-4 는 chopper blade 를 사용하여 꾸민 단일 광섬유 이용 system 으로 얻은 우라늄 형광의 신호이다. 위의 oscillogram 은 우라늄이 들어있는 시료에서의 신호이고, 아래의 oscillogram 은 우라늄이 들어있지 않은 시료에서의 신호이다. 그림에서 보듯이 우라늄으로부터 발생한 형광신호를 농도측정에 사용할 수 있을 만큼 충분히 긴 lifetime 동안 측정할 수 있음을 알 수 있다.

원격측정이 가장 효율적으로 적용될 수 있는 분야는 사용후 핵연료를

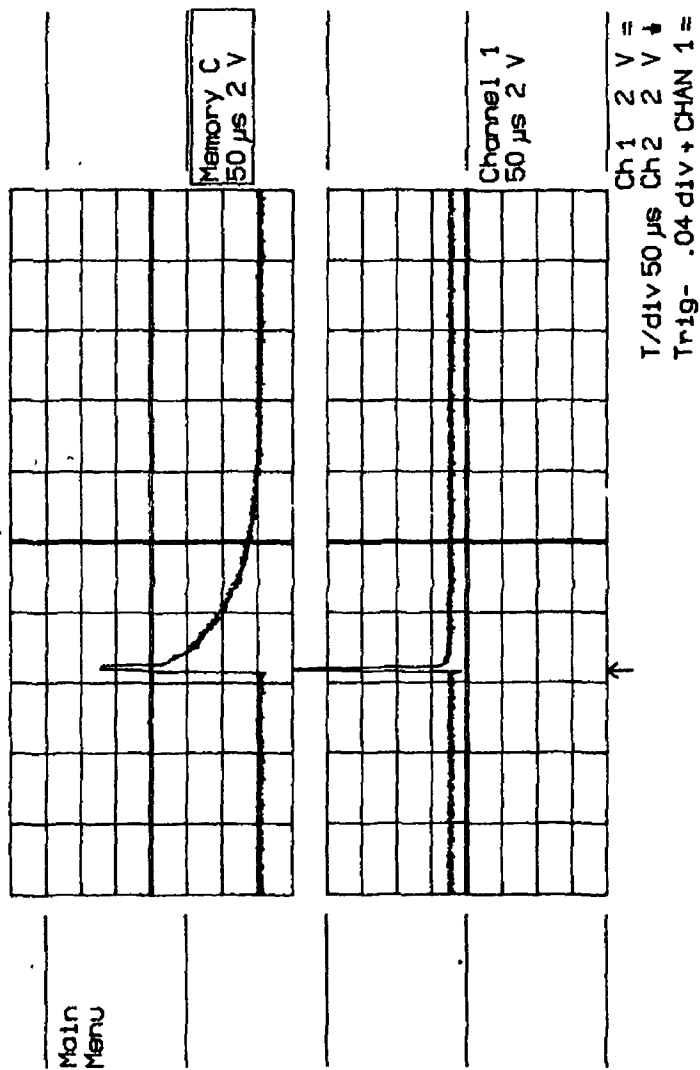


Fig. 2-4. Oscillogram obtained using a home-made chopper blade.

(top : with uranium, bottom : without uranium)

시료로하는 경우일 것이며, 이때 핵연료의 처리 용액은 질산 매질의 용액이된다. 따라서 이 경우에 대비하기 위하여 질산 매질에서의 우라늄 형광을 측정하였다. 먼저 질산 매질에서 우라닐 이온의 파장에 따른 광흡수를 그림 2-5 에 나타내었다. 그림 2-5 에서 보듯이 광흡수는 0.5 M HNO₃ 용액인 경우 325 nm 와 416 nm 에서 흡수가 있음을 보여주고 있으며, 특히 325 nm 근처에서 흡수 강도가 매우 크다. 그러나 비록 광흡수가 325 nm 에서 좋다고 하여도 광섬유에서의 파장별 전송특성 또는 여기파장에 따른 형광강도의 차이가 있을 수 있으므로 질산 매질인 경우 어느 파장을 사용하는 것이 효율적인지는 실험을 통하여 규명되어야 한다.

실제로 다음 그림 2-6 은 재처리 용액과 거의 동일한 3 M 질산 용액을 시료로 하여 337 nm 의 질소레이저와 416 nm 의 색소레이저를 사용하여 얻은 우라늄 형광신호이다. 실험에 사용한 416 nm 파장은 Coumarin 440 색소셀을 질소레이저로 광펌핑하여 얻었으며, 질소레이저에 비해 약 1/6 의 강도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 416 nm 의 색소레이저를 사용하였을 때 레이저의 강도가 작음에도 불구하고 더 큰 형광강도를 나타내었으며, 이로써 질산 매질에서의 우라늄 형광측정에는 416 nm 의 파장을 선택하여 사용하는 것이 질소레이저를 그대로 사용하는 것보다 훨씬 유리함을 알 수 있었다.

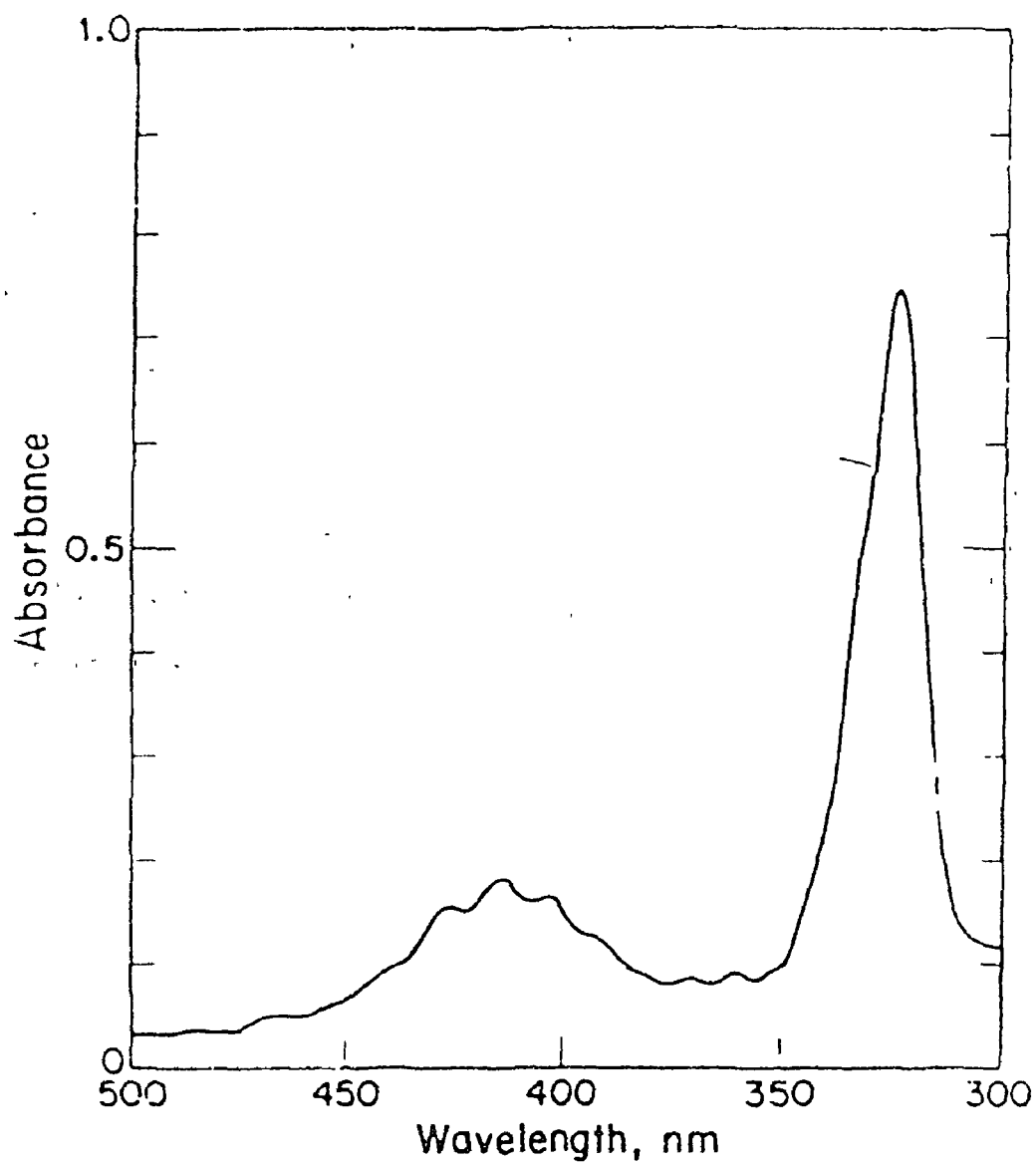


Fig. 2-5. Uranyl absorption spectrum in 0.5 M HNO₃

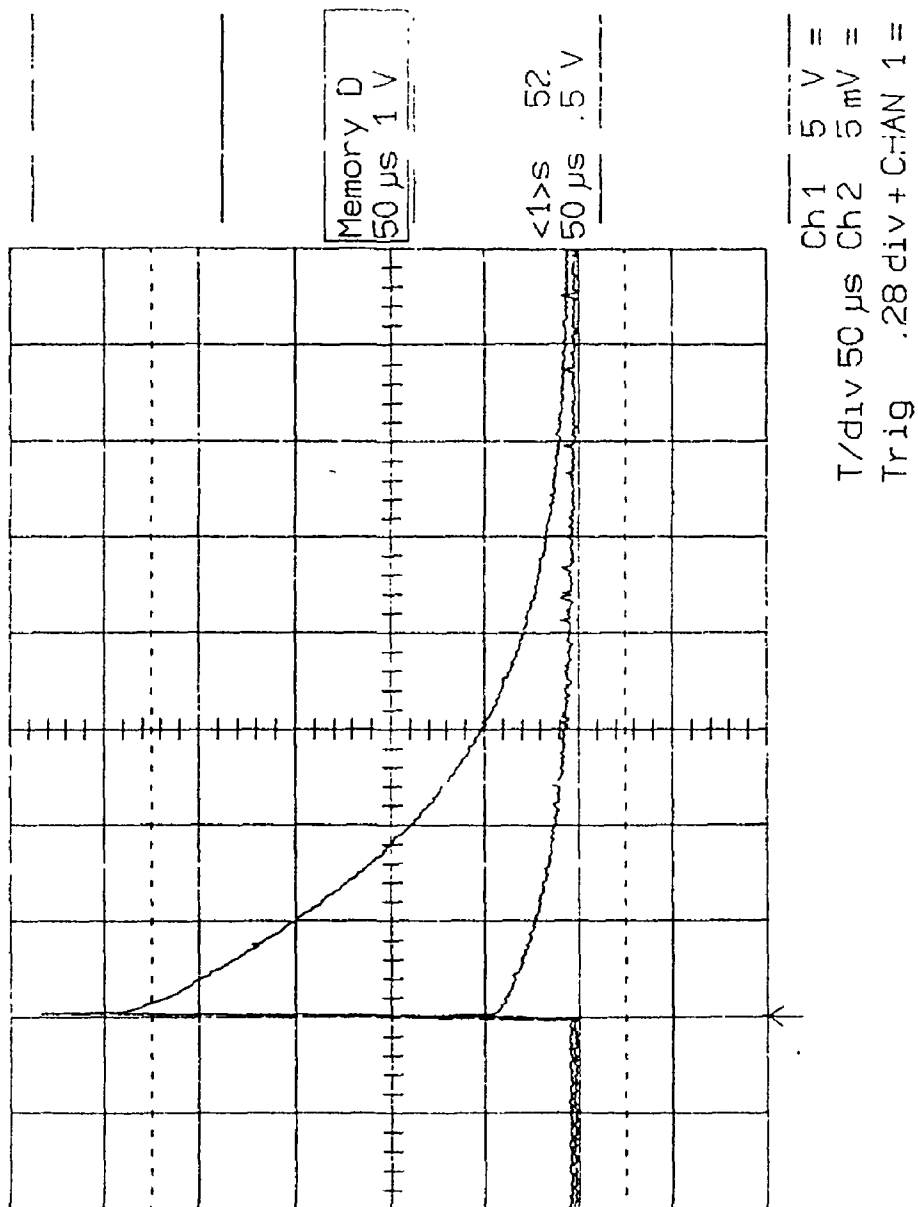


Fig. 2-6. Fluorescence signal of uranium in HNO_3 solution using a 416 nm Dye Laser (Coumarin 440) or a 337 nm N_2 Laser (upper : Dye Laser, Lower : N_2 Laser).

제 4 절 결 언

내 방사선 재질의 광섬유와 펄스형 질소 레이저를 이용한 원격 제어[2-9] 실시간 우라늄 형광 측정 방법을 개발하였다. 본 연구에서는 시료와 직접 맞닿는 optrode 설계 및 제작에서 레이저빔으로 최대한 많은 형광을 유도하고, 발생한 우라늄 형광을 최대한 모으면서 외부 빛에 의한 noise 영향을 최소로 할 수 있도록 하였다. 또한 지난해까지 두가닥의 광섬유를 사용하여 각각의 광섬유로 레이저빔 및 형광을 전송하던 것을 금년에는 optical chopper 를 특별히 개조하여 레이저 및 형광이 하나의 광섬유로 유도될 수 있는 장치를 구상하였다. 이 경우 두가닥의 광섬유를 사용할 때 optrode 내에서의 집광상의 어려움을 극복할 수 있었으며, system 도 간단하여 훨씬 효과적임이 입증되었다.

단일 광섬유 이용 system 을 질산 매질에서의 우라늄 형광 측정에 활용하였다. 원자력 산업에서 재처리 용액은 질산 매질로 존재하게 되므로 본 장치를 방사능 시료의 원격분석에 대한 활용 가능성을 확인하기 위해서는 질산 매질에서의 우라늄 측정이 중요하였다. 측정 결과 416 nm 에서 광흡수는 비록 337 nm 에서 보다 적으나 형광 강도는 416 nm 에서 더 높게 나타났다. 즉 질산 매질에서의 우라늄 형광측정은 337 nm 의 질소레이저를 사용하는 것보다 416 nm 의 색소레이저를 사용하는 것이 훨씬 유리함이 입증되었다.

제 3 장 형광신호의 전산처리

제 1 절 서 설

레이저를 이용한 형광분석은 형광신호의 초기값 유도와 lifetime 의 계산에 의하여 이루어 진다. 본 연구의 1 차년도에서는 두 구간 적분법을 이용하여 형광신호의 초기치와 lifetime 을 유도하였다. 이러한 방법은 단일 형광물질이 용액에 녹아있을 경우 매우 용이하다. 그러나 용액속에 여러 종류의 형광물질이 녹아 있어서, 형광속에 파장이 다른 여러 가지 종류의 다른 빛이, 다른 lifetime 을 가지고 함께 존재할 경우 이 방법으로 여러 물질의 농도를 동시에 분석하는 것은 불가능하다. 그러나 특정 원소의 형광만을 통과시키는 band pass filter 를 사용하거나, lifetime 이 크게 다른 원소들의 혼합물일 경우 두 구간 적분시 delay time 및 gate time 를 조절하여 특정 원소의 형광만을 측정함으로써 혼합액의 농도를 분석 할 수 있다. 그러나 특정 원소의 형광 파장이 측정하고자 하는 다른 원소와 중복되거나, 혼합 원소들의 lifetime 이 비슷하여 delay time 과 gate time 만으로는 분리가 불가능할 때 다른 방법이 모색되어야 한다. 일반적으로 용액속에 여러가지 형광물질이 녹아 있을 경우, 각 물질의 농도를 알기 위하여 형광의 파장과 시간에 따른 형광의 양을 구체적으로 알 수 있어야 한다.

본 장에서는 여러가지 형광물질들이 한 용액속에 공존해 있을 때, 이들 물질의 농도를 분석하는 방법에 대하여 이론적으로 규명하고, 특히 형광 파장이 비슷하고 lifetime 이 다른 원소의 경우 농도분석을 위하여 simplex 방법을 제시하였으며, 실제로 단일 원소의 lifetime 과 초기치를 유도하였다.

제 2 절 이론적 배경 및 실험

형광의 강도에 영향을 미치는 대표적인 요인은 lifetime quencher 의 농도와 온도등이 있다. 이들을 보정하는 방법에는 초기치 유도법이 많이 사용된다. 본 절에서는 초기치를 유도하는 여러가지 방법을 소개하며 그 특징을 알아보고 그것들의 장단점을 논하고자 한다. 초기치 유도법에는 형광신호의 두 지점을 이용하는 방법과, 두 구간 적분법과 least square fitting 법으로 구분되며, 두 구간 적분법과 두 지점을 이용하는 방법은 기존의 보고서에서 상세히 설명하였으므로 여기서는 생략하기로 한다.

1. Fitting 방법에 의한 초기치 유도법

이론적으로 생각할 때 단일 지수함수적으로 감소하는 형광의 초기치를 유도하는 것은 두지점의 형광을 알면 가능하다. 그러나 형광신호를 PM tube 를 이용하여 100 - 1000 배 증폭하는 과정에서 고주파의 noise 도 함께 증폭된다. 이런 이유때문에 단순히 두지점의 data 만을 이용하는 것은 형광값의 재현성 (reproducibility)을 유지하기가 어렵다. 이러한 단점을 보완하기 위한 방법으로는 여러개의 형광값을 평균하여 고주파 noise 를 제거하거나, 일정 구간을 적분하여 고주파 성분의 noise 신호를 약화시키거나, data point 를 여러 곳으로 하여 least square fitting 하는 방법을 들 수 있다. 본 연구에서는 마지막에 소개한 방법을 이용하였다.

가. LOG 값을 이용한 선형 Fitting

일반적으로 fitting 이라함은 어떤 데이타 값을 나타내는 수식과 실제 데이타와의 차이의 제곱을 최소로 하는 (3-2) 식과 같은 조건에서 (3-1) 식의 a_i 를 찾는 데 있다.

$$y(x) = \sum_{k=1}^{N_p} [a_j X_j(x)] \quad (3-1)$$

N_p : polynomial 의 갯수

$$\chi^2 = \sum_1^{N_d} \left[\frac{1}{\sigma_i^2} [D_i - y(x_i)]^2 \right] \quad (3-2)$$

N_d : 데이타의 총 갯수

σ_i : D_i 값의 variance

D_i : 측정된 데이타값

$y_i(x_i)$: 계산된 데이타 값

$y(x)$ 가 측정된 데이타의 값을 대변하기 위하여, 즉 오차가 최소가 되기 위하여 다음식이 성립하여야 한다.

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \chi^2 = \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{i=0}^{N_d} \left[\frac{1}{\sigma_j^2} [D_j - y(x_i)]^2 \right] = 0 \quad (3-3)$$

이 식은 모든 polynominal 의 계수 a_i 에 대해서 성립하여야 하므로
 정하고자 하는 계수의 갯수와 같은 수의 방정식 (3-3) 이 존재하므로 a_i
 는 연립방정식을 풀면 쉽게 모두 구할 수가 있다. 만약 임의의 x point 에
 대한 데이터의 정보가 한개라면 윗식에서 σ_i 는 무시되고 (3-3) 식은
 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dx^2}{da_k} = 0 = 2 \sum_i^{N_d} \sum_j^{N_p} [a_j X_j(x_j) - D(x_j)] X_k(x_j) \quad (3-4)$$

$$A_{jk} = \sum_{i=1}^{N_d} X_j(x_i) X_k(x_i) \quad (3-5)$$

$$B_k = \sum_{i=0}^{N_d} D(x_i) X_k(x_i) \quad (3-6)$$

윗식을 정리하면,

$$\sum_{j=0}^{N_p} a_j A_{jk} - B_k = 0 \quad (3-7)$$

와 같이 되고 이 식에서 매트릭스 A_{jk} 와 B_k 를 구하면 a_j 를 구할 수
 있다. 그러나, 이 방법은 지수함수적으로 감소하는 형광신호에 log 를
 취함으로써 비선형 계수인 lifetime 을 선형계수로 바꿈으로써 가능하다. 즉,
 형광신호의 일반식 $I = I_0 e^{-t/\tau}$ 에서 log 를 취하면 $\log(I) = \log(I_0) - t/\tau$ 의

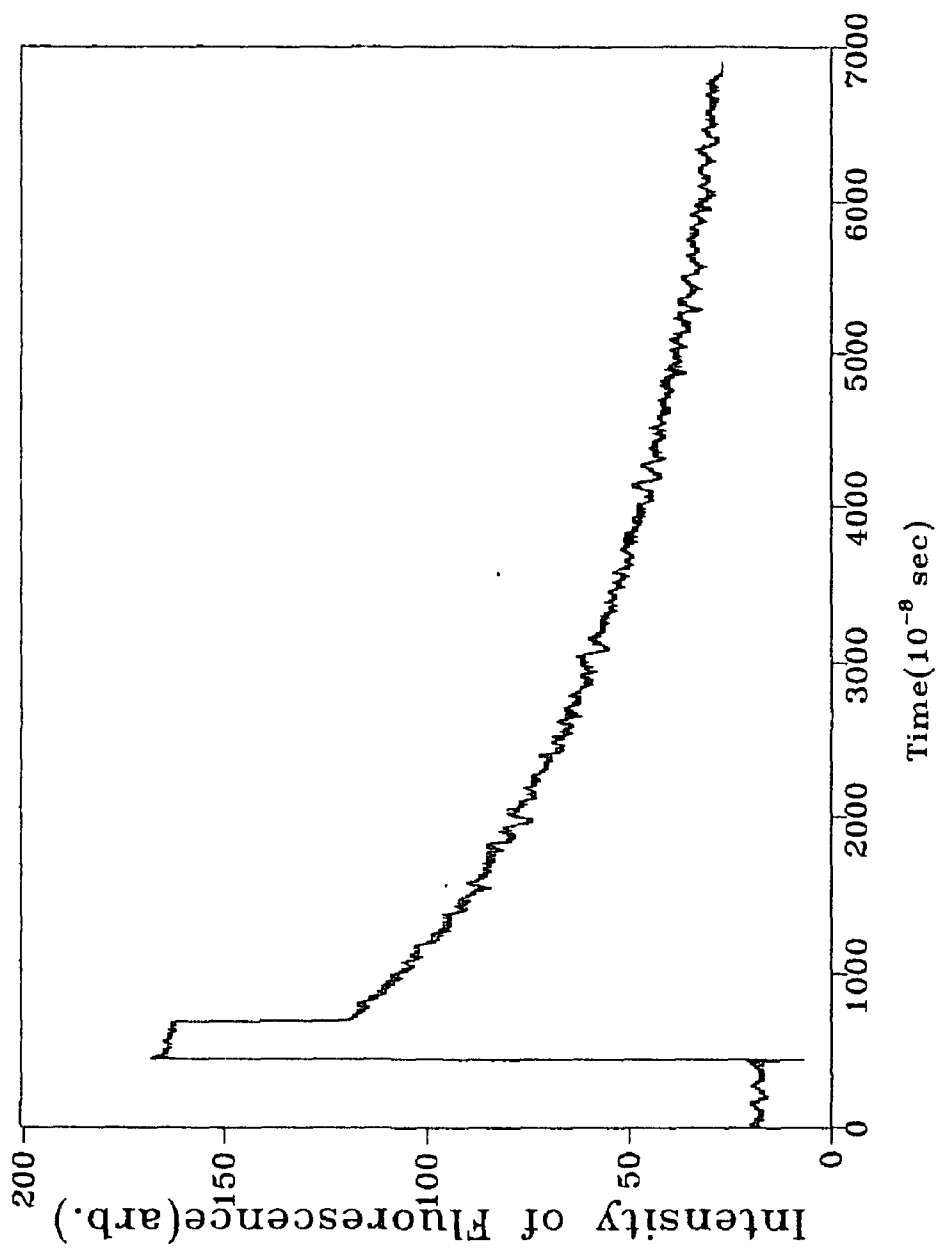


Fig. 3-1. Fluorescence signal of uranyl ion.

