

측정 정확도 향상을 위한 진공분위기에서의
레이저유도파열분광분석법 확립

Establishment of the laser induced breakdown
spectroscopy in a vacuum atmosphere
for a accuracy improvement

KAERI

제 출 문

한국원자력연구원장 귀하

본 보고서를 2009년도 “핵연료주기 시스템엔지니어링 기술개발”의 세부과제인 “핵물질 계량 안전조치 기술개발”의 “측정 정확도 향상을 위한 진공분위기에서의 레이저유도파열분광분석법 확립”에 관한 기술보고서로 제출합니다.

2009년 6월

과 제 명 : 핵물질 계량 안전조치 기술개발

주 저 자 : 김 승 현

공 저 자 : 신 희 성

주 준 식

홍 종 숙

정 정 환

이 태 훈

송 대 용

박 광 준

엄 성 호

안 성 규

김 호 동

감 수 : 정 의 창

요 약 문

이 보고서는 레이저유도파열분광학(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)에 대한 기본 원리를 약술하였으며, 높은 측정 정확도를 얻고자 진공 분위기에서의 정량 분석을 위한 분석법에 대해 정리, 기술하고 있다.

본 보고서에서 기술하는 LIBS 장치는 크게 펄스 레이저와 진공 챔버, 분광기 및 검출기로 구성되어 있다. 고에너지의 레이저를 이용하여 시료 표면에서 플라즈마를 발생시켜, 시료의 일부를 이온화 및 원자화함으로서 발생하는 광학적 신호로 시료의 성분을 분석하는 시스템이다. 보고서의 주요 내용은 LIBS의 기본 원리 및 LIBS 연구현황을 간략하게 소개하였다. 또한, 기본 금속 원소를 대상으로 수행한 성능검사 결과를 바탕으로 진공에서 측정 조건의 최적화 및 플라즈마 특성 분석을 기술하였다. 연구의 결과로, Cu, Cr, Ni에 대한 정량분석의 검정곡선과 이에 대한 0.63 ~ 5.82%의 측정오차를 획득하였다. 또한, 악티나이드 원소의 예비 측정 단계로 란타늄족 원소에 대해 정량분석을 수행하여, Nd 및 Sm에 대해 검정곡선 및 검정곡선에 대한 5%이내의 측정오차를 획득하였으며, 일부 원소에 대해 기존의 알려진 측정값보다 향상된 정확도로 획득할 수 있었다.

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features the word "KAERI" in a bold, sans-serif font. Above the text is a stylized graphic consisting of two curved lines that sweep upwards and outwards, resembling a pair of wings or a dynamic motion path. At the end of each curve is a small circle, suggesting a trajectory or a point of focus. The entire logo is rendered in a light gray color, serving as a background watermark for the document.

KAERI

Summary

This report describes the fundamentals of the Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS), and it describes a quantitative analysis method in the vacuum condition to obtain a high measurement accuracy.

The LIBS system employs the following major components: a pulsed laser, a gas chamber, an emission spectrometer, a detector, and a computer. When the output from a pulsed laser is focused onto a small spot on a sample, an optically induced plasma, called a laser-induced plasma (LIP) is formed at the surface. The LIBS is a laser-based sensitive optical technique used to detect certain atomic and molecular species by monitoring the emission signals from a LIP. This report was simply described a fundamentals of the LIBS and current states of research. And, It describes a optimization of measurement condition and characteristic analysis of a LIP by measurement of the fundamental metals. The LIBS system shows about a 0.63 ~ 5.82% measurement errors and calibration curve for the 'Cu, Cr and Ni'. It also shows about a 5% less of a measurement errors and calibration curve for a Nd and Sm. As a result, the LIBS accuracy for a part was little improved than preexistence by the optimized condition.

CONTENTS

I . Introduction	1
II. LIBS fundamentals and Current status	4
1. LIBS fundamentals	4
2. Current states of LIBS research	9
(1) Foreign status	9
(2) Domestic status	15
III. Optimization of the LIBS for the quantitative analysis	19
1. LIBS composition & Optimization of the measurement conditions	19
(1) LIBS system compositions	19
(2) Optimization of the measurement conditions	23
2. Acquisition of a calibration curve for the quantitative analysis	38
(1) Selection of the signals	39
(2) Acquisition of a calibration	41
3. Measurement of Lanthanide sample & Sample preparations	45
(1) Selection of the samples	45
(2) Sample preparations	45
(3) Results and Considerations	48
IV. Conclusion	56
References	57
Appendix A. Nd:YAG laser illustration and instruction	59
Appendix B. Vacuum chamber layout	63
Appendix C. OOILIBS program instruction and calibration method	65

목 차

I. 서론	1
II. LIBS의 기본 원리 및 연구 현황	4
1. LIBS의 기본 원리	4
2. LIBS연구의 현황	9
(1) 국외 현황	9
가. LIBS 시스템의 개발과 응용	9
나. 악티나이드 원소 계열에 대한 연구	11
(2) 국내 현황	15
III. 정량분석을 위한 LIBS의 최적화	19
1. LIBS 시스템 구축 및 측정조건의 최적화	19
(1) LIBS 시스템 구축	19
(2) 측정조건의 최적화	23
가. 측정신호의 재현성	23
나. 정량분석을 위한 측정점 선정	30
2. 정량분석을 위한 검정 곡선 획득	38
(1) 측정 신호 선정	39
(2) 검정곡선의 획득	41
3. 란탄족 원소의 측정 및 시료 제작	45
(1) 측정 시료의 선정	45
(2) 측정 시료의 제작	45
(3) 측정 결과 및 고찰	48
IV. 결론	56

참 고 문 헌	57
첨부 A. Nd:YAG laser 세부 묘사 및 사용법	59
A-1. 레이저 세부 묘사	59
A-2. Nd:YAG 레이저 사용법	61
A-3. 레이저를 이용한 실험 시 주의사항	61
첨부 B. 진공 챔버 상세 묘사	63
B-1. Vacuum chamber 상세 도면	63
B-2. Vacuum chamber 주요 사양	64
첨부 C. OOILIBS 프로그램 사용법 및 calibration 방법	65
C-1. OOILIBS 프로그램 설치 절차	65
C-2. Spectrometer 확인 및 calibration 방법	65
C-3. OOILIBS 프로그램의 기본 설정	69
C-4. OOILIBS 프로그램 사용 방법	71

KAERI

그림 목차

그림 1. LIBS의 전형적인 구조	4
그림 2. 각 원소에 대한 LIBS의 검출한계	5
그림 3. Typical temporal history of a laser-induced plasma generated by 50 mJ of 1064 nm Nd:YAG(109~1011 W/cm ²)	8
그림 4. 유도된 플라즈마와 주변 기체와의 상호작용	8
그림 5. Measurement Error Ranges of LIBS for Typical Elements	10
그림 6. Detection Limits of LIBS for Typical Elements	10
그림 7. Backpack Mounted LIBS Prototype Instrument from the LANL	11
그림 8. LIBS spectrum of Pu oxide sample with isotope ratio 49 /51	13
그림 9. Pu와 Th의 spectra	14
그림 10. Calibration Curve for Uranium	15
그림 11. Calibration curve for (a) Sr; (b) Mg; (c) Al; (d) Cu; (e) Cr; (f) K; (g) Mn; (h) Rb; (i) Cd; and (j) Pb, in starch powder sample constructed from spatially resolved LIBS analysis	17
그림 12. Series of U spectra with different concentration	18
그림 13. Calibration curve for U (358.488 nm)	18
그림 14. LIBS의 구성도 및 실제 모습	19
그림 15. Vacuum chamber layout	21
그림 16. 레이저 빔 에너지 변화에 따른 고정형 시료의 S/N ratio	24
그림 17. 레이저 빔 에너지 변화에 따른 회전형 시료의 S/N ratio	25
그림 18. 고정형 시료와 회전형 시료의 S/N ratio 비교	26
그림 19. Vacuum 정도에 따른 신호 세기의 변화	27
그림 20. Ar gas의 압력 변화에 따른 신호 세기의 변화	28
그림 21. He gas의 압력 변화에 따른 신호 세기의 변화	28
그림 22. 주변기체의 종류와 압력에 따른 신호 세기의 재현성 비교	29
그림 23. 측정 조건에 대한 묘사	30
그림 24. White noise에 의한 spectrum 왜곡	31
그림 25. Pb 시료 표면에서 white noise에 의해 유발된 신호의 왜곡	32
그림 26. Pb 시료 및 white noise에 의한 신호세기 왜곡 결과	33

그림 27. 플라즈마의 성장과 측정점 선정	34
그림 28. 측정지점에 따른 신호 세기의 변화	35
그림 29. 측정지점에 따른 원소별 신호 세기의 변화	36
그림 30. The calibration curve of a Cu and Cr	42
그림 31. The calibration curve of a Ni and Fe	43
그림 32. Arc melting furnace와 Nd 혼합시료의 제조	47
그림 33. Sm 혼합시료(Sm-02, Sm-04)	47
그림 34. Nd 혼합시료의 LIBS 스펙트럼	49
그림 35. Nd(430.4 nm)에 대한 검정 곡선	51
그림 36. Sm 혼합시료의 LIBS 스펙트럼	52
그림 37. Sm(488.3 nm)에 대한 검정 곡선	53
그림 38. 동일한 Nd 시료에 대한 날짜별 LIBS 측정결과 비교	55

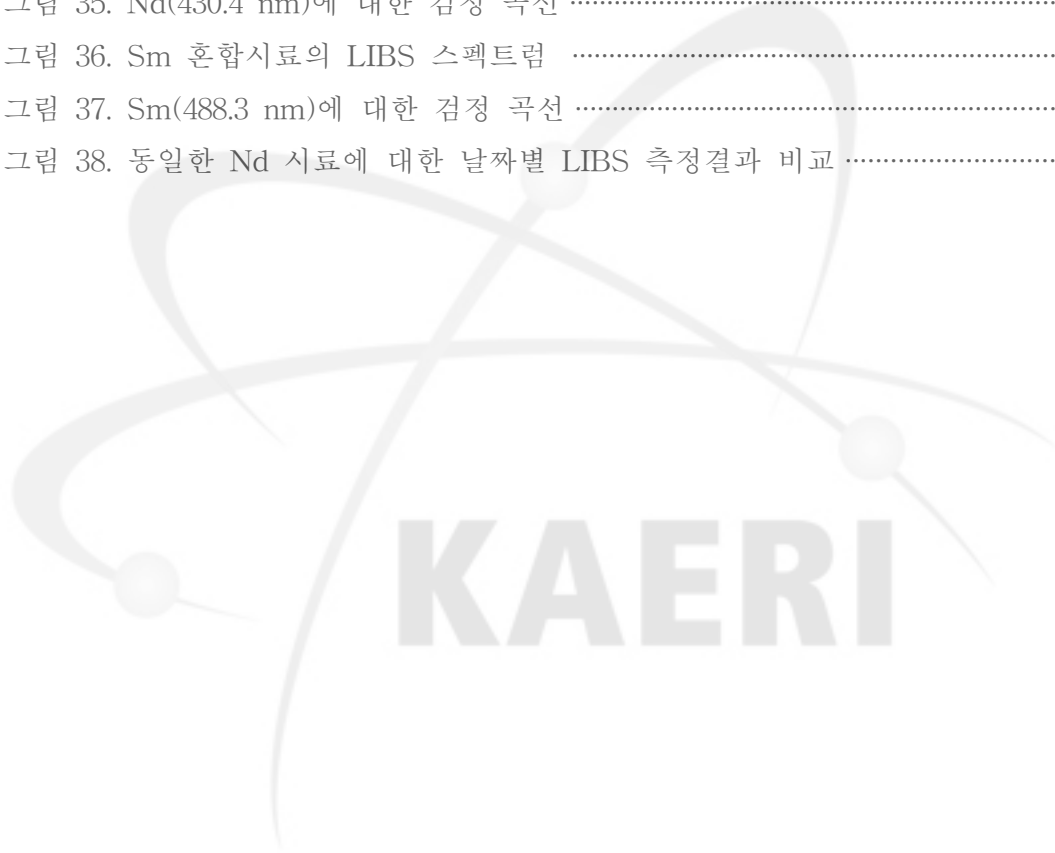


표 목 차

표 1. LIBS를 이용한 계측의 장단점	6
표 2. Advantages of LIBS over other Technologies	6
표 3. 악티나이드 원소에 대한 연구 현황	13
표 4. Emission lines used in analysis and the results of the calibration measurements by spatially resolved LIBS	17
표 5. Nd:YAG 레이저 사양	20
표 6. 분광기 사양	22
표 7. 신호의 높은 재현성을 위한 측정 조건의 최적화	30
표 8. White noise에 의한 신호왜곡 실험 결과 비교	33
표 9. 진공에서 정량분석을 위한 측정의 최적 조건	37
표 10. 측정 신호 선정	40
표 11. The calibration curve of a fundamental sample	41
표 12. Material Composition of Reference PWR Spent Fuel	46
표 13. 제조한 Nd 및 Sm 혼합시료 구성비	48
표 14. Nd 혼합시료에 대한 측정된 신호세기 결과	50
표 15. 측정 결과에 대한 정규성 검증	51
표 16. The linear regression of the Nd and Sm calibration curve	54
표 17. 동일한 Nd 시료에 대한 날짜별 LIBS 측정결과 비교	55

I. 서론

국제원자력기구 (IAEA)에서 수행하는 핵물질에 관한 안전조치 활동은 국제 핵비확산체제의 중요한 요소이며, 핵물질을 평화적인 핵활동 이외의 목적에 전용하지 않는다는 것을 국제사회에 보장하는 것이다. 높은 확률로 핵물질 전용을 탐지할 수 있는 안전조치 접근 방안을 설계하고, 이것에 근거하여 안전조치를 실제로 운용하며, 전용이 발생했을 경우에는 이것을 탐지하고 전용이 없을 경우에는 “전용 없음”으로 결론내림으로서 안전조치의 목적을 달성한다. 이와 같은 안전조치의 목적을 달성하기 위한 기본적인 접근 방안은 핵물질에 대한 계량 관리이며, 계량 관리를 적용하여 물질수지구역(MBA)에서의 물질수지를 확정하고 이를 통해 핵활동의 투명성을 평가하는 것이다[1].

현재까지 개발되어 적용되고 있는 핵물질 계량관리 기술들에는 크게 화학분석법, 비파괴적 측정법, 열량계법 등이 있다. 화학분석법은 공정 물질의 일부를 화학적으로 처리하여 방사성 원소를 제거한 후 ICP-MS, ID-MS 등의 고가 장비를 통해 민감핵물질을 정량 분석하는 기법으로서 가장 정확한 분석법으로 인정되고 있다. 그러나 이 기법은 고 방사선 환경에서는 용매 화학분석을 위한 전처리 과정이 복잡하고 시간이 많이 소요되며 Mass Spectrometer 등의 고가의 장비가 오염될 가능성이 있는 단점이 있다. 또한, 공정의 원활한 운영에 지장을 초래하게 되는 등, 많은 비현실적인 문제점들이 예상될 수 있다. 일본 JNC의 경우에는 이러한 문제점을 해소하기 위해 공정 핫셀에 인접하여 화학분석용 핫셀을 운영하고 있으며, 분석 소요 시간을 고려하여 매일 일정한 시료를 채취하여 분석하고 사후 계량관리에 적용하는 것으로 알려져 있다. 비파괴적 측정법은 감마 측정법과 중성자 측정법으로 나뉘며, 감마 측정법은 공정 물질에 포함된 U-235의 186 keV와 Pu-239의 375 keV 및 414 keV 감마선을 NaI 또는 HPGe 검출기를 통해 측정하는 기법으로서, 고 감마방사선 환경에는 적용할 수 없다. 또한, 중성자 측정법은 공정물질 내의 자발 중성자 선원인 Cm을 He-3 중성자 검출기로 측정 후, 화학분석을 통해 미리 결정된 ratio (U/Cm, Pu/Cm)을 이용하여 민감핵물질의 함량을 평가하는 기법으로서, 사용후핵연료의 처리 공정 물질 내에서 U: Pu: Cm ratio이 항상 일정하다는 것이 담보되어야 하는 제약점이 있다. 열량계법은 민감핵물질인 Pu에서 발생하는 열을 열량계로 측정하여 Pu의 함량을 정량 분석하는 기법이며, 화학분석법 정도의 정확도를 가지고 있으나 고온 환경에

는 적용할 수 없다. 이외에도 XRF 등, 여러 가지의 측정 개념이 개발되어 있으나, 핵확산 저항성이 내재된 (즉, 고방사선 및 고온 환경) 미래의 사용후핵연료 처리 및 이용에 대한 핵물질 안전조치에는 부적합하다. 이러한 한계점을 극복하기 위해서는 고방사선·고온 환경 등의 임계환경에서 적용 가능하고, 측정 장비의 오염이 없으며, 화학분석법 정도의 정확도를 가질 수 있는 측정 기법의 개발이 요구된다. 이러한 요구 조건을 만족시킬 수 있는 새로운 핵물질 정량 측정 기법으로서 공정 현장에서 실시간으로 시료의 정량분석이 가능한 Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS)의 활용이 대두되고 있으며, 본 과제에서는 이러한 목적으로 LIBS에 대한 기초 연구를 시작하게 되었다.

LIBS는 레이저 분광학을 기반으로 하는 원소 분석기술이다. 고출력의 레이저 빔을 렌즈를 통해 시료 표면에 조사하면, 시료 표면에서 국소적인 플라즈마가 발생하며 이를 통해 시료의 일부가 증발(vaporization)되어, 원자화(atomization) 및 이온화(ionization)된다. 일정 시간이 경과되면 들뜬 상태인 플라즈마가 주변 기체와 상호작용하여 에너지를 방출하면서 다시 바닥상태(ground state)로 돌아간다. 이 때 방출 에너지는 원소의 종류 및 여기 상태에 따라 고유한 파장의 빛 에너지 형태로 방출되는데, 표준 시료를 이용해 획득한 각 원소별 고유의 특성 신호(전이선)의 값과 비교함으로써, 미지의 시료에 대해 정성분석 및 정량분석을 가능케 하는 기술이다[2-6].

LIBS를 이용한 시료의 분석은 고체, 액체 또는 기체 등 시료의 형질에 상관 없이 적용이 가능하며, 각각의 원소에 대해 독립적인 특성 신호(피크)를 측정하는 것이므로, 한 시료 내의 여러 원소에 대해서도 동시에 측정이 가능하다. 또한 실시간으로 바로 현장에서 측정 결과를 확인할 수 있는 장점이 있으며, 다른 계측 장비에 비해 비교적 간단한 구조를 지녀 그 구성이 용이하고 조작성이 쉬우며, 상대적으로 장치 설치에 대한 비용이 저렴하다는 장점을 아울러 가져, 최근 여러 분야에서 차세대 계측장비로서 많은 연구가 진행 중이다. 하지만, LIBS는 레이저로 유도된 플라즈마의 요동(fluctuation)이 매우 심하며, 주변 환경에 민감하게 반응하여, 측정 조건을 최적화하기 어렵다. 또한, 레이저로 유도된 플라즈마는 여러 물질 및 여러 화학적 상태가 혼재되어 있어, 플라즈마에서 유발된 광학적 신호에 대한 세밀한 분석 및 구별을 필요로 한다.

본 기술보고서는 “핵연료주기 시스템엔지니어링 기술개발”의 세부과제인 “핵물질 계량 안전조치 기술개발”의 “측정 정확도 향상을 위한 진공분위기에서의 레이저유도과열분광분석법 확립”에 대한 기술적인 내용을 담고 있다. LIBS의 기초

적인 원리 설명과 장치의 설계 및 구성을 설명하였으며, 현재 진행되고 있는 LIBS의 연구 현황에 대해 간략하게 소개하였다. 또한, 측정 조건의 최적화 및 레이저로 유도된 플라즈마의 특성 분석을 통해 기기의 최적화를 구현하고, 이를 바탕으로 일반 금속 및 란탄족 혼합시료의 정량 분석을 수행하여, 분석한 결과를 기술하였다.



II. LIBS의 기본 원리 및 연구 현황

1. LIBS의 기본 원리

LIBS는 레이저 분광학을 기반으로 하는 원자 분광학으로서, 1980년대 초반 미국 뉴멕시코 대학의 Leon J. Radziemski 교수와 미국 로스알라모스 국립연구소의 David A. Cremers 박사에 의해서 개발되어 발전된 원소 분석법이다. LIPS(Laser Induced Plasma Spectroscopy) 또는 LIAS(Laser Induced Ablation Spectroscopy)라고도 불린다. 고출력의 안정된 레이저 빔을 렌즈를 이용해 시료 표면에 조사하면, 시료 표면에서 국소적인 플라즈마가 발생하며 이를 통해 시료의 일부($\sim 100 \mu\text{m}$ 이하)가 증발(vaporization)되어, 원자화(atomization), 이온화(ionization)된다. 일정 시간이 경과되면 들뜬 상태인 플라즈마가 주변 기체와 상호 작용하여 다시 원래의 바닥상태(ground state)로 돌아가면서 에너지 준위의 차이에 해당하는 파장의 가시광선을 방출한다. 이 때, 방출되는 에너지는 원소의 종류 및 들뜬 상태에 따라 고유의 파장을 갖는데, 표준 시료를 이용해 획득한 각 원소별 고유 특성 피크와 비교함으로써 미지의 시료에 대해 정성분석 및 정량분석을 하는 기술이다. 그림 1은 LIBS의 전형적인 구조를 나타낸다[2-6].

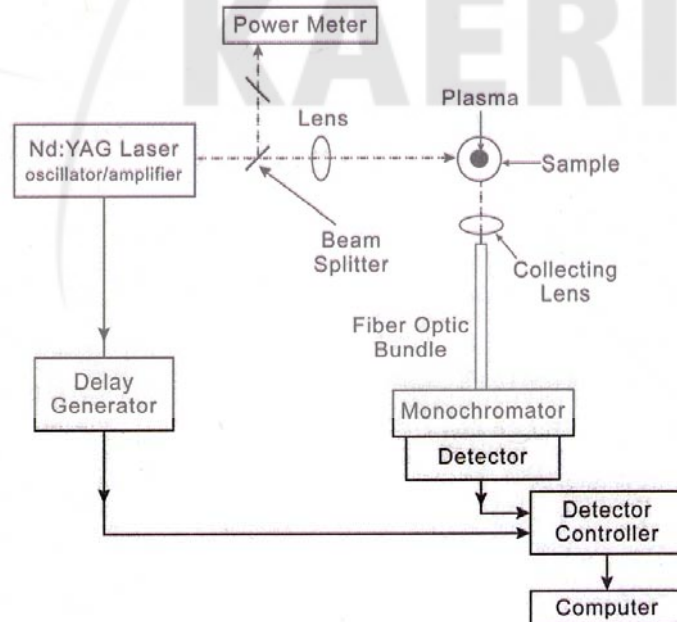


그림 1. LIBS의 전형적인 구조

LIBS를 이용한 시료의 분석은 고체, 액체 또는 기체 등 시료의 형질에 상관없이 측정이 가능하며, 각각의 원소에 대해 독립적인 특성 신호를 측정하는 것이므로, 한 시료 내의 여러 원소에 대해서도 동시에 측정이 가능하다. 또한 실시간으로 바로 현장에서 측정 결과를 확인할 수 있는 장점이 있으며, 다른 계측 장비에 비해 비교적 간단한 구조를 지녀 그 구성이 용이하고 조작성이 쉬우며, 구축에 필요한 비용이 상대적으로 저렴하다는 장점을 아울러 가져, 최근 여러 분야에서 차세대 계측장비로서 많은 주목을 받고 있다. 그림 2는 현재까지 알려진 LIBS를 이용한 각 원소별 검출한계를 보여준다. 거의 모든 원소에 대해 측정이 가능하나, He, Ne, Ar 등 비활성기체에서는 검출 한계가 다른 원소에 비해 상대적으로 불량한 것을 확인할 수가 있다. 분류가 되지 않은 원소는 아직 그 원소에 대한 데이터가 수집되지 않은 상태이다.

주기율표

H	1~30 ppm																He
Li	Be	30~100 ppm										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	> 100 ppm										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

그림 2. 각 원소에 대한 LIBS의 검출한계 [7]

이러한 LIBS는 상기의 장점에도 불구하고, 레이저로 유도된 플라즈마가 요동(fluctuation)이 심하여 측정 조건을 최적화하기 어렵다. 또한, 시료 표면에서 고출력 레이저의 직접 조사에 따른 표면 손상이 유발되고, 사전에 표준 시료를 통해 얻은 측정 결과가 있어야만 시료에 대한 분석이 가능하다는 단점이 있다. 표 1은 이러한 LIBS의 장점과 단점을 정리한 것이며, 표 2는 Electron Probe

Micro Analysis(EPMA)등과 같은 기준에 알려진 측정 장비와 LIBS를 비교한 것이다. 분석 시간이 타 장비에 비해 빠르며, 조작성 용이하고, 시스템 구축에 필요한 비용이 저렴하나, 측정에 필요한 sample depth가 타 장비에 비해 크다는 것을 확인할 수가 있다.