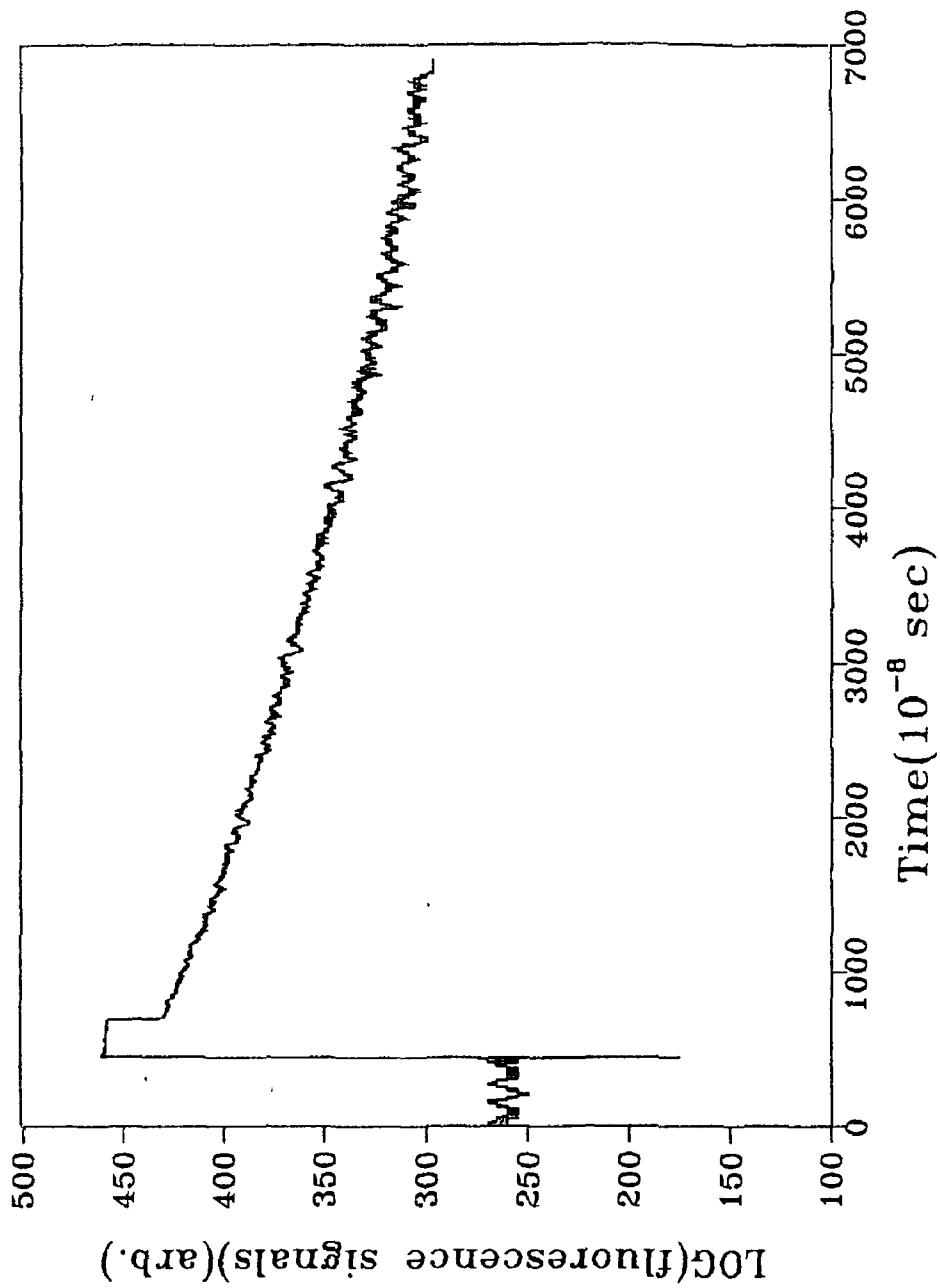


Fig. 3-2. Fluorescence signal of uranyl ion with log scale.

끝이 되어서 알고자하는 계수 I_0 와 τ 를 선형적인 fitting 에 의하여 구할 수 있다.

그림 3-1 은 형광신호를 그림 3-2 는 log 를 취한 후의 형광신호를 나타낸 것이다. 이러한 신호의 Fitting 은 앞에서 살펴본 방법으로, 즉 polynomial 의 각 계수를 정하는 방법에 의하여 쉽게 이행된다. 이 방법은 논리가 간단하고 계산속도가 빠른 장점이 있으나, 형광신호가 2 가지 이상의 용질에 의하여 형성되는 경우 즉 형광량이 $A_1e^{-t/\tau_1} + A_2e^{-t/\tau_2}$ 꼴로 표시되는 경우 그 계수를 구할 수 없는 단점이 있다. 실제로 형광분석의 최종목표는 다종의 용질에 의한 형광을 수학적으로 deconvolution 하여 각 용질의 농도를 동시에 분석하는데 있으므로 log 를 취하여 비선형 계수를 구하는 것은 일반성이 결여된다. 그리고 그림 3-2 에서 보듯이 형광신호의 log 값이 순수하게 1 차 함수꼴로 나타나지 않으므로 그 효용 가치는 두 구간 적분법과 같이 단일 용질에 의한 형광에만 사용된다. 다중원소에 의한 형광의 분석은 아래에서 설명하겠다.

나. 비선형 Fitting 에 의한 방법

Time resolved fluorometric data 는 레이저 펄스가 시료에 조사된 후 수 마이크로초 동안에 일어나는 형광들을 검출함으로써 시작된다. 이때 형광의 intensity 는

$[D]_{wt}$ 로 시간과 파장에 의존한다.

w : 측정된 파장의 종류

t : 측정된 시간의 종류

만약 어떤 용질의 형광이 다른 용질의 형광에 영향을 미치지 않고 또 형광의 양에 광검출기가 선형적으로 변한다면, 파장 i 로 시간 j 에서 검출되는 형광량 D_{ij} 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^n A_{ik} C_{kj} \quad (3-8)$$

A_{ik} : k 용질의, 파장 i 에서의 빛의 양

C_{kj} : k 용질의, 시간 j 에서의 들뜬상태 농도

즉, 어떤 파장에서의 형광은 모든 형광물질의 형광량을 더한 것이 된다.

윗식에서 deconvolution 이란 A_{ik} 를 구하는 것이며, C_{kj} 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C_{kj} = I_j e^{-\frac{j\Delta t}{\tau_k}}$$

Δt : A/D converter 에 의하여 변환되는 데이터 point 의 시간 간격

τ_k : k 용질의 life time

즉, 레이저에 의한 형광의 시간적인 변화를 나타내는 식의 일반적인 모양은 다음과 같으므로,

$$I_0 = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + \dots \quad (9)$$

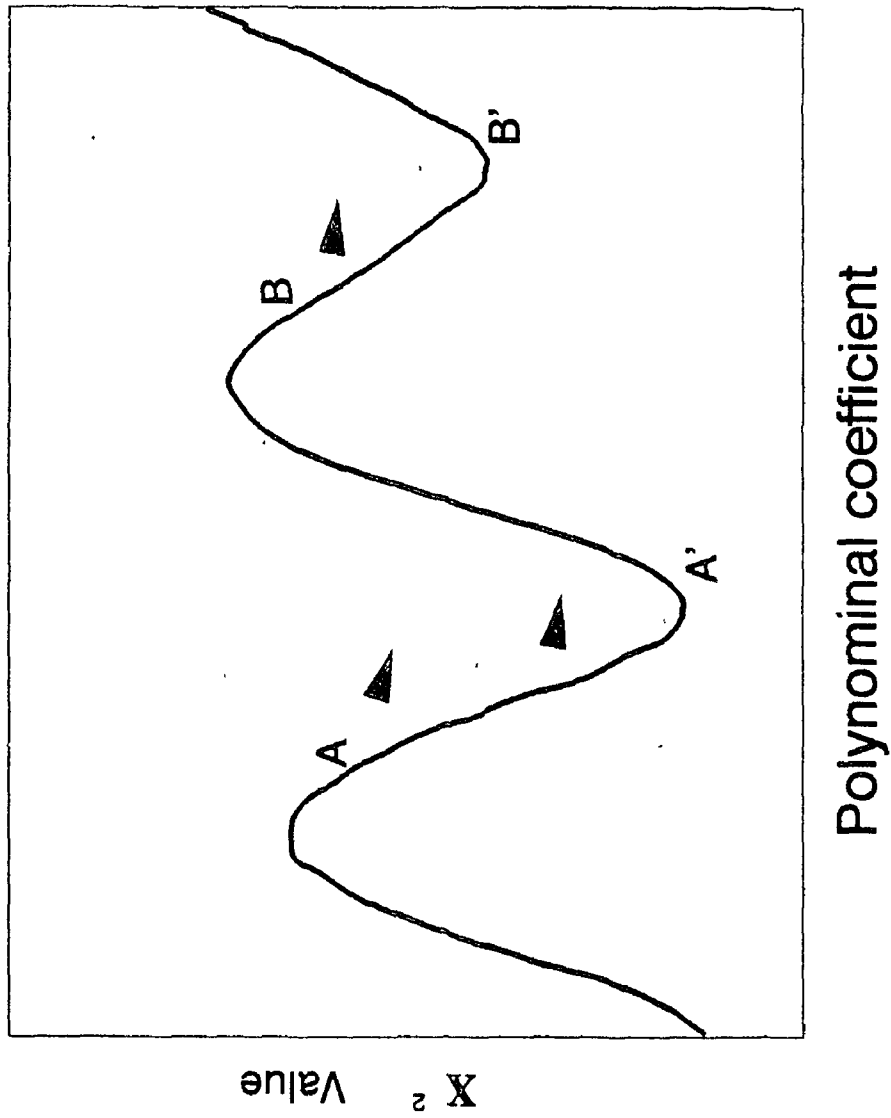


Fig. 3-3. Variation of χ^2 vs. polynomial coefficients.

각 용질의 life time 과 초기 형광값을 nonlinear fitting 에 의하여 결정하는 도리 밖에 없다. 그러나 이러한 비선형 fitting 방법은 일반적으로 χ^2 을 최소로 하는 계수가 그림 3-3 처럼 여러 곳에 존재하게 된다. 즉, A 점은 A' 으로 수렴하며 B 점은 B' 으로 수렴한다. 이러한 한계는 피할 수 없으며 경험적으로 그 진위를 알 수 밖에 없다. 즉, 최소점을 찾는 비선형 fitting 방법은 일반적으로 최소점 그 자체를 찾는 것을 목적으로하고 있기 때문에 iteration 이나 그 밖의 방법에 의하여 최소점들을 구하였을때,

- 1) 여러 군데의 최소점을 서로 비교하거나,
- 2) 다른 시작점에서 출발하여 같은 지점으로 중복되게 계수가 수렴하는지의 여부를 보고 적절히 경험적으로 판단하지 않으면 안된다.[3-1]

이러한 비선형 계수를 구하는 일반적인 방법은 크게 2 가지로 구분된다. 첫번째는 방법은 polynominal 을 이루는 계수를 수학적인 tool 을 이용하여 구하는 것인데. Grid search 방법, Gradient search 방법, χ^2 을 2 차함수로 외삽하는 방법 등으로 나눌 수 있다.

Grid search 방법은 polynominal 을 이루는 각 계수가 다른 계수의 현재값에 무관하게 같은 값으로 수렴하는 경우이다. 이러한 경우는 $\nabla\chi^2$ 가 그림 3-4 처럼 minimum 값이 한 point 에서만 존재할 경우이다.

Gradient searching 방법은 식 (3-10) 과 식 (3-11) 에 의하여 χ^2 의 값을 최대로 변화시키는 계수벡터 δA_j 를 정하고 이를 바탕으로 searching 하는 방법이다.

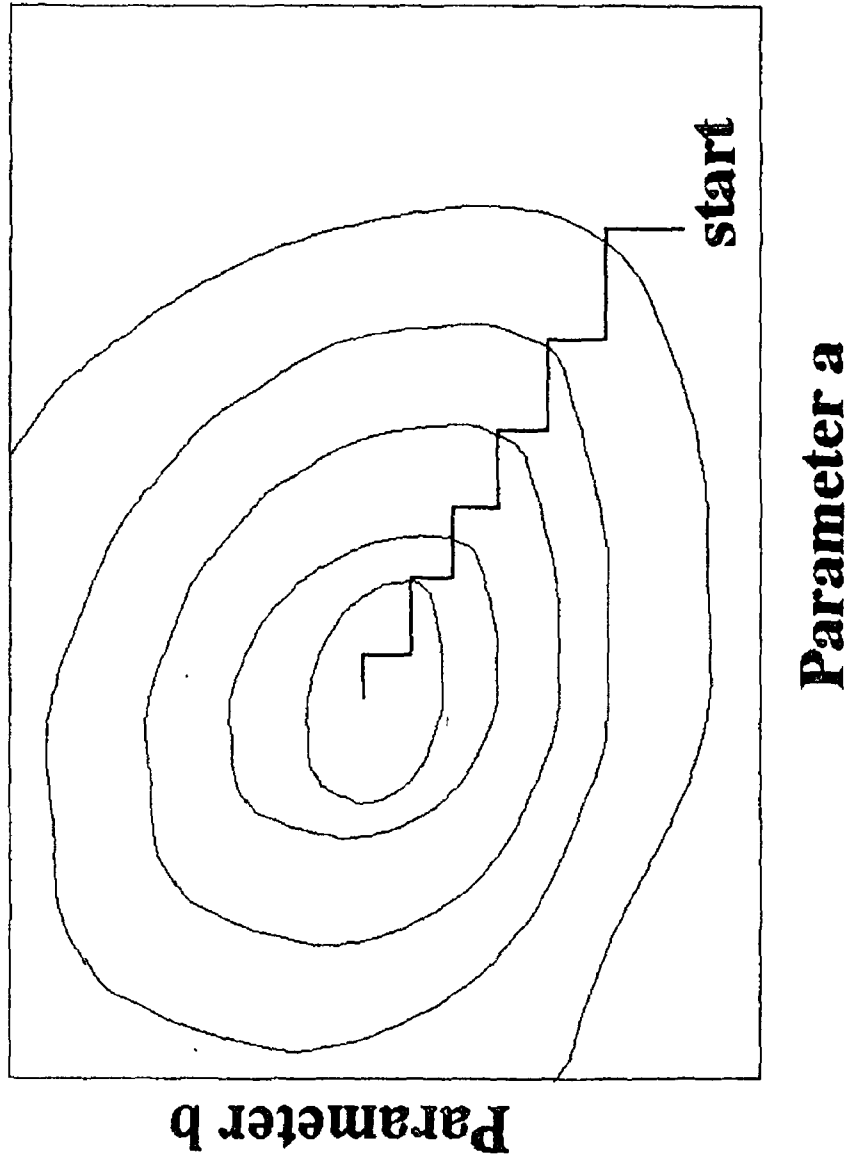


Fig. 3-4. Tortuous path of grid search in two dimensions.

$$\nabla\chi^2 = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial\chi^2}{\partial a_j} \delta a_j \right] \quad (3-10)$$

$$(\nabla\chi^2)_j = \frac{\partial\chi^2}{\partial a_j} \cong \frac{\chi^2(a_j + f\delta a_j) - \chi^2(a_j)}{f\delta a_j} \quad (3-11)$$

$$\delta A_j = [\delta a_1, \delta a_2, \dots, \delta a_n] \quad (3-12)$$

이 방법은 Grid searching 보다 계산 횟수가 적으므로 χ^2 을 최소로 하는 계수값을 빨리 구할 수 있는 장점이 있는 반면, (3-10) 식에서 보듯이 계수값이 χ^2 을 최소로 하는 값 근처에 있을 때, 분모 값이 충분히 작아서 오차를 유발하는 단점이 있다. 즉 이 방법은 최소점 근처값을 찾는 데 주로 사용되고 최소값 근처까지 계수가 찾아지면 외삽법을 이용한 방법을 많이 사용한다. 외삽법에 의한 방법은, 임의의 시작점에서 계산한 χ_0^2 값과 실제 최소치를 가지는 지점의 χ^2 값과의 관계를 외삽법으로 규정하고 이를 이용하여 실제 χ^2 를 최소로 만드는 지점을 찾는 방법이다. 즉, χ_0^2 과 χ^2 의 관계를 다음 (3-13) 식의 관계로 외삽하고 백타 계수공간에서 δa_j 만큼 이동한 지점을 실제의 최소점으로 가정하는 것이다.

$$\chi^2 = \chi_0^2 + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial\chi_0^2}{\partial a_j} \delta a_j \right) \quad (3-13)$$

$$\text{단, } \chi_0^2 = \sum_1^{N_d} \left[\frac{1}{\sigma_i^2} [D_i - y_0(x_i)]^2 \right]$$

즉,

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \chi^2 = \frac{\partial}{\partial a_i} \chi_0^2 + \sum_{j=1}^{N_p} \frac{\partial^2 \chi_0^2}{\partial a_i \partial a_j} \quad i = 1, n$$

은 다음으로 유도되므로,

$$\beta_k = \sum_{j=1}^n (\delta a_j a_{jk}) \quad k = 1, n \quad (3-14)$$

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi_0^2}{\partial a_k}$$

$$a_{jk} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_0^2}{\partial a_j \partial a_k}$$

(3-14) 식이 보여주는 연립방정식의 형태는 (3-4) 식이 보여주는 연립방정식과 수학적으로 유사한 표현이며 (3-14) 식의 해는 앞의 두 가지 searching 방법과는 달리 한번의 계산으로 χ^2 을 최소로 하는 계수를 구할 수 있다. 그러나 (3-13) 식과 같이 외삽법으로 구한 계수는 실제 χ^2 을 최소화시키는 계수와 차이가 난다. 실제 함수 $y(x)$ 와 (3-13) 식에서 구한 $y_0(x)$ 와의 차이는 iteration 에 의하여 구해질 수 있으며, 여기서는 그 과정을 생략한다.[3-2]

비선형 데이터 fitting 의 두번째 방법은 논리적으로 최소점을 찾아가는 방법이다. 이 방법은 함수의 미분이나 기타의 복잡한 계산 과정이 불필요하고 논리적인 알고리즘에 의하기 때문에 그 과정을 쉽게 유추할 수 있는 장점이 있다. 고리즘의 근간을 이루는 내용은 이러하다.

1) 구하고자 하는 계수가 n 개 이면 n 개의 계수에 의해서 만들어지는 수학적인 공간을 생각할 수 있으며, 이때 n 차 공간의 각 지점은 n 개의 계수값을 나타내고 이 계수들에 의해서 함수 하나가 정해진다.

2) n 차원의 공간에서 임의의 $n + 1$ 지점을 생각하고 각 지점에서 χ^2 을 계산한다. 각 지점을 벡타적으로 P_1, P_2, \dots, P_{n+1} 로 표시하자.

3) 만약 P_j 지점에서 계산한 χ^2 의 값이 가장 크다면 P_j 를 제외하고 새로운 P_j^* 를 생각한다. 단,

$$\langle P \rangle = \frac{1}{k} (P_1 + P_2 + \dots + P_{j-1} + P_{j+1} + \dots + P_{n+1})$$

$$P_j^* = \langle P \rangle + (\langle P \rangle - P_j)$$

4) P_j^* 에서 계산한 χ^2 값과 다른 지점에서 계산한 값을 비교하여 새로운 point 를 Deming 과 Morgan 에 의하여 제시된 일반적인 rule 에 의하여 찾는다.[3-3]

5) 2)번 과정을 되풀이 하면서 수렴 여부를 확인하고 프로그램을 끝낸다.

Deming 와 Morgan 의 방법에 따르면 계수공간에서 새로운 좌표를 찾는 방법은 2 차원의 경우 다음과 같다.

그림 3-5 의 $\triangle LMH$ 는 계수 공간의 시작점들을 나타내며, L 점은 χ^2 가 가장 작은 값을 나타내고, M, H 는 각각 그 다음을 나타낸다. 위의 3) 규칙에 의해 H 점을 선분 (LM)의 중심점에 대해서 대칭 이동시키면 I 점을 구할 수 있다. 만약 $\chi^2(I)$ 의 값이 $\chi^2(L)$ 보다 작으면 E 점이 H 점을 대신하게 새로운 삼각점 $\triangle MLE$ 를 만든다. $\chi^2(I)$ 값이 $\chi^2(H)$ 보다 큰 경우는 J 점에서의 $\chi^2(J)$ 값과 $\chi^2(H)$ 의 크기를 비교하여 $\triangle JLM$ 혹은 $\triangle BCL$ 을 2 차 simplex 로 정한다. 그림에서 A, B, D, I, J 는 각각 선분 (HL), 선분 (IL), 선분 (HC), 선분 (CE), 선분 (CI) 의 이등분점을 나타낸다.

그림 3-6 은 그림 3-5 에서 표시한 각 지점에서 χ^2 값을 구했을 때, 그 크기에 따른 논리로 선택되는 새로운 simplex 를 각각 나타내었다. 그리고 그 각각의 경우에 대하여 계산횟수 및 simplex 의 크기를 나타내었다.

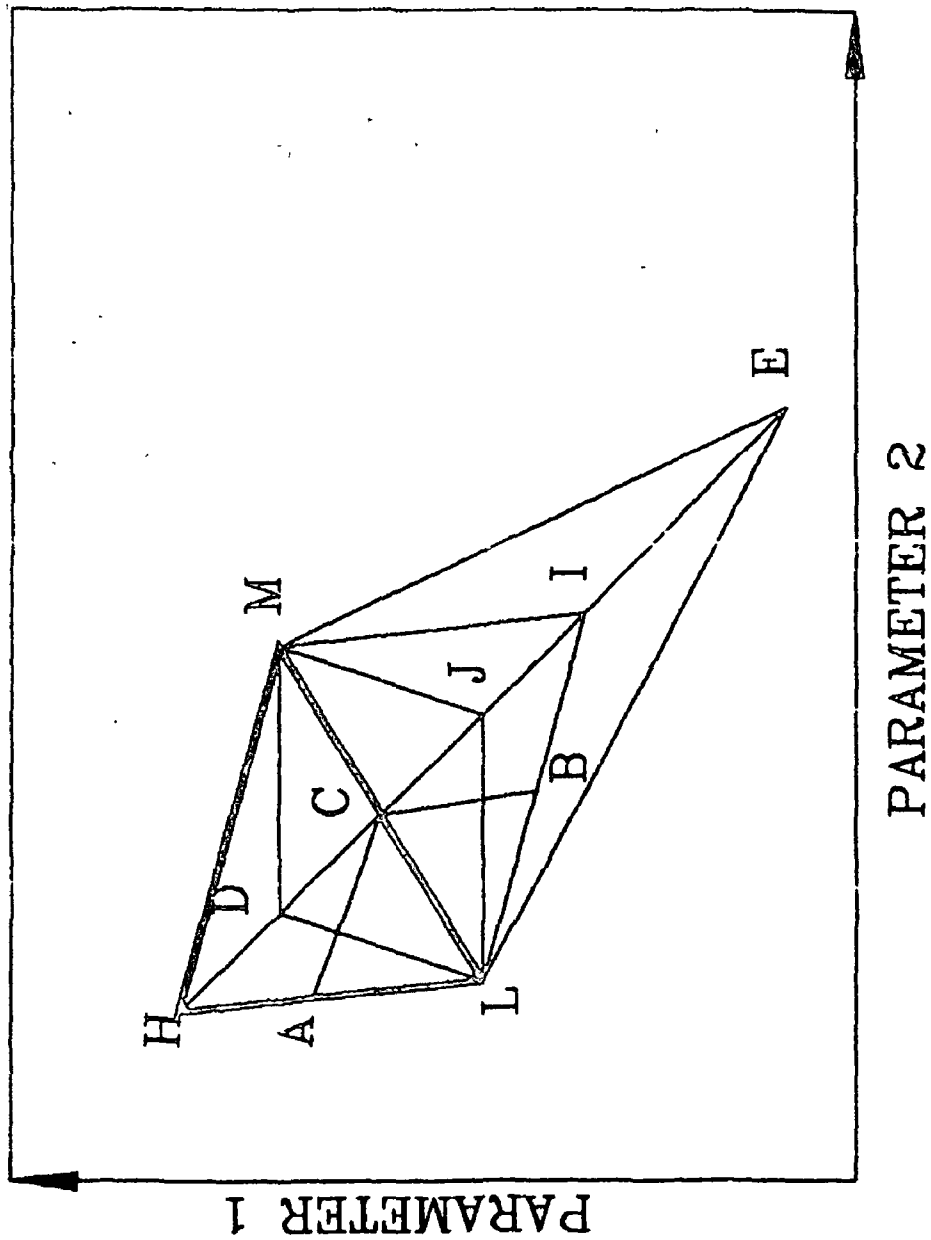


Fig. 3-5. Simplex method. The positions of the different test points with respect to the original simplex.

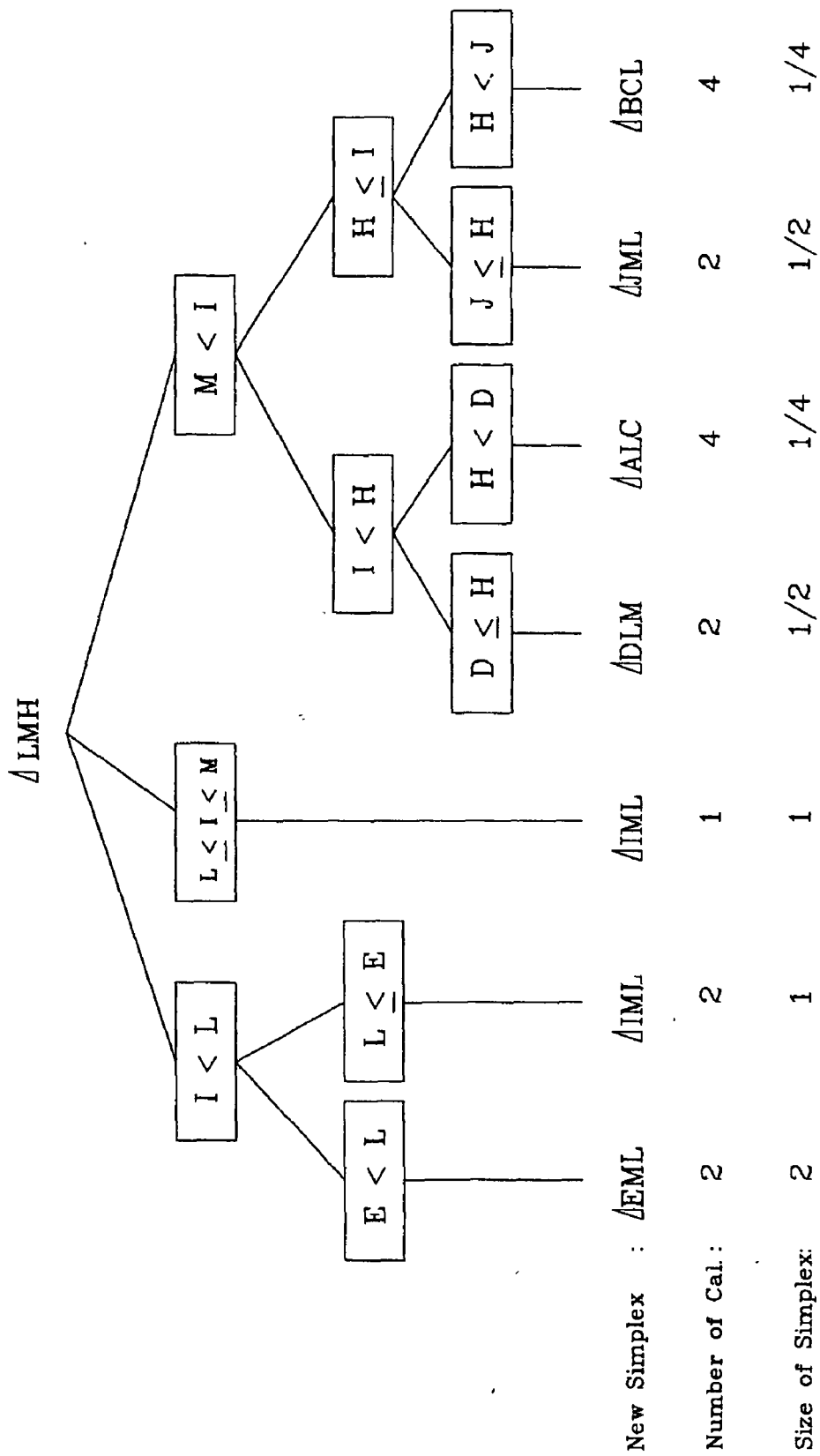


Fig. 3-6. Logic scheme to replace the former simplex.

제 3 절 실험장치의 구성

본 연구에 사용된 실험 장치는 그림 3-7 과 같다. N_2 레이저에 의하여 발생하는 형광을 수삽에서 수천배로 증폭하여 오실로스코프의 RAM에 저장하면 컴퓨터는 이를 읽어 오도록 구성되어 있다. 사용한 디지털 오실로스코프는 8 bit 데이터를 저장하고 있으며 이를 이용하여 형광신호의 초기치를 유도하였다. 실험에 사용한 레이저는 미국 LSI 사 제품으로 출력에너지는 펄스당 250 μ J 이고, 펄스반복율은 최대 20 Hz 이며, 오실로스코프는 LeCroy 9400-A 이었다. 시료는 우라늄 표준용액을 사용하였으며, 사용한 프로그래밍 언어는 C 언어이다. 여기서 사용된 논리는 그림 3-6 논리를 그대로 사용하였으며 그 프로그램은 부록에 있다.

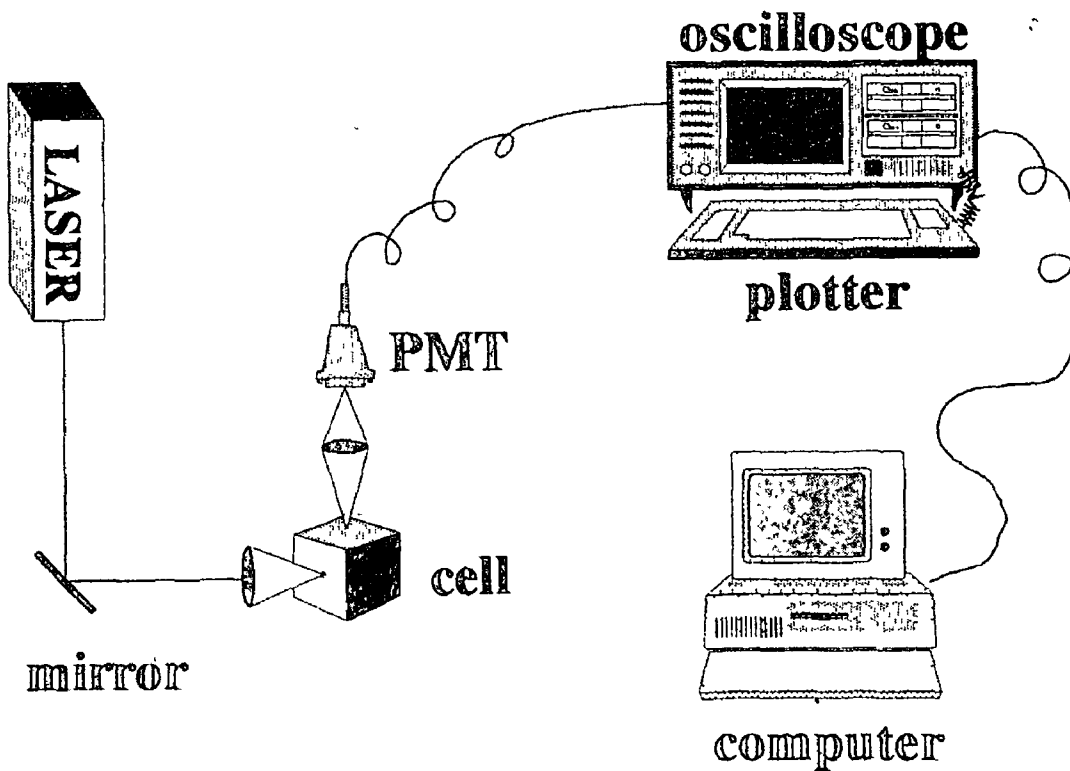


Fig. 3-7. Schematic diagram of the experimental apparatus.

제 4 절 실험결과 및 결론

오실로스코프에 저장된 형광의 양은 8 bit gray 레벨로 A/D 변환되어 RAM 에 저장된 것인데, 그 저장된 데이터의 sampling rate 는 100 MHz 이고, 데이터의 갯수는 32,000 개 정도된다. 이러한 데이터에는 형광이 발생하기 전의 신호와 레이저에 의한 noise 신호 등을 함께 포함하고 있다. 그림 3-8 은 프로그램을 통하여 읽어드린 형광신호의 전형적인 모양을 나타낸다. 그림과 같이 지수함수적으로 감소하는 형광신호의 초기치를 유도하려면 먼저 레이저가 조사되는 초기 시간을 알아야 한다. 또한 Fitting 에 사용할 데이터의 갯수를 적절히 조절하여야 정확도와 계산 시간을 절약할 수 있다. 본 프로그램은 fitting 에 사용할 데이터의 선정과 데이터 포인트 수를 조절하도록 구성하였다. 그림 3-9 는 본 프로그램을 이용하여 구한 형광의 초기시간과 전체 데이터 중에서 일부만을 택한 것을 보여준다.

그림 3-10 은 $A_1 e^{-\tau/t}$ 함수의 계수 τ 및 A_1 을 구하기 위하여 simplex 방법을 사용할 경우 simplex 삼각형이 어떻게 변하면서 추적하는지를 보여 준다. 그림에서 A 점은 추적을 시작하는 초기값이고 B 점은 추적이 완료된 경우를 나타낸다. 초기값과 sampling 데이터에 관계없이 각 계수를 정확하게 추적할 수 있었다.

그림 3-11 은 그림 3-9 의 데이터 만을 fitting 에 사용할 경우 fitting 된 결과를 나타낸 것이다. 그림 3-9 와 비교할때 fitting 이 잘 되었음을 알 수 있다.

그림 3-12 는 fitting 에 사용되는 데이터를 그림 3-9 에서 선택한 것과 같이 일부 구간만 택하여 시작점을 변화시키면서 얻은 lifetime 및 초기치

값을 전체를 sampling 하여 fitting 한 결과로부터 얻은 값과의 상대적인 비교를 한 것이다. 그림에서 y 축에 해당하는 값은 10 μ sec 동안의 sampling 에 의하여 얻은 계수값에서 전체 curve 를 이용하여 얻은 계수값을 뺀 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 lifetime 의 역수에 해당하는 값과 초기치 모두 delay time 이 변함에 따라 변화하는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 그림 3-2 에서 볼 수 있듯이 형광이 순수하게 단일 lifetime 을 가지고 변화하지 않기 때문이다. 그 원인은 앞으로 계속 연구되어야 할 과제이지만 실제로 lifetime 이 서로 다른 여러 종류의 용질이 함께 녹아 있는 경우 형광 감쇄곡선은 단순한 지수함수적 감쇄특성만으로 해석하기는 어려운 것이다. 따라서, 이를 분석하는 기술은 다양하게 나타나는 형광신호의 특성 해석을 위하여 앞으로도 계속 연구되어야 할 것이다.

전체 데이터를 전부 fitting 에 사용하는 것은 필요 이상의 많은 시간을 허비하므로, 본 연구에서는 이러한 제한을 극복하기 위하여 형광이 일어나는 모든 영역의 데이터를 취하고 규칙적인 간격을 두고 다시 sampling 하므로써 시간적으로는 전체 영역을 취하면서 데이터의 갯수를 줄였다. 그림 3-13 은 데이터의 갯수에 따라 형광의 초기값이 어떻게 유도되는가를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 초기치 유도값은 수천개의 데이터만을 이용하여도 그 값을 정확히 유도할 수 있음을 보여주고 있다.

결론적으로, 본 장에서 계산한 lifetime 및 초기치 유도법은 두구간 적분법과 비교할 때 시간의 소요가 많은 단점이 있으나, 형광을 발하는 여러가지 용질이 혼재해 있는 용액을 분석할 경우 응용 가치가 클 것으로 기대된다.

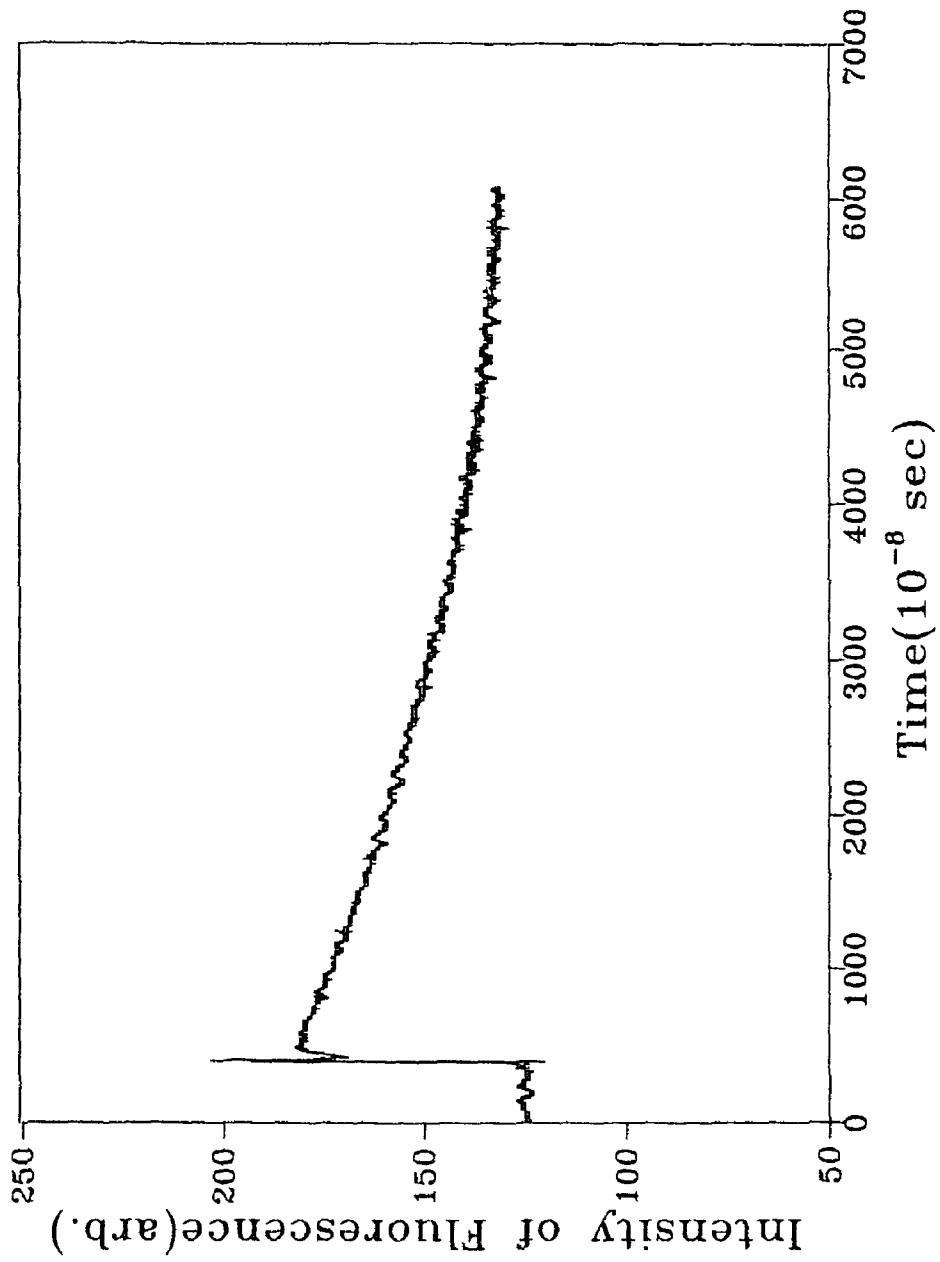


Fig. 3-8. Fluorescence of uranyl ion.