표 1. LIBS를 이용한 계측의 장단점

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> ■ 시료의 형질과 관련 없이 측정이 가능 ■ 다중의 원소에 대해서 측정이 가능 ■ 현장에서 실시간 측정이 가능 ■ 시료의 전처리가 거의 없음 ■ 조작성 용이함 ■ 다른 계측장비에 비해 비용이 저렴 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 레이저로 유도된 플라즈마의 큰 유동성으로 인해 상대적으로 큰 측정오차를 가짐 ■ 표준시료를 통한 선행 측정 결과가 필요 ■ 고출력 레이저의 조사로 인해 시료 표면이 손상

표 2. Advantages of LIBS over other Technologies[8]

parameter	LIBS	SEM/EDS	XRF	LA-ICP-MS	EPMA
Sample depth:	~50-100 um	~ 5 um	~ 100 um	~ 80 um	< 1 um
Sensitivity:	10 ~ 50 ppm	1000 ppm	100 ppm	<1 ppm	100 ppm
Precision:	Fair- good	Poor	Fair- good	Excellent	Fair
Accuracy:	Semi-quantitative	Qualitative	Semi-quantitative	Qualitative	Semi-quantitative
Analysis time:	Fast	Slow	Very Slow	Slow	Slow
Sample consump:	Almost Non-destructive	Non-destructive	Non-destructive	Almost Non-destructive	Non-destructive
Complexity:	Easy to use	Easy to use	Easy to use	Complicated	Complicated

LIBS에서 사용하는 레이저는 고출력의 레이저 빔을 안정적으로 조사해야 하

며, 이러한 특성 때문에 주로 고체 레이저 중 Nd:YAG Laser가 가장 많이 사용된다. 플라즈마 유도는 아래 식(1)과 같은 문턱 에너지를 가지며, 이 에너지는 동일한 조건에서도 원소에 따라, 물질의 상태 및 입사된 레이저의 파장 등에 따라 다르다. 통상적으로 입사된 레이저의 power density가 $10^6 - 10^9 \text{ W/cm}^2$ 에서 플라즈마가 유도되는 것으로 알려져 있다[4-6].

$$F_v = \rho Q(a/t_L)^{1/2} \quad (1)$$

F : power density (W/cm^2)

ρ : sample density (kg/m^3)

Q : specific thermal amount (Ws/kg)

a : thermal diffusivity ($a=K/\rho C_p$)

K : thermal conductivity (m^2/s)

C_p : heat capacity

t_L : time duration for laser pulse (s)

레이저의 파장과 출력은 원소의 특성 신호 세기에 영향을 준다. 신호의 세기는 식(2)과 같이 레이저의 파장에는 반비례하며, 출력에는 비례한다[4].

$$M = 110 (F_a^{1/3})(10^{14})\lambda^{-4/3} \quad (2)$$

M : mass ablation rate (kg/scm^2)

F_a : absorbed flux (W/cm^2)

L : laser wavelength

최근에는 두 개의 레이저를 사용하여, 두 레이저 빔 사이에 수 μs 의 delay time을 주어 동일한 측정 지점에 조사하는 Double pulse LIBS가 선호되고 있다. 이 Double pulse LIBS는 처음 조사된 레이저 빔에서 유도된 플라즈마가 주변 기체와 상호작용을 통해 완전히 사그라지기 전에, 다시 2차 레이저 빔을 조사시켜 처음 유도된 플라즈마 이상의 세기를 갖는 플라즈마를 형성시키는 방법이다. 측정 원소에 따라 다르나, 동일한 조건에서 통상적으로 1.5 ~ 5.0 배 정도의 더 큰 신호를 획득할 수 있다. 그림 3은 레이저로 유도된 플라즈마의 시간에 따른 신호세기의 전형적인 변화를 보여주며[4], 그림 4는 플라즈마와 주변 기체사이의 상호작용을 나타낸다[6].

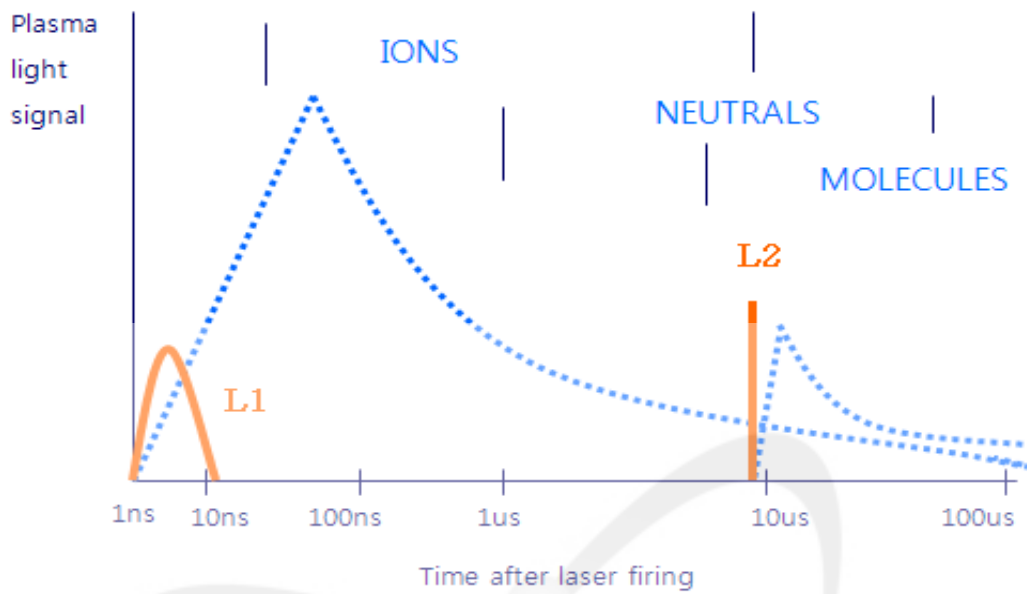


그림 3. Typical temporal history of a laser-induced plasma generated by 50 mJ of 1064 nm Nd:YAG ($10^9 \sim 10^{11}$ W/cm²), illustrating the temporal regimes where various spectra usually occur. The laser pulse is labeled L1. A second pulse (L2), with variable delay from the first, is also used sometimes[4].

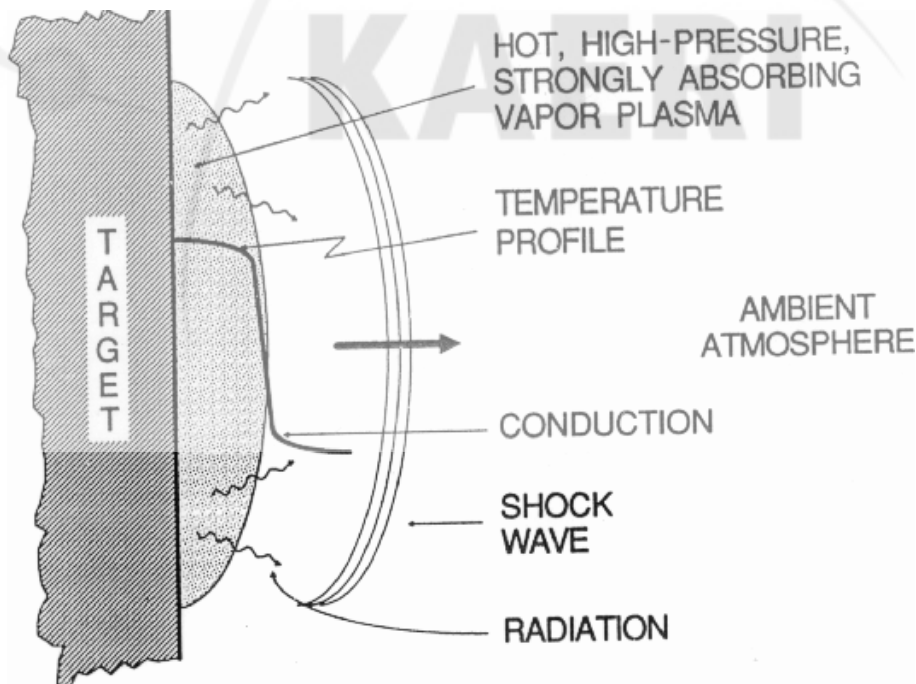


그림 4. 유도된 플라즈마와 주변기체와의 상호작용[6]

2. LIBS연구의 현황

최근 5년간 LIBS관련 논문은 2000건 이상이 발표되었으며, 그 수도 매년 증가하고 있다. 또한, 조작의 용이성과 실시간 측정 등의 장점으로 차세대 계측 장비로서 많은 주목을 받고 있다. 최근 산업 현장에서 생산 제품의 성분 분석을 비롯하여 환경모니터링을 위한 대기 에어로졸 분석, 고고학 등에서 유물 등의 성분 분석을 통한 연대 측정 등등에 이르기까지 광범위한 분야에서 연구가 진행 중이며, 간단한 장치 구조로 휴대가 용이한 Remote LIBS에 대한 연구도 활발히 진행 중이다.

(1) 국외 현황

가. LIBS 시스템의 개발과 응용

현재의 LIBS에 대한 연구는 크게 기초 원리 분석, 측정 정확도 및 정밀도 향상 등의 기반 연구와 금속 가공, 재생 물질 등 산업 현장에서의 응용을 비롯한 LIBS 적용 연구로 나누어 볼 수 있다.

LIBS 기술의 기반 연구는 레이저로 유도된 플라즈마의 특성 분석 및 주변 기체와의 상호작용 연구, 측정 조건 및 sample matrix에 관한 연구, 데이터 분석 방법 및 정량 분석 모형화에 관한 연구, 레이저 및 분광기와 같은 LIBS의 구성 장비에 대한 성능 비교 연구 등이 진행 중이다. 최근에는 레이저 및 분광기 등의 구성 기기들의 기술적인 발전으로 인해, 기기의 성능 비교 연구에 대한 논문들이 다수 발표되고 있다. 레이저와 관련해서는 단일 파장의 레이저 한 대로 조사하여 측정하는 single pulse LIBS와 두 개의 서로 다른 파장을 delay time을 주고 조사하는 double pulse LIBS의 성능을 상호 비교하는 논문들이 많이 발표되었으며, 결과를 종합해서 볼 때 double pulse LIBS가 single pulse LIBS보다 원소에 따라 1.5에서 5.0배의 신호 크기 향상을 기대할 수 있는 것으로 분석되고 있다. 최근에는 레이저 기기의 성능 향상에 따라 이전에 많이 쓰이던 nanosecond 레이저와 최근에 상용되기 시작한 femtosecond 레이저에 대한 성능비교를 수행한 연구 논문들이 많이 발표되고 있다. 연구에 따라 약간의 차이가 있으나, 대체로 femtosecond 레이저가 nanosecond 레이저에 비해 신호세기가 크고, 선평이 좋은 신호를 획득하는데 유리하다는 것으로 알려져 있다. 이는 레이저 입사 파장이 짧

을수록 신호 세기가 증가하는 사실과 일치하는 사실이다. 분광기와 관련해서는 이전에 많이 사용되던 CCD type 분광기와 최근에 상용화된 echelle 분광기를 상호 비교함으로써, LIBS에 가장 적합한 분광기의 선택에 관한 연구들이 진행 중이다. 정량분석에 대한 연구도 꾸준히 진행되고 있는데, 보통 표준 시료를 사용하여 검정 곡선을 획득하는 방법으로 수행되고 있다. 최근까지도 일반 금속 원소를 대상으로 측정의 정확도를 향상시키기 위한 연구들이 진행 중이다. 그림 5는 LIBS 측정에 대한 각 원소별 측정오차를 보여주며[3], 대략 1~ 6%정도 범위의 정량분석에 대한 측정오차를 갖는다. 그림 6은 전형적인 LIBS의 각 원소별 측정 한계를 보여준다[3].

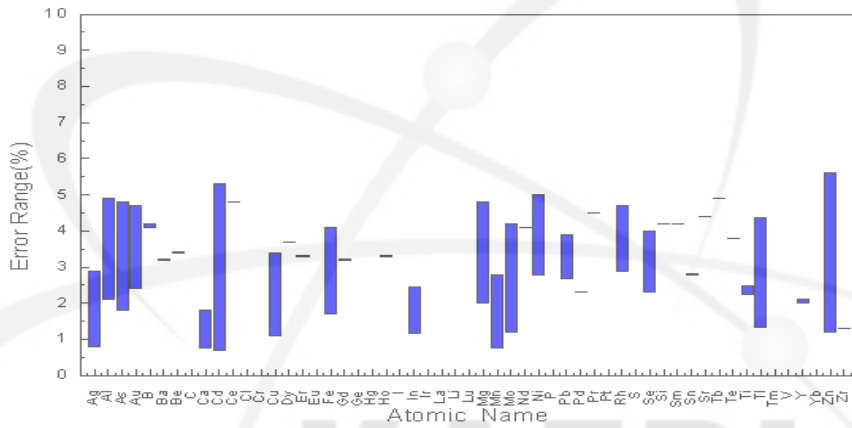


그림 5. Measurement Error Ranges of LIBS for Typical Elements[3].

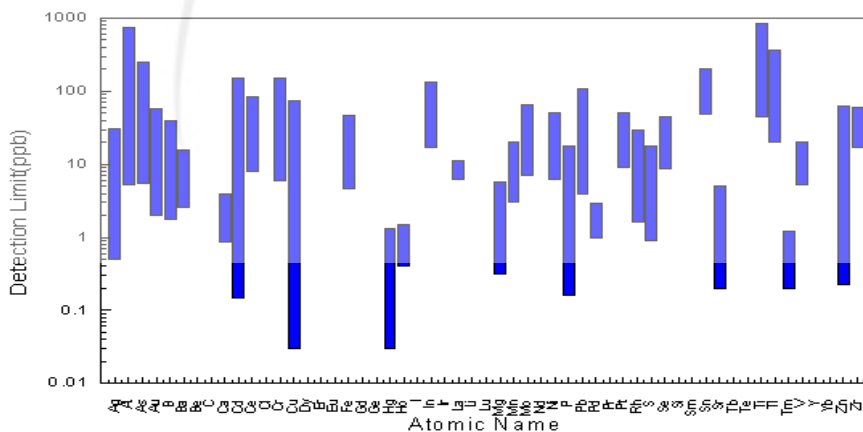


그림 6. Detection Limits of LIBS for Typical Elements[3].

LIBS의 응용에 관한 연구는 환경 모니터링 및 철강 및 자동차 산업계 쪽에서 많이 진행되고 있다. 실례로 미국 로스알라모스 연구소는 토양내의 중금속을 탐지를 위해 휴대가 간편한 remote LIBS를 개발하여 성능검사를 실시하였으며(그림 7 참조), 철강업계에서도 제조된 철강의 탄소량을 측정하거나 불순물을 측정, 분석하기 위한 목적으로 LIBS 적용을 연구하고 있다. 최근에는 고고학을 포함한 미술계에서의 LIBS 적용도 활발하게 진행되고 있는데, 특히 오랜 유물들이 많은 유럽 쪽에서 활발한 연구 활동을 보이고 있다. 실례로 한 지역에서 출토된 도자기의 성분을 LIBS로 분석하여 측정되는 성분을 상호 비교하는 방법으로 연대를 추정하는데 사용하고 있으며, 그림의 도료 등을 분석하여 연대 측정 및 진품 감정 등을 하는데 이용되고 있다.

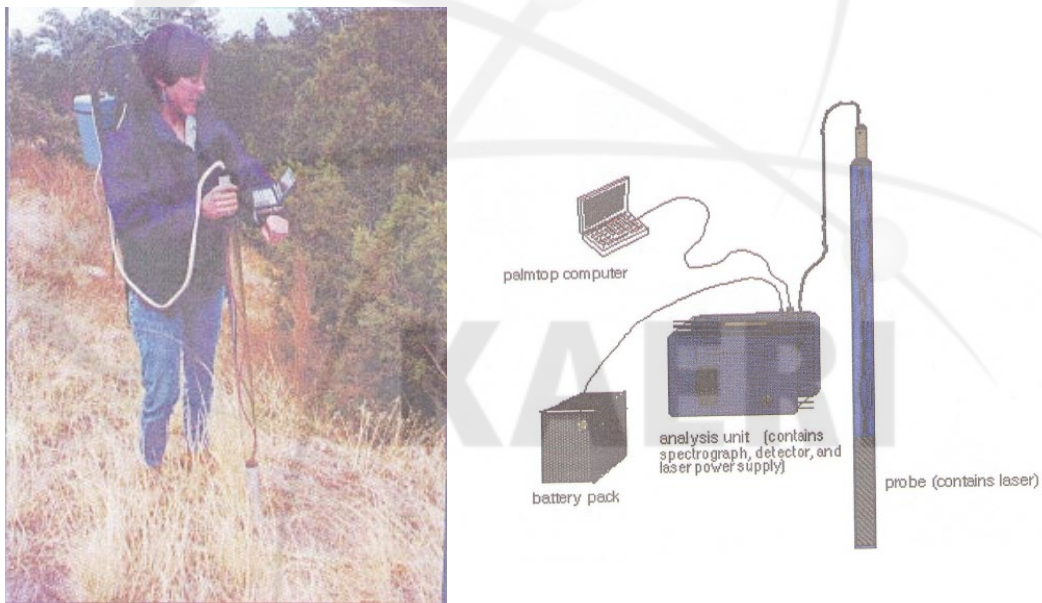


그림 7. Backpack Mounted LIBS Prototype Instrument, from the LANL

나. 악티나이드 원소 계열에 대한 연구

LIBS는 광섬유를 이용하여 원격으로 시료의 분석이 가능하여 고온·고압 및 고방사능 환경에서도 그 활용이 가능하다. 이에 악티나이드 원소와 같은 고방사능 시료에 대한 정량분석을 위해 LIBS의 응용이 활발히 연구되고 있으며, 최근

에는 IAEA 휴대용 사찰 장비로도 그 활용이 검토되고 있다.

사용후핵연료의 대부분을 이루고 있는 악티나이드 계열의 원소들에 대한 원자 전이선 측정 연구는 국제적으로 매우 소수의 연구팀에서 진행되어 왔다. 이것은 방사성 악티나이드 계열에 포함된 민감핵물질 시료의 준비가 용이하지 않다는 점과 이 계열 원소들의 원자 전이선이 매우 복잡하여 기존 분광기의 공간 해상도로는 분리 측정이 불가능하였기 때문이다. 최근, 광학기술의 급속한 발전에 따라 중저가의 고해상도 분광기가 개발되었으며 ~ 0.001 nm 단위의 해상도 성능을 제공해 줌으로서 악티나이드 계열의 원소들에 대한 분석 연구가 활발히 진행되고 있다. 표 3은 현재까지의 악티나이드 원소에 대한 연구 결과를 보여준다. 원자력 분야의 LIBS 적용은 프랑스 CEA에서 지속적인 연구 결과가 보고되고 있으며, Pietsch 등은 XeCl 자외선 레이저를 사용하여 pellet 형태의 U 원소에서 U-235와 U-238 동위원소에 의한 스펙트럼 전이선을 측정하는 바 있다. 또한, Fichet 등은 2nd harmonic Nd/YAG 레이저를 사용하여 pellet 형태의 UO_2 와 PuO_2 에 포함된 불순물들의 함량을 방사선 환경인 glove box에서 측정하였다. 독일 FZK의 김재일 박사팀이 이끄는 고준위폐기물 처분연구 그룹에서는 LIBS 기술을 이용하여 주로 지하수에 포함된 악티나이드의 정량 측정에 대한 연구를 진행했다. LIBS 연구의 선두 그룹으로 활발한 연구 결과를 발표하고 있는 미국 로스알라모스 국립연구소는, glove box 내에 있는 metal 및 oxide 형태의 Pu 원소에서 2m Czerny-Turner Type 분광기와 Nd/YAG 레이저를 이용하여 Pu-239와 Pu-240의 동위원소 편이(isotope shift)를 확인하였다. 그림 8은 이에 대한 LIBS 스펙트럼 결과이다. 좌측 전이선이 Pu-239의 594.52202 nm이고, 우측 전이선이 Pu-240의 594.53457 nm이며, 여기서 Pu-239의 594.52202 nm 전이선은 -0.355 cm^{-1} 정도 시프트 되어 측정되었다. 그 밖에도 영국의 Whitehouse 등은 고 방사선 환경에서 적용 가능한 FOLIBS 기술의 장점을 응용하여 기존의 기법으로 접근이 불가능한 원자력발전소의 증기발생기 튜브에서의 Cu 함량을 원격 정량 분석한 바 있다.

표 3. 악티나이드 원소에 대한 연구 현황 [9]

Scientist	Sample	Laser Spec.	Spectrometer Spec.	Chamber	Type
C.A Smith (LANL) 2002	Pu-239 (594.52202 nm) Pu-240 (594.53457 nm)	Nd:YAG (1064nm) Pulse width: ~ 14ns energy: ~15 mJ density: ~1.5 GW/cm ²	Czemy-Turner 2m 2400 gr/mm 0.095 nm/mm delay: 1 μs gate: 5 μs	13.3 kPa He	metal Oxide
P.Fichet (CEA) 1999	Impurities in UO ₂ , PuO ₂	Nd:YAG(532 nm) Pulse width: ~ 14ns energy: ~15 mJ density: ~1.5 GW/cm ²	Czemy-Turner 1m 2400 gr/mm 0.095 nm/mm delay: 3 μs gate: 5 μs	glove box	pellet
W.Pietsch (CEA) 1998	U-235 (424.412 nm) U-238 (424.437 nm)	XeCl(308 nm) Pulse width: ~28ns energy: ~ 400 mJ density: ~0.46 GW/cm ²	Czemy-Turner 1m 2400 gr/mm 0.095 nm/mm delay: 0.500 ns gate: 75 ns	2.67 Pa (air)	pellet

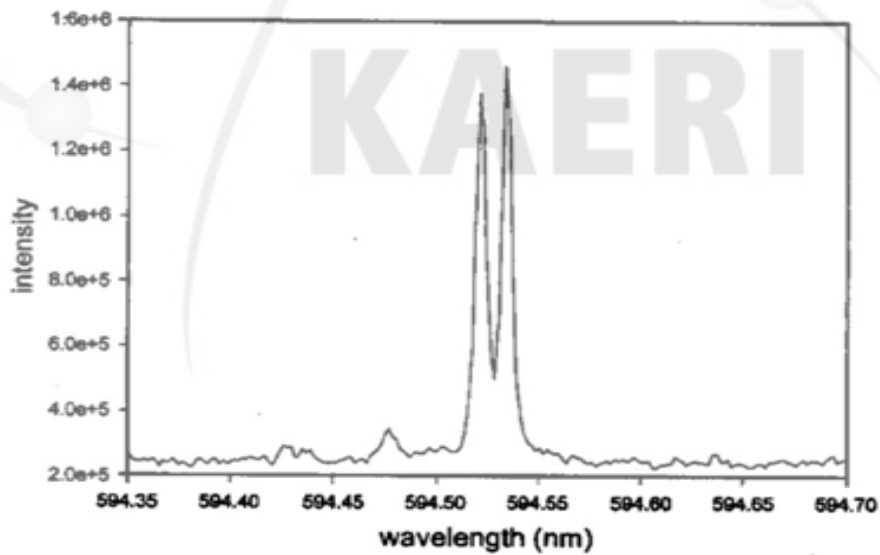


그림 8. LIBS spectrum of Pu oxide sample with isotope ratio 49 /51 [10].

최근 활발한 연구 활동은 보여주는 캐나다의 NRC · CNRC Sabsabi 박사의 연구팀은 safeguards applications 측면에서 LIBS 적용을 연구하여 Yellow cake 에 대한 성분분석을 수행하였다. Th, Pu에 대한 정성분석 data를 획득하였으며 (그림 9. 참조), 우라늄에 대한 $R^2=0.995$ 의 측정 선형성을 가진 검정 곡선(그림 10)을 획득하였다.

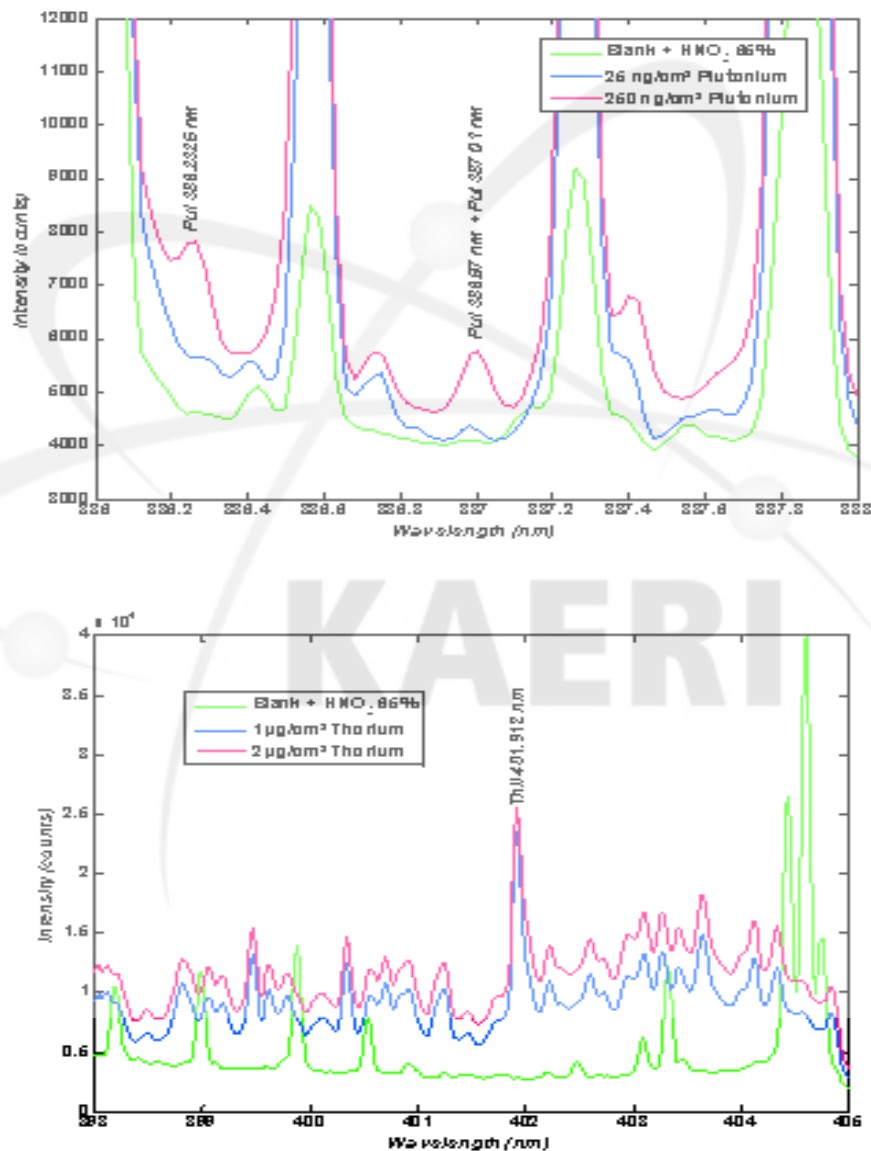


그림 9. Pu(상)와 Th(하)의 spectra, F.R. Doucet, M. Sabsabi(NRC · CNRC), 2008

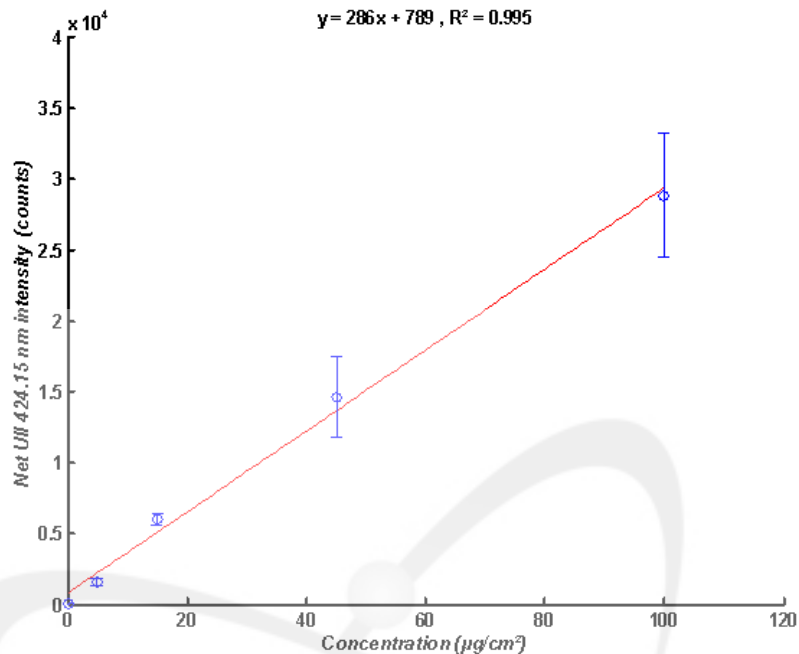


그림 10. Calibration Curve for Uranium

F.R. Doucet, M. Sabsabi(NRC · CNRC), 2008

현재까지 고방사능의 악티나이드 원소에 대한 측정은 광섬유를 이용하여 주로 glove box에서 원격으로 수행되었다. 우라늄에 대해서는 몇몇 연구팀이 정량 분석에 필요한 검정 곡선을 획득하였으며, 플루토늄을 비롯한 그 밖의 악티나이드 원소에 대해서는 정성분석까지만 이루어져 있는 것으로 판단된다. 우라늄을 비롯한 악티나이드 원소의 경우 실험에 필요한 제도적 절차 및 취급 요건이 까다로우며, 때에 따라서는 국가 주요 정보가 될 수도 있는 문제이니 만큼, 이에 대한 공개 자료는 그리 많지 않은 실정이다.

(2) 국내 현황

국내에서의 LIBS에 대한 연구는 수년 전까지만 해도 몇몇 연구소 및 대학에서 기초 수준의 연구를 진행하였으나, 최근 들어 여러 연구소 및 기업에서 연구에 참여하기 시작했으며, 기초 연구는 물론 다양한 영역의 활용 연구에 이르기까지 활발한 연구가 진행 중이다. 주로 환경 모니터링 분야와 물질 성분분석 분야에 이용되고 있으며, 최근 철강제품을 현장에서 성분분석하기 위한 활용 연구 등과 같은 산업 분야의 활용 연구도 진행 중이다.

환경 감시 분야에서는 광주과학기술원의 환경 공학과 대기입자연구실에서 Aerosol-LIBS를 통하여 수 μm 에서 수 micrometer 사이의 Al, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Na, Ni, Zn metals 에어로졸에 대한 정성분석을 수행하였다. Cd 과 Ni의 농도에 대한 선형관계를 확인하였으며, 추가로 60 nm 크기의 입자에 대해서도 측정이 가능하다는 사실을 확인했다[11].

물질 성분 분석 분야에서는 창원대학교의 이용일 교수팀이 1998년부터 연구를 시작하여, Sr, Mg, Al, Cu, Cr, K, Mn, Rb, Cd, Pb등의 주로 일반 금속을 대상으로 측정의 정밀도 및 정확도를 향상시키기 위해 연구를 진행했다. 측정값의 우수한 선형성($R > 0.99$)과 해당 금속 원소에 대한 2 ~ 10% 범위의 측정 정밀도(% RSD)를 획득하였다. 표 4는 이용일 교수팀의 2001년도 연구논문 발표에서 Sr, Mg, Al등의 일반 금속원소에 대한 측정 검증 결과이며, 그림 11은 획득한 검정 곡선을 보여준다[12].

한국원자력연구원 화학연구부 또한 다 년간의 LIBS에 대한 성능 테스트 및 기초 원리 연구를 통하여 일반 금속을 대상으로 한 성능 검사를 마치고, 532 nm, 355 nm의 double pulse type의 Nd:YAG laser와 LLA사의 ESA 3000 Echelle spectrometer를 이용하여 유리 고화체내의 핵물질에서 Sr 및 U 원소 측정에 대한 연구를 진행하여 각각 수 ppm, 수천 ppm 정도의 측정 정밀도를 확인하였다[13]. 최근에는 우라늄에 대한 검정곡선도 획득하였으며, 그림 12와 그림 13은 이에 대한 결과로, 각각 우라늄 성분비에 따른 스펙트럼의 변화와 획득한 우라늄의 검정곡선을 보여준다.

표 4. Emission lines used in analysis and the results of the calibration measurements by spatially resolved LIBS: detection limits($3\sigma_{bl}$, $n=5$), precision, and correlated coefficient (r), [12]

Element	Wavelength/ nm	Precision (%RSD)	Detection limit/ $\mu\text{g g}^{-1}$		Detection limit of other worker/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Sr	421.552	4-10	0.3	0.99813	42, ^a 90 ^b
Mg	279.553	5-7	0.4	0.99970	0.5, ^c 4 ^d
Al	396.153	4-8	2	0.99269	9, ^e 200 ^f
Cu	324.754	5-8	1	0.99436	40, ^d 10, ^c 90 ^f
Cr	425.435	4-7	1	0.99075	6, ^g 50, ^a 35 ^f
K	766.490	2-8	3	0.99236	0.13 ^h
Mn	257.610	2-6	0.7	0.99561	10 ⁱ
Rb	780.023	2-6	1	0.99609	
Cd	226.502	5-10	8	0.99742	
Pb	405.782	3-7	18	0.99879	54, ^e 10 ^j

^a Yamamoto *et al.*²⁴ (soil). ^b Fichet *et al.*²⁵ (PuO_2 pellet). ^c Sabsabi and Cielo²⁶ (aluminium). ^d Geertsen *et al.*²⁷ (aluminium). ^e St-Onge *et al.*²⁸ (zinc alloys). ^f Fichet *et al.*²⁵ (UO_2 pellet). ^g Aragon *et al.*²⁹ (steel). ^h Lee and Sneddon¹⁷ (glass). ⁱ Yoon *et al.*⁸ (rock). ^j Pakhomov *et al.*³⁰ (concrete).

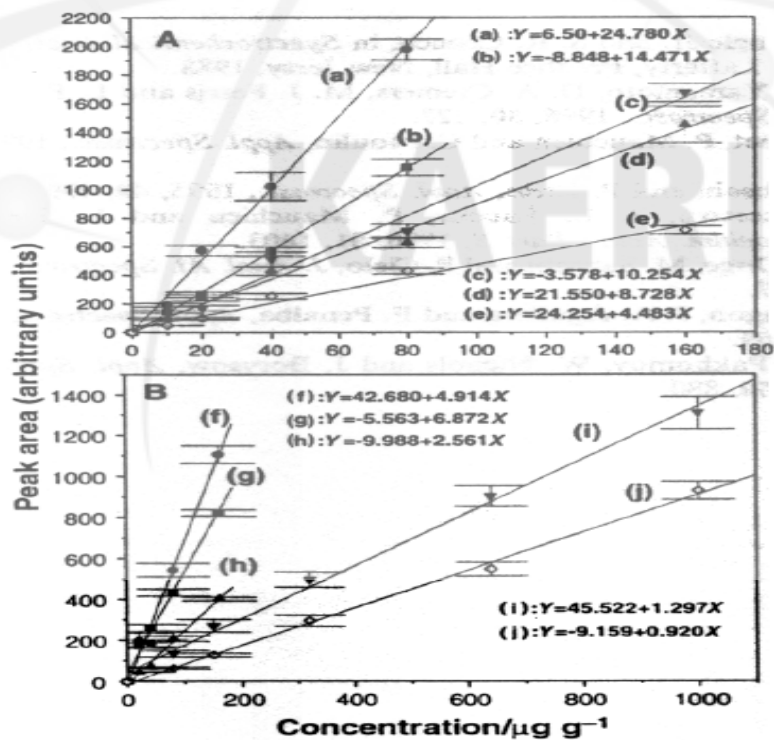


그림 11. Calibration curve for (a) Sr; (b) Mg; (c) Al; (d) Cu; (e) Cr; (f) K; (g) Mn; (h) Rb; (i) Cd; and (j) Pb, in starch powder sample constructed from spatially resolved LIBS analysis[12].

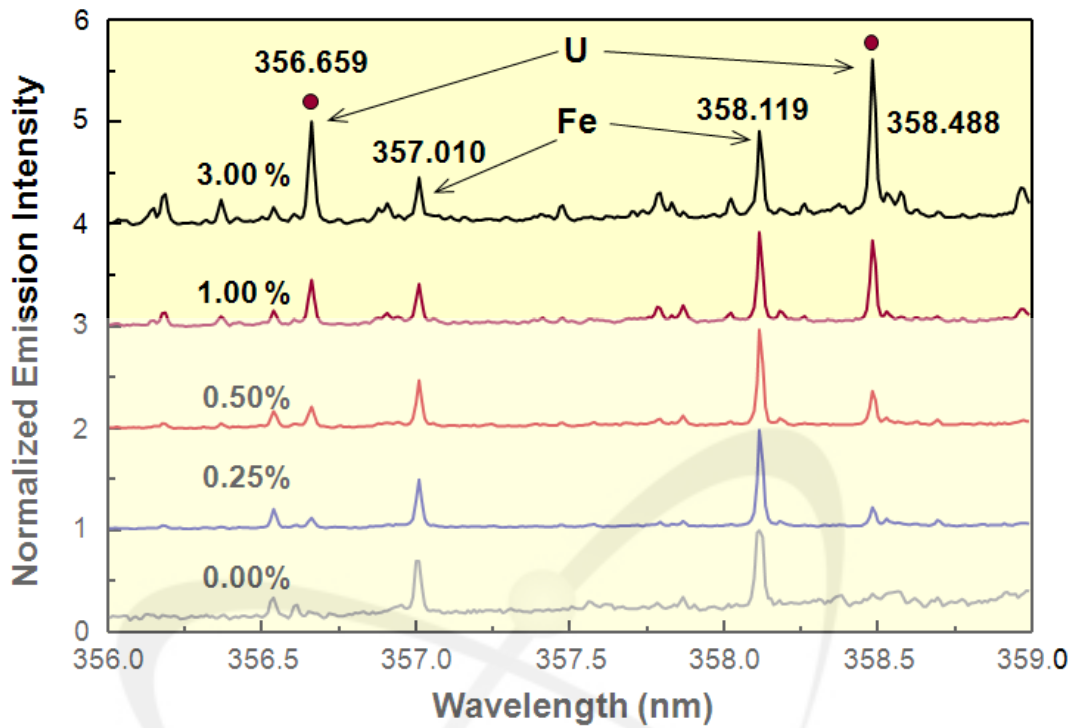


그림 12. Series of U spectra with different concentrations, E. C. Jung (KAERI), 2009

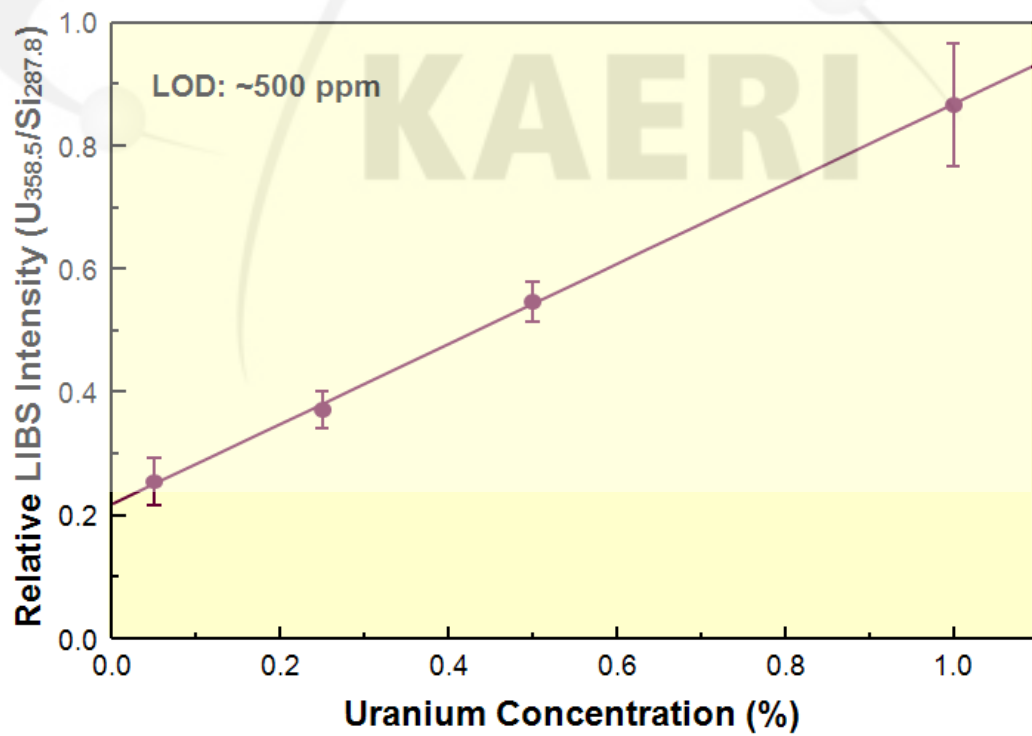


그림 13. Calibration curve for U (358.488 nm), E. C. Jung (KAERI), 2009

III. 정량분석을 위한 LIBS의 최적화

1. LIBS 시스템 구축 및 측정조건 최적화

(1) LIBS 시스템 구축

LIBS는 크게 펄스 레이저와 진공 챔버, 분광기 및 검출기, 이를 제어하는 컴퓨터로 구성된다. LIBS의 기본적인 원리 및 성능 검사, 아울러 악티나이드 원소에 대한 측정 조건 도출을 위해 기초적인 시스템을 구축하였다. 그림 14는 연구를 위해 구축된 실제 LIBS의 구성도와 실제 모습을 보여준다.

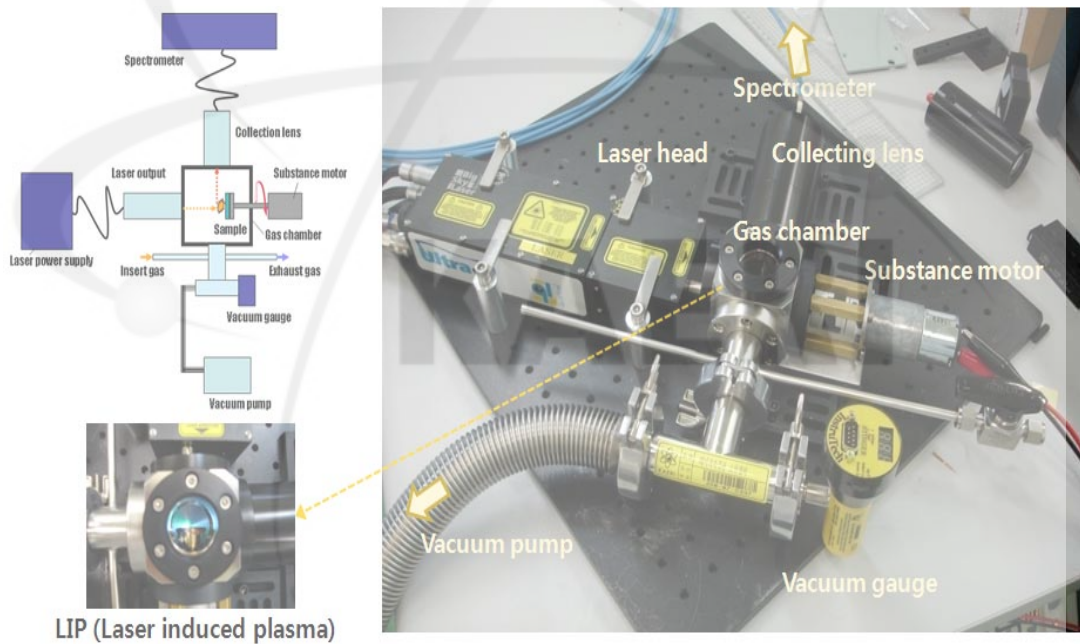


그림 14. LIBS의 구성도 및 실제 모습

먼저, 레이저는 고출력의 레이저 빔을 보다 안정적으로 발진할 수 있는 Nd:YAG 레이저가 가장 많이 사용되는데, 본 과제에서는 Q-switched Nd:YAG laser(Bigsby Inc., U.S.A)를 사용하였으며, 레이저의 총 에너지는 50.0 mJ이고,

1064 nm 파장의 레이저 빔을 발진한다. 레이저의 펄스폭은 6 ~ 8 ns이며, 에너지 안정도(energy stability)는 2%이다. 반복률(Repetition rate)은 20 Hz이며, 2.8 mm의 beam diameter를 갖는다. 표 5는 레이저 사양에 대한 간략한 내용을 정리한 것이다. 레이저에 대한 구체적인 묘사와 간략한 사용법은 첨부 A에서 소개한다.

표 5. Nd:YAG 레이저 사양

Laser	
Wavelength (nm)	1064
Repetition Frequency (Hz)	to 20
Pulse Energy (mJ)	50.0 mJ
Pulse Duration (ns)	6 ~ 8
Beam Divergence (mrad)	< 7
Energy stability (%)	2 (0.75 mJ)
Beam Diameter (mm)	2.8
Pointing Stability (microrad)	50
Jitter (+/-ns WRT Q-switch)	< 2

레이저로 유도된 플라즈마는 주변 기체와 짧은 시간(수십 us 이내) 동안 상호작용을 일으키는데, 주변 기체의 종류나 압력에 따라 매우 민감하게 반응한다. 진공 챔버는 불안정한 플라즈마 신호의 재현성을 높여주며, 플라즈마를 성장시켜 보다 안정적인 측정이 가능토록 해 준다. 또한 독성 물질 측정 시, 레이저 조사에 의해 발생할 수도 있는 시료의 비산을 격리시켜주는 역할도 한다. 이번 연구에서는 SUS 재질의 정육면체 형태 60 mm * 60 mm * 60 mm 진공 챔버를 제작하여 설치하였다. 레이저 빔의 챔버내로 유도되는 도입면(window-1), 플라즈마 빛의 측정할 수 있는 수광면(window-2) 그리고 플라즈마 발생을 관찰할 수 있는 육안 관찰면(window-3)을 고려하여 3면에 quartz window를 도입하였다. 'window-1'에서 90° 방향에 'window-2'를 설치하였으며, chamber의 윗면에는

'window-3'을 설치하였다. Window-1 맞은편에는 회전이 가능한 시료 걸이 (sample holder)를 설치하였는데, 시료 표면에 고출력 레이저에 의한 시료 손상을 최소화하고자 10 rpm정도의 저속 모터를 연결하여 시료 걸이 자체를 회전할

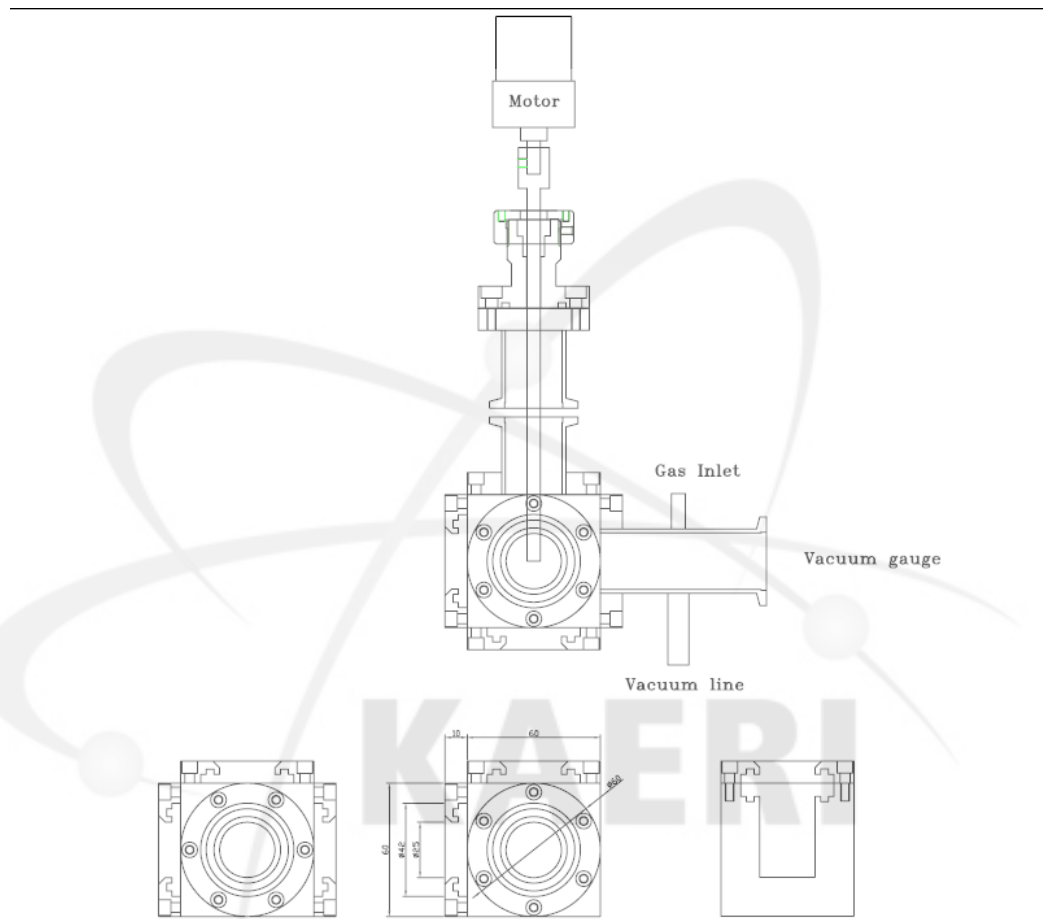


그림 15. Vacuum chamber layout

수 있도록 제작하였다. 시료 한 점에만 레이저 빔을 조사하면 시료 표면에 손상을 주어, 결과적으로 플라즈마 생성 지점을 후퇴시키고 측정되는 신호세기를 감소시키는 결과를 가져온다. 또한, 시료 자체의 비균질성을 고려해서 시료의 한 점을 조사하는 것보다 시료를 회전시켜 여러 점을 조사하는 것이 측정 정확도 측면에서 유리하다. 그림 15는 진공 챔버에 대한 레이아웃이며, 챔버에 대한 상세 도면은 첨부 B에서 소개한다.

분광기는 플라즈마 신호를 직접적으로 분석하여 측정하는 장치로, 레이저

유도 플라즈마를 렌즈를 이용하여 수광한 다음, multimode 광섬유를 이용하여 분광기로 신호를 전달한다. 최근에는 물질 성분 분석용으로 가격은 고가이지만, 좋은 분해능과 안정된 신호를 획득할 수 있는 echelle 분광기가 많이 사용되고 있으며, 휴대용 LIBS 개발에는 가격이 저렴하고 소비전력이 낮은 소형 CCD type 분광기가 사용되는 추세이다. 이번 연구에서는 기본적인 LIBS의 원리 분석을 위해 Ocean Optics사(미국)의 HR 2000+ 분광기를 사용하였다. CCD type의 검출기가 내장되어 있다. 한 개의 분광기는 2048 pixels로 이루어져 있으며, 0.1 nm (FWHM)의 분해능을 가지고 있고, integration time은 2.1 ms 이다. 원래는 총 7개의 HR 2000+ 분광기를 병렬로 연결하여 측정하게끔 제작되어 있는 제품이나, 본 연구목적에 맞추어 4개의 분광기만을 사용하여 300 ~ 600 nm의 범위를 관측하도록 조립하였다. 표 6은 분광기 사양에 대한 간략한 내용을 정리한 것이다. 실제 측정은 매 측정 시마다 background noise를 측정한 다음, 이 background noise를 다시 새로운 ground로 저장하고 0점 조정을 실시한 다음, 시료에 대한 측정을 실시하여 측정의 정확성을 높이도록 되어있다.

표 6. 분광기 사양

Spectrometer	
Spectrometer range	300 ~ 600 nm
Resolution	0.1 nm (FWHM)
Detection	CCDs with a combined 2048 * 4 pixels
Frame rate	10 Hz capability, computer-controlled
Integration time	2.1 ms; variable in free-run mode
Trigger delay	-121 μ s to +135 μ s in 500 ns steps
Trigger jitter	+/- 250 ns
Software	OOILIBS and OOICOR
Input optical fiber	2 meter, multimode sampling probe with SMA connector and collimating lens
Size	130 mm * 483 mm * 350 mm

본 과제에서 구성한 LIBS 시스템은 컴퓨터와 연결되어 자동으로 제어

되며, 제어 및 측정 결과의 획득은 Ocean Optics®의 OOILIBS 프로그램에 의해서 이루어진다. 데이터에 대한 분석은 OriginPro7을 이용하여 수행하였다. OOILIBS 프로그램에 대한 자세한 사용 설명과 calibration 방법은 첨부 C에서 소개한다.