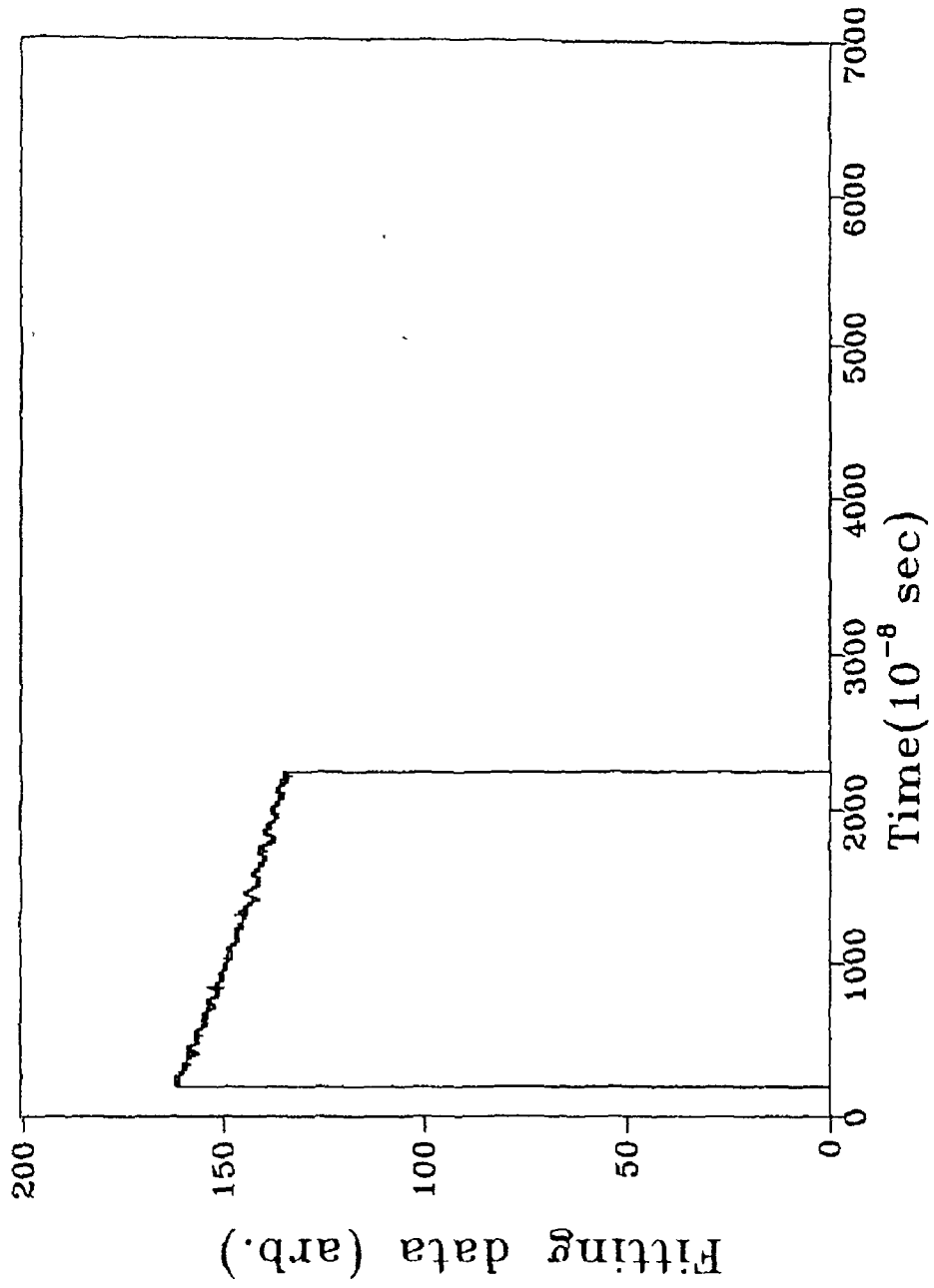


Fig. 3-9. Fitting data for simplex method.

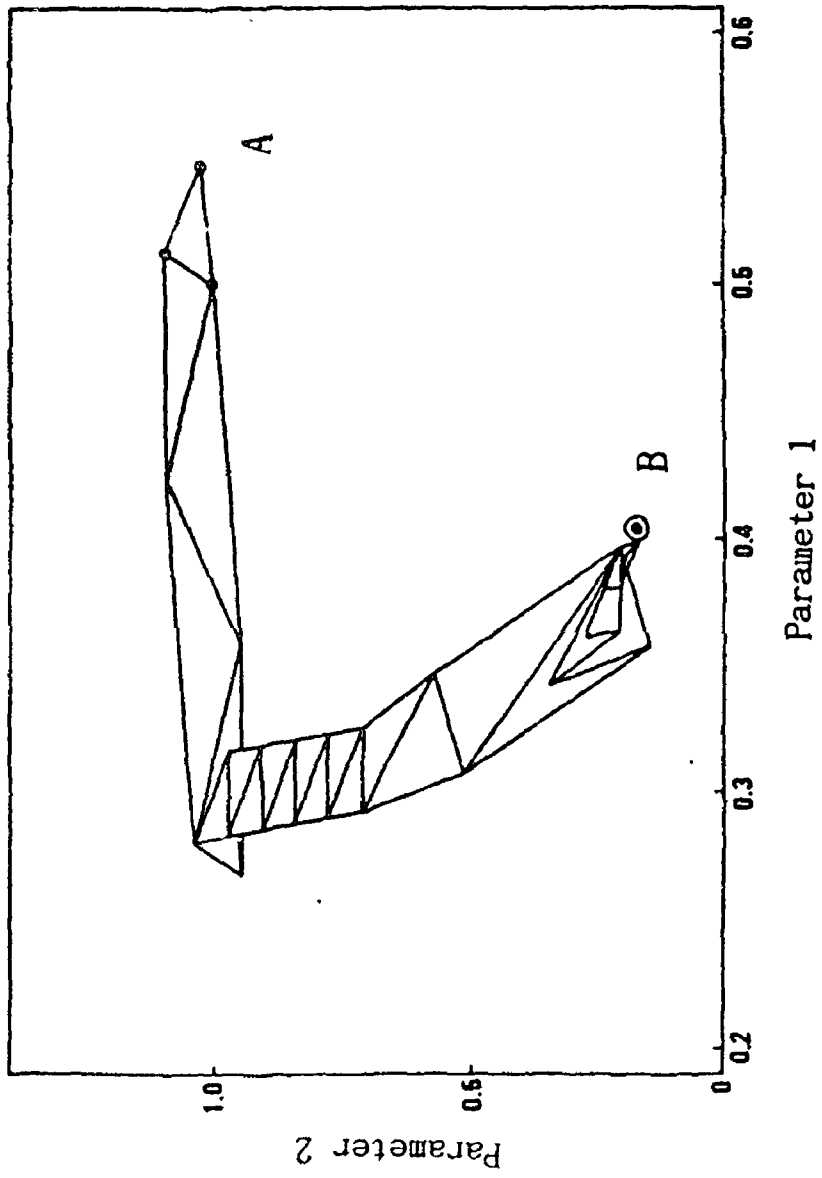


Fig. 3-10. Performance of the simplex method.

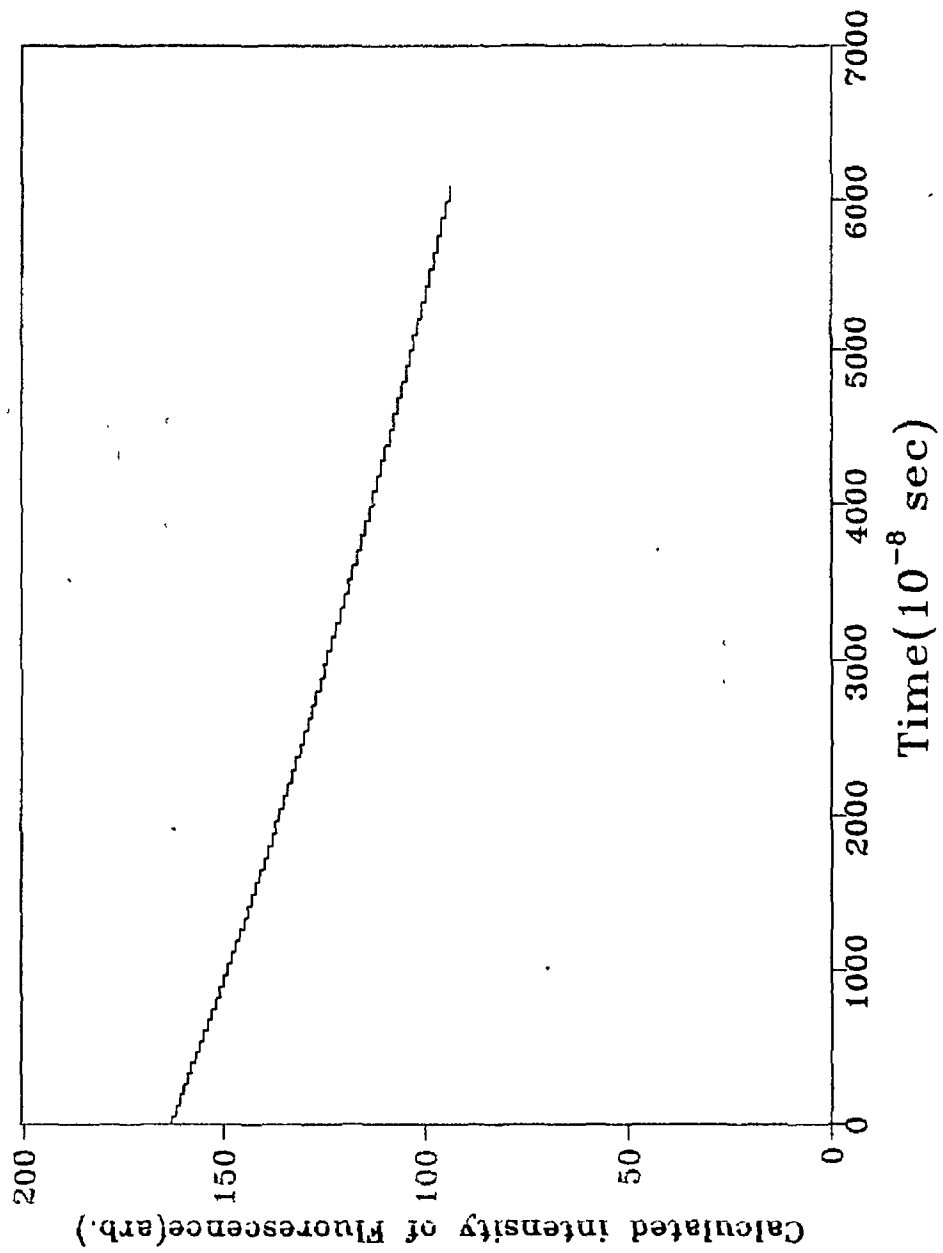


Fig. 3-11. Calculated fluorescence intensity by simplex method.

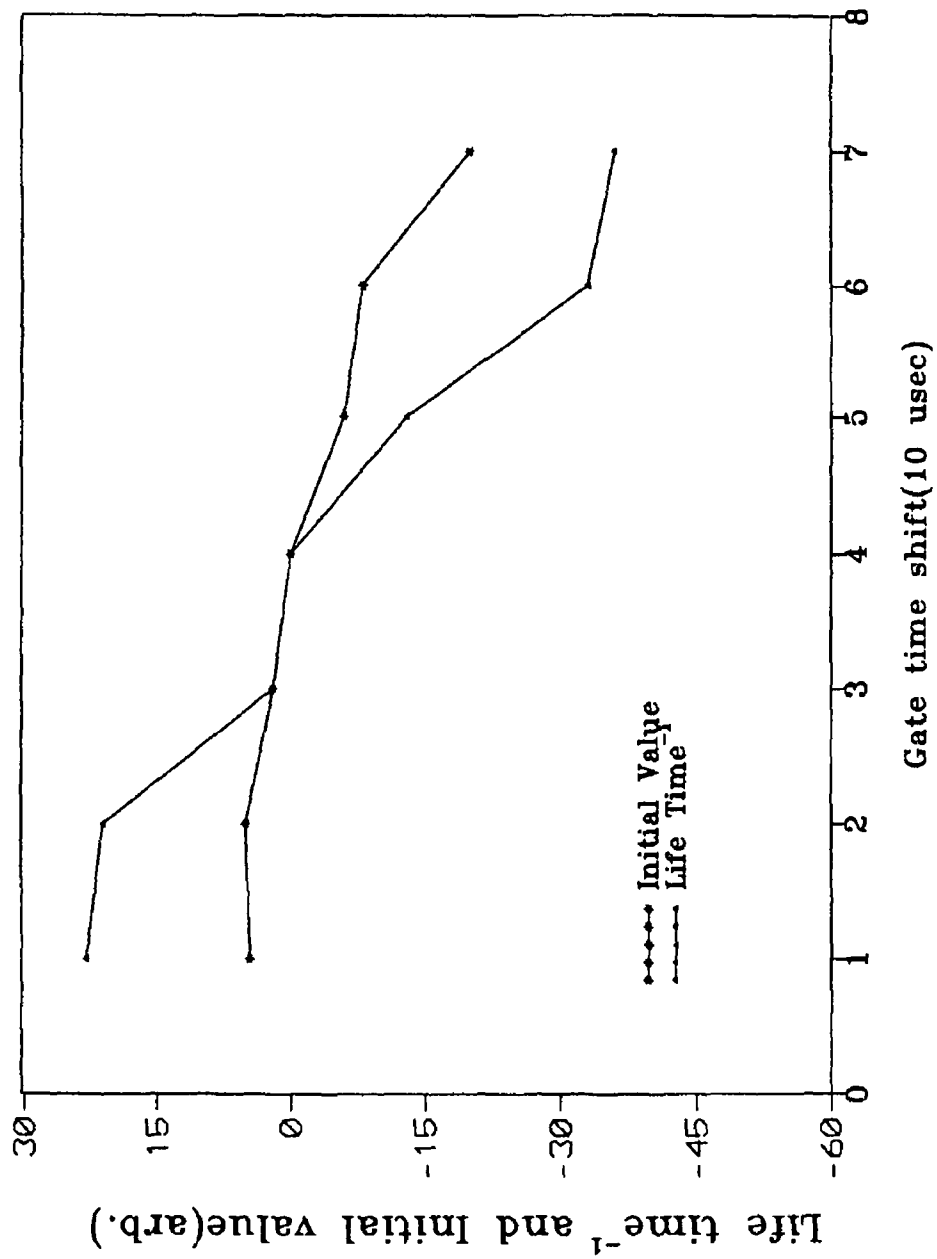


Fig. 3-12. Delay time vs. calculated parameters.

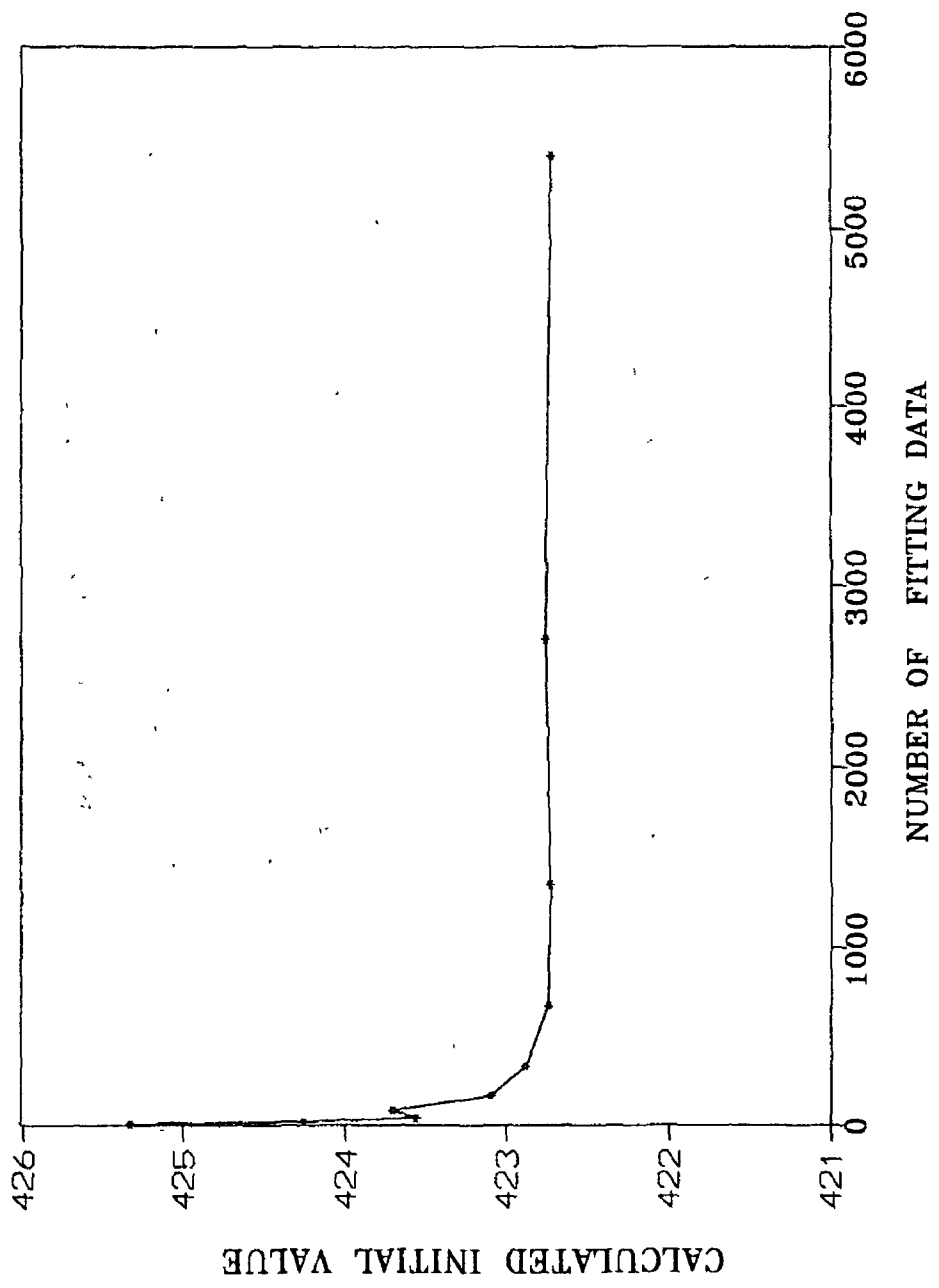


Fig. 3-13. Fitting data numbers vs. calculated parameters.

제 4 장 열렌즈효과를 이용한 광흡수 측정

제 1 절 서 설

흡수분광학을 연구하는데 있어서는 빛의 파장별 흡수정도를 직접 측정하는 방법이 널리 활용되고 있으나, 이 경우에 적용되는 Beer-Lambert 법칙에 의하면 흡수정도는 물질의 량에 지수함수적으로 관련되어 있기 때문에 정량분석에 많은 오차를 내포하게 마련이며, 측정할 수 있는 dynamic range 에도 제한이 많기 때문에 더 효율적인 광흡수 측정 방법이 요구되고 있다.

열렌즈 신호의 측정은 시료의 광흡수를 간접적으로 측정하는 것으로서, 1979 년 Dovichi[4-1] 가 구리의 농도를 측정한 이래로 분석의 한 방법으로 자주 이용되고 있다. 열렌즈 효과는 형광에 의한 농도의 측정보다 검출한계가 높은 단점이 있으나, 형광을 내지 않는 다양한 종류의 시료에 적용할 수 있는 장점이 있다. 열렌즈 효과는 형광과 상호 보완의 관계가 있기 때문에, 열렌즈 효과 측정을 형광에 의한 분석법과 동시에 수행함으로써 시료 내부에서 일어나는 광화학 반응을 비롯한 여러가지 에너지 사이클을 이해하는데 도움이 된다.

본 연구실에서 개발한 레이저 형광 분석장치는, 수용액 상태의 우라늄을 N_2 레이저로 광펄핑하고, 이때 발생하는 형광을 시간적으로 검출하여 우라늄의 농도를 분석하는 장치이다. 이 장치에서 검출되는 형광의 양은 우라늄과 함께 공존하는 여러가지 이온들에 의한 방해효과 때문에 크게 변하는 단점이 있다. 그러므로 형광측정에 의한 분석법은 용액의 상태에 크게 의존한다고 할 수 있다.

원자력 산업에서의 우라늄 농도 측정은 시료의 상태에 따라 다양한 방법을 사용하여야 하는 바, 극미량 분석에서는 형광 분석방법이 유용하게 사용될 수 있으나 앞서 서술한 바와같이 방해효과가 크게 나타나는 경우에는 광흡수를 측정하는 것이 효율적이며, 이중에서도 비교적 낮은 농도에도 적용할 수 있는 방법이 열렌즈 효과를 측정하는 것으로 생각되어 본 실험을 수행하게 되었다.

본 장에는 열렌즈 측정을 위한 실험장치 및 색소인 bromothymol blue 와 우라늄을 시료로하는 실험에 대하여 그 방법 및 실험 결과를 기술하였으며, 이를 통하여 본 방법의 활용 가능성을 검토하였다.

제 2 절 이론적 배경

1. 레이저 흡수에 의한 매질의 굴절율 변화

레이저가 굴절율이 다른 매질을 통과하게 되면 그 경계면에서 레이저 광은 반사, 투과, 혹은 흡수된다. 흡수된 광에너지는 매질을 이루고 있는 원소나 분자의 양자상태를 여기상태로 변화시키고, 여기된 원자나 분자들은 형광이나 인광방출과 같은 radiative transition 이나 internal conversion 과 같은 radiationless transitions 및 quenching, vibrational relaxation 등의 에너지 소멸 과정을 거치게 된다. 이중에서 형광에 의한 에너지의 변환을 제외한 대부분의 에너지 변환과정에서는 매질의 온도 변화를 야기한다.

광학적으로 투명한 매질의 온도 변화를 측정하는 방법은 굴절율의 변화를 측정함으로써 가능하다. 굴절율의 변화를 측정하는 방법중에서 가장

보편적인 방법은 간섭계를 이용하는 방법이다. 그러나 간섭계에 의한 굴절을 변화 검출한계는 1/10 파장 이상이다.

매질의 레이저광 흡수는 Beer's law 에 따르는데, 그 이론에 의하면 두께 1 의 매질을 투과하는 에너지 P_t 는 다음과 같다.

$$P_t = P e^{-al} \quad (4-1)$$

P = 매질로 입사되는 레이저의 출력

a = 흡수계수

l = 측정매질의 두께

만약 레이저의 출력이 10 mW 이고, 빔의 크기가 0.1 cm , 매질의 두께가 1 cm , 흡수계수가 10^{-3} cm^{-1} 이라면 매질 내부에서 생성되는 에너지는 $Q'_m = Pa/4.2 = 2.39 \times 10^{-6} \text{ cal sec}^{-1}$ 이다. 벤젠을 용매로 사용할 경우를 생각하면 $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$ 이고, $C_p = 0.41 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이므로 단위시간당 온도변화는 $T' = Q'_m / (4.2 \times 3.14 \times w^2 \times l \times \rho \times C_p) = 2.1 \times 10^{-4} \text{ K sec}^{-1}$ 이 된다. 이렇게 야기된 온도 변화는 열전도에 의하여 주위로 에너지를 잃으면서 확산 되는데, 그 잃는 양의 시간적 변화 Q'_{out} 은 다음과 같이 쓸 수 있다

$$Q'_{out} = k(2\pi wl) \Delta T/b \quad (4-2)$$

ΔT = 주위와의 온도차이

k = thermal conductivity

b = sample thickness

매질내에서 흡수되는 에너지와 열전도에 의하여 잃는 에너지가 평형을 이룰 때의 온도차이 ΔT 는 $Q'_{in} = Q'_{out}$ 에 의하여 다음 (4-3) 식을 얻는다.

$$\Delta T / b = Q'_{in} / 2 \pi w l k \quad (4-3)$$

윗식에 의하여 온도의 증가량이 결정된다. 만약 레이저빔이 Gaussian 빔 ($\exp(-2r^2/w^2)$) 이라면 대부분의 온도구배는 Gaussian 빔 내부에서 생기므로 $b=w$ 이고, 이때의 온도변화는 윗식 (4-3) 에 의해서 1.1×10^{-3} K 정도가 된다. 온도가 정상상태 (steady state) 에 도달하는데 걸리는 시간은 $\Delta t = \Delta T / T'$ 에 의하여 결정되며 벤젠의 경우 수초 정도이다.

$$\Delta t = \frac{((\text{pal}/4.2)w) / 2 \pi k w l}{\text{pal} / J \pi w^2 \rho C_p} = \frac{1}{2} w^2 \rho C_p / k = \frac{1}{2} w^2 / \kappa = 2.35 \text{ sec} \quad (4-4)$$

$t_c =$ critical time

$\kappa =$ thermal diffusivity

레이저에 의한 온도변화는 앞에서 계산하였듯이 10^{-3} K 이하로 생기는데, 이러한 온도변화를 직접 측정하는 데는 여러가지 어려움이 있다. 광학적으로 투명한 매질의 온도변화는 굴절율의 변화로 나타난다. 매질의 화학적 변화를 무시할 때 온도 변화에 의한 굴절율의 변화는 식 (4-5) 와 같이 온도의 변화에 의해 생기는 굴절율의 변화와 밀도 변화에 의한 굴절율 변화로 구별된다. 액체의 경우 고체와 달리 굴절율변화에 가장 많이 영향을 미치는 인자는 액체의 온도 변화에 따른 밀도의 변화이다. 액체의 경우 밀도 변화는 온도가 올라가면 감소하므로 dn/dT 는 마이너스 값을 가진다. 그러나 고체의 경우 이 값이 액체보다 작기때문에 두번째 항은 거의

무시할 수 있다.

$$dn/dT = (\partial n/\partial T)(\text{at } \rho = \text{constant}) + (\partial n/\partial \rho)(\partial \rho/\partial T) \quad (4-5)$$

굴절율의 변화를 측정하는 기술로는 thermocouple calorimetry, photoacoustic calorimetry, interferometry, thermal lensing calorimetry, 공진기 내부에서의 beam 크기 변화 측정, beat frequency 변화 측정, gain 변화 측정등을 들 수 있다. 각 방법은 나름대로의 장단점이 있는데 여기서는 thermal lensing calorimetry 에 대하여만 설명하기로 한다.

2. 열렌즈 발생 원리

가. 온도 변화에 의한 열렌즈의 초점거리 변화

TEM₀₀ mode 의 레이저빔을 집속하면 매질의 굴절율 변화는 Gaussian 분포를 하게 된다. 굴절율이 Gaussian 분포를 하는 매질을 통과하는 레이저의 투과 특성이 어떻게 변하는지 살펴보자.

z 방향으로 일정한 굴절율을 지니고 r 방향으로 Gaussian 분포를 지닌 실린더 좌표계를 생각하고, 굴절율을 r 방향에 대하여 Maclaurin 시리즈로 전개를 하면,

$$n(r) = n(0) + r(\partial n/\partial r)_{r=0} + 1/2r^2(\partial^2 n/\partial r^2)_{r=0} + \quad (4-6)$$

윗식에서 둘째항은 Gaussian 분포에서 0 이다. Born & Wolf[4-2]등은

임의의 굴절률 분포, $n(r)$, 에서 beam 의 궤적을 계산하였다. 그에 의하면, 그림 4-1 에서 궤적을 나타내는 곡면(BC)의 곡률은 다음의 식을 만족한다.

$$1/R = \nabla \text{grad} \ln(n) \quad (4-7)$$

∇ : 곡면(BC) 상에서 곡선과 직각방향의 단위벡터

식 (4-6) 을 식 (4-7) 에 대입하면 광경로를 나타내는 곡률(R)은

$$1/R = (1/n)(\partial n / \partial r) = (r/n)(\partial^2 n / \partial r^2)_{r=0} \quad (4-8)$$

으로 표시된다. 시료 cell 을 통과하면서 빛의 경로가 Snell's 법칙에 의하여 굴절되므로 cell 을 통과하는 빛의 경로는 CE 에서 CD 로 바뀐다. ϕ_1 과 ϕ_2 의 관계는 Snell's 법칙에 의하여,

$$\sin(\phi_1) / \sin(\phi_2) = n = \phi_2 / \phi_1 \quad (4-9)$$

의 관계가 성립하며, 이때 초점거리는 CD 광선에 의하여 결정되므로 그림에서 f' 은

$$f' = r / \tan(\phi_2) \quad (4-10)$$

으로 결정된다. 만약 열렌즈 효과에 의한 초점의 거리가 충분히 크다면, $\sin(\phi_1) \approx \phi_1, \sin(\phi_2) \approx \phi_2$ 가 성립하며, $\triangle OGC$ 에 의하여

$$\sin(\phi_1) = 1/R \quad (4-11)$$

가 성립한다. 식 (4-10), (4-9), (4-8) 을 이용하면 열렌즈의 초점거리는 다음 (4-12) 식으로 주워진다.

$$F = -f' = - [l(\partial^2 n / \partial r^2)_{r=0}]^{-1} \quad (4-12)$$

굴절율의 r 에 대한 편미분식을 $(\partial T / \partial r)_{r=0} = 0$ 를 이용하여 구하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$F = -f' = - [l(dT/dn)(\partial^2 T / \partial r^2)_{r=0}]^{-1} \quad (4-13)$$

근사적으로 $(\partial^2 T / \partial r^2)_{r=0}$ 를 $\Delta T / w^2 = ap / 2\pi kw^2 J$ ($J=4.2\text{cal/joule}$) = $1.1 \times 10^{-1} \text{ K cm}^{-2}$ 으로 표시할 수 있으므로 벤젠의 경우 초점거리는 약 10^4 cm 로 계산된다.

식 (4-13) 까지의 계산에서 가정한 것은 다음과 같다. 첫째, 열렌즈를 thin lens 로 가정한다. 둘째, 초점거리는 cell 의 길이보다 충분히 크다. 셋째, 열렌즈의 수차는 없는 것으로 한다. 즉 $l\Delta n / \lambda = l\Delta T(dn/dT) / \lambda = pa l(dn/dT) / 2\pi J \lambda k$ 값이 $1/4$ 이 되어야 한다. 넷째, 대류는 없는 것으로 한다. 그러나 대류에 의한 열렌즈 효과의 소멸은, 펄스형 레이저에 의한 열렌즈 효과 측정시 초기 열렌즈 초점거리 변화를 시간적으로 측정함으로써, sample 의 흡수율 및 대류효과의 측정이 가능하다. 펄스형 레이저에 의한 열렌즈 효과의 측정은 다음절에서 구체적으로 논하기로 하겠다.

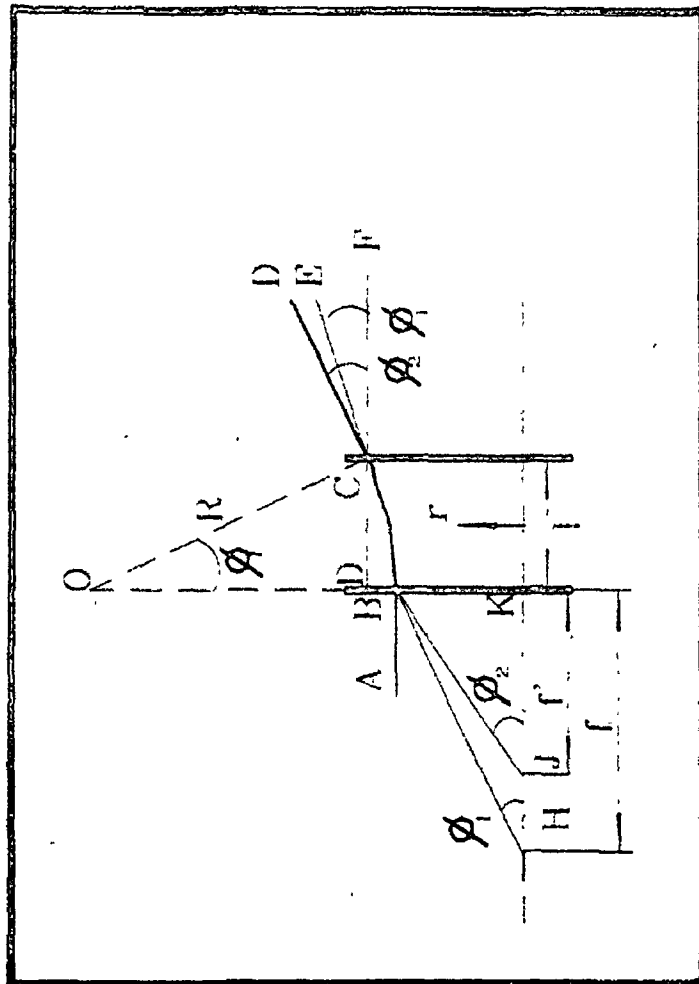


Fig. 4-1. Optical path variation induced by thermal lens effect

나. CW 레이저로 야기된 열렌즈의 초점거리 변화

광학적으로 투명한 매질에 레이저를 통과시키면, 매질의 온도는 레이저로부터 흡수되는 광에너지와 열전도에 의하여 잃는 열에너지가 같아지게 되어 일정한 온도를 유지하게 된다. 펌핑되는 레이저 에너지 분포가 실린더 좌표계의 z 방향에 대하여 대칭이면, 시간 t , 위치 r 에서 에너지 전달함수는 Carslaw[4-3]에 의하면 다음과 같이 표시된다.

$$G(r,r',t) = \frac{Q'}{4\pi\kappa t} \exp\left\{-\frac{(r^2 + r'^2)}{4\kappa t}\right\} I_0\left(\frac{rr'}{2\kappa t}\right) \quad (4-14)$$

· r' : 에너지가 흡수된 위치

Q' : 열원에 의하여 증가한 온도변화 = $K \text{ cm}^2$

· κ : 열확산 계수

열원(Q')은 line source 의 합으로 생각할 수 있으므로, $Q' = \sum Q_{\text{lines}}$ 로 쓸 수 있다. 여기서 Q 는 heat source 가 line source 일 경우 (4-14) 식의 Q' 과 같이 전달함수에 기여하는 열에너지에 해당하는 물리량이다. 그러므로 단위 시간에 단위 길이당 발생하는 온도 변화에 기여하는 물리량은 다음과 같이 표현된다.

$$(g)(r,r',t) = \frac{2\pi r'(a)/\rho C_p}{4\pi Dt'} \exp\left\{-\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'}\right\} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (4-15)$$

(g) = dG/dt , (a) = dQ/dt

그러므로 임의의 r, t 에서의 온도는

$$T(r,t) = \int_0^t dt' \int dr (g)(r,r',t) \quad (4-16)$$

으로 쓸 수 있고, Beer's 법칙에 의하면

$$(g) = \frac{2pa}{\pi w^2 J} \exp\left(-\frac{2r'^2}{w^2}\right) dr' \quad (4-17)$$

으로 쓸 수 있으므로, 이 식을 (4-16) 식에 대입하여 적분하면 온도변화를 알 수 있고, (4-13) 식에 대입하면 열렌즈의 초점거리를 구할 수 있다.

$$F(t) = \frac{\pi J k w_1^2}{\alpha l (dn/dT)} (1 + t_c/2t) \quad (4-18)$$

$$t_c = w^2/4\kappa$$

w : 시료에서의 빔의 크기

여기서 계산한 열렌즈 초점거리는 cell 에서의 레이저빔의 크기가 일정하다고 가정한 것이므로 cell 의 길이가 커지면 위의 계산이 실제 열렌즈 초점거리와 일치하지 않는다. 다음으로 식 (4-6)이 성립하는 곳은 Gaussian 레이저 빔의 중앙에만 한정되어 있다. 실제 Gaussian 빔의 가장자리 부근에서의 굴절률 변화는 중앙에서보다 적으므로 전체의 열렌즈 초점거리는 중앙에서보다 길게 된다. 이러한 계산치와의 차이를 극복하기 위하여는 탐사광이 펄핑광의 중앙만을 지나게 하여야 한다.

특히 광흡수율이 큰 매질이거나 레이저의 출력이 큰 경우 열렌즈는 수차를 지니는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 수차는 식 (4-6) 의 근사에서 보듯이 열렌즈효과가 클수록 크게 나타난다. 일정한 수차를 지닌 렌즈를 통과한 레이저는 far field 에서 렌즈의 서로 다른 부분을 지난 빛이 서로 만나 ring 모양의 간섭무늬를 만들게 된다. 이러한 효과를 제거하기 위하여 레이저의 power 를 낮추어야 하는데, 열렌즈에 의한 레이저의 발산이 원래 beam 의 회절보다 작으면 된다. 즉, 열렌즈에 의하여 발생하는 발산각 θ_{max} 는 $pa(dn/dT)/1.6 kw\pi < \lambda/\pi w$ 를 만족하여야 한다.[4-4] 이러한 양은 렌즈의 중앙을 통과한 빛과 렌즈의 끝부분을 통과한 빛의 위상차가 $1/4 \lambda$ 이내에 있어야 함을 말한다. 벤젠의 경우 약 0.5 mW 이내에 있어야 한다. Pumping 레이저의 최대값은 과도한 레이저의 입력에 의한 대류의 발생에 의하여도 제한된다. 이러한 제한치는 Smith[4-5]등에 의하여 제시되었으며 $ap < 32 \mu k^2/g a c w^3$ 로 나타난다. 여기서 a 는 expansion 계수를, μ 는 viscosity 계수를 나타낸다. 유동 확산에 의한 레이저 power 의 제한치는 수차발생에 의한 레이저 제한치보다 훨씬 크므로 일반적으로 수차에 의한 제한치만 고려한다.

다. 펄스형 레이저에 의한 온도 변화

CW 레이저에 의한 경우와 같이 펄스형 레이저에 의한 매질의 온도상승도 계산이 가능하다. 식 (4-14) 에서 Q' 은 펄스에너지 $H = \int [p(t)] dt$ 로 대체되므로 단위 길이당 발생하는 열량은 다음과 같다.

$$Q dr = \frac{2Ha}{\pi w^2 J} \exp\left(\frac{-2r^2}{w_1^2}\right) dr \quad (4-19)$$

그러므로, 온도변화는

$$\Delta T(r,t) = \int Q(r') G(r,r',t) dr' \quad (4-20)$$

와 같이 쓸 수 있다. 이식은 식 (4-16) 과 달리 시간에 대한 적분을 포함하고 있지 않다. 즉, 식 (4-20) 은 초기 펄스에 의하여 공급된 에너지가 열전도에 의하여 에너지를 잃을 경우 온도의 시간적 변화를 나타내는 식이다. 식 (4-20) 을 적분하면

$$\Delta T(r,t) = \frac{a H D}{k J (1+2t/t_c)} \frac{2}{\pi w_1^2} \exp\left\{-\left(\frac{r^2}{w_1^2}\right) \frac{2}{(1+2t/t_c)}\right\} \quad (4-21)$$

와 같이 표현되며, 이러한 온도변화에 의한 굴절율변화 및 열렌즈 초점 거리를 식 (4-13) 을 이용하여 구하면 다음과 같다.

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \frac{a H D}{k J (1+2t/t_c)} \left(\frac{2}{\pi w_1^2}\right) - \frac{dn}{dT} \frac{2 a H D}{k J (1+2t/t_c)^2} \left(\frac{2}{\pi w_1^2}\right) \frac{r^2}{w_1^2} \quad (4-22)$$

$$F(t) = \frac{\pi J k w^2 (1+2t/t_c)^2}{2 a (H/t_c) l (dn/dT)} = f_0 (1+2t/t_c)^2 \quad (4-23)$$

$$f_0 = \frac{\pi J k w^2}{2 a (H/t_c) l (dn/dT)}$$

펄스형 레이저에 의한 열렌즈 효과는 다음의 사항을 고려하여야 한다. 첫째로 대부분의 펄스형 레이저는 beam mode 특성이 TEM₀₀ 특성을 지니지 못하고 있다 특히 증폭기를 이용하여 증폭한 레이저중에서 증폭기를 종으로 펌핑한 경우에 그러하다. 둘째로 레이저 펄스에너지의 불안정으로 인한 열렌즈효과의 변화이다. 이러한 경우 빔분할기를 사용하여 레이저의 각 펄스별 에너지 변화를 측정할 경우 오차를 줄일 수 있다. 셋째로 펄스형 레이저의 침투출력이 큰 경우 다광자 흡수효과에 의하여 비선형적인 현상이 일어난다. 다광자 흡수에 의한 열렌즈효과의 측정은 Twarowski[4-6] 등에 의하여 제시된 방법을 이용함으로써 multi-photon 흡수를 측정할 수 있다.

열렌즈를 측정하기 위하여 펄스형 레이저를 사용할 경우 위와같은 단점에도 불구하고 Gas Chromatography (GC), Liquid Chromatography (LC) 등 유동 cell 에서의 열렌즈효과를 측정하는데 크게 기여하고 있다. 열렌즈의 초점거리는 cell 에 흡수되는 총에너지에 반비례하는데, GC, LC 등 유동물질은 순간적 흡수를 요하기 때문에 펄스형 레이저를 사용하여야 한다.

제 3 절 열렌즈효과를 이용한 농도분석

1. Actinide 및 Rare Earth 계열의 농도분석

핵폐기물 저장장소 부근의 natural water 속에서 actinides 계열의 원소가 어떻게 분포되어 있는가를 아는 것은 원소가 어떻게 이동해 가는가를 하는데 중요한 열쇠가 된다.