(2) 측정조건의 최적화

가. 측정신호의 재현성

유도된 플라즈마는 주로 이온과 중성의 원자로 구성되어 있는데, 매우 국소적으로 발생한다. 주변 기체와의 상호 작용을 통해 수십 μs 안에 사라지는데, 플라즈마 자체의 요동(fluctuation)이 심해, 신호 자체의 재현성이 다소 낮은 편이다. 이런 이유로 실험을 통해 재현성이 높은 측정 조건을 찾는 작업이 선행되어야 한다. 신호 자체의 재현성을 높이기 위해서는 안정적인 플라즈마의 생성이 선행되어야 하며, 이는 레이저의 빔 에너지 조절 및 주변 기체의 조절을 통해 어느 정도 해소시킬 수가 있다.

① 레이저 빔 에너지의 조절

레이저 빔 에너지와 신호 세기는 비례하나, 레이저 빔 에너지가 커지면 시료 표면의 손상도 증가하게 되며, 시료 표면에서 반사되는 입사된 레이저 빔과 플라즈마 발생으로 유발되는 shock wave등도 동시에 증가하여 신호 자체의 재현성을 악화시킨다. 그래서 재현성 측면에서 우수한 레이저 출력 범위를 실험적으로 찾는 과정이 실제 시료 분석이전에 선행되어야 한다.

사용한 레이저의 총 출력에너지는 50 mJ이나, 최근 power meter를 이용하여 총 출력에너지를 측정한 결과 37.5 mJ로 측정되었다. 플라즈마 형성에는 이상이 없으므로, 현재 상태 그대로 사용하기로 하였다. 레이저 빔 에너지는 총 20 단계로 조절이 가능하며, 최초 1단계에서부터 시료에 조사하여 단계적으로 에너지를 높여가면 신호세기를 측정한 다음, 여러 번 반복 측정하여 신호의 재현성을 분석하였다. 시료는 300 ~ 600 nm 에서 3 ~ 5개 정도의 전이선이 관찰되는 Cu(순도 99.9%) 시료를 사용했으며, 준비된 시료가 너무 작거나 측정 현장에서

발생할 수 있는 여타의 문제점을 고려하여, 고정시켰을 때와 회전시켰을 때로 조건을 나누어 두 조건 모두에 대해 측정을 실시하였다. 측정된 신호세기에 대해 표준 편차를 구한 다음, 이를 다시 신호세기 값으로 나누어 주는 방법으로 ‘신호 대 잡음비(S/N ratio)’를 구하여 각 조건에 대한 신호의 재현성(reproducibility)을 평가하였다.

시료를 고정하여 측정한 결과, 레이저 빔 에너지는 8 ~ 11 mJ 사이에서 상대적으로 우수한 ‘신호 대 잡음비’를 획득하였다. 그림 16은 이에 대한 결과를 나타낸다.

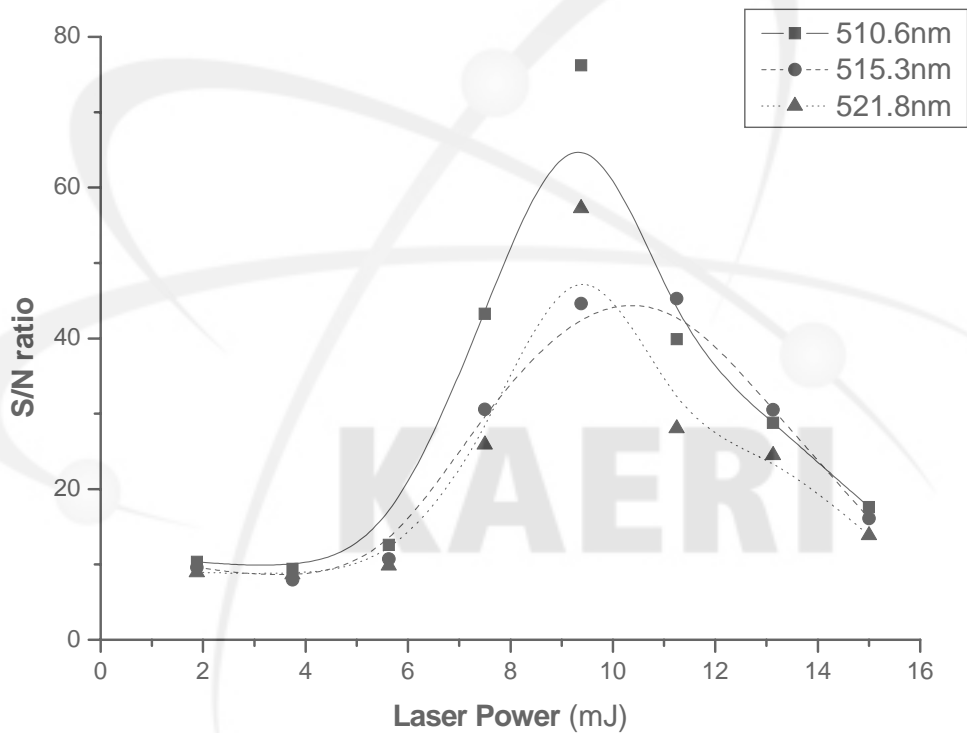


그림 16. 레이저 빔 에너지의 변화에 따른 고정형 시료의 S/N ratio

반면에 시료를 회전하여 측정한 결과, 레이저 빔 에너지가 15 ~ 25 mJ 사이에서 상대적으로 우수한 ‘신호 대 잡음비’가 획득하였다. 레이저 빔 에너지는 상대적으로 재현성이 높은 범위가 고정형 시료에 비해 넓게 형성됨을 확인할 수 있다. 그림 17은 회전형 시료에 대한 결과를 나타내며, 그림 18은 고정형 시

료와 회전형 시료와의 결과를 상호 비교한 것이다.

결과적으로, 신호 세기의 재현성 측면에서 시료의 비균질성 및 고에너지 레이저의 조사에 의한 시료 손상 등을 고려하여 시료를 회전시켜서 측정하는 것이 적절하며, 이 때 레이저 빔 에너지의 운영 범위는 15 ~ 25 mJ 사이가 적당하다. 실제 실험에서는 이 범위에 중간에 해당하는 18.75 mJ으로 조절하여 LIBS의 측정을 수행하기로 하였다.

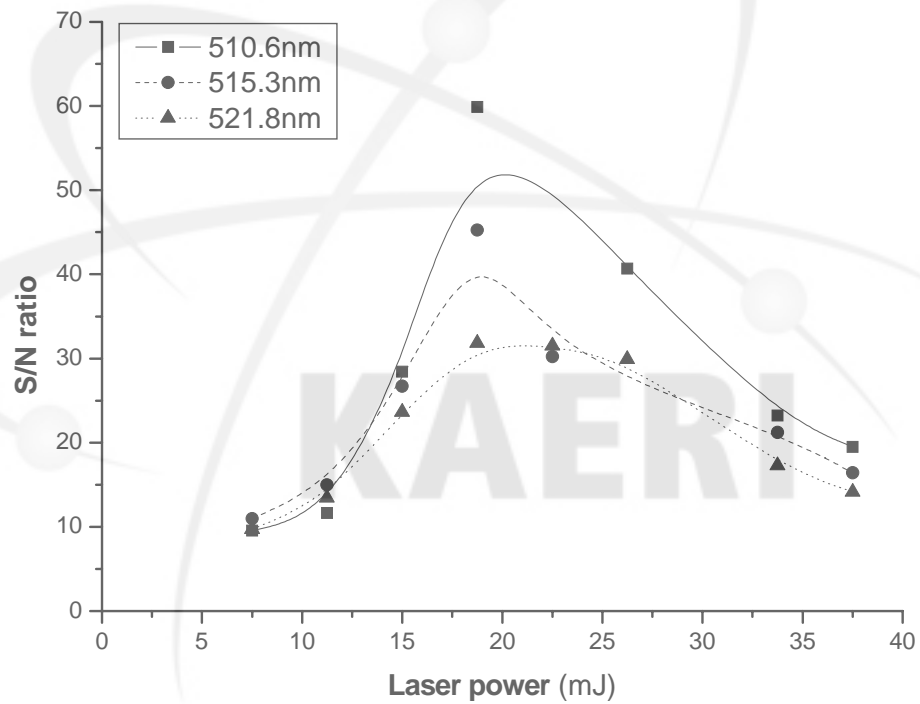


그림 17. 레이저 빔 에너지 변화에 따른 회전형 시료의 S/N ratio

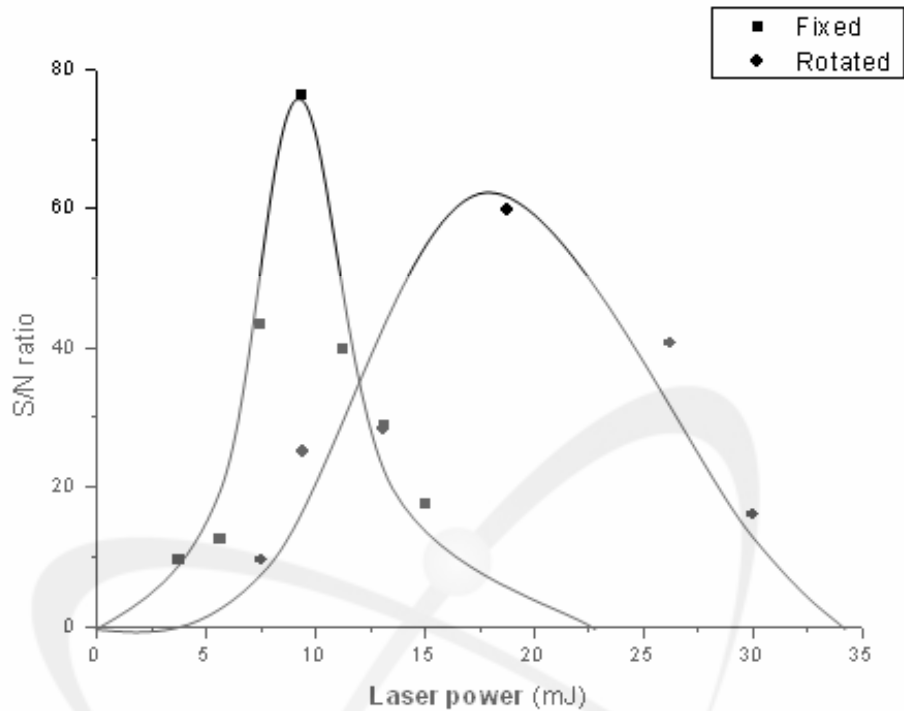


그림 18. 고정형 시료와 회전형 시료의 S/N ratio 비교

② 주변 기체의 종류 및 압력 조절

레이저빔에 의해 시료 표면의 온도가 충분히 올라가면 유도 플라즈마가 형성되어 빠르게 확장되고, 충격파를 동반하여 주위 기체와 상호 작용하며 주변 기체와 압력이 같아질 때까지 확장된다. 레이저 유도 플라즈마 주변의 기체는 플라즈마의 완충가스(buffer gas)의 역할 뿐 아니라 입자의 원자화를 돕는 것이 확인되었으며[14], Piepmeier와 Olsten은 플라즈마의 형성에 주변 기체에서의 플라즈마에 의한 레이저빔 흡수가 영향을 주는 것으로 보고하였다[15]. 또한, 플라즈마 내부에서 분해되어 반응성이 좋은 라디칼이나 원자를 생성한다면, 측정 결과에 영향을 미치게 되므로, 상호작용이 적은 불활성 기체를 사용하는 것이 최선의 선택이다. 주변 기체의 종류와 압력에 따라 신호 세기 및 재현성에 영향을 주므로, 측정의 정확도 향상을 위해 주변 기체에 대해 최적 조건을 실험적으로 찾는 과정이 선행되어야 한다.

연구에 사용한 기체는 불활성 기체 중에서 He과 Ar을 사용하였으며, 더불어 진공 상태에 대해서도 분석을 수행하였다. 레이저 출력 및 조사 횟수 등 동일한 조건에서, 주변 기체의 압력을 760 torr ~ 0.5 torr 범위에서 점차 낮추어가며 신호 세기의 변화를 측정하였다. 결과적으로, 신호의 세기는 Ar; 250 torr에서 가장 크게 측정이 되었으며, Ar > He > vacuum 순으로 신호 크기가 크게 측정되었다. 하지만, 신호에 대한 재현성은 He; 760 torr에서 가장 크게 분석이 되었으며, He > Ar = vacuum 순으로 재현성이 높은 것으로 분석되었다. 그림 19 ~ 21은 각 주변 기체의 압력에 따른 신호세기의 변화를 보여주며, 그림 22는 주변 기체 조절에 따른 신호의 재현성을 비교한 결과이다. 아울러, He과 Ar의 경우에는 플라즈마의 불꽃은 국소적인 섬광 형태로 발생하며, vacuum에서는 압력이 낮아지면 낮아질수록 플라즈마가 팽창하는 현상이 발생하였다.

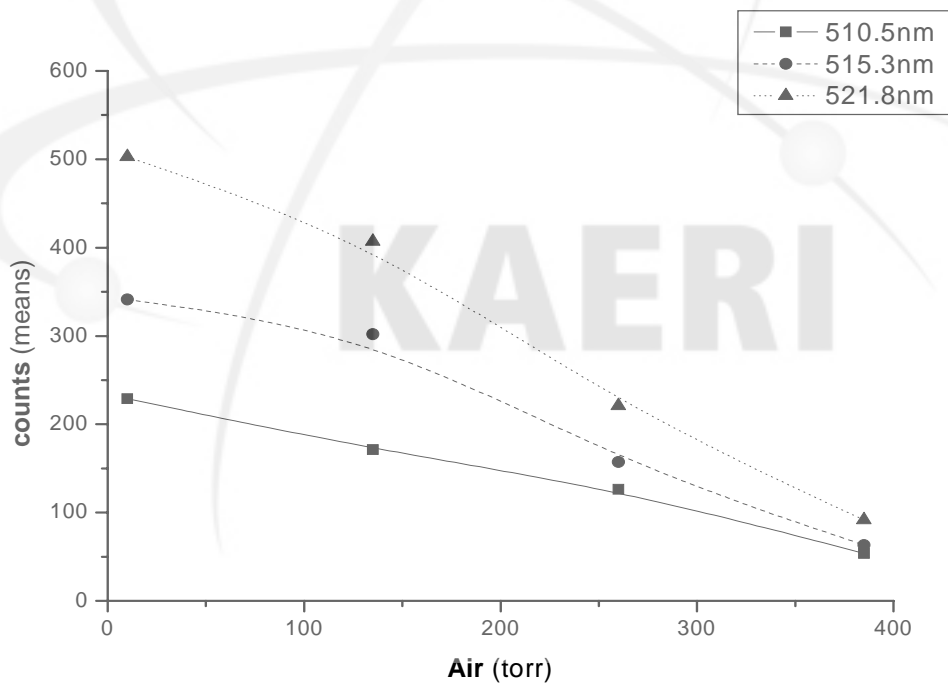


그림 19. Vacuum 정도에 따른 신호 세기의 변화

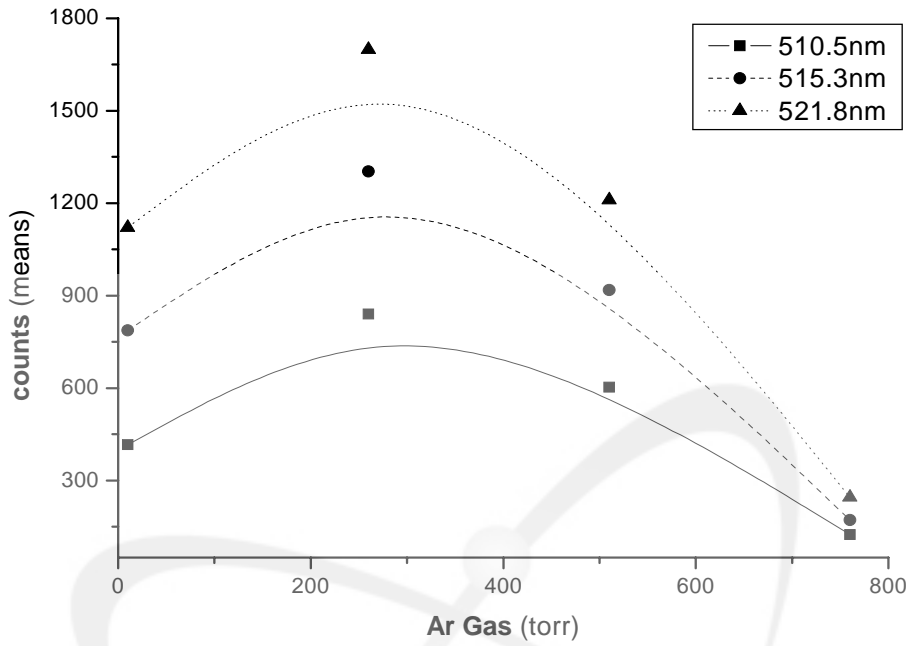


그림 20. Ar gas의 압력 변화에 따른 신호 세기의 변화

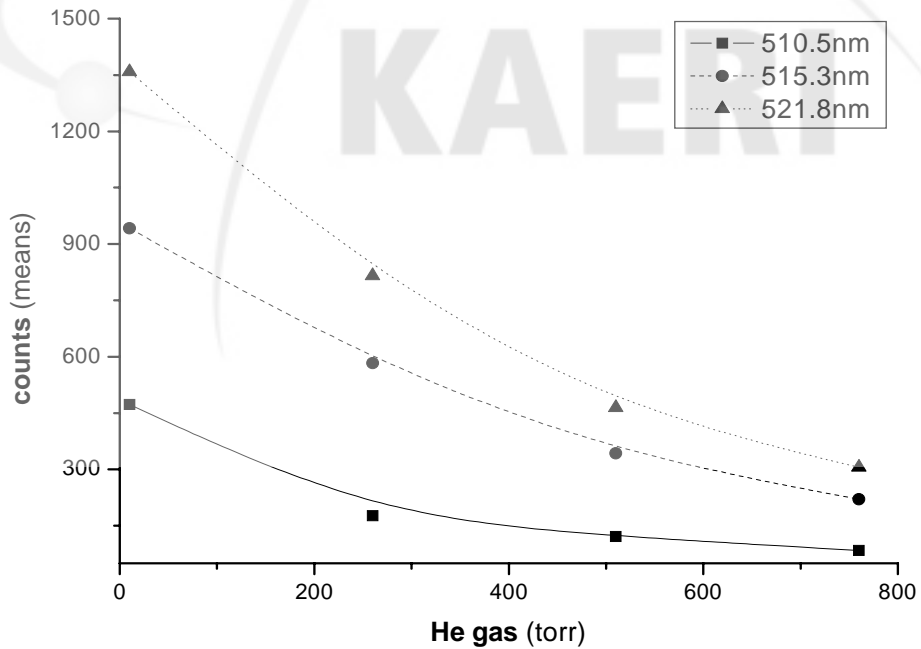


그림 21. He gas의 압력 변화에 따른 신호 세기의 변화

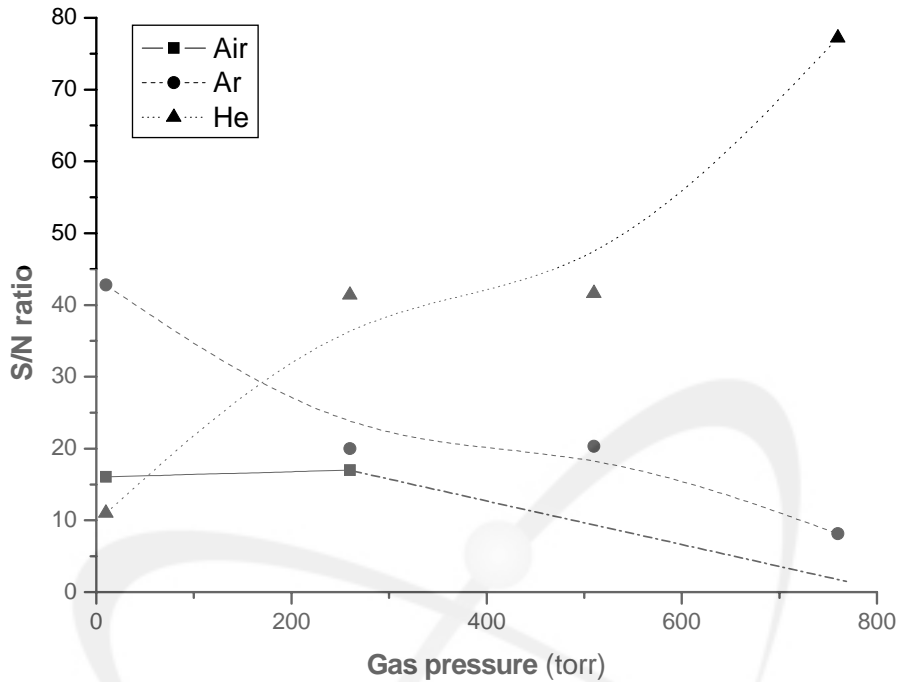


그림 22. 주변기체의 종류와 압력에 따른 신호 세기의 재현성 비교

③ 신호 재현성 측면에서의 최적 측정 조건 산출

실험을 통해 얻은 측정에 대한 최적조건을 정리하면 표 7과 같다. 여기서, 레이저에서 시료까지의 거리는 레이저 전면에서 놓이는 렌즈의 초점거리와 관계있으며, 실험에서는 30.00 mm의 초점거리를 갖는 볼록렌즈를 사용하였다. 또한, 플라즈마의 중심에서 렌즈까지의 거리는 진공 챔버의 크기와 관계가 있다. 한 변의 길이가 60.00 mm의 챔버이지만, 진공을 유지하기 위한 shield까지 감안하였을 경우 73.40 mm가 되어, 결국 플라즈마 중심에서 수광 렌즈까지의 거리는 이 값의 절반인 36.70 mm가 되었다. 주변 기체로는 측정에 대한 재현성이 가장 높은 He gas에, 기압은 760 torr를 사용하여 측정하였다. 그림 23은 측정조건에 대한 묘사를 도식화 한 것으로, 좌측은 레이저에서 시료까지의 거리와 플라즈마 중심에서 collecting lens까지의 거리를 도식화 한 것이며, 우측은 시료 표면에 레이저로 1회 조사하여 생긴 한 점에 대한 diameter와 50회의 레이저 조사 후 생성되는 측정점의 집합에 대한 diameter를 도식화 한 것이다.

이 측정 조건을 통하여 일반 금속을 상대로 측정한 결과, 평균 3.75%(상대 표준편차)의 신호에 대한 재현성을 획득하였다.

표 7. 신호의 높은 재현성을 위한 측정 조건의 최적화

Laser ablation 조건	레이저 빔 에너지	18.75 mJ
	레이저 조사 횟수	50회
	레이저 출력부~ 시료 사이의 거리	30.00 mm
	플라즈마 중심 ~ collecting lens 사이의 거리	36.70 mm
	레이저 빔의 입사 및 플라즈마 빛의 수집에 대한 각	90°
	Ablation point diameter	0.5 mm
Ablation region diameter	3.07 mm	
주변 기체의 조절	기체 종류	He
	기체 압력	760 torr
시료 상태	회전형 시료	10 rpm

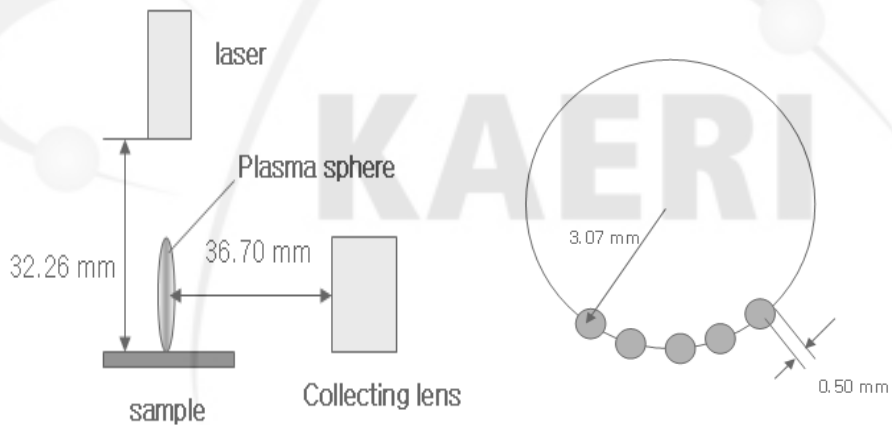


그림 23. 측정 조건에 대한 묘사

나. 정량분석을 위한 측정점 선정

앞 절에서 구한 측정 조건으로 평균 3.75%(R.S.D)의 재현성을 획득하였으나, 원래의 원소 신호보다 큰 white noise의 발생으로 신호 왜곡 등의 문제점이 발생하였다. 이에 측정 오차를 논하기 힘들 정도의 정량 분석 계산 값(약 35%이상의 측정오차)이 산출되는 문제가 있었다. 이에 이를 보완하기 위해, 유도된 플라즈마

의 특성을 파악하고, 측정점을 수정하여 높은 정확도의 정량 분석을 위한 측정 조건을 최적화하는 과정을 수행하였다.

① White noise에 의한 신호 왜곡

White noise는 주로 Emission wavelengths, surfaces and matrices of sample, formation conditions of plasma등에 의해서 발생한다[16]. 보통 원소 본래의 신호보다 큰 세기의 신호로 측정되어, white noise의 미세 요동(fluctuation)으로도 신호의 재현성 및 정확에 대한 불확도는 크게 증가한다. 보통은 delay time generator를 사용하여, 레이저 출력과 분광기 수광 사이에 1 us정도의 delay time을 주는 방법으로 해결을 하나, white noise가 약해질 뿐 완전히 사라지는 않는다. 여기서 delay time은 원소마다 최적값이 존재하며, 1 us는 그에 대한 평균값으로, 미지의 시료에 대해 측정을 하거나 측정 시료의 최적 delay time을 알지 못할 경우 대개 1 us를 기준 값으로 선택한다.