Moulin[4-7]등은 열렌즈효과를 이용하여 플루토늄의 산화상태에 따른

흡수 스펙트럼을 구하였다. 플루토늄의 이온화 상태에 따른 열렌즈효과의 검출한계를 구하였는데, 각 이온상태에 따른 검출한계는 표 4-1 과 같다. 색소레이저의 파장변화에 의하여 플루토늄 이온의 흡수스펙트럼이 결정되면 최대의 열렌즈 효과를 내는 파장에서 Limit Of Detection (LOD) 값은 $4 - 8 \times 10^{-8}$ M 정도가 됨을 보여주고 있다. 이러한 방법에 의한 흡수스펙트럼의 측정 및 분석은 기존의 spectrometry 방법에 비해 수천배 더 낮은 LOD 값을 나타낸다.

Table 4-1: Detection limit of Plutonium at various oxidation states.[4-7].

Element	파장(nm)	Dye	ϵ	LOD(M) ^a	LOD(M) ^b
Pu(III)	610	Rh6G	38	2×10^{-7}	4×10^{-8}
Pu(IV)	654	DCM	36	2×10^{-7}	4×10^{-8}
Pu(V)	569	Rh6G	19	4×10^{-7}	8×10^{-8}
Pu(VI)	830	S9	550	4×10^{-7}	8×10^{-8}

* LOD(M)^a : spectrum scanning method

* LOD(M)^b constant wavelength method

Tran[4-8]등은 열렌즈효과를 이용하여 lanthanide 계열의 농도를 측정하였다. 그들은 18-crown-6 를 이용하여 물과 결합하고 있는 Er^{3+} , Pr^{3+} 이온을 용매추출하였으며, 그 결과 열렌즈신호를 24 배 향상시킬 수 있었다.

2. 여타 물질 분석에의 응용

열렌즈효과를 이용한 용질의 농도분석은 Dovichi[4-1]등에 의하여 최초로 수행되었다. 그들은 Cu 의 농도를 4 mW He-Ne 레이저를 이용하여 측정하였는데, 열렌즈효과를 높이기 위하여 아세톤과 물의 비를 3 : 1 로 하였다. 흡수율의 검출한계는 1×10^{-3} A 이었다. Cu 의 농도는 Mori[4-9] 등에 의하여 재실험되었는데, Mori 등은 색소레이저를 이용하였다. 그 결과 구리의 검출한계를 30 배 정도 향상시킬 수 있었는데, 이는 용매 추출법에 의해 적절한 용매를 선택 할 수 있었고, 레이저의 파장을 구리의 흡수선에 맞출 수 있었으며, 또한 펄스형 레이저의 enhancement factor 가 높았기 때문이다. 그밖에 비금속류의 농도측정에도 응용되고 있는데 nitrite 의 경우 0.2 nM 까지 single beam 방법에 의하여 측정되었고, Phosphorous 및 Arsenic 등에도 적용하여 각각 0.4 nM, 1.3 nM 의 검출한계를 얻었다. 또한 열렌즈효과는 용매의 광학적인 물리량인 dn/dT , 열전달계수등의 연구에도 응용이 가능하다.

열렌즈효과의 응용중에는 또한 LC 혹은 FIA(Flow Injection Analysis) 등의 응용도 활발히 연구되고 있다. LC 혹은 FIA 에서의 시료는 시료의 크기가 작고 유동물질이기 때문에 많은 문제를 내포하고 있다. LC 에의 최초의 적용은 Harris[4-10] 등에 의하여 이루어 졌는데, single beam 방법을 이용하고 있다. 흡수계수가 1.5×10^{-5} A 인 o-nitroaniline 을 검출하였는데 이 량은 0.2 ng 에 해당하는 량이다. 그밖에 dual beam 방법에 의한 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)[4-11], 기체[4-12] 등의 응용을 들 수 있는데, 이 방법은 주로 dual beam 에 의한 방법을 쓴다. 표 4-2 는 여러가지 시료에서의 검출한계를 나타낸 것이다.

Table 4-2. Applications of thermal lens effects

사용 레이저	분석 대상	검출 한계	참고
N ₂ pumped dye	Cu(II) pophyrin	2.4 x 10 ⁻⁶ M 10 ⁻⁹ M	[4-9]
Ar ⁺ laser, 10mW	o-nitroaniline N,N-dimethyl-3-nitroaniline	2-4x10 ⁻⁶ A	[4-13]
Ar ⁺ laser	o-nitroaniline 4,5-dimethyl-2-nitroaniline N,-N-dimethyl-3-nitroaniline	3 x 10 ⁻⁵ A	[4-14]
반도체 laser (780)	Fe(II)-chelated with 2-nitroso-5-diethylammonopheno	8.1x10 ⁻⁹	[4-15]
Kr ⁺ laser	Al ⁺³ in BPR-TDTA or CAS-CPC	7.3x10 ⁻⁴ A	[4-16]
He-Ne laser	aniline, cyclohexane		[4-17]
Ar ⁺ laser	Nikel(II) Pr ⁺⁺	1x10 ⁻² 4.7x10 ⁻⁵ M	[4-18]
Ar ⁺ laser	1,2-Diaminoanthraquinone(DAA), 1-amino-8-chloroanthraquinone(ACA) 1,10phenanthroline-iron(II)(PFeP) Iron(II)-bipyridyl(FeBP)	Multi λ 를 이용 동시측정	[4-19]

제 4 절 실험과정 및 결과

1. Bromothymol Blue 를 이용한 열렌즈 측정

본 연구의 실험은 크게 2 가지로 나누어 진행하였다. 첫째 실험은 발색시약 bromothymol blue 를 이용하여 열렌즈의 전반에 관한 실험을 한 것이고, 둘째 실험은 우라늄의 경우 용매를 바꾸어 가면서 열렌즈신호를 측정하는 것이다. 우선 전자의 경우에 대하여 기술하고자 한다. 열렌즈효과를 측정하기 위하여 single beam 에 의한 방법을 택하였으며, 실험장치는 그림 4-2 와 같다. Single beam 에 의한 열렌즈효과 측정 실험방법은 열렌즈신호를 시간적으로 검출해서 초기값을 유도해 내는 방법과 펄핑 레이저를 적절한 주기로 시료에 가해주고 lock-in amp. 를 통하여 이 주기에 해당하는 신호를 추출하는 방법이 있다. 본 연구에서는 pinhole 을 통하여 나오는 신호를 시간 $t = 0$ 에서 I_0 를 측정하고, steady state 에서 열렌즈신호 I' 를 측정하므로써 $\Delta I (= I_0 - I')$ 를 구하였다. 발색시약의 농도는 열렌즈효과가 생기는 적절한 농도를 임의로 택하였다.

그림 4-3 은 열렌즈효과에 의해서 나타나는 신호의 전형적인 모양을 나타낸다. 그림 4-3 의 a) 는 시료의 위치가 레이저 beam 의 waist 보다 앞쪽에 존재할 경우를 나타내고, 그림 b) 는 뒷쪽에 있을 경우를 나타낸다. 펄핑 beam 의 waist 앞쪽에 있는 경우는 시간의 경과에 따라 신호의 크기가 커지고 뒷쪽에 존재하는 경우는 반대이다. 이것은 시간이 흐름에 따라 레이저 beam에 의하여 시료에 negative lens 가 형성되기 때문이다. 그림 4-3 에서 추측할 수 있듯이 열렌즈 효과는 시료의 위치에 의존한다는 것을 알 수 있다.

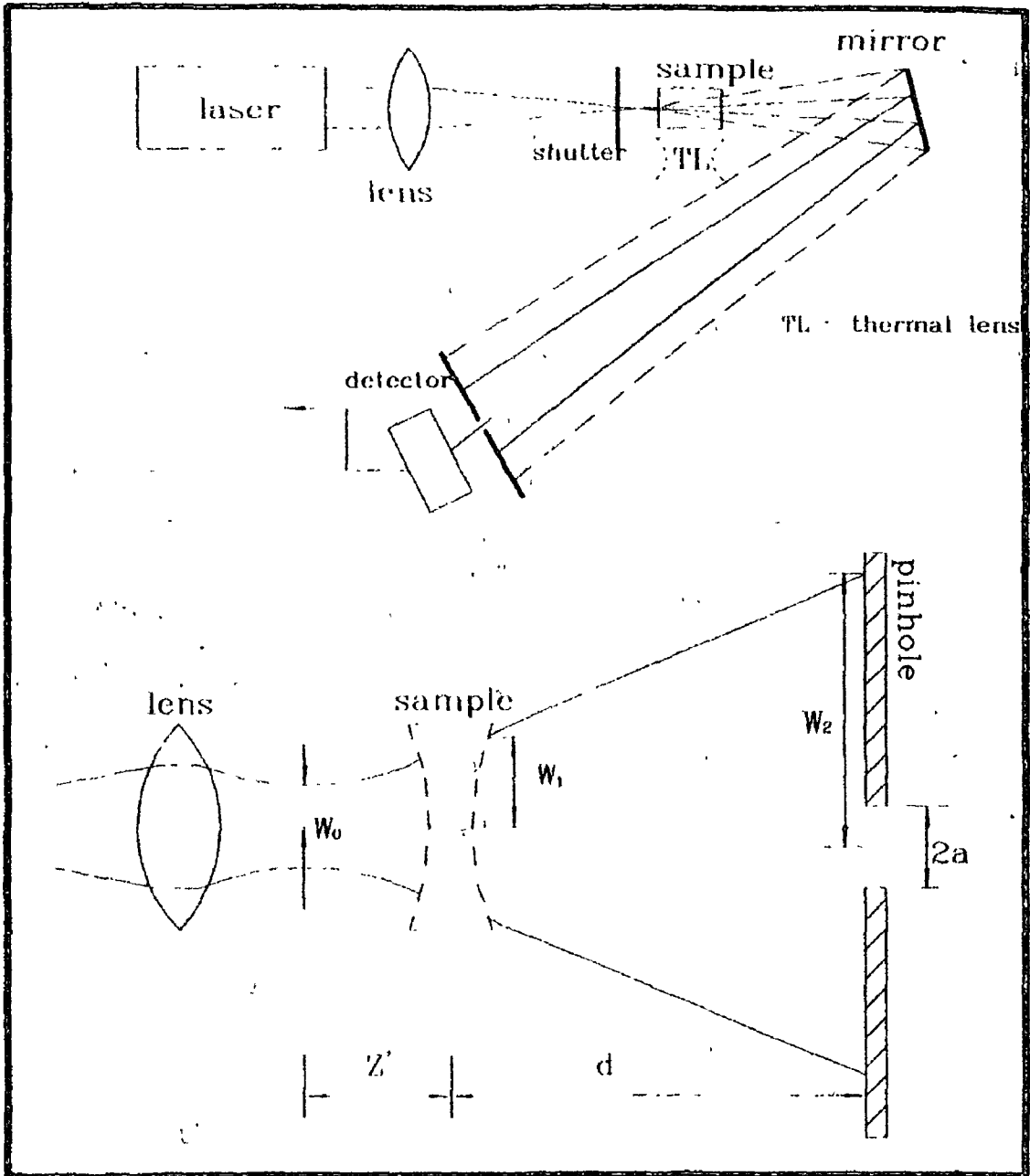
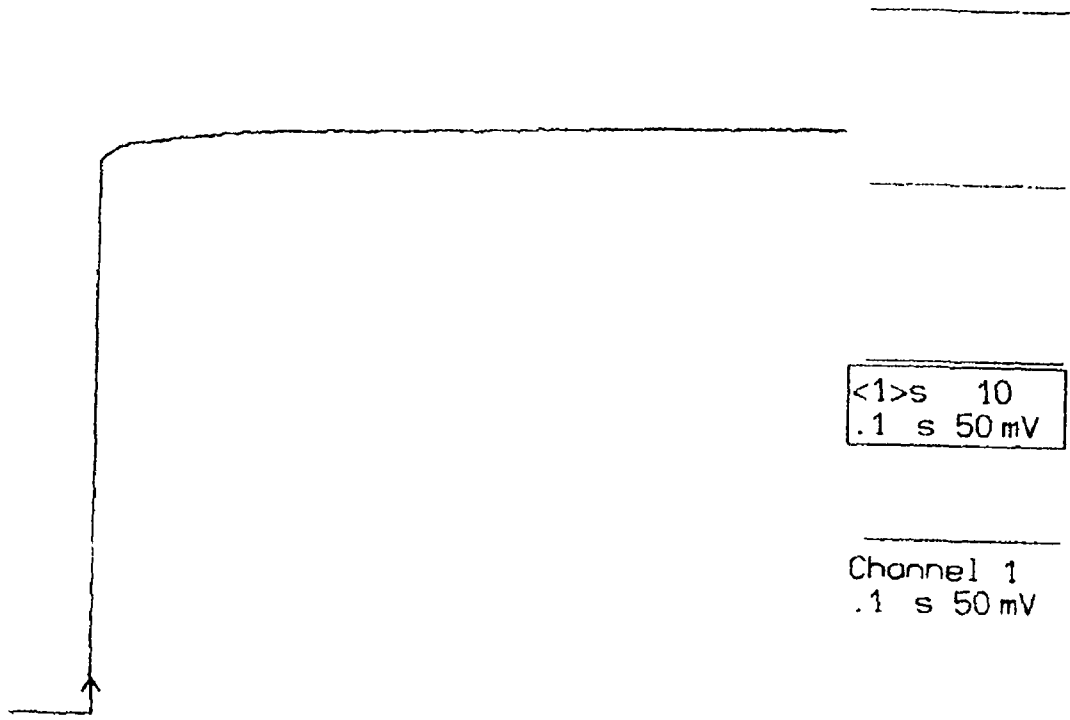
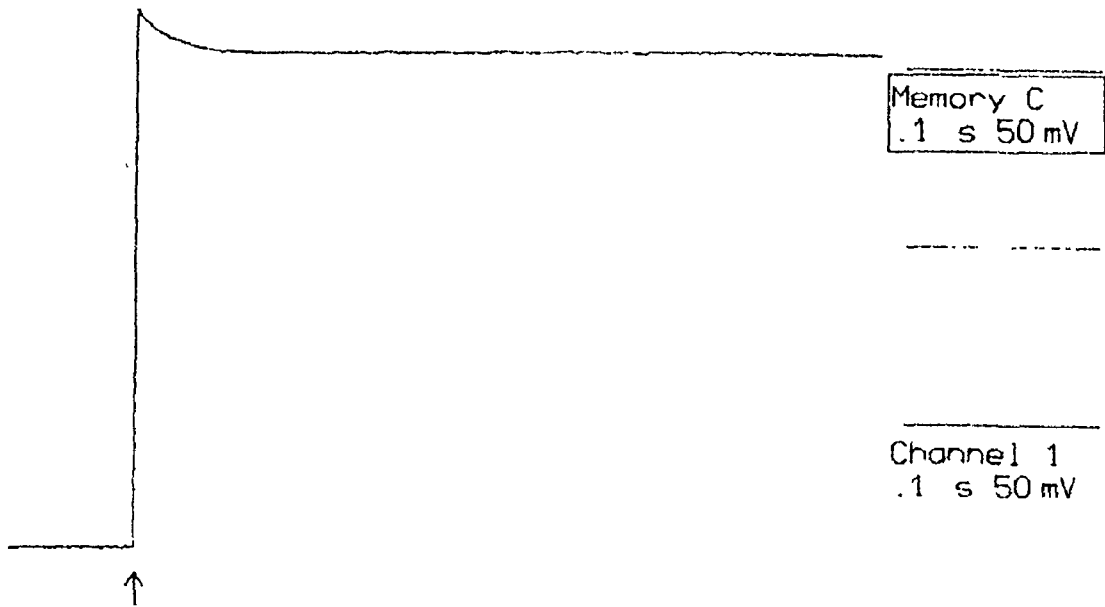


Fig. 4-2. Apparatus for thermal lens experiment using single laser beam.



a) Beam Waist 앞

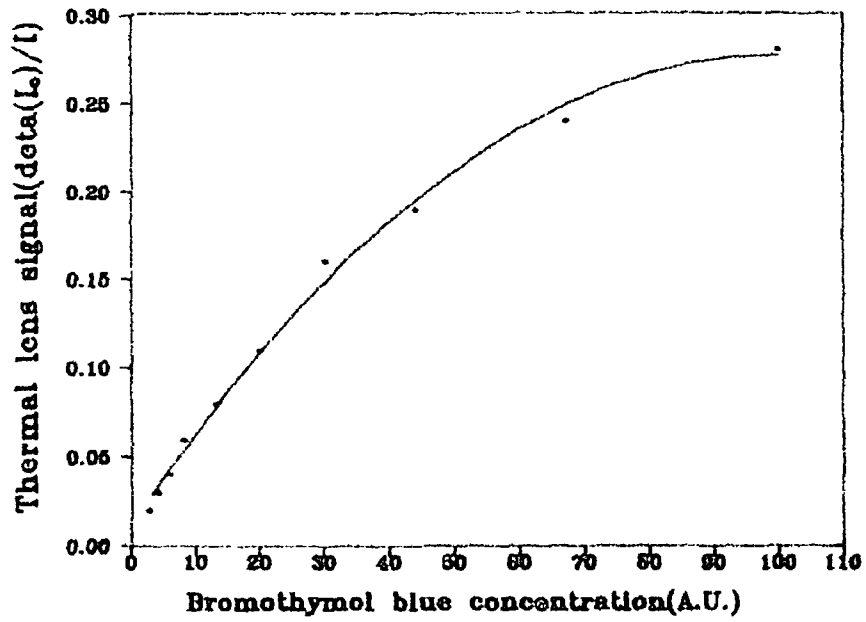


b) Beam Waist 뒤

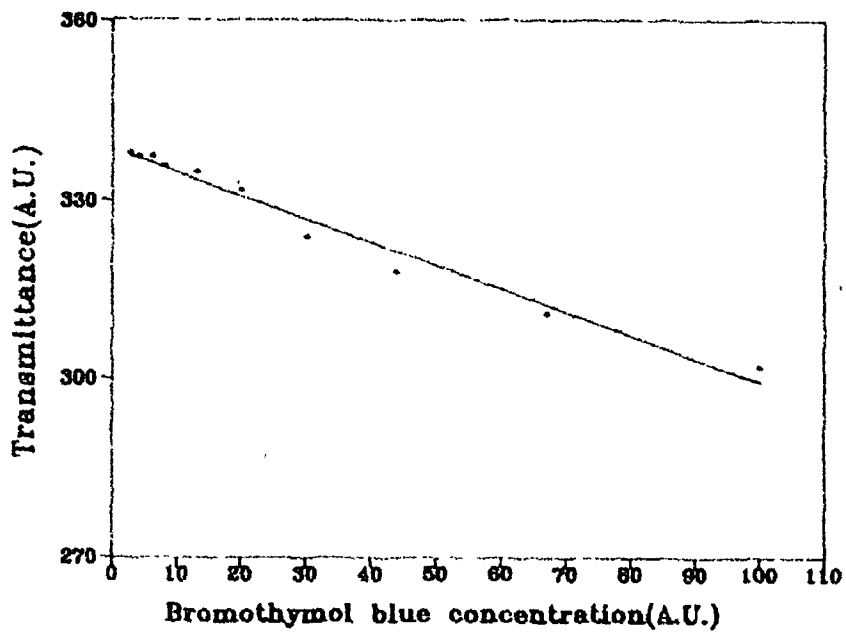
Fig. 4-3. Thermal lens signals obtained using a digital oscilloscope.

그림 4-4 의 a) 는 농도에 따른 열렌즈 신호를 나타낸 것이다. 농도가 낮은 영역에서는 선형성을 잘 보이나 농도가 커지면 비선형성을 나타내고 있다. 그림 4-4 의 b) 신호는 농도에 따른 투과율 (shutter 가 open 된 직후의 신호 ($I_{t=0}$)를 그린 것으로 선형성을 적절히 유지하고 있는 것으로 보인다. 그래프의 직선은 1 차 polynomial fitting 에 의하여 구한 식을 나타낸 것으로 실제 data 와의 residuals 의 제곱의 합이 33 이고, data 점에서 data 값의 98 % 가 $\pm\sigma$ 이내에 존재하는 것으로 나타났다. 그림 a) 에서 선형성을 나타내지 않는 농도영역에서 나타나는 열렌즈신호의 모양은 그림 4-5 와 같다. 그림에서 보듯이 신호가 swing 하고 있음을 알 수 있는데, 이것은 열렌즈의 중심부분을 지나는 빛과 가장자리를 지나는 빛이 열렌즈의 수차에 의하여 pin hole 의 증상을 모두 통과하여 간섭을 이루기 때문이다. 이런 신호 모양은 레이저의 출력이 크면 농도가 낮은 영역에서도 나타난다.

그림 4-6 의 a) 는 레이저 출력에 따른 열렌즈신호를 나타낸 것이다. 레이저 출력은 variable beam splitter 를 이용하여 변화시켰으며, 이를 Newport model 818SL photodiode 로 calibration 하였다. 그림에서 출력에 따른 열렌즈신호를 나타내는 그래프 a) 는 거의 선형성을 보이지 않는 반면 투과율은 b) 에서 보는 바와같이 거의 직선성을 보이고 있다. 이러한 결과는 앞서도 언급한 바와같이 주로 열렌즈의 수차 영향에 기인하는 것으로 판단된다. 레이저 출력이 과도하게 높은 경우에도 역시 농도가 과도하게 높은 경우의 열렌즈 신호와 마찬가지로 열렌즈신호가 oscillation 하는 것으로 관찰되었는데 이때도 역시 열렌즈의 수차향에 의한 간섭무늬의 발생에 그 원인이 있다고 판단하고 있다.



a) 농도에 따른 열렌즈 신호



b) 농도에 따른 투과도

Fig. 4-4. Thermal lens signal and laser transmittance vs. concentration.

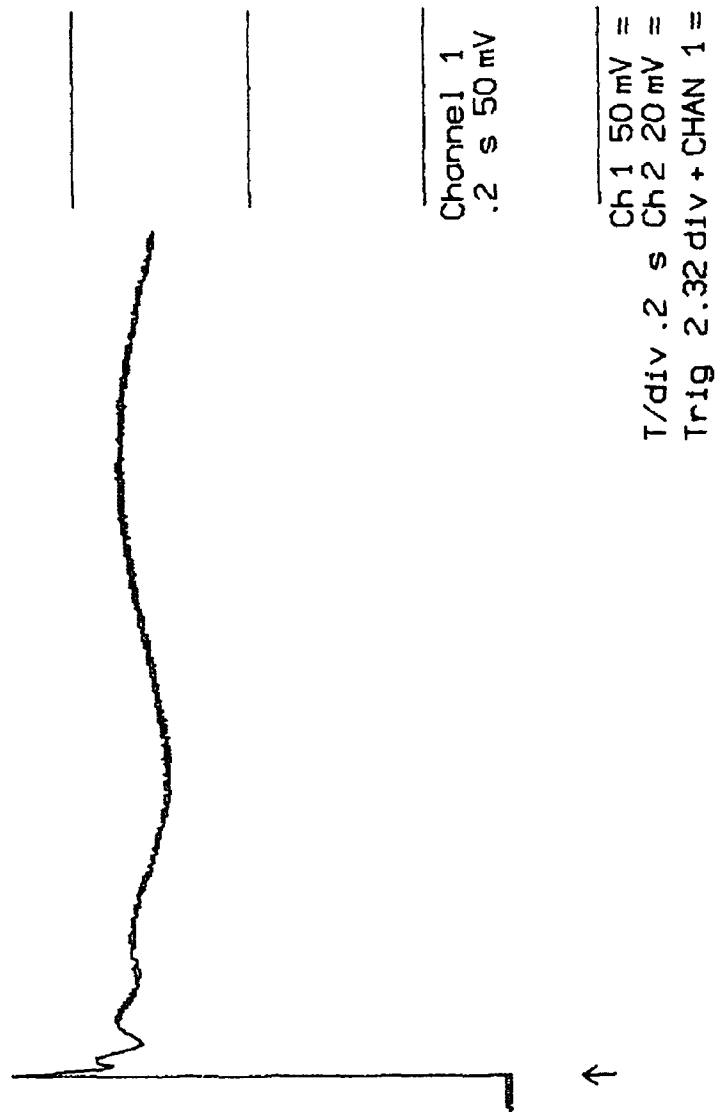
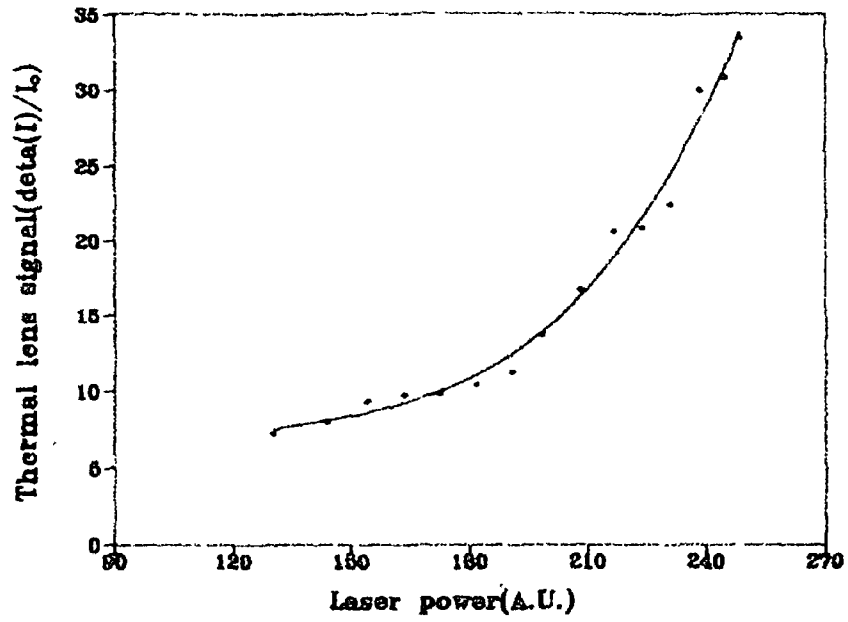
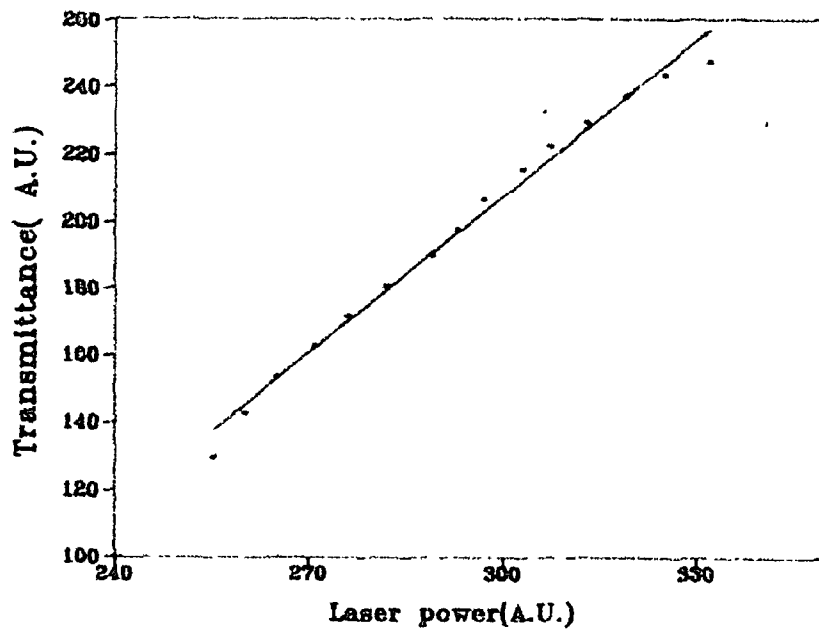


Fig. 4-5. Thermal lens signal when the sample concentration is high.



a) 파워에 따른 열렌즈 신호



b) 파워에 따른 투과량

Fig. 4-6. Thermal lens signals vs. laser power.

2. 우라늄의 열렌즈효과 측정

우라늄의 흡수대역은 500 nm 이내에 존재하고 있다. 우라늄의 흡수 파장이 337nm, 420nm 대역에서 peak 를 이루고 있음을 감안 할 때 짧은 파장의 레이저가 필요하다. 본 연구실에서 보유한 N₂ 레이저의 경우 250 μ J 로써, 이 에너지는 같은 파장의 CW 레이저로 $t_c = 10$ msec 인 용매에 펄핑할 경우 파워가 25 mW 인 것과 같게 된다. 그러나 N₂ 레이저 및 엑시머 레이저의 경우 종단면이 Gaussian 이 아니기 때문에 열렌즈 측정에서 광원으로 직접 사용하기에는 부적합하다.

본 실험에서는 Omnicrome 사의 2.5 mW Ar⁺ 레이저를 이용하였으며 흡수율을 좋게 하기 위하여 가장 짧은 파장인 454 nm 를 이용하였다. 이 파장에서 레이저의 우라늄(UO₂⁺⁺) molar absorption 계수가 $\epsilon = 1.2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 정도로 작음을 고려하여 single beam 방법에 비하여 검출한계가 2 배인 dual beam 열렌즈 측정방식을 이용하였다. 본 연구에서 사용한 실험 장치는 그림 4-7 과 같다.

UO₂⁺⁺ 는 과염소산과 complex 를 형성할 때 다른 용액이 존재하여도 free UO₂⁺⁺ 의 특성을 지니고 있으므로, 본 연구에서는 4.25×10^{-2} M 의 U(VI) 수용액을 0.4 M 의 HClO₄ 에 혼합하여 사용하였다.

Dual beam 측정법은 탐사광의 출력이 안정되고 펄핑광과 탐사광의 중심이 정확히 일치 되어야 한다. 만약 일치하지 않으면 탐사광의 deflection 이 존재하여 열렌즈신호가 복잡한 양상을 지니게 된다. 그림 4-8 의 a) 는 탐사광과 펄핑광의 중심이 일치하지 않을 경우를 나타내며, 두빔의 정렬이 잘 이루어질 경우 dual beam 에 의해 나타나는 전형적인 열렌즈효과는 b) 와 같다. 그림에서 보듯이 아르곤 레이저의 shutter 를 on 상태로 두면 열렌즈 현상에 의하여 신호가 줄어든다.

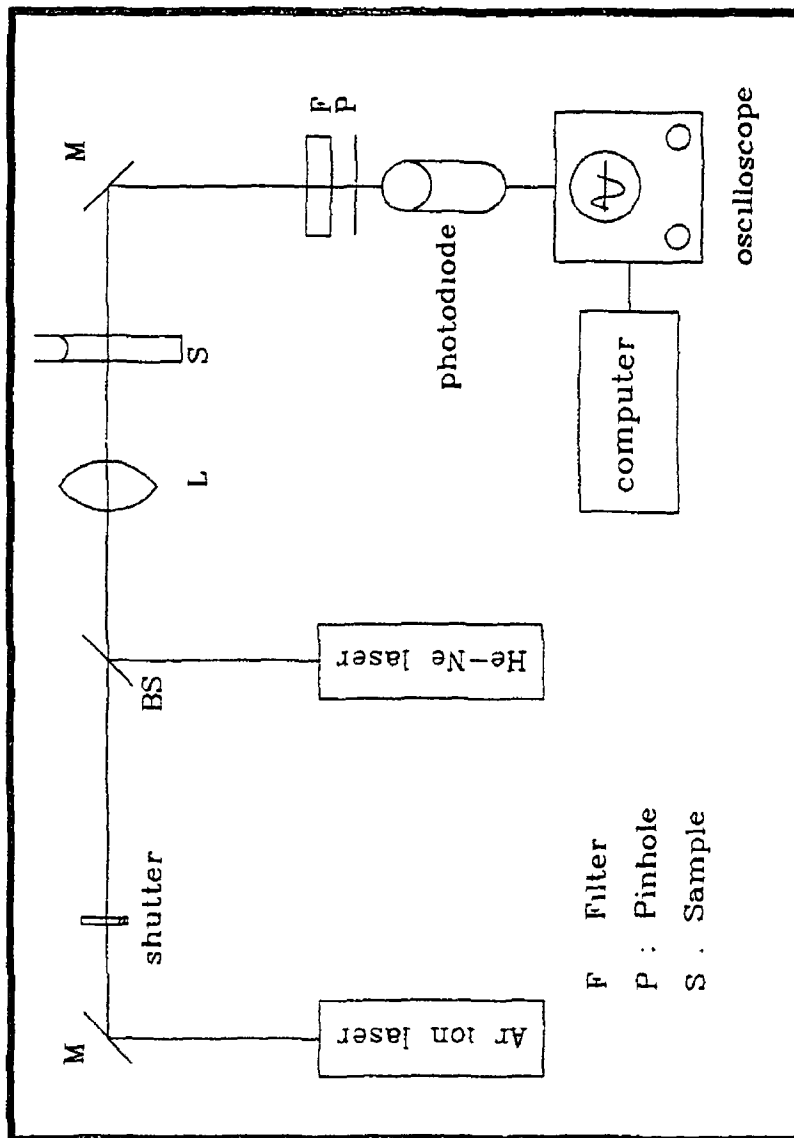
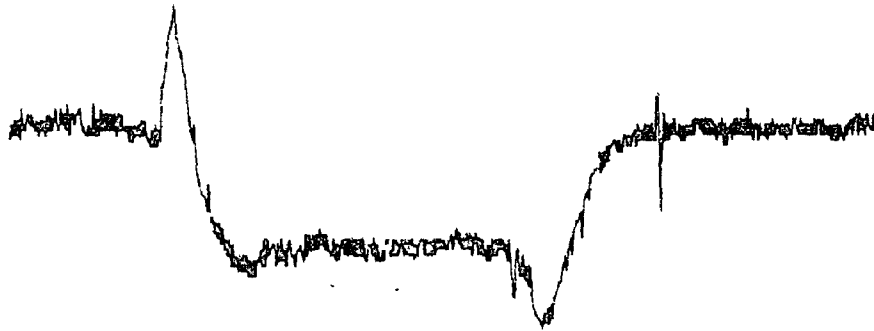
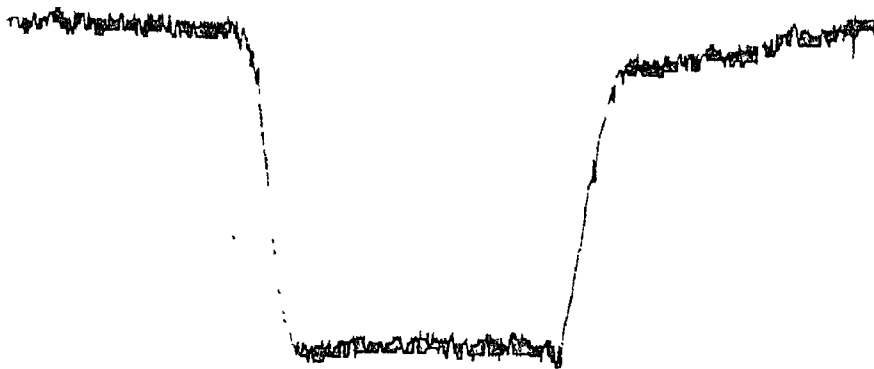


Fig. 4-7. Experimental set-up for measuring uranium thermal lens signal.



a) 정렬이 일치하지 않을 경우



b) 정렬이 일치하는 경우

Fig. 4-8. Effects of optical arrangement in thermal lens measurement using dual beam system

열렌즈현상을 농도분석에 사용할 경우 검출한계는 검출 매질의 레이저광 흡수율과 펌핑레이저의 출력등에 따라 다르다. 농도에 따른 우라늄의 열렌즈 신호를 그림 4-9 에 나타내었다. 그림에서 보듯이 우라늄의 검출한계는 Leach[4-20]의 검출한계 이론에서 판단할 때 1×10^{-2} M 정도가 된다. 이값은 다른 측정방법에 비하여 비교적 높은 값이며, 이를 극복하기 위해서는 높은 흡수계수를 지니는 파장의 선택, 탐사광의 안정성, 펌핑광의 높은 출력, 적절한 용매의 선택 그리고 두 레이저의 정열상태등이 잘 조화를 이루어야 할 것을 판단된다.

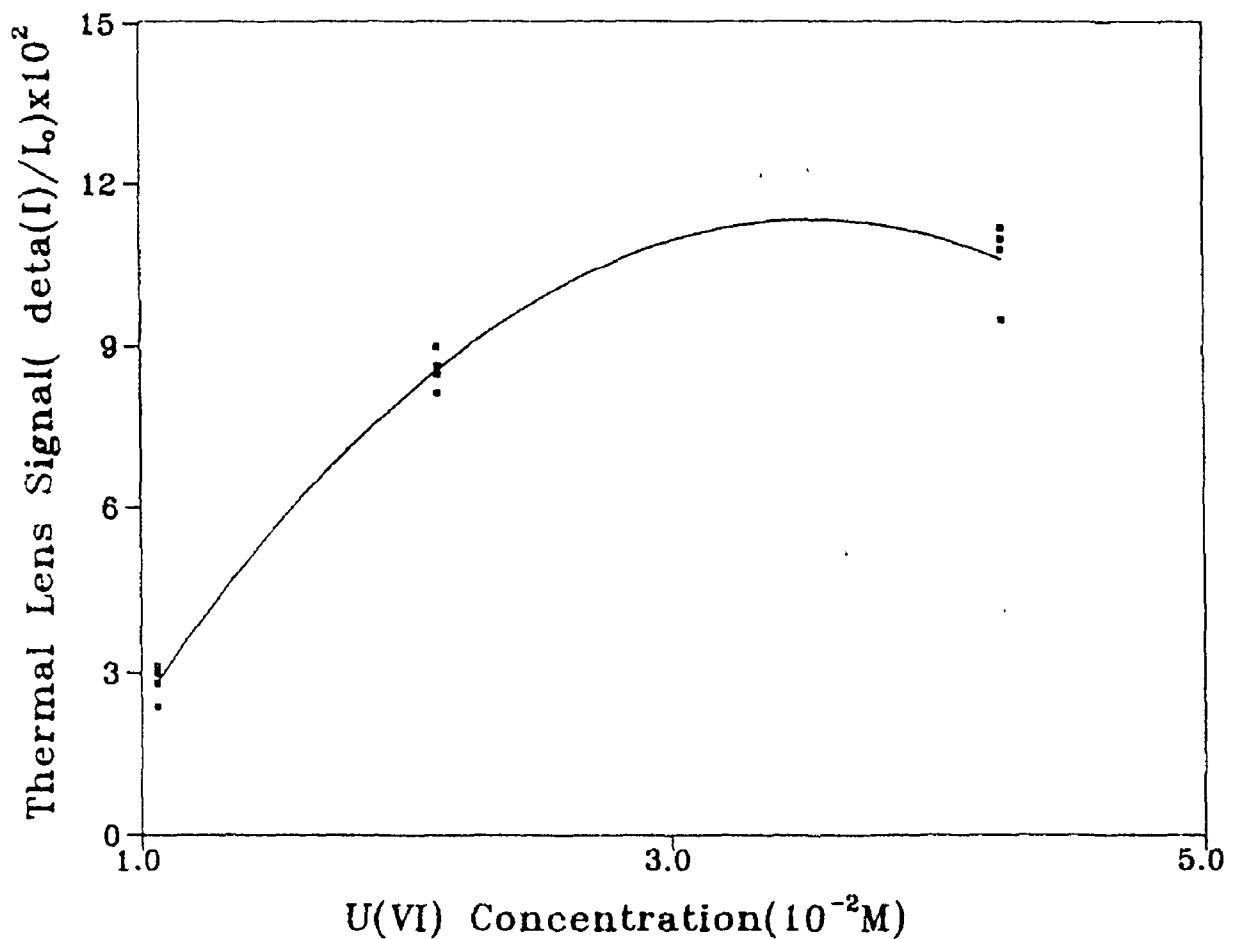


Fig. 4-9. Thermal lens signal intensity vs. uranium concentration.

제 5 장 결 론

지난해의 연구에서 문제점으로 대두되었던 두가닥 광섬유 사용으로 인한 optrode 내에서의 광학계 정렬상의 어려움을 optical chopper 를 사용하여 해결하였다. 즉, 레이저와 광섬유 사이에 45° 각도로 특수 제작한 mirror 형 optical chopper blade 를 설치함으로써 레이저광은 직선 방향으로 통과하게하고 광섬유로부터 나온 형광은 blade 표면에서 90° 방향으로 꺾이게하여 하나의 광섬유에 의해 레이저와 형광이 다같이 통과하게 하였다. 이렇게 함으로써 optrode 내에서의 광학계 정렬을 용이하게 하였을 뿐만아니라 system 전체의 구성을 단순화하였다.

이 system 을 이용하여 재처리 용액에서 흔히 접하게 되는 질산 매질에서의 우라늄 형광 측정실험을 수행하였다. 오실로스코프로 찍은 우라늄 형광을 Blank 시료에서의 신호와 상호 비교해 본 결과 질산매질에서의 우라늄 형광측정에서는 416 nm 의 색소레이저를 사용하는 것이 효율적임이 입증되었다. 또한 다중원소의 동시 형광분석시에 유용한 컴퓨터에 의한 형광신호 처리 기술을 Simplex 기법을 사용하여 개발함으로써 복잡하게 여러개의 형광신호가 겹쳐있는 신호에서 각각을 용이하게 deconvolution 시킬 수 있는 기술을 확립하였다.

레이저 형광분석법과 상호 보완적으로 사용할 수 있는 '열렌즈 측정기술'을 개발하여 새로운 미래의 연구 방향을 제시하였다. 즉 레이저광을 흡수한 시료가 광에너지를 열에너지로 변환시켜 주위로 전달시키는 과정에서 생성되는 열렌즈효과를 측정하였으며, 이를 우라늄 표준용액에 적용시켜 본 결과 검출한계는 아직 만족스럽지 못하였지만 앞으로 실험 system 의 보강에 의해 충분히 활용이 가능한 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

- 2-1. Ara, et.al. IECE Japan, National Convention on Semiconductor Material, No. 399, 1-214 (1985).
- 2-2. Yahagi, et.al., AESJ, 27, No.9, 768 (1985).
- 2-3. Itoh, et.al., EIM-82-30, 65, (1982).
- 2-4. J.C. Robbins, Preliminary draft for delivery to 30th Annual Conference on BioBoiassay, Analytical and environmental Chemistry in Cincinati, October 10~12, (1984).
- 2-5. U. Hoepfener-Kramar and E. Mainka, R-P No. KFK 4782, (1990).
- 2-6. G.H. Vickers, R.M. Miller and G.M. Hieftje, Anal. Chim. Acta, 192, 145 (1987).
- 2-7. K. Tsunoda, A. Nomura, J. Yamada and S. Nishi, Anal. Chim. Acta, 220, 3 (1990) 3.
- 2-8. D.T. Bostick, et.al., CONF-811025-16, (1981).
- 2-9. R.A. Malstrom, DP-MS-85-76;CONF-8509157, (1985).
- 2-10. J.E. Kenny and G.B. Jarvis, Anal. Instru., 16, 423-445 (1987).
- 3-1. Samuel S.M.Wong, " Computational Methods in Physics & Engineering ",Prentice-Hall, 371 (1992).
- 3-2. Philip R.Bevington,"Data reduction and Error Analysis forthe Physical Science", 225, (1969).
- 3-3. Stanley N.Deming,Stephen L.Morgan,,Anal.Chim., 45, No. 3, 278A (1973).
- 4-1. N.J.Dovich, F.M.Harris, Appl. Opt., 51, 728 (1979).
- 4-2. M.Born, E.Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, 1975.