대기에서 LIBS측정 시 white noise는 무시할 수 없을 정도로 큰 세기로 측정되며, spectrum 자체를 왜곡시킨다. 그림 24는 동일한 Cu 시료에 대해 각각 대기 상태와 진공 분위기에서 동일한 측정 조건으로 측정한 spectrum 결과로, 좌측의 대기 상태 결과에서 white noise에 의한 spectrum 왜곡을 확인할 수가 있으며, 진공 500 mtorr에서는 white noise가 거의 발생하지 않았다.

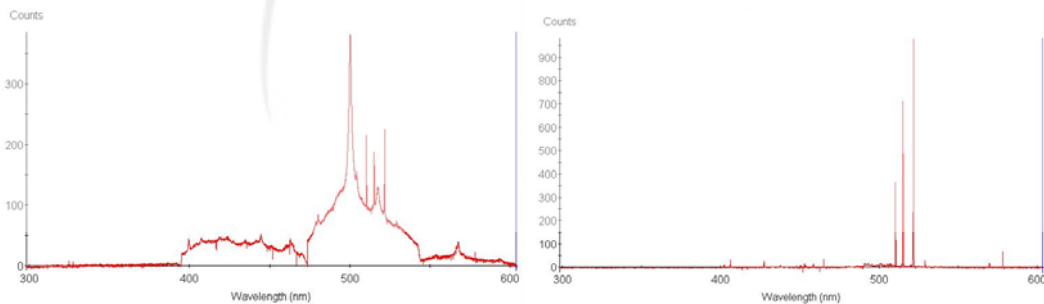


그림 24. White noise에 의한 spectrum 왜곡, Cu 시료에 대해 대기에서 측정한 결과(좌)와 진공상태에서 측정한 정상신호(우)

플라즈마 불꽃의 측정지점에 따라 white noise가 spectrum에 동반하여 측정되기도 하는데, 플라즈마 형성 시 시료의 반사도에 영향을 받아 플라즈마 불꽃이 시료 표면에서 반사를 일으켜 나타나는 현상으로 이에 대한 확인을 위하여 아래와 같은 실험을 수행하였다. 한 개의 Pb 조각을 한 쪽은 원래 상태 그대로 놓고, 한 쪽은 polishing 처리를 한 다음, 각각 시료 표면으로부터 레이저 빔이 입사되는 방향으로 0.50 mm(시료표면)와 5.81 mm 지점에서 동일한 조건과 방법으로 반복 측정을 수행하여 각각의 신호 세기를 비교하여 보았다. 그림 25는 같은 동일한 거리에서 측정한 polishing한 면과 polishing하지 않은 면에 대한 LIBS 스펙트럼이며, 표 8과 그림 26은 이에 대한 결과를 정리한 것이다. 측정점 5.81 mm에서는 polishing을 한 면이나, 하지 않은 면 모두 신호 세기 및 신호 세기에 대한 상대표준편차(Relative Standard Deviation, R.S.D)가 거의 동일하게 측정되었으나, 시료 표면에서는 polishing 하지 않은 면에 비해 polishing 한 면이 절반 정도의 신호 세기를 보였다.

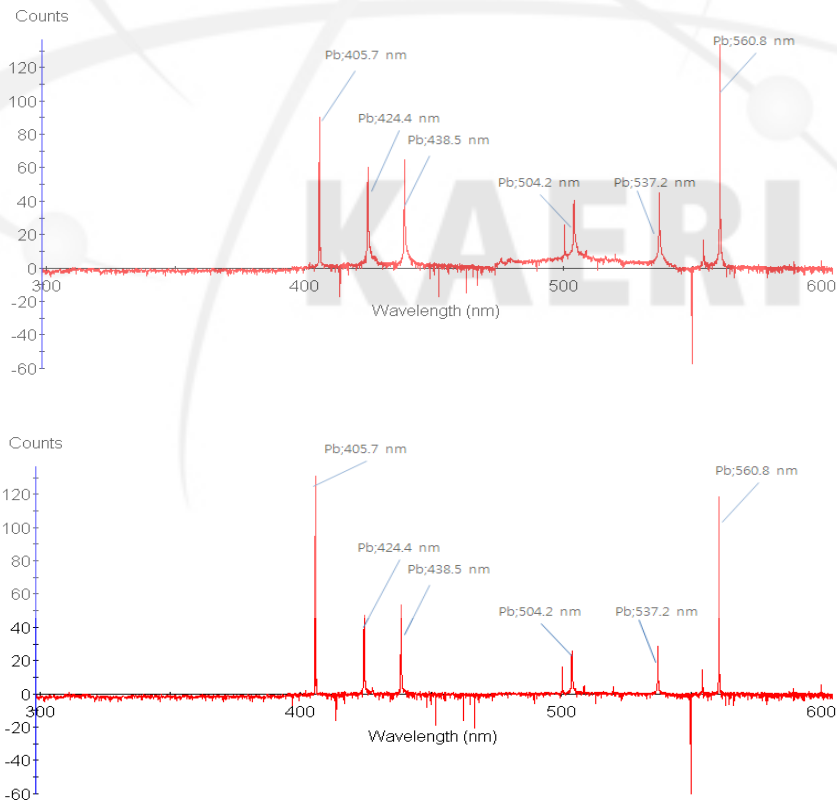


그림 25. Pb 시료 표면에서 white noise에 의해 유발된 신호의 왜곡(上; polishing, 下; non-polishing)

표 8. White noise에 의한 신호왜곡 실험 결과 비교

		Non polishing	polishing
0.50 mm	means	89.25	48.71
	R.S.D (%)	1.02	0.99
5.81 mm	means	129.70	126.99
	R.S.D (%)	0.42	2.72

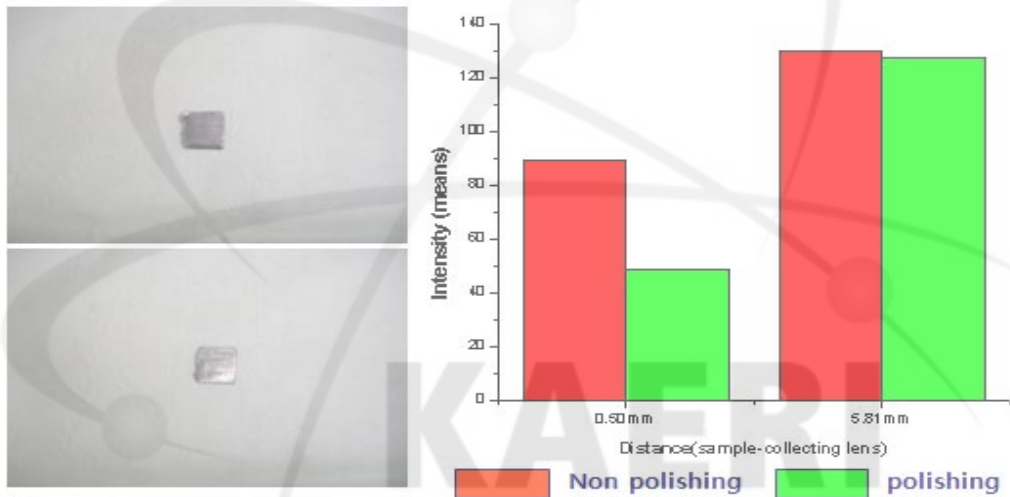


그림 26. Pb 시료(좌) 및 white noise에 의한 신호세기 왜곡 결과(우)

결과적으로, 시료 표면에서 white noise에 의한 신호 왜곡을 확인할 수가 있었으며, 신호의 재현성에는 영향을 주지는 않지만, 시료 세기를 감소시키는 것을 확인하였다. 신호의 왜곡현상을 최소화하기 위해서 대기 상태보다는 진공 상태에서 측정하고, 플라즈마 신호의 측정점을 시료 표면으로부터 레이저 빔 입사방향으로 6.00 mm 지점으로 선택하여 측정하는 것이 적절하다.

② 플라즈마의 분리 및 측정점 선정

LIBS를 이용한 시료의 정량분석은 높은 재현성의 플라즈마 유도과 더불어 플라즈마의 측정위치를 조절하는 것이 매우 중요하다. LIBS에서 유도된 플라즈마는 대기 중에서는 국소적인 섬광형태를 취하나, 주변 공기의 압력이 낮아질수록 유도되는 플라즈마의 크기는 증가하게 된다. 실험적 결과로서, 15 torr에서 섬광 형태의 플라즈마가 입사 길이 방향으로 성장하기 시작했으며, 900 mtorr이하의 진공상태에서는 플라즈마 불꽃 자체가 inner sphere와 outer sphere로 분리되기 시작하고, 600 mtorr에서 확연하게 분리가 가능하였다. 여기서 inner sphere는 outer sphere보다 그 자체의 밝기가 더 밝으며, 주로 중성원자보다는 이온의 원자로 구성되어져 있고, outer sphere의 경우 상대적으로 이온원자보다는 중성의 원자가 우세하게 구성되어져 있다[2-4, 17].

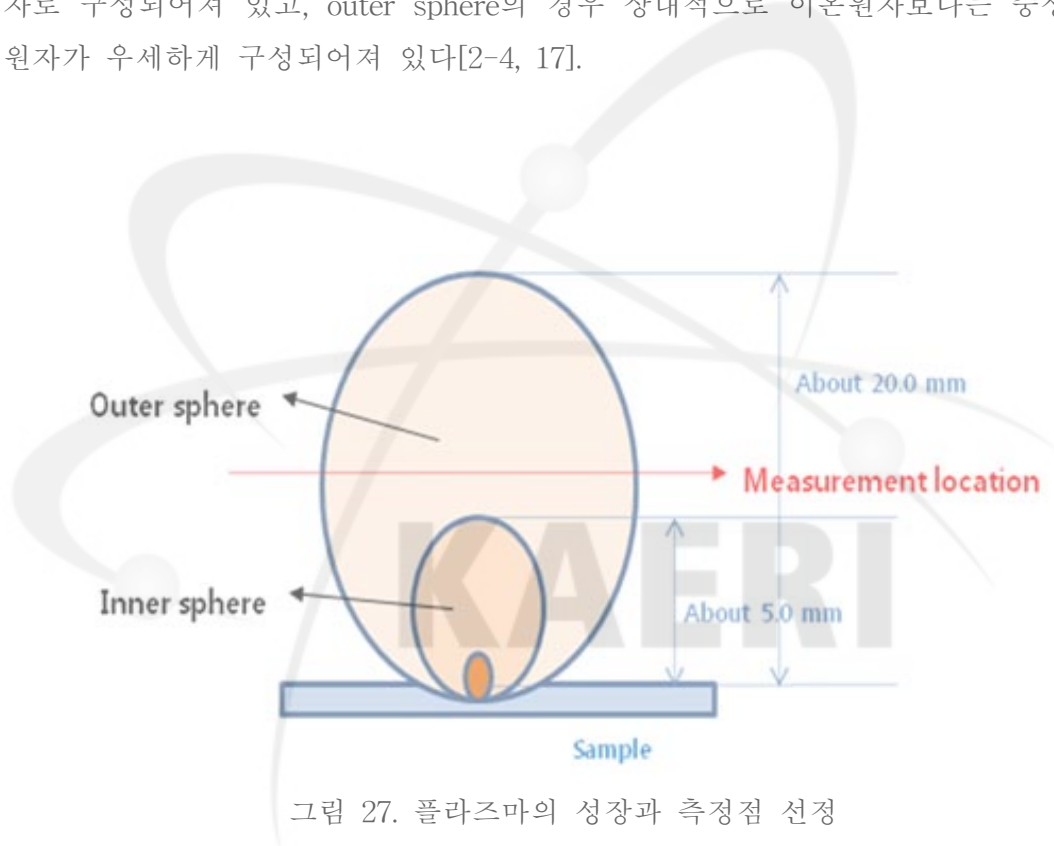


그림 27. 플라즈마의 성장과 측정점 선정

정량분석을 위해서는 상대적으로 안정적인 중성원자가 우세한 outer sphere를 측정하는 것이 유리하다. 실제 실험을 분석한 결과, 600 mtorr 진공 상태에서 플라즈마의 크기는 성장 방향으로 최대 20 mm까지 성장 시킬 수 있었으며, inner sphere와 outer sphere의 경계는 대략 5.0 mm 인근에서 형성되었다. 그림 27은 플라즈마의 성장과 측정점 선정을 보여주며, 그림 28은 시료 표면에서 플라즈마 성장 방향으로 collecting lens를 이동시키면서 신호 세기를 측정한 결과이다.

Inner sphere의 영역인 A ~ B구간에서는 신호 세기가 거의 일정하다가 inner sphere와 outer sphere의 경계면인 B점에서 가장 큰 신호 세기가 획득되었다. 하지만, outer sphere 구간인 B~F 구간에서는 신호 세기가 급속하게 감소하였다. 이에 측정 지점은 outer sphere 영역이면서 신호 세기도 상대적으로 크게 측정되는 C점(6.0 mm)을 측정점으로 선정하는 것이 측정에 유리하다. 그림 29는 Cu와 Nd 혼합시료에 대한 거리별 신호 세기의 변화를 나타내는 것으로, 원소별 변화 추이는 거의 동일한 것으로 판단된다.

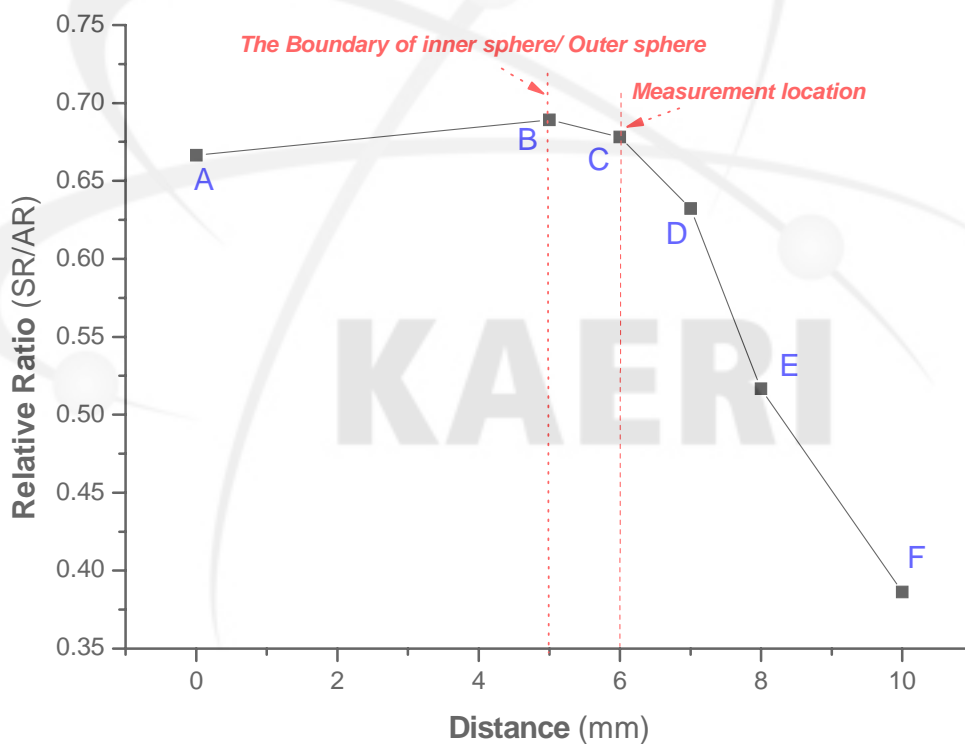


그림 28. 측정지점에 따른 신호 세기의 변화

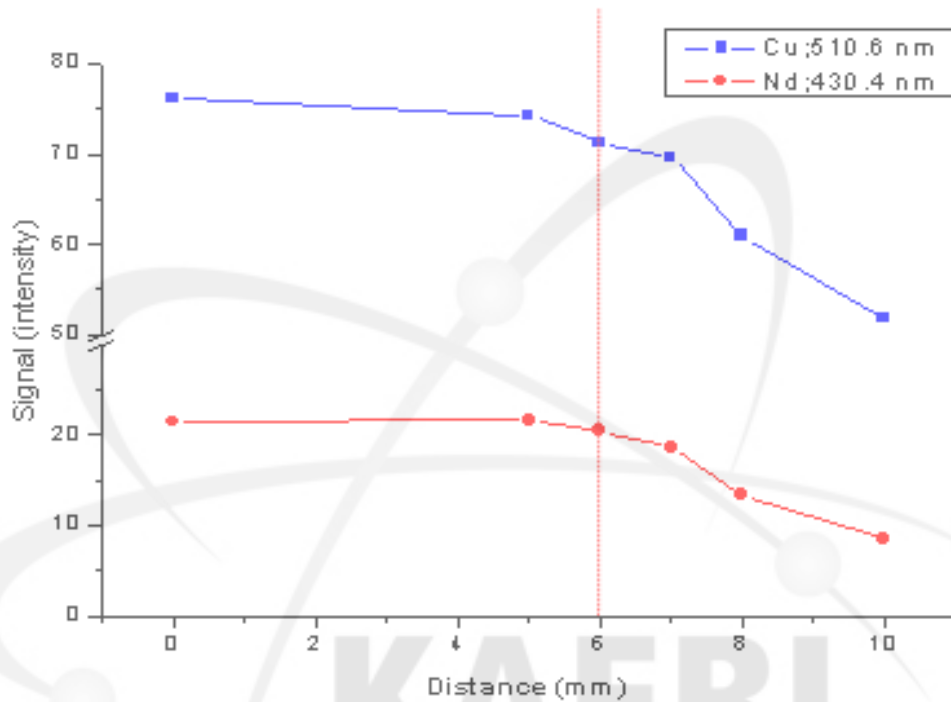


그림 29. 측정지점에 따른 원소별 신호 세기의 변화

③ 측정 조건의 수정

높은 재현성을 위해 최적화된 측정조건(표. 7)을 정량 분석을 위해 표 9와 같이 수정하였다. 대부분의 조건 인자는 변화가 없으나, 다만 ambient gas를 He에서 vacuum 상태로 변경되었고, 플라즈마 측정점 조절이 추가되었다. 측정 조건의 변경으로 신호의 재현성은 평균 3.75%(R.S.D)에서 원소에 따라 0.35 ~ 6.83%(R.S,D)으로 되었으며, 진공 상태에서 정량분석을 위한 플라즈마의 안정적인 분리가 가능케 되었다.

표 9. 진공에서 정량분석을 위한 측정의 최적조건

Laser Ablation Condition	Laser power	18.5 mJ
	# Laser ablation number	50 times
	Ablation point diameter	0.5 mm
	Ablation region diameter	3.07 mm
Measurement	Sample surface ~ Collecting lens	6.00 mm
Sample condition	Rotated sample	10 rpm
Control of Ambient gas	Gas species	Vacuum (= Air)
	Gas pressure	490 ± 10 mtorr

2. 정량분석을 위한 검정곡선 획득

레이저로 유도된 플라즈마가 주변 기체와의 상호작용으로 수 십 μs 사이에 바닥상태(ground state)로 돌아가는데, 이 때 에너지 준위 차이에 해당하는 빛이 방출하게 되며, 이 검출되는 신호는 시료에 포함된 원소와 아래 식과 같은 관계가 성립한다[4].

$$N_j = N_0 g_j / g_0 \exp(-\Delta E / KT) \quad (3)$$

N_0 : number of atom in the lower state

N_j : number of atom in the excited or upper level

g_j, g_0 : statistical weights of the 'j'th upper state and 'o'

ΔE : energy difference in Joules between these two states

K : Boltzmann constant (1.38066×10^{-23} J/K)

T : absolute temperature

여기서, 만약 self-absorption이 무시된다면, 전이선의 세기는

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ij} N_j \quad (4)$$

I_{em} : intensity of emission

A_{ji} : transition probabilities

h : Planck's constant (6.624×10^{-34} Js)

ν : frequency of the transition ($\Delta E = h\nu$)

($N_0 = N$),

$$N_j = N g_j / g_0 \exp(-\Delta E / KT)$$

그러므로 spontaneous emission의 전이선 세기는

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ij} N g_j / g_0 \exp(-\Delta E / KT) \quad (5)$$

이므로, 신호의 세기와 시료의 원자 개수는 비례하며[4], 이와 같은 관계로 LIBS를 이용한 시료의 정량분석이 가능하다.

(1) 측정 신호 선정

LIBS를 비롯한 원소분광학을 통한 시료 분석 시, 가시광선 영역 내에서 각 원소별로 측정되는 신호(전이선)는 원소마다 다르지만 평균적으로 200 ~ 400개 정도의 신호가 측정된다. LIBS의 경우 원소마다의 반응도와 분해능 및 분광기 감도에 따라 30 ~ 200 개 정도의 신호가 측정된다. 측정 되는 신호 모두를 측정하고 분석하는 것도 기초 연구 측면에서 의미 있는 일이겠지만, 측정 영역에서 측정 되는 신호가 전체 신호 중 일부의 신호인 점을 감안하면, 보다 분석에 유리한 신호를 선정하는 과정이 분석 전에 선행되어야겠다. 각 원소별 측정 신호의 선정은 표 10과 같은 순서로 이루어진다.

먼저 표준 시료를 이용하여 획득한 spectrum data를 기준으로, 측정 원소 별로 신호의 세기와 신호 자체의 재현성이 우수한 3 ~ 5개 정도의 측정 신호를 1차적으로 선별한다. 몇 개의 원소가 동일 시료에 존재할 경우 신호의 중첩이 발생할 수 있으므로, 1차선별 후에도 원소 spectrum data의 값을 기준으로 신호의 파장을 확인해야만 한다. 같은 원소에서 측정된 신호일지라도, 각각의 신호별로 측정 오차 및 신호의 재현성은 상이할 수 있으므로, 반복 측정을 통하여 1차에서 선별된 신호 중에서 상대적으로 정확도(linear regression R^2 와 검정곡선의 slope 오차 등을 고려)가 우수한 2 ~ 3개의 측정 신호로 2차선별을 한다. 선별한 신호 중, 선별 조건이 가장 우수한 신호를 기준 신호로 선정하고, 차선의 신호를 보조 신호로 선정한다. 기준 신호는 검정곡선 분석에 사용하며, 보조 신호는 측정의 건전성 평가 및 기준 신호 사용 불가시 사용한다. 측정 조건에 따라 처음에 정한 신호가 측정되지 않는 경우도 발생하기 때문이다. 각각 구성비가 다른 시료를 이용하여, 선택한 기준 신호의 세기 변화를 통해 각각의 원소에 대한 검정곡선을 획득할 수가 있다.

측정 신호의 분석은 피크 자체의 면적을 구하여, 신호의 세기 값으로서 사용하는 것이 상대적으로 정확한 분석 값을 도출할 수가 있다. 하지만, 피크 면적을 구하기 위해서는 분광기의 분해능 및 분광기 분석을 지원하는 프로그램의 성능이 우수해야만 가능하다. 본 연구에서는 분광기의 분해능 제약 및 프로그램 제약으로 피크의 intensity만을 측정하여 분석하였다.

표 10. 측정 신호 선정

순 번	내 용
1	<p>원소(특히, 관심 대상인 원소)에 대한 spectrum library를 획득</p> <p>a. 표준 시료를 측정함으로써 획득할 수도 있음.</p> <p>b. 원소 피크의 위치를 확인.</p>
2	<p>측정으로 얻은 전체 신호 중에서 강한 신호를 중심으로 1차로 선택</p> <p>a. 보통 3 ~ 5개 정도 신호를 1차로 선별함.</p> <p>b. 여러 원소가 섞여 있는 상황에는 반드시 spectrum library와 대조하여 다시 한 번 그 원소의 신호인지 확인함.</p>
3	<p>반복 측정을 실시, 신호 별 측정오차를 분석 / 2차로 측정 신호 선택</p> <p>a. 동일 원소에서 얻은 신호라 해도, 신호마다 상이한 측정 오차가 발생할 수 있으므로, 반복 측정을 통해 정확도면에서 상대적으로 우수한 신호를 선별함.</p> <p>b. 보통 1 ~ 2개의 정도로 선별(기준 신호/보조 신호)</p> <p>c. 기준 신호를 주로 정량분석에 사용함. 보조 신호는 주로 측정 환경의 변화에 따른 신호의 모니터링용으로 사용(측정의 건전성 모니터링) 하거나, 기준 신호가 주변 조건에 따라 사라져 사용하기 힘들 경우에 사용함.</p> <p>d. 신호의 재현성도 신호 선별의 또 다른 선택 요건일 수 있으나, 어느 정도 이상(5% 이하)일 때는 중요한 요소는 아님. 측정 조건의 최적화로 만족할 수준으로 달성할 수 있음.</p>
4	<p>측정 대상 원소의 기준 신호 세기의 변화량으로 분석을 실시</p> <p>a. 각 측정 시료 별로 반복 측정을 실시, 이전 과정에서 선택된 기준 신호의 변화량을 관찰.</p> <p>b. 각기 함량이 다른 표준 시료를 대상으로 측정하여, 각 원소 별 calibration curve를 획득할 수 있음.</p>

(2) 검정곡선(Calibration Curve)의 획득

‘시료 내 함량’ 대 ‘신호 세기’를 이용한 검정곡선의 획득은 가장 일반적으로 쓰이는 방법으로 LIBS이외도 많은 계측 장비에서 정량분석을 위해 사용하는 방법이다. 먼저 측정하고자 하는 원소에 대해 구성비가 서로 다른 3개 이상의 시료에 대해 측정을 수행하고, 각 시료의 원소비에 해당하는 각 원소의 신호세기로 검정 곡선을 계산하여 획득하는 방법이다. 분석법에 대한 신뢰성이 높으며 측정 오차도 타 분석법에 비해 우수한 편이다.

기본적인 금속원소인 Cu, Ni, Cr, Fe 시료를 대상으로 LIBS로 측정한 다음, 검정 곡선을 획득 방법으로 측정오차를 계산해 보았다. Cu와 Ni의 경우는 Nilaco Inc.의 Cu alloy sheet 3종을 이용하여 분석하였으며, Fe와 Cr은 Nilaco Inc.의 SUS 300 series sheet(SUS 301, 302, 304, 316L)을 이용하여 분석을 수행했다. 분석의 결과, Cu와 Ni, Cr은 대략 3 ~ 4% 정도의 측정오차를 보였다. 하지만, Fe의 경우는 시료에 알려진 Fe의 구성비 오차가 LIBS의 예상 측정오차보다 커서 검정 곡선 획득에 실패했다. 실제로 SUS 316L의 경우, 알려진 Fe의 구성비는 64 ~ 71%로 대략 6%정도의 범위로 주어져 있어, 표준 시료로 사용하기에는 적합하지 않다. 이에 대해 Fe에 대한 표준 시료를 확보한 후 추가실험을 수행하려 계획 중이다. 표 11과 그림 30, 31은 기본적인 금속 시료에 대해 획득한 검정 곡선과, 그 측정오차를 분석한 결과를 나타낸다.

표 11. The Calibration curve of a fundamental sample

Element	Sample	Signals line	Calibration curve	R ²	Error (%)
Cu	Cu alloy sheet	510.6 nm	Y=-88.4457+2.5988X	0.9988	<u>3.41</u>
Cu	Cu alloy sheet	515.3 nm	Y=-22.4262+1.7314X	0.9883	10.86
Cu	Cu alloy sheet	521.8 nm	Y=-59.4223+3.1347X	0.9840	12.76
Ni	Cu alloy sheet	498.2 nm	Y=2.1468+0.1956X	0.9980	<u>4.44</u>
Ni	Cu alloy sheet	503.5 nm	Y=4.4303+0.3034X	0.9941	7.72
Ni	Cu alloy sheet	508.1 nm	Y=7.6606+0.3165X	0.9805	14.12
Cr	SUS 300 series	520.8 nm	Y=-16.8591+2.8710X	0.9981	<u>4.40</u>
Fe	SUS 300 series	495.8 nm	O.B	O.B	<u>O.B</u>

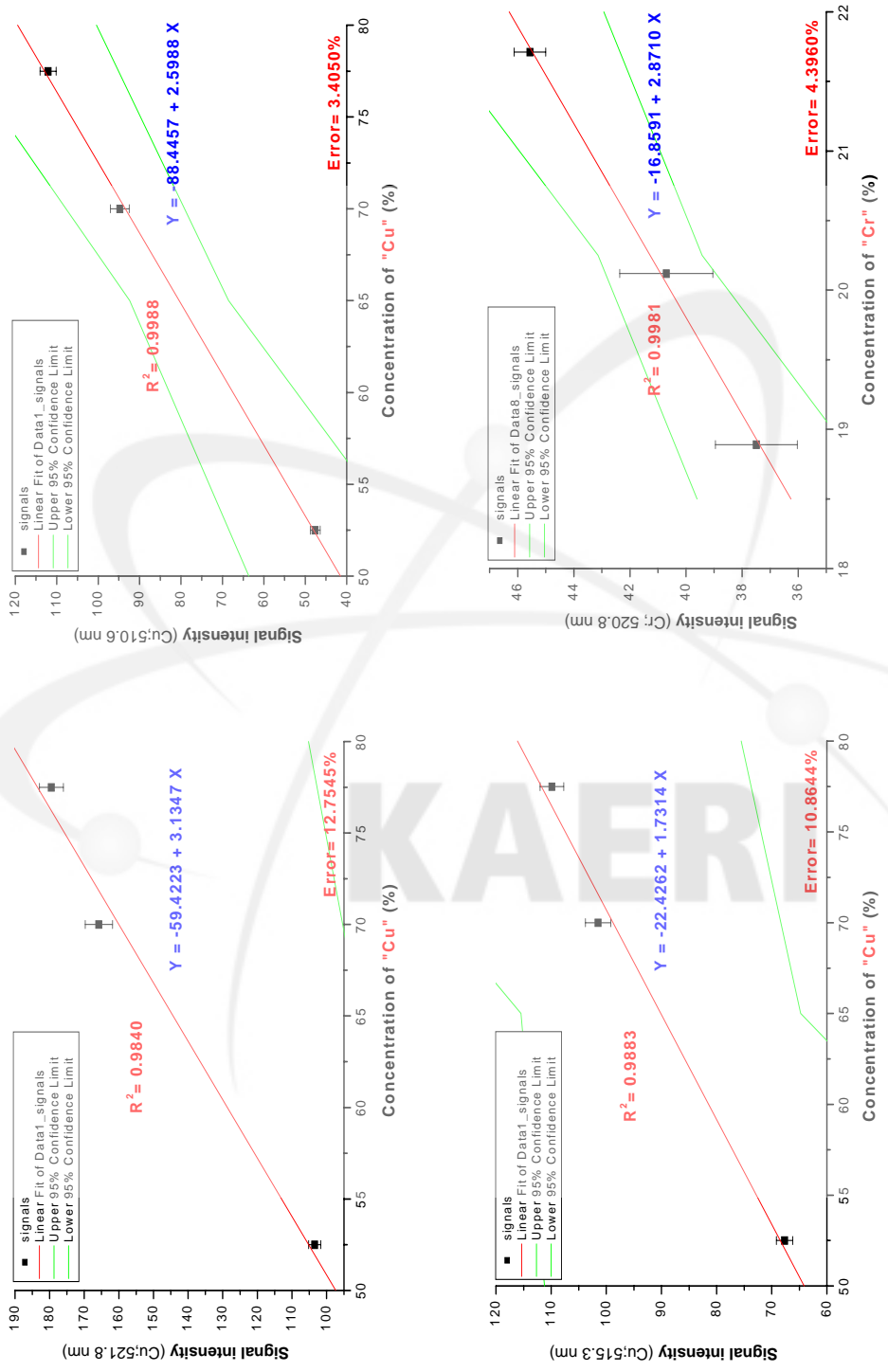


그림 30. The Calibration curve of a Cu(510.6 nm, 515.3 nm, 521.8 nm) and Cr(520.8 nm)

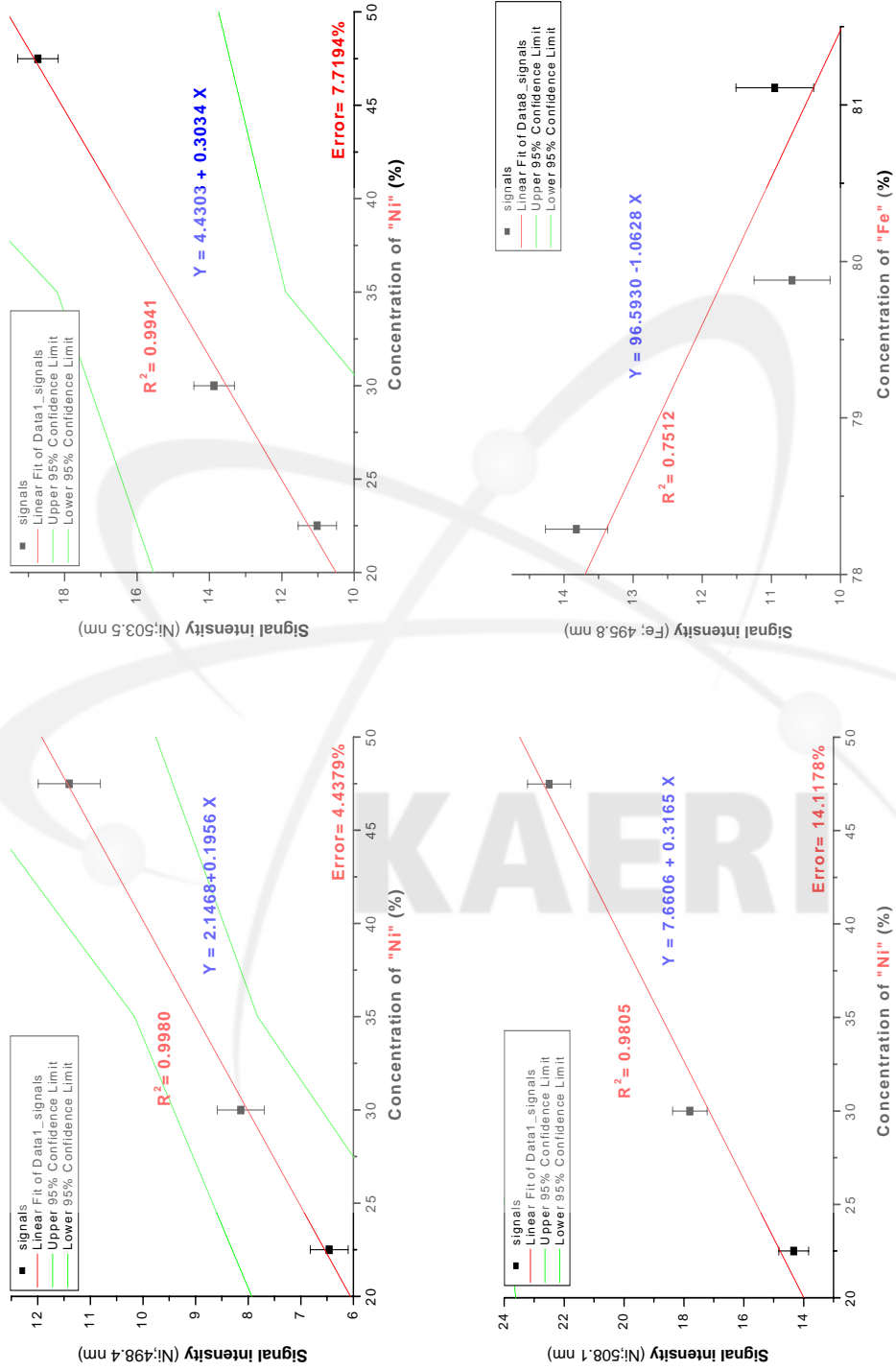


그림 31. The Calibration curve of a Ni(498.2 nm, 503.5 nm, 508.1 nm) and Fe(495.8 nm)

검정 곡선을 획득한 결과, 기본 금속 시료에 대해 평균 4.08%의 측정오차(원소별, 기준 신호 세기 변화 기준)를 보였다. 이 들 원소에 대한 알려진 LIBS의 측정오차는 1 ~ 5% 수준이다(그림 5. 참조). 그림 28에서 확인할 수 있듯이, 같은 Cu의 신호(510.6 nm, 515.3 nm, 521.8 nm)라도 신호에 따라 측정오차가 다소 차이를 보이며, 분석을 위한 측정 신호는 연속적인 반복 측정을 통해 상대적으로 우수한 신호로 선택적으로 정할 수가 있다. 실제로 Cu의 경우는 510.6 nm 피크는 3.41%, 515.3 nm 피크는 10.86%, 521.8 nm 피크는 12.76%로 분석되었으며, 510.6 nm 전이선이 상대적으로 좋은 측정오차를 갖는 것으로 분석되었다.



3. 란탄족 원소의 측정 및 시료 제작

(1) 측정 시료의 선정

본 과제에서 LIBS를 개발하는 가장 근본적인 목적은 사용후핵연료 파이로 공정 과정에서 민감핵물질(U, Pu)에 대한 실시간 정량분석에 있다. 중성자 검출기를 이용한 사용후핵연료의 중성자 계수율로 핵물질을 계량하는 방법은 Cm ratio에 의해 U, Pu 양이 계산되며, 미량으로 함유된 Cm의 양이 항상 일정하다는 전제 조건하에서 적용이 가능하므로, 만일에 있을 수도 있는 Cm 변화량에 의해 큰 오차를 유발할 수도 있다. 이에 LIBS로 미량으로 함유된 Cm을 정량 분석하여 Cm ratio를 이용한 핵물질 계량기술을 보완하고, 더 나아가 U, Pu에 대한 직접 측정으로 현장에서 실시간으로 계량하는 차세대 분석법으로서 LIBS를 개발하는 데 이 연구의 목적이 있다. 하지만, 우라늄에 대한 레이저 조사 실험은 허가받은 실험실에서만 가능하므로, 민감핵물질인 U, Pu에 대해 측정 전에 예비 단계로 주기율표상에 각각 U 과 Pu의 바로 위에 해당하는 Nd, Sm에 대해 LIBS로 측정하고, 그 측정오차를 분석하여 U 및 Pu에 대한 측정 가능성을 분석하기로 했다.

Nd은 주기율표상 U의 바로 위에 위치한 원소로, 원소 스펙트럼 상 우라늄과 유사한 결과를 보일 것으로 예상되며, 알려진 원소 스펙트럼 데이터도 유사한 모양을 취하고 있다. 또한, 사용후핵연료의 핵분열 생성물(fission product) 원소 중 가장 많은 양을 차지하는 원소로 사용후핵연료 측정 전에 예비 단계로 측정할 필요가 있어 측정 시료로 선정하게 되었다. 마찬가지로, Sm 역시 주기율표상 Pu의 바로 위에 위치한 원소로, 사용후핵연료에 미량으로 함유된 핵분열생성물 원소 중 하나이며, 산화도가 높아 이에 대한 연구 필요성이 제기되는 원소이다. 표 12는 PWR spent fuel의 물질 구성비를 나타내며, 이중 Nd은 20 kg HM/batch basis에 1.041E+02 g 함유되어 있으며, Sm은 20 kg HM/batch basis에 2.190E+01 g이 함유되어 있다.

(2) 측정 시료의 제작

앞 절에서 다룬, 일반 금속시료에 대한 검정 곡선 획득에서 Fe에 대한 분석

이 제대로 이루어지지 않은 이유와 같이, 표준 시료의 확보는 정량분석에 있어 매우 중요한 문제이다. 시료의 정보 자체에 대한 오차가 클수록 정량분석에 필요한 검정곡선을 획득하지 못할 수도 있다. 이에 Nd 및 Sm 검정곡선을 얻기 위해, 다양한 구성비를 갖는 Nd, Sm 표준시료의 제조를 계획하고, 일본의 고순도 사에서 제작한 Nd, Sm 및 Cu powder를 사용하여 본 과제 내에서 관리 운영하는 Arc melting furnace로 실험 계획에 맞는 시료를 자체 제조하였다. 그림 32는 혼합시료를 제조하기 위해 사용한 Arc melting furnace와 Nd 혼합시료의 제조를 보여주며, 그림 33은 Nd 혼합시료와 동일한 방법으로 제조한 Sm 혼합시료 중 2번째와 4번째 시료를 보여준다.

표 12. Material Composition of Reference PWR Spent Fuel
(20 kg HM/batch basis).

	Elements	Weight (g)	Fraction	Elements	Weight (g)	Fraction
actinides	U	1.887E+04	9.436E-01	Pu	2.136E+02	1.068E-02
	Np	1.245E+01	6.226E-04	Am	1.789E+01	8.946E-04
	Cm	1.177E+00	5.886E-05			
VFP	I	5.867E+00	2.934E-04	Br	5.071E-01	2.536E-05
	Xe	1.389E+02	6.946E-03	Kr	8.879E+00	4.440E-04
FP	Se	1.379E+00	6.896E-05	Sb	2.365E-01	1.183E-05
	Rb	8.639E+00	4.320E-04	Te	1.215E+01	6.076E-04
	Sr	1.915E+01	9.576E-04	Cs	6.347E+01	3.174E-03
	Y	1.150E+01	5.751E-04	Ba	4.635E+01	2.318E-03
	Zr	8.696E+01	4.348E-03	La	3.121E+01	1.561E-03
	mo	8.582E+01	4.291E-03	Ce	6.282E+01	3.141E-03
	Tc	1.981E+01	9.906E-04	Pr	2.874E+01	1.437E-03
	Ru	5.864E+01	2.932E-03	Nd	1.041E+02	5.206E-03
	Rh	1.182E+01	5.911E-04	Pm	2.840E-01	1.420E-05
	Pd	3.954E+01	1.977E-03	Sm	2.190E+01	1.095E-03
	Ag	2.340E+00	1.170E-04	Eu	3.646E+00	1.823E-04
	Cd	2.867E+00	1.434E-04	Gd	3.769E+00	1.885E-04
	In	3.133E-02	1.567E-06	Tb	6.812E-02	3.406E-06
	Sn	1.396E+00	6.981E-05	Dy	3.456E-02	1.728E-06



그림 32. Arc melting furnace와 Nd 혼합시료의 제조



그림 33. Sm 혼합시료(Sm-02, Sm-04)

Arc melting furnace는 약 3000 °C의 전기적 아크를 이용하여 순식간에 시료를 녹여 ingot으로 만들어 내는 장치로, 시료에 대한 높은 균질도를 보장해 주는 장치로 알려져 있다. 표 13과 같이 powder 형태의 Nd(순도 99.9%)을 각각 서로 다른 양을 넣고, 여기에 기준 원소로 사용할 일정량의 Cu(순도 99.9%, 75~150 μm)를 각각의 시료에 첨가하여 바둑알 형태의 측정시료를 제조하였다. Nd의 구성비가 낮은 순서로 MS 01 ~ 04번으로 명명하고, 이후 측정을 위해 시료의 두께를 4.61 mm로 동일하게 절삭했으며, 표면을 polishing하여 시료에 대한 준비

를 마쳤다. Sm 혼합시료의 제조도 Nd가 동일한 방법으로 수행하였다. 동일한 조건에서 Nd 혼합시료 제조에 사용한 Cu powder를 base로 하고, Sm powder의 첨가 비율을 서로 다르게 하여 바둑알 형태의 시료 4개를 제조한 다음, 추가적으로 Sm 비율을 낮춘 시료 1개를 제조하였다. Sm의 혼합비가 낮은 순서로 Sm 01 ~ 05번으로 명명하고, Nd 시료와 마찬가지로 동일한 두께로 polishing한 다음 시료에 대한 측정 준비를 마쳤다. 표 13은 이번 연구를 위해 제작한 Nd 및 Sm 혼합시료에 대한 구성 정보를 정리한 것이다.

표 13. 제조한 Nd 및 Sm 혼합시료 구성비

Mixed-samples	Mixture Ratio (g) Cu : Nd	Atomic Percent (%)		Sample Thickness
		Cu	Nd	
MS-01	2.0 : 0.6	88.24	11.76	4.61 mm
MS-02	2.0 : 1.2	79.15	20.85	4.61 mm
MS-03	2.0 : 1.8	71.59	28.41	4.61 mm
MS-04	2.0 : 2.4	65.49	34.51	4.61 mm

Mixed-samples	Mixture Ratio (g) Cu : Sm	Atomic Percent (%)		Sample Thickness
		Cu	Sm	
Sm-01	3.2 : 0.4	94.98	5.02	3.65 mm
Sm-02	2.0 : 0.8	85.54	14.46	3.68 mm
Sm-03	2.0 : 1.0	82.56	17.44	3.65 mm
Sm-04	2.0 : 1.4	77.17	22.83	3.64 mm
Sm-05	2.0 : 1.6	74.73	25.27	3.64 mm

(3) 측정 결과 및 고찰

① Nd 정량분석

먼저 측정의 신호는 재현성 및 신호세기(intensity)를 고려하여 Cu의 경우 510.6 nm을, Nd의 경우 430.4 nm 피크를 분석에 대한 기준 신호로 선정하고, 이를 중심으로 측정 데이터를 분석하였다(신호 선정은 2장 (1)절 참조). 그림 34는

Nd 시료에 대해 LIBS 측정된 스펙트럼 결과이다. (上)는 Nd이 11.76%, Cu가 88.24%로 구성된 MS-01 혼합시료이며, (下)는 Nd이 28.41%, Cu가 71.59%로 구성된 MS-03 혼합시료이다. 표 14는 각각 Nd 혼합시료마다 10회 씩 반복 측정한 후, 획득된 기준 신호의 세기를 정리한 것이다. 여기서, 기준 신호의 재현성은 Cu; 510.6 nm의 경우 0.96 ~ 1.82%(R.S.D)였으며, Nd; 430.3 nm의 경우 2.09 ~ 6.83%(R.S.D)로 나타났다.

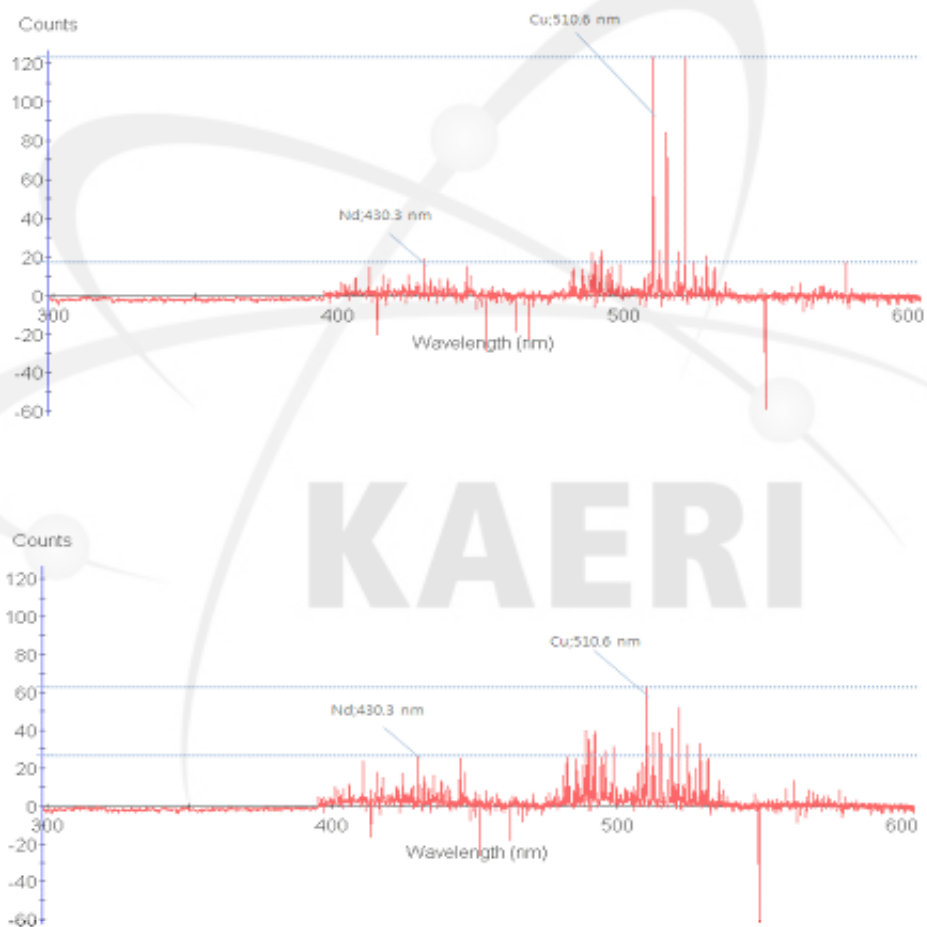


그림 34. Nd 혼합시료의 LIBS 스펙트럼, (上) MS-01(Nd;11.76%, Cu;88.24%), (下) MS-03(Nd;28.41%, Cu;71.59%)

표 14. Nd 혼합시료에 대한 측정된 신호세기 결과

MS -01	Cu	Nd	MS -02	Cu	Nd	MS -03	Cu	Nd	MS -04	Cu	Nd
	510.6 nm	430.4 nm		510.6 nm	430.4 nm		510.6 nm	430.4 nm		510.6 nm	430.4 nm
1	122.40	22.52	1	83.66	26.52	1	63.14	26.10	1	51.18	28.62
2	124.94	19.34	2	83.26	26.42	2	65.30	27.72	2	51.18	29.28
3	125.04	18.78	3	82.96	25.70	3	63.92	27.70	3	50.60	28.84
4	120.84	20.14	4	82.46	25.74	4	63.36	26.54	4	50.12	28.50
5	119.30	20.44	5	81.78	24.24	5	64.14	27.56	5	48.40	28.88
6	122.86	20.36	6	82.48	25.22	6	64.08	27.44	6	50.78	29.16
7	126.16	18.98	7	80.22	21.74	7	64.22	26.98	7	48.88	27.84
8	125.92	18.18	8	79.56	23.20	8	63.36	27.10	8	49.88	28.82
9	124.74	18.92	9	80.42	25.24	9	64.14	25.84	9	50.14	28.72
10	123.20	18.90	10	80.86	22.38	10	63.68	25.52	10	49.46	27.32
Means	123.54	19.66	Means	81.77	24.64	Means	63.93	26.85	Means	50.06	28.60
SD	2.24	1.25	SD	1.42	1.68	SD	0.62	0.81	SD	0.94	0.60
RSD (%)	1.82	6.38	RSD (%)	1.74	6.83	RSD (%)	0.96	3.00	RSD (%)	1.87	2.09

Cu와 Nd의 신호세기의 비를 구한 다음, 그 값을 Cu와 Nd의 원소비로 나누어서 식(1)과 같이 Relative ratio를 계산하였다. 이 Relative ratio를 이용하여 LIBS 기기 자체의 측정에 대한 건전성을 확인해 보았다. 각각의 시료에 대해 동일한 방법과 조건으로 10회씩 측정하여 얻은 결과값을 Relative Ratio으로 계산한 다음, 통계분석 프로그램을 이용하여 데이터의 정규성을 검증하는 방법으로 측정의 건전성을 분석하였다. 표 15는 통계 분석 프로그램을 이용한 결과값이다. 여기서 p-value가 모두 0.05이상이므로 신뢰수준 95%에서 측정의 결과는 모두 정규성을 만족한다고 분석할 수 있으며, 이를 통해 기기의 측정 건전성을 확인하였다.

$$\text{Relative Ratio} = \text{Signal Rate(Nd/Cu)} / \text{Atomic Rate(Nd/Cu)} \quad (6)$$

표 15. 측정 결과에 대한 정규성 검증

Relativity Ratio	Means	SD	Kurtosis	Shapiro-Wilk	
				W	p-value
MS-01	1.1947	0.0918	0.2069	0.9067	0.2473
MS-02	1.1434	0.0634	-0.4932	0.8717	0.0999
MS-03	1.0583	0.0282	-0.5546	0.9082	0.2572
MS-04	1.0841	0.0220	2.4367	0.9041	0.2318

Nd 및 Sm 혼합시료에 대한 측정값 분석은 신호 대 함량의 검정곡선이 아닌 신호비 대 원소비 방법으로 계산하였다. 각각의 시료에 대해 동일한 방법과 조건으로 반복 측정을 한 후, 획득한 측정결과를 바탕으로 Nd 대 Cu의 신호 비를 구한 다음, Nd 대 Cu의 원소비와 대응시켜 검정 곡선을 획득하였다. Nd, Sm과 동시에 측정되는 Cu 측정값으로 측정값을 나누어 줌으로서, 임의로 제작한 Nd 및 Sm 시료의 sample matrix에 의한 오차를 상쇄 시킬 수 있기 때문이다.