- 4-3. H.S.Carslaw, J.C.Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", Oxford, 1959.
- 4-4. C.Hu, J.R.Whinnery, Appl. Opt., 12, 72 (1973).
- 4-5. D.C. Smith, IEEE J. QE-5, 600 (1969).
- 4-6. A.J.Twaroski, D.S.Kliger, Chem. Phys., 20, 259 (1977).
- 4-7. C.Moulin, N.Delorme, T.Berthoud, P.Mauchien, Radiochim. Acta, 44, 103 (1988).
- 4-8. C.D.Tran, W.Zhang, Anal. Chem., 62, 830 (1990).
- 4-9. K.Mori, T.Imasaka, N.Ishibashi, Anal. Chem., 54, 2034 (1982).
- 4-10. N.J.Dovich, J.M.Harris, Anal. Chem., 53, 106 (1981).
- 4-11. N.Delorme, Radiochim. Acta, 52, 105 (1991).
- 4-12. D.S.Smith, IEEE J. QE-5, 600 (1969).
- 4-13. C.E.Buffett, M.D.Morris, Anal. Chem., 55, 376 (1983).
- 4-14. M.J.Sepaniak, J.D.Vargo, C.N.Kettler, M.P.Maskarinec, Anal. Chem., 56, 1252 (1984).
- 4-15. T.Imasaka, K.Sakaki, N.Ishibahi, Anal. Chim. Acta, 243, 109 (1991).
- 4-16. R.D.Lowe, R.D.Snook, Anal. Chim. Acta, 250, 95 (1991).
- 4-17. M.Giglio, A.Vendramini, Appl. Phys. Lett., 25, 555 (1974).
- 4-18. M.Franke, D.Tran, Anal. Chem., 60, 1925 (1988).
- 4-19. M.Xu, C.Tran, Anal. Chim. Acta, 235, 445 (1990).
- 4-20. R.A.Leach, J.M.Harris, Anal. Chem., 56, 1801 (1984).

부 록

본 프로그램은 지수함수적으로 감소하는 데이터를 simplex 방법으로 Fitting 하는 프로그램이다.

```
struct MAXMIN {
    unsigned char MAX;
    unsigned char MIN;
};
struct PAR_COORD{
    double PARLX;
    double PARLY;
    double PARMX;
    double PARMY;
    double PARFX;
    double PARHY;
};
struct COORD{
    double ALPA;
    double BETA;
};
struct zoomre zoom(int *,unsigned char *);
/** 데이터의 줌 기능 **/
struct MAXMIN max_minamp(int ,unsigned char *);
/** 최대최소를 찾는 함수 **/
findfitdata(struct MAXMIN ,unsigned char * , int * ) :
/** Fitting 할 데이터의 구역설정함수 **/
struct PAR_COORD first_simp(int,unsigned char *, struct MAXMIN );
/** 최기 simplex 를 구하는 함수 **/
struct PAR_COORD nextsimplex(unsigned char *,int ,struct PAR_COORD );
/** 다음 simplex 를 구하는 함수 **/
double cal_err(int ,unsigned char *,double ,double );
/** 2 을 구하는 함수 **/
struct COORD add_coord( struct COORD ,struct COORD );
/** 벡타의 덧셈 **/
struct COORD minus_coord( struct COORD ,struct COORD );
/** 벡타의 뺄셈 **/
struct COORD multy_coord( double ,struct COORD );/** 벡타의 곱셈 **/
```

```

struct COORD divid_coord( double ,struct COORD );/** 벡타의 나눗셈 **/
struct PAR_COORD arrangecoord(int ,unsigned char *,struct PAR_COORD );
/** simplex 각지점에서  $\chi^2$  값에 따른 변수의 치환 **/

```

```

simplex() /** MAIN PROGRAM **/
{
FILE *fp;
char *name1[2]={"IN_FILE?",".zoo"};
unsigned char _huge *bufs;
char *name;
int i, len, maxi, mini;
struct MAXMIN maxmin;
struct PAR_COORD par_coord, par_coo_nxt;

name = calloc(12,1);
if( name == NULL ){ _outtext("ERR in load img");exit(1);}
inputstring(name1,name,12);
fp = fopen(name, "r+");

if( fp == NULL ) { _outtext("err in opening file name"); exit(1);}
fscanf(fp, "%d", &len);
bufs = (unsigned char _huge *)halloc(len+2000,1);
if(bufs == NULL ) { _outtext("ERR IN load img(bufs)");exit(1);}
for(i=0; i < len;i++)
fscanf(fp, "%c", (bufs+i));
maxmin = max_minamp(len, bufs);
findfitdata(maxmin, bufs, &len);
dl_grp(len, bufs);
maxmin.MIN = 10;
par_coord = first_simp(len, bufs, maxmin);
erasescreen();
_setcolor(10);
for(i=0; i < 200; i++)
{
par_coo_nxt = nextsimplex(bufs, len, par_coord);
par_coord = arrangecoord(len, bufs, par_coo_nxt);
}
}

```

```

    for(i= 0; i < len; i++)
    {
        *(bufs + i) =(int)( par_coord.PARLY /exp( par_coord.PARLX * i));
    }
    erasescreen();
    dl_grp( len,bufs);

hfree(bufs);
free(name);
fclose(fp);
}
struct PAR_COORD arrangecoord(int len,unsigned char *bufs,
struct PAR_COORD par_coo_nxt)
{
double *e,*a1,*be,tmp2;
int *t,i,j,tmp;
struct PAR_COORD par_coord;
a1 =(double *) calloc(3,sizeof(double));
be =(double *) calloc(3,sizeof(double));
e =(double *) calloc(3,sizeof(double));
t = calloc(3,sizeof(int)); *t=0; *(t + 1)=1; *(t + 2) = 2;
if( a1 == NULL || be == NULL || e == NULL || t == NULL ) exit(1);
*a1 = par_coo_nxt.PARLX;
*be = par_coo_nxt.PARLY ;
*(a1 + 1) = par_coo_nxt.PARMX;
*(be + 1) = par_coo_nxt.PARMY;
*(a1 + 2) = par_coo_nxt.PARHX;
*(be + 2) = par_coo_nxt.PARHY;
*e = cal_err(len,bufs,par_coo_nxt.PARLX,par_coo_nxt.PARLY);
*(e + 1) = cal_err(len,bufs,par_coo_nxt.PARMX,par_coo_nxt.PARMY);
*(e + 2) = cal_err(len,bufs,par_coo_nxt.PARHX,par_coo_nxt.PARHY);

tmp=0; tmp2=0.0;
for(j=0; j < 2; j++)
for(i = 0; i < 2 :i++)
    if( *(e + i) > *(e + i + 1) )
    {
        tmp = *(t + i); *(t + i) = *(t + i + 1); *(t + i + 1) = tmp;
        tmp2 = *(e + i); *(e + i) = *(e + i + 1); *(e + i + 1) = tmp2;
    }
}

```



```

par_coord.PARLX = *(al + *t);
par_coord.PARLY = *(be + *t);
par_coord.PARMX = *(al + *(t + 1));
par_coord.PARMY = *(be + *(t + 1));
par_coord.PARHX = *(al + *(t + 2));
par_coord.PARHY = *(be + *(t + 2));
free(al);
free(be);
free(e);
free(t);
return par_coord;
}

```

```

struct PAR_COORD nextsimplex(unsigned char *bufs, int len, struct
PAR_COORD
par_coord)
{
struct PAR_COORD repar_coord;
int i;
double *e, nexterr, parlx, parly, parmx, parmy, parhx, parhy;
struct COORD low, middle, high, center, highprime, tmp;
struct COORD highA, highB, highJ, highD, highE, centerprime, middleprime;
double dtmp1, dtmp2, dtmp3, dtmp4, dtmp5, dtmp6;
short x1, x2, x3, x4, x5, x6;
low.ALPA = par_coord.PARLX; low.BETA = par_coord.PARLY;
middle.ALPA = par_coord.PARMX; middle.BETA = par_coord.PARMY;
high.ALPA = par_coord.PARHX; high.BETA = par_coord.PARHY;
center = add_coord(low, divid_coord(2.0, minus_coord(middle, low)));
highprime = add_coord(high, multy_coord(2.0, minus_coord(center, high)));
centerprime
=
add_coord(low, divid_coord(2.0, minus_coord(highprime, middle)));
middleprime = add_coord(middle, multy_coord(2.0, minus_coord(centerprime, m
iddle)));

e = (double *)calloc(19, sizeof(double));
if(e == NULL ){ printf("NULL ERR"); exit(1);}

dtmp1 = low.ALPA; dtmp2 = low.BETA;

```

```

*e = cal_err(len, bufs, dtmpl, dtmp2);
dtmpl = middle.ALPA ; dtmp2 = middle.BETA;
*(e + 1) = cal_err(len, bufs, dtmpl, dtmp2);
dtmpl = high.ALPA ; dtmp2 = high.BETA;
*(e + 2) = cal_err(len, bufs, dtmpl, dtmp2);
dtmpl = highprime.ALPA; dtmp2 = highprime.BETA;
dtmp3 = cal_err(len, bufs, dtmpl, dtmp2);
x1= 200 + low.ALPA * 400000;
x2= 250 + (low.BETA -100 ) * 2;
x3=200 + middle.ALPA * 400000;
x4=250 + (middle.BETA - 100 ) * 2;
x5=200 + high.ALPA * 400000;
x6=250 + (high.BETA - 100) * 2;
_moveto(x1,x2); _lineto(x1,x2) ;   _lineto(x3,x4) ;
_lineto(x5,x6); _lineto(x1,x2);

if(dtmp3 < *e )
{
    highE = add_coord(high, multy_coord(3.0, minus_coord(center, high)));
    dtmpl= highE.ALPA ; dtmp2 = highE.BETA;
    dtmp4 = cal_err(len, bufs, dtmpl, dtmp2);
    if(dtmp4 < dtmp3) { free(e);
        par_coord.PARHX = highE.ALPA;
        par_coord.PARHY = highE.BETA;
        repar_coord = par_coord;
        return repar_coord;
    }

    else          { free(e);
        par_coord.PARHX = highprime.ALPA;
        par_coord.PARHY = highprime.BETA;
        repar_coord = par_coord;
        return repar_coord;
    }

}

else if ( *e <= dtmp3 & dtmp3 <= *(e+1))
{
    free(e);
}

```

```

    par_coord.PARHX = highprime.ALPA;
    par_coord.PARHY = highprime.BETA;
    repar_coord = par_coord;
    return repar_coord;
}

else if ( *(e+1) < dtmp3 & dtmp3 < *(e+2))
{
    highD = add_coord(high, divid_coord(2.0, minus_coord(center, high)));
    dtmp1= highD.ALPA ; dtmp2 = highD.BETA;
    dtmp5 = cal_err(len, bufs, dtmp1, dtmp2);
    if( dtmp5 < *(e + 2)) { free(e);
        par_coord.PARHX = highD.ALPA;
        par_coord.PARHY = highD.BETA;
        repar_coord = par_coord;
        return repar_coord;
    }

    else          { free(e);
        highA=
add_coord(low, divid_coord(2.0, minus_coord(high, low)));
        par_coord.PARMX = center.ALPA;
        par_coord.PARMY = center.BETA;
        par_coord.PARHX = highA.ALPA;
        par_coord.PARHY = highA.BETA;
        repar_coord = par_coord;
        return repar_coord;
    }

}

else
{
    highJ
add_coord(center, divid_coord(2.0, minus_coord(center, high)));
    highJ = add_coord(highJ, low);
    dtmp1= highJ.ALPA ; dtmp2 = highJ.BETA;

```

```

dtmp6 = cal_err(len, buf, dtmpl, dtmp2);
if( dtmp6 < *(e + 2)) { free(e);
    par_coord.PARHX = highJ.ALPA;
    par_coord.PARHY = highJ.BETA;
    repar_coord = par_coord;
    return repar_coord;
}

else { free(e);

    highB =

add_coord(low, divid_coord(2.0, minus_coord(highprime, low)));
    par_coord.PARMX = center.ALPA;
    par_coord.PARMY = center.BETA;
    par_coord.PARHX = highB.ALPA;
    par_coord.PARHY = highB.BETA;
    repar_coord = par_coord;
    return repar_coord;
}
}
}

double cal_err(int len, unsigned char *bufs, double alpa, double beta)
{
double err;
int i;

err=0.0;
for(i=0; i < len ; i++)
{
    if( *(bufs + i) == 0) continue;
    {
    err = err + (*(bufs + i) -(beta /exp( alpa * i)))
        * (*(bufs + i) -(beta /exp( alpa * i))) ;
    }
}
}

```

```

return err;
}

findfitdata(struct MAXMIN maxmin, unsigned char *bufs, int *len)
{
int i,k, triggerx, length;
struct zoomre zomre;

for(i=0; i < *len; i++) /** find trigger point **/
if( *(bufs + i) > (maxmin.MAX + maxmin.MIN) / 2 ) { triggerx = i;
break;}
if(triggerx == 0){printf("err in trigger"); exit(1);}
length = *len;
zomre = zoom(len, bufs);
erasepancen(2,22,3);
for(i= *len ; i < length; i++) *(bufs + i) = 0;
for(i= *len; i > 0 ; i--)
{ *(bufs + i + zomre.x - triggerx) = *(bufs + i); *(bufs + i) = 0; }
*len = length;
}

```

```

struct PAR_COORD first_simp( int len, unsigned char *bufs, struct MAXMIN
maxmin)
{
struct PAR_COORD par_coord;
double centaalpa, centabeta, deltaalpa, deltabeta, *e;
double *al, *be, tmp2;
int *t, i, j, tmp, tmpi, tmp1, tmp3;
centaalpa = log((double)(maxmin.MAX)/(double)(maxmin.MIN ) ) / len;
deltaalpa= centaalpa / 100.0;
centabeta = (maxmin.MAX - maxmin.MIN )/ 2;
deltabeta = centabeta / 100.0;

al = (double *)calloc(3, sizeof(double));
be = (double *)calloc(3, sizeof(double));
*al = centaalpa;
*be = centabeta;
*(al + 1 ) = centaalpa + 8 * deltaalpa;

```

```

*(be + 1 ) = centabeta + deltabeta;
*(al + 2 ) = centaalpa - 2 * deltaalpa;
*(be + 2 ) = centabeta - 4 * deltabeta;

e =(double *) calloc(3,sizeof(double));
t = calloc(3,sizeof(int)); *t=0; *(t + 1)=1; *(t + 2) = 2;
if( al == NULL || be == NULL || e == NULL || t == NULL ) exit(1);

*e = cal_err(len,bufs,centaalpa,centabeta);
*(e + 1) = cal_err(len,bufs,centaalpa + deltaalpa,centabeta
deltabeta);
*(e + 2) = cal_err(len,bufs,centaalpa - deltaalpa,centabeta
deltabeta);

    tmp=0; tmp2=0.0;
    for(j=0; j < 2;j++)
        for(i = 0; i < 2 :i++)
            if( *(e + i) > *(e + i + 1) )
                {
                    tmp = *(t + i); *(t + i) = *(t + i + 1); *(t + i + 1) = tmp;
                    tmp2 = *(e + i); *(e + i) = *(e + i + 1); *(e + i + 1) = tmp2;
                }
par_coord.PARLX = *(al + *t);
par_coord.PARLY = *(be + *t);
par_coord.PARMX = *(al + *(t + 1));
par_coord.PARMY = *(be + *(t + 1));
par_coord.PARHX = *(al + *(t + 2));
par_coord.PARHY = *(be + *(t + 2));
free(al);
free(be);
free(e);
free(t);
return par_coord;
}

struct MAXMIN max_minamp(int len,unsigned char *bufs)
{
    struct MAXMIN maxmin;
    int i;
    unsigned char max,min;

```

```

max = 0; min = 255;
for(i = 0; i < len; i++)
{
    if( *(bufs + i) > max) max = *(bufs+i);
    if( *(bufs + i) < min) min = *(bufs+i);
}
maxmin.MAX = max; maxmin.MIN = min;
return maxmin;
}

struct COORD add_coord( struct COORD a, struct COORD b)
{
    struct COORD c;
    c.ALPA = a.ALPA + b.ALPA;
    c.BETA = a.BETA + b.BETA;
    return c;
}

struct COORD minus_coord( struct COORD a, struct COORD b)
{
    struct COORD c;
    c.ALPA = a.ALPA - b.ALPA;
    c.BETA = a.BETA - b.BETA;
    return c;
}

struct COORD multy_coord( double a, struct COORD b)
{
    struct COORD c;
    c.ALPA = a * b.ALPA;
    c.BETA = a * b.BETA;
    return c;
}

struct COORD divid_coord( double a, struct COORD b)
{
    struct COORD c;
    c.ALPA = b.ALPA/a;
    c.BETA = b.BETA/a;
    return c;
}

```

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관 보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
KAERI/RR-1257/93			
제목 / 부제	광섬유를 이용한 원격 형광 측정 기술 연구		
연구책임자 및 부서명	신 장 수 (레이저가공/광계측)		
연구자 및 부서명	김덕현("), 이수호(")		
발행지	대전	발행기관	한국원자력연구소
발행일	1993. 12.		
페이지	94 P.	도표	유(0), 무()
크기	26 cm		
참고사항	'93 년도 기본연구과제		
비밀여부	공개(0), 대외비(), 급비밀	보고서 종류	연구보고서
연구위탁기관		계약 번호	
초록 (300 단어 내외)	<p>레이저에 의한 우라늄 형광 측정장치는 우라늄 취급 공정중에서 실시간으로 우라늄 농도를 측정하거나 또는 방사선 구역에서 작업자를 최대한 보호하기 위하여 광섬유를 사용한 원격 분석 방법의 개발에 주력하였다.</p> <p>펄스레이저와 형광 유도 시스템에서 한가닥의 광섬유만 사용할 수 있도록 함으로써 시스템의 간편성 및 광학계 정렬상의 난점을 해결하였다. 질산매질 속의 우라늄 농도분석에 활용하였으며, 형광신호의 컴퓨터 처리 방법을 개선하여 여러개의 형광신호가 함께 섞여 있을 때에 각각을 쉽게 deconvolution 시킬 수 있도록 하였다.</p> <p>형광분석과 상호 보완적인 열렌즈 측정법을 개발하여 앞으로 형광분석법의 문제점 개선을 위한 기틀을 마련하였다.</p>		
주제명 키워드 (10 단어 내외)	우라늄 형광 측정, 광섬유, Optrode, 질산매질, 열렌즈		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-1257/93			
Title / Subtitle	Applications of Optical Fiber to Remote Fluorescence Analysis		
Project Manager and Dept.	Shin, Jang Soo (Laser Material Processing/Metrology)		
Researcher and Dept.	Kim, Duck Hyeon (") Lee, Soo Ho (")		
Pub. Place	Daejeon	Pub. Org.	KAERI
Pub. Date	1992. 12.		
Page	94 P.	Ill. and Tab.	Yes(0), No()
Size	26 cm		
Note	'93 Basic Research Report		
Classified	Open(0), Outside(), ___ Class	Report Type	Research Report
Sponsoring Org.		Contract No.	
Abstract (About 300 Words)	<p>The laser fluorometer developed in 1987 has been used in real circumstances for trace uranium analysis. And, we have been trying to improve the instrument to be able to apply in analytical circumstances of remote measurement using optical fiber. The N₂ laser beam and the resulting fluorescence light could be successfully transmitted through a quartz-made optical fiber.</p> <p>The wavelength resolution and the fluorescence decay time resolution induced by pulsed N₂ laser were used to the uranium fluorescence analyses. The fluorescence of uranium in nitric acid medium was measured successfully using the system. The fluorescence signal was analysed using simplex method which is useful to deconvolute the mixed signals.</p> <p>An analytical method using thermal lens effect was developed. The method will be a complementary one for the fluorescence measurement.</p>		
Subject Keywords (About 10 Words)	Uranium Fluorescence, Optical Fiber, Optrode, Nitric Medium, Thermal Lens		

光纖維를 利用한
遠隔 螢光 測定 技術研究

1993年 12月 22日 印刷

1993年 12月 30日 發行

發行人 申 載 仁

發行處 韓國 原子力 研究所

大田直轄市 儒城區 德津洞 150

印刷所 新 友 社

믿는마음 지킨약속 다져지는 신뢰사회