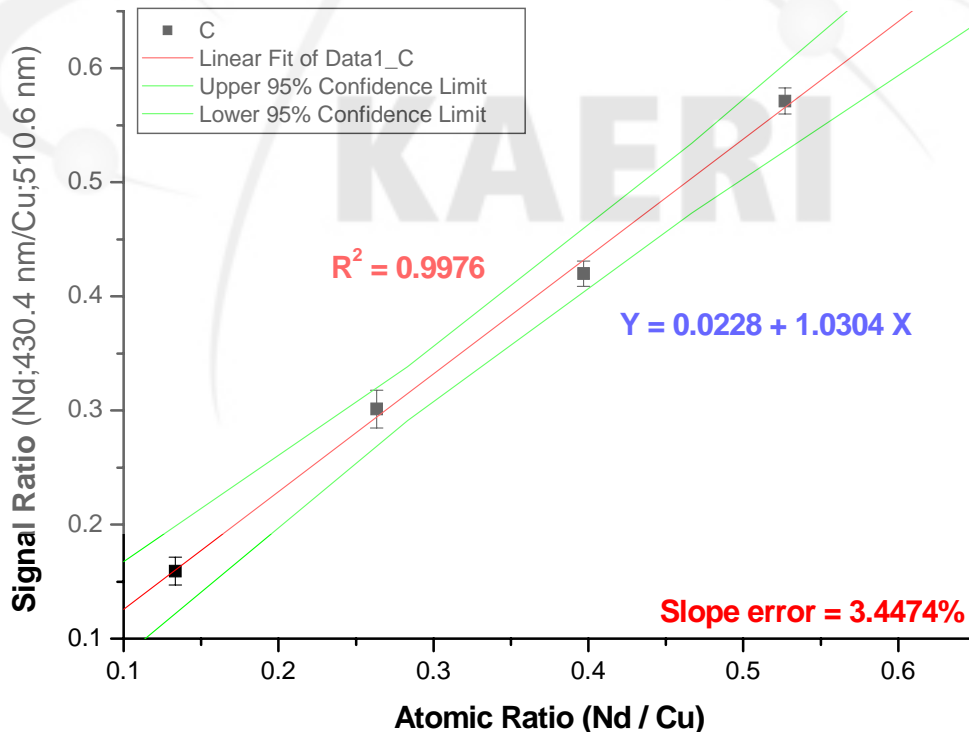


그림 35. Nd(430.4 nm)에 대한 검정 곡선

검정 곡선의 분석은 OriginPro7 program을 사용하여 수행하였다. 그림 35는 이를 통해 획득된 검정 곡선을 보여준다. 결과적으로 curve slope에 대한 오차는 3.45%로 분석되었으며, linear regression 분석결과 R^2 값이 0.9976으로 만족할 수준으로 획득하였다. Nd의 알려진 LIBS 측정오차는 ~4%이다(그림 5.참조).

② Sm 정량분석

Nd과 마찬가지로, 측정의 기준 신호는 재현성 및 신호세기를 고려하여 Cu의 경우 510.6 nm을, Sm의 경우 488.3 nm 전이선을 분석에 대한 기준 신호로 선정하고, 이를 기준으로 측정 데이터를 분석하였다.

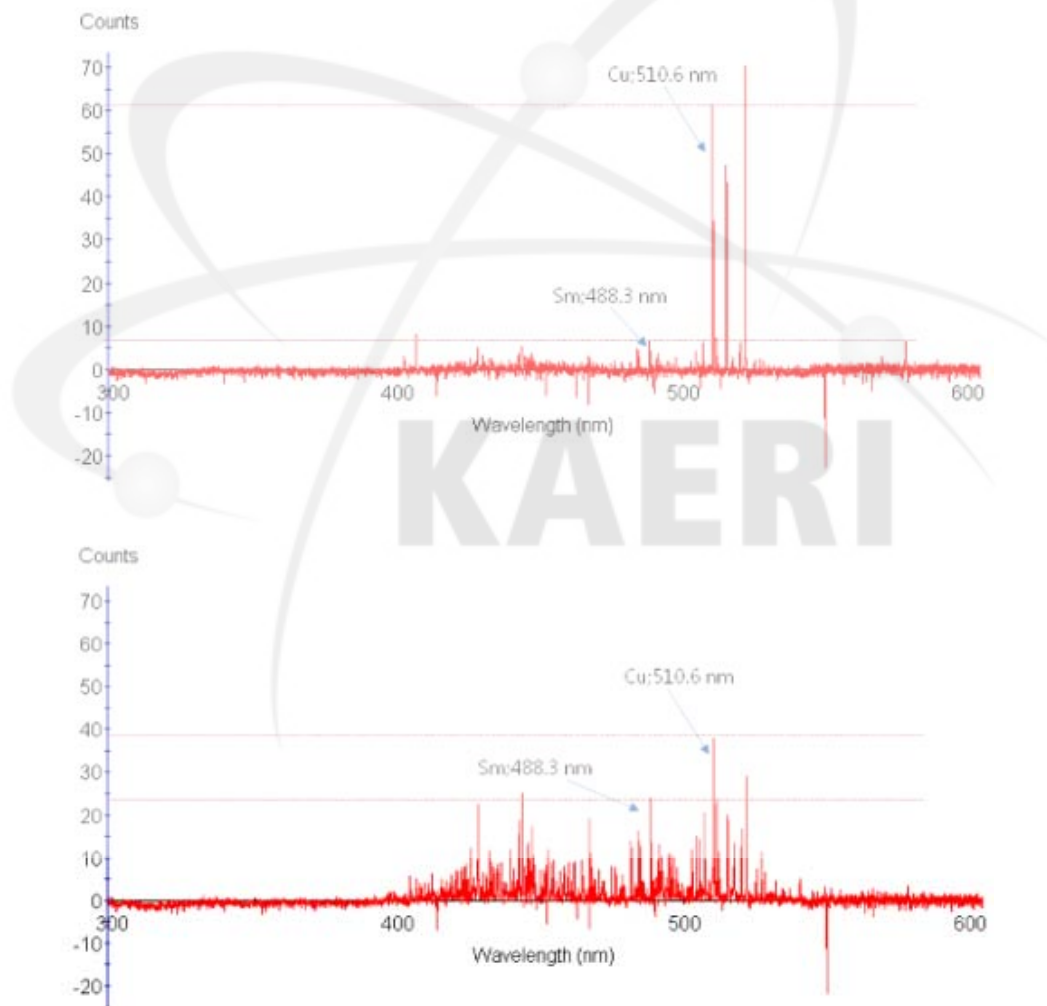


그림 36. Sm 혼합시료의 LIBS 스펙트럼, (上) Sm-01 (Sm;5.02%, Cu;94.98%), (下) Sm-04 (Sm; 25.271%, Cu; 74.73%)

그림 36은 Sm 시료에 대해 LIBS 측정된 스펙트럼 결과이다. (上)은 Sm이 5.02%, Cu가 94.98%로 구성된 Sm-01 혼합시료이며, (下)는 Sm이 25.27%, Cu가 74.73%로 구성된 Sm-04 혼합시료이다.

Nd 분석과 동일한 방법으로, Sm에 대한 정량분석도 Sm 대 Cu의 신호 비를 구한 다음, Sm 대 Cu의 원소비와 대응시켜 검정 곡선을 획득하였다. 그림 37은 이를 통해 획득된 검정 곡선을 보여준다. 결과적으로 Sm에 대한 linear regression 분석결과, R^2 값이 0.9602로 획득되었다.

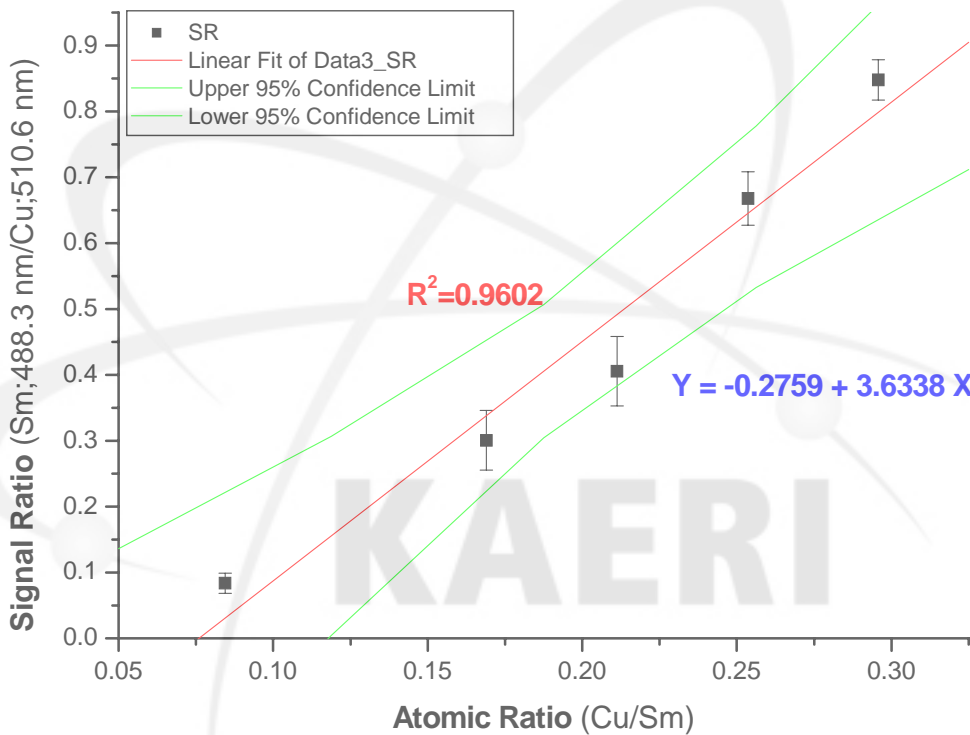


그림 37. Sm(488.3 nm)에 대한 검정 곡선

③ 란탄족 원소(Nd, Sm) 측정 결과 및 악티나이드 원소 측정 가능성 분석

란탄족 원소인 Nd과 Sm에 대한 검정곡선을 정리하면, 표 16과 같다. 란탄족 원소의 경우에도 일반 금속과 유사한 측정오차를 획득하였다. 다만 Nd과 Sm 측정의 경우, Cu나 Fe와 같은 일반 금속에 비해 상대적으로 많은 신호가 검출되었

다. 현재 측정 범위인 400 ~ 600 nm 영역에서 각 원소별로 약 100여개 정도의 신호가 관측되었다. 두 개 이상의 다중 원소로 이루어진 시료의 경우 신호 간에 중첩이 될 개연성이 크며, 악티나이드 원소의 경우에도 이와 동일하게 수많은 신호들이 관측된다(그림 9). 또한, 악티나이드 신호들은 측정 구간 영역 내 고루 퍼져 있어, 신호가 드문 영역을 찾아 측정하는 방법으로는 신호의 중첩을 해소시킬 수 없다. 발생 가능한 신호간의 중첩을 해결하기 위해 측정에 사용되는 분광기의 분해능이 가장 중요한 요소이며, 현재까지 알려진 바로는 분광기의 분해능이 10 pm 이하일 때, 악티나이드 원소의 정량 분석 가능한 것으로 알려져 있다.

표 16. The linear regression of the Nd and Sm calibration curve

Element	Sample	Signals	Calibration curve	R ²	Error
Nd	(Nd, Cu) mixed samples	430.4 nm	$Y = 0.0228 + 1.0304 X$	0.9976	~ 3%
Sm	(Sm, Cu) mixed samples	488.3 nm	$Y = -0.2759 + 3.6338 X$	0.9602	~ 4%

④ 산화에 의한 구성비의 변화

처음 제조하여 측정한 결과와는 달리, 어느 정도 시간이 지난 후에 다시 측정을 수행해 본 결과, 측정 결과값이 달라짐을 확인할 수가 있었다. 이는 란타늄 원소인 Nd 및 Sm의 산화력이 커서 대기 중에 보관한 결과로, 시료 표면에서 산화가 발생하여 시료 내 구성비가 달라졌기 때문이다. LIBS 측정은 시료 전체에 대한 분석이 아니라, 시료 표면에 대한 부분 분석이므로, 성분 중 일부 성분의 산화로 인한 원소 구성비 변화는 무시할 수 없을 만큼의 측정오차를 유발시킬 수도 있다. 실제로 Nd 혼합시료(MS 01 ~ 04)의 경우, Cu(510.6 nm)의 신호 세기는 종전과 거의 차이가 없는데 반하여, Nd(430.4 nm)의 신호세기는 십여 일만에 절반 정도로 감소하였다. 시료 표면을 polishing 하여 다시 측정하는 방법으로 다시 측정을 수행해 보았지만, 최초 시료 제작 후의 신호세기 값보다는 작은 신호 값으로 획득되었다. 이를 통해 확인할 수 있듯이, LIBS는 sample matrix 영향을 많이 받으며, 표준 시료의 제조나 관리도 측정의 정확도 측면에서 매우 중요하다는 것을 확인할 수가 있었다. 우라늄의 산화도도 상당히 높은 것으로 알려

저 있으므로, 우라늄에 대한 LIBS 측정 시 표준 시료의 확보와 관리가 중요할 것이다. 그림 38과 표 17은 Nd 시료에 대한 측정 날짜별 측정결과에 대한 차이를 나타낸다. Nd 신호의 세기 감소로 검정 곡선의 기울기 값이 감소하였으며, 전체적인 측정오차도 3.84%로 떨어졌음을 확인할 수가 있다.

표 17. 동일한 Nd 시료에 대한 날짜별 LIBS 측정결과 비교

검정곡선 정보	8월 11일 측정결과	8월 21일 측정결과
slope	1.0880	0.7576
slope error	0.0188	0.0291
오차(%)	1.7279	3.8411
R ²	0.9976	0.9824
SD	0.0136	0.0210

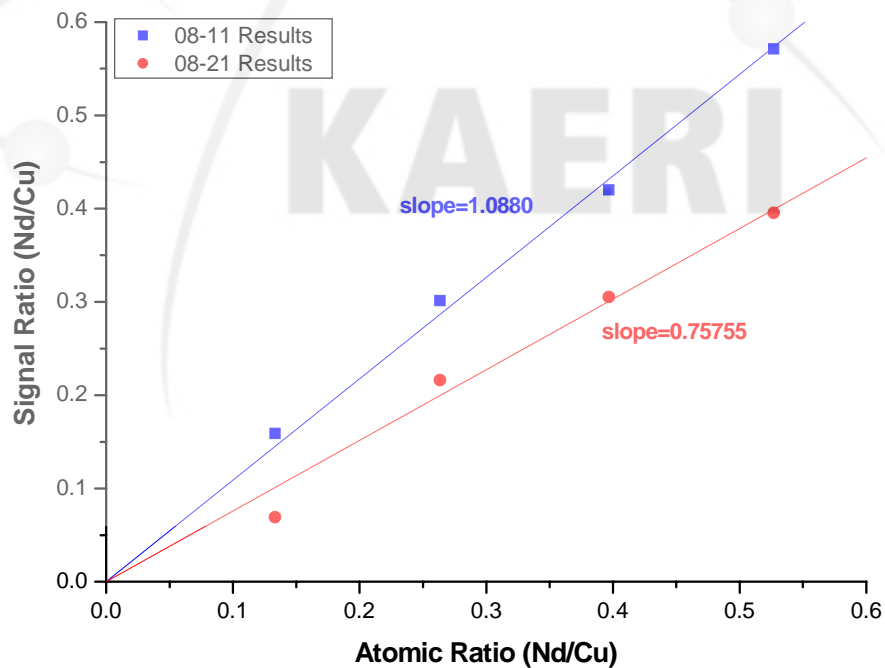


그림 38. 동일한 Nd 시료에 대한 날짜별 LIBS 측정결과 비교

IV. 결론

한국원자력연구원 핵물질계량안전조치 기술개발과제에서는 다년간 국제적인 신뢰성을 갖춘 핵물질계량장비 및 안전조치 기술을 지속적으로 연구, 개발해 오고 있다. 본 보고서에서 기술한 레이저과열분광분석법(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)은 고열, 고압, 고방사능 등의 임계 환경에서도 실시간으로 시료에 대한 정성 및 정량 분석을 수행할 수 있다. 또한, 다른 분석 장비에 비해 상대적으로 저렴한 비용으로 시스템을 구축할 수 있으며, 소형화 및 원격화가 가능하다는 장점으로 최근 IAEA 핵사찰 장비로의 활용이 검토되고 있는 장비이다. 본 과제에서는 LIBS를 이용한 핵물질의 계량관리 이전 예비 단계로, 이런 LIBS의 기본 원리 및 성능 테스트를 위해 기초적인 LIBS 장비를 설계, 제작하였다. 레이저 출력 에너지 및 조사 횟수, 주변 기체의 종류 및 압력을 조절하여 요동(fluctuation)이 심한 플라즈마 신호의 재현성을 상대표준편차 3.75%로 획득하였다. 또한, 시료 표면에서 입사된 레이저 빔의 반사로 유발되는 white noise를 최소화하고, 상대적으로 안정적인 플라즈마 영역을 구별하여 측정된 결과, 기본 금속 원소 및 란타늄 원소에 대한 검정곡선을 획득할 수 있었으며, 원소에 따라 0.63 ~ 5.82 %의 측정오차를 획득할 수가 있었다. 기존에 알려진 LIBS의 원소별 측정 오차와 비교했을 때, 일부 원소에서 측정의 정확도가 향상됨을 확인할 수가 있었다. 하지만, 측정 정확도의 sample matrix에 대한 의존성이 높아, 공정 현장에서의 적용 측면에서는 해당 원소에 대한 표준 시료의 획득과 관리가 반드시 해결해야 할 숙제가 될 것으로 보인다. 또한, Hot-cell 내에서 운영하기 위해 기기의 설계 변경 및 보강이 이루어져야 하며, 대용량의 핵물질을 계량하기 위해서는 진공 상태가 아닌 대기 상태에서 측정 조건의 최적화 과정이 보장되어야 하겠다. 아울러, 사용후핵연료 측정 전에 U, Pu, Cm에 대한 충분한 측정 경험 및 데이터 축적이 선행되어야 하겠다.

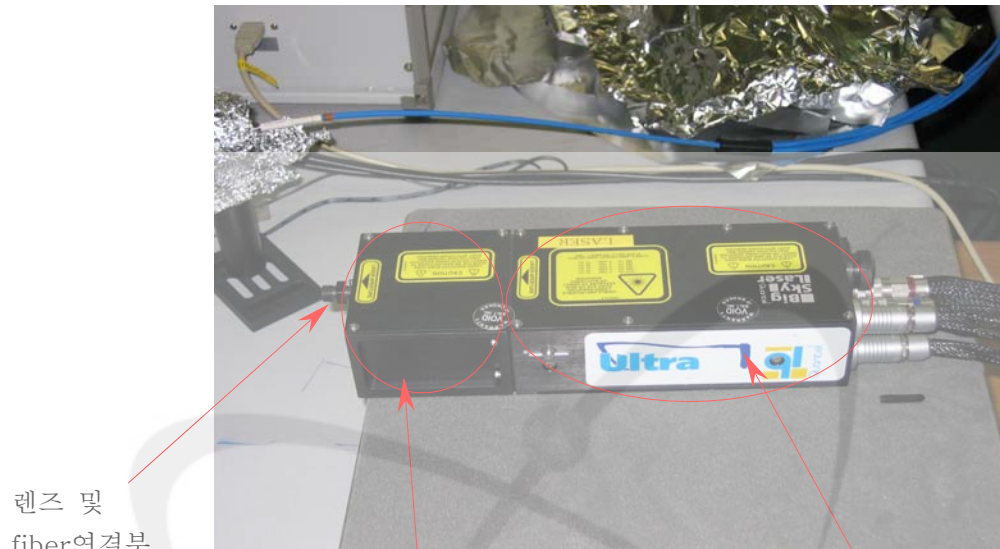
참 고 문 헌

1. "IAEA safeguards glossary 2001 edition", IAEA, (2002)
2. H.K.Cha, K.S.Song, D.H.Kim "Development of Atomic Spectroscopy Technology: Development of Ultrasensitive Spectroscopic Analysis Technology", (1997), 69-89
3. H.K.Cha, K.S.Song, Y.J.Rhee "Development of Atomic Spectroscopy Technology: Development of Ultrasensitive Spectroscopic Analysis Technology", (1994), 97-131
4. Yong-Il Lee, Kyuseok Song and Joseph Sneddon, "Laser-Induced Breakdown Spectrometry", (2000)
5. Seung-Hyun Kim, " Accuracy improvement of LIBS for plasma sphere control", (2008)
6. Joseph Sneddon, Yong-Il Lee and Kyuseok Song, "Laser-Induced Breakdown Spectrometry: potential in biological and clinical samples", (2002)
7. 정세훈, 정성욱, 박신화, 이종주, "레이저 유발 플라즈마 분광법의 원리 및 응용", RIST 논문, 20(3), 2006
8. <http://www.oceanoptics.com/Products/catalogspectrometersystems.pdf>
9. T. K. Li, S. Y. Lee, M. C. Miller, M. T. Swinhoe, J. B. Marlow, and H. O. Menlove "Safeguardability of Advanced Spent Fuel Conditioning Process", (2006), 40 - 49
10. Coleman A. Smitha,, Max A. Martinez, D. Kirk Veirs, David A. Cremers, "Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma", Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 929 - .937
11. K. Park, G. Cho, J. Kwak, "Development of an Aerosol-LIBS with aerosol focusing system for detection of ultrafine metal aerosols", (2008)
12. Hyo-Hyun Cho, Young-Ju Kim, Young-Soo Jo, Kuniyuki Kitagawa, Norio Arai, Young-Il Lee, " Application of Laser-induced breakdown spectrometry for direct determination of trace elements in starch-based flours", (2001)

13. 정의창, 김종구, 이동형, 윤종일, 연제원, 송규석, “레이저 유도 파열 분광을 이용한 유리시료 내 미량원소 분석”, (2008)
14. S. Sdorra, *Microchim. acta II*, 201 (1989)
15. E.H. Piepmeier & D.E. Olsten, *Appl. Spectrosc.*, 42, 642 (1971)
16. Lanxiang Sun, Haibin Yu, *Spectrochimica Acta Part B*, **64**, 278-287(2009)
17. Yong-Il Lee, “Development of Real Time Monitoring Technology for Laser Photoreaction”, (1999).
18. G.Galbacs, I.B. Gornushkin, B.W.Smith, J.D. Winefordner, “Semi-quantitative analysis of binary alloys using laser-induced breakdown spectroscopy and a new calibration approach based on linear correlation”, *Spectrochimica Acta Part B* 56, (2001),1159-1173
19. R.Barbini, F.Colao, R.Fantoni, A. Palucci, S.Ribezzo, H.J.L. van der Steen and M.Angelone, “Semi-quantitative time resolved LIBS measurement”, *Appl. Phys. B* 65, (1997), 101-107
20. Nick Glumac, Greg Elliott, “The effect of ambient pressure on laser-induced plasmas in air”, *Optics and Laser in Engineering*, 45, (2007), 27-35
21. Joseph Sneddon, Terry L. Thiem, Young-Il Lee, “Lasers in analytical atomic spectroscopy”, (1997)
22. D.Body, B.L.Chadwick, “Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system”, *Spectrochimica Acta Part B* 56, (2001), 725-736
23. Rivie Kransniker, Valery Bulatov, Israel Schechter, “Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation”, *Spectrochimica Acta Part B* 56, (2001), 609-618
24. J.O.Caceres, J.Tornero Lopez, H.H.Telle, A.Gonzalez Urena, “Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy”, *Spectrochimica Acta Part B* 56, (2001), 831-838
25. I.Bassiotis, A.Diamantopoulou, A.Giannoudako, F.Roubani-Kalantzopoulou, M.Kompitsas, “Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy” *Spectrochimica Acta Part B* 56, (2001), 671-683

첨부 A. Nd:YAG 레이저 세부 묘사 및 사용법

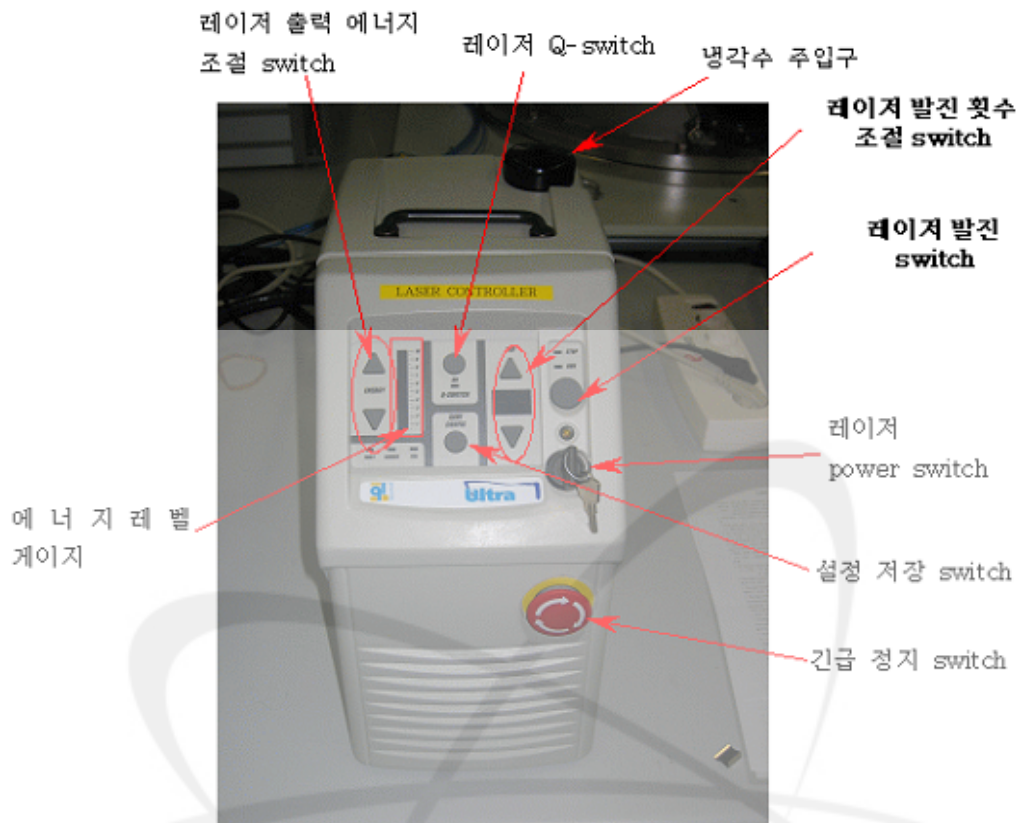
A-1. 레이저 세부 묘사



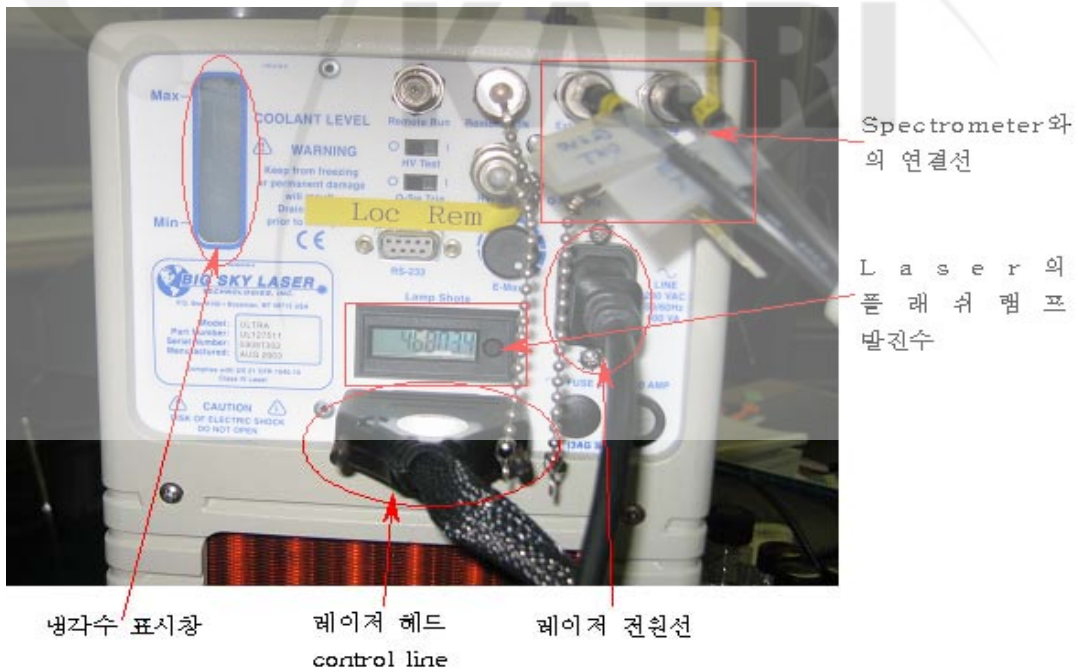
레이저 발진부를 측면에서 본 모습



레이저 발진부를 정면에서 본 모습



레이저 controller 전면부



레이저 controller 후면부

A-2. Nd:YAG 레이저 사용법

1. 전원선을 연결한다.
2. 레이저 power switch 키를 돌려 전원을 공급한다.
3. 레이저 컨트롤러에 전원을 공급하면 팬이 돌아가는 소리와 물이 흐르는 소리가 들리면서 전면 패널에 불이 들어온다.
4. 레이저의 출력 에너지를 설정한다(레이저의 최대 출력은 50 mJ이므로 최대 설정치인 10에 설정을 하면 최대 출력의 레이저가 발진된다.).
5. 레이저의 발진 횟수를 선택한다. (0, 1, 2, 5...로 조절이 가능하며, 조절한 만큼 연속 발진한다. 0으로 조절하면, 컴퓨터로 원격으로 조절이 가능하다.)
6. Q-switch를 활성화 시킨다.
7. 레이저의 발진(run) switch를 작동시키면 레이저가 발진한다.
8. 레이저를 끝 때에는 1~7번까지의 절차를 역으로 수행한다.

A-3. 레이저를 이용한 실험 시 주의사항

1. 레이저 실험을 할 때에는 레이저 보안경을 꼭 착용해야 한다.
2. 광학계를 설치하거나 시료를 교환할 때 등 레이저를 잠시 사용하지 않을 때에는 레이저 발진 switch의 불이 stop에 있는지 확인하고 q-switch에 불이 꺼져 있는지 확인한다. 더욱 안전하게는 발진횟수 조절 switch를 0으로 설정하면 레이저의 발진 주파수가 0이기 때문에 발진하지 않는다.
3. 레이저 실험을 하면서 레이저의 각도 조정을 위하여 레이저 빔의 방향 등을 확인할 경우가 있는데 이때에는 레이저 보안경을 착용하고 절대 레이저를 직접 보지 말아야 한다. 직접 눈으로 레이저 빔을 볼 경우에는 실명의 위험이 있다.

4. 실험을 수행하다보면 시료에서가 아닌 레이저의 헤드 부분에서 탁탁 무엇인가 튀는 소리가 들리는 경우가 있는데 이는 레이저의 fiber coupled adapter 내부에서 air breakdown이 일어나는 현상이므로 빨리 실험을 중지하고 fiber coupled adapter 내부에 질소 가스를 공급하도록 한다.

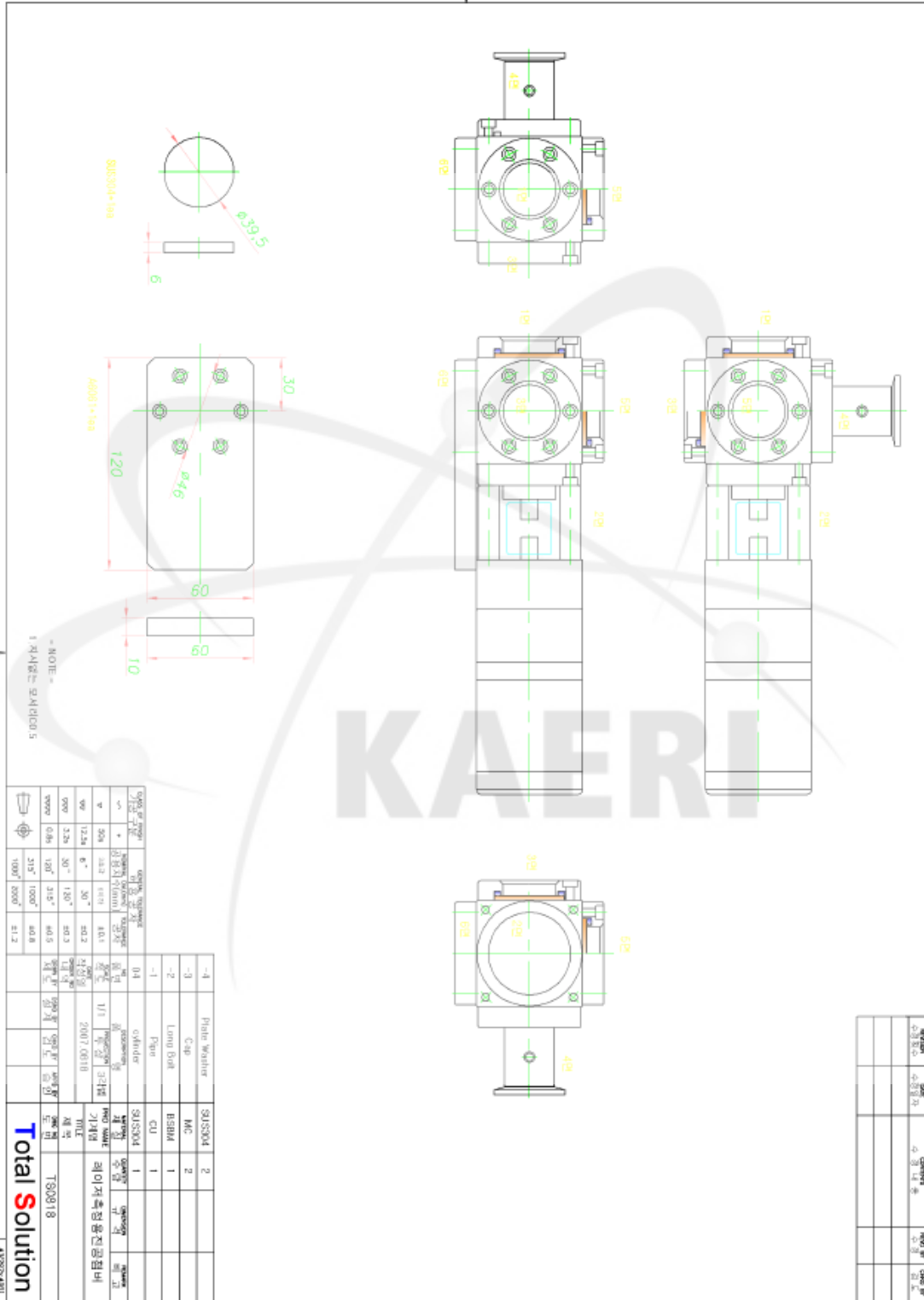
5. 레이저를 이용한 실험을 하면서 1주일에 1~2번 정도는 레이저 출력부인 fiber coupled adapter에 질소 가스를 공급해 준다. 특히 fiber를 이용한 실험은 더 자주 공급해 줄 것을 권장한다.

6. LIBS 실험은 레이저를 물질의 표면에 focusing하여 측정하는 방법으로 인화성이 있거나 유독성 가스가 발생하는 물질은 피해야 하며, 일반 공기 중에서 lead 등 중금속을 실험할 경우에는 실험 장치와 약간 떨어져 있는 것을 권한다 (이유는 레이저가 물질의 표면에 입사될 때 물질의 표면에 순간적인 고온이 발생하면서 레이저 빔이 조사된 부분의 물질들을 순간적으로 기화시키기 때문이다).

7. 레이저의 냉각수는 3차 증류수를 사용하여 3개월 정도마다 교환해 준다. 3차 증류수를 권하는 이유는 2차 증류수까지는 약간의 이물질이 있을 가능성이 있기 때문에 이 이물질이 레이저 시스템에 들어갈 경우 레이저의 출력 저하나 고장 등의 원인을 제공할 가능성이 있기 때문이다.

첨부 B. 진공 챔버 상세 묘사

B-1. Vacuum chamber 상세 도면



B-2. Vacuum chamber 주요 사양

1) Chamber

- 재질: STS304
- 기본 규격: 60 * 60 * 60 mm
- 3 VIEW PORT
- 1 VACUUM LINE
- 1 GAS INLET LINE
- 1 VACUUM GAUGE PORT

2) Substrate rotation 모터

- DC 24V
- 저속 RPM (100RPM 이하)

3) 진공계이지

- Standard 2-set point relay card
- Standard linear and log analog outout
- 24V DC input power, torr & pa display
- NW25KF FITTING
- MEASUREMENT RANGE : 1,000 - 1.0E-03 torr

KAERI

첨부 C. OOILIBS 프로그램 사용법 및 calibration 방법

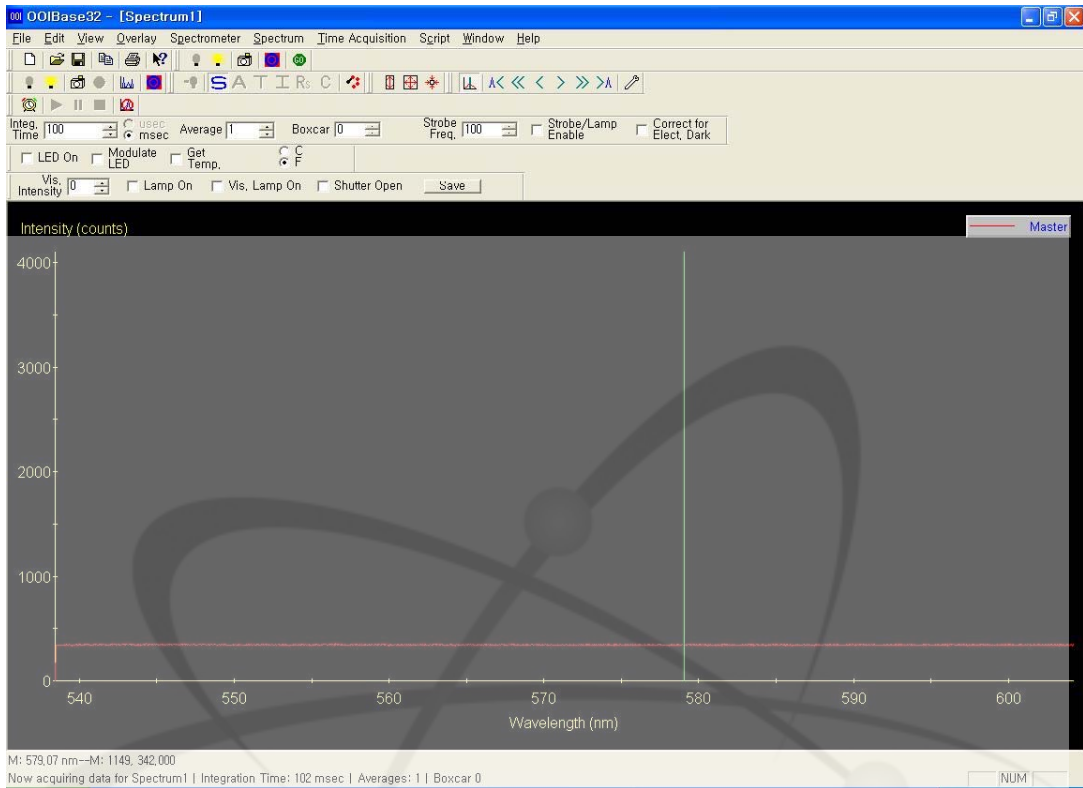
C-1. OOILIBS 프로그램 설치 절차

- 1) 설치 프로그램을 설치하기 이전에 spectrometer와 PC가 연결되는 USB cable을 먼저 분리하고 프로그램을 설치한다.
- 2) 프로그램의 설치 순서
CD의 OOIBASE32 폴더에 있는 SetupOOIBASE32 실행 ⇒ OOILIBS 폴더에 있는 SetupLIBS를 실행 ⇒ Tools 폴더에 있는 SetupUSBProg 실행
- 3) PC를 잠시 끄고 spectrometer와 PC 사이의 연결선인 USB cable을 연결하고서 PC를 켜다.
- 4) 프로그램이 정확하게 설치되었는지 확인하기 위해서는 spectrometer가 제대로 설치되었는지를 확인해야 한다. 확인하는 순서는 제어판 ⇒ 시스템 ⇒ 하드웨어 ⇒ 장치관리자 순으로 클릭한다.
- 5) 장치관리자가 실행되면 맨 아래쪽 부분에 Ocean Optics Devices 라는 항목이 생성되어 있을 것이다. 프로그램이 정확하게 설치되고 spectrometer가 정상적으로 동작한다면 그 Ocean Optics Devices를 클릭하여 확장시켰을 때 4개의 Ocean Optics HR2000이 생성되어 있어야 한다.
- 6) 만약 4개의 Ocean Optics HR2000이 생성되어 있지 않다면 spectrometer의 전원상태를 점검하고 이상이 없으면 프로그램을 삭제한 후 위의 1~5번까지의 절차를 반복한다.

C-2. Spectrometer의 확인 및 calibration 방법

- 1) 프로그램이 설치되었다면 시작 ⇒ 모든 프로그램 ⇒ Ocean Optics ⇒ OOIBase32항목으로 들어가 OOIBase32를 실행시킨다.
- 2) OOIBase32가 실행되면 다음의 그림과 같은 검은 바탕화면을 가진 프로그램

이 실행된다.



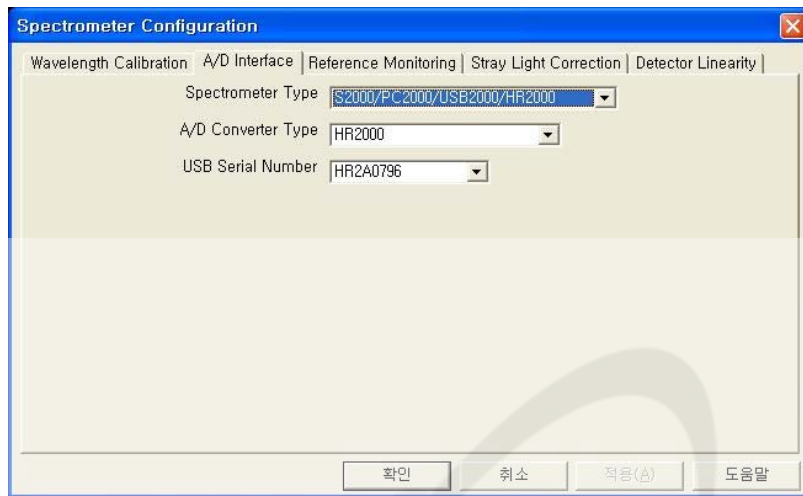
OOIBase32를 실행시킨 화면

3) 메뉴에서 spectrometer를 클릭하면 3개의 소 메뉴가 나오는데 그 중에 configure를 클릭하면 다음의 그림과 같은 창이 뜬다.



메뉴의 spectrometer ⇒ configure를 선택하고 난 후의 화면

4) 위의 그림과 같은 창에서 A/D Interface 항목을 클릭하면 다음의 그림과 같은 화면이 뜬다.

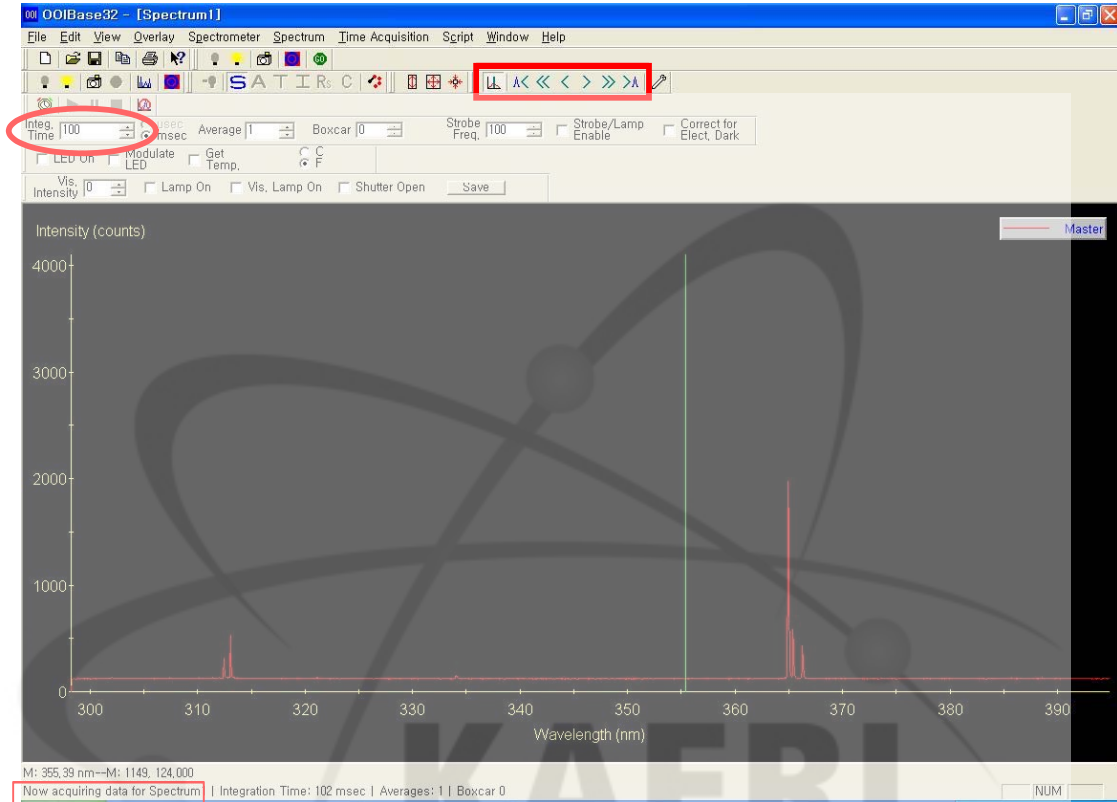


5) 위의 그림은 spectrometer를 이미 설치하여 운영 중인 상태에서 창을 활성화 시킨 것이기 때문에 spectrometer가 설정이 되어 있지만 프로그램을 처음 설치하면 지정이 되어 있지 않으니 spectrometer type과 A/D converter type을 위의 그림과 같이 설정하도록 한다.

6) 위의 프로그램 설치절차에서 5번 항목에 언급된 바와 같이 제어판의 장치관리자에 4개의 Ocean Optics HR2000이 설치되어 있는 것을 확인하였다면 USB serial number를 클릭하면 4개의 HR 시리즈가 아래의 그림과 같이 나타난다.



7) 위의 그림과 같이 나오는 것을 확인하였다면 각각의 channel 별로 선택하고, 수은등을 사용하여 정확한 위치에서 peak가 솟는지 확인하는 calibration 작업을 수행한다. 다음의 그림은 HR2A0793 channel을 선택하고 수은등을 켜었을 때의 화면이다.



수은등을 이용하여 calibration하는 작업 중에 peak가 측정범위를 넘어갈 경우에는 Integ. Time 항목의 숫자를 조절하면 peak의 크기를 조절할 수 있다(위의 그림에서 빨간색 원으로 표시된 부분). 그리고 빨간색 네모로 표시된 부분은 맨 왼쪽부터 위의 그림과 같이 연두색 표시선이 보이게 할 것인지를 선택하는 버튼, A<와 >A는 연두색 표시 선에서 <, > 방향으로 가장 가까운 peak로 이동시키는 버튼, <<와 >>은 워드에서 tab와 비슷한 기능으로 연두색 표시 선을 일정한 범위로 이동시키는 버튼이고 나머지 < 와 >은 연두색 표시 선을 미세하게 이동시킬 때 사용하는 버튼이다.

8) 수은등의 calibration은 spectrometer에서 측정되는 값에 연두색 표시 선을 peak의 중앙에 위치시킨 뒤 측정값과 수은등의 바닥에 제시된 파장 값을 비교하여 결정한다. 위의 그림에서 왼쪽 하단에 빨간색 네모로 표시된 부분이 연두색 표시선의 위치를 나타내고 있다. 왼쪽에 표시된 것이 λ (파장)값이고 오른쪽에 표

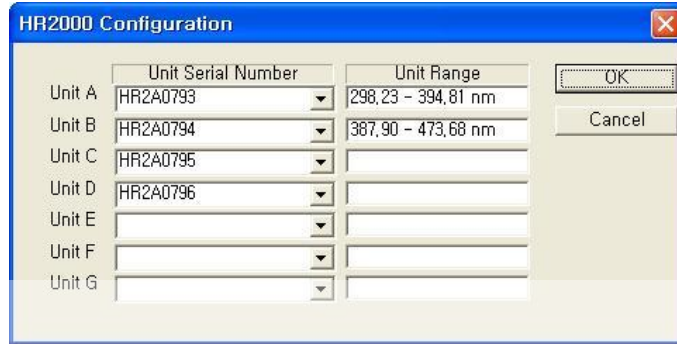
시된 것이 channel 값이다. 참고로 본인이 calibration을 수행하였을 때에는 수정값으로 변경되어 저장이 되지 않았었기 때문에 peak의 shift 정도만을 파악하여 (calibration을 수행한 결과 약 ± 1.5 nm 정도의 오차가 발생하였음 그러므로 측정할 때에 특정 원소의 peak가 특정 범위 전후로 1.5 nm 범위에 관측이 되면 참값으로 인정하였음) 실제 측정할 때에 오차의 범위를 감안하여 peak를 식별하였다.

9) 위 7번과 8번의 절차를 반복하여 각 channel 별로 수은등을 이용하여 calibration 과정을 수행한다. 다만 주의할 것은 calibration 수정값을 입력하여도 수정이 되지 않았었기 때문에 입력하기 전의 값과 수정하여 입력하는 값을 입력하기 전과 후에 반드시 확인해 보는 것이 좋다. 다음의 그림은 calibration의 값을 확인하거나 수정할 수 있는 화면이다.

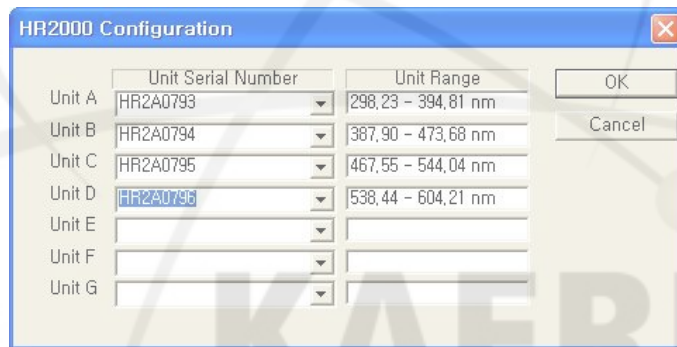


C-3. OOILIBS 프로그램의 기본 설정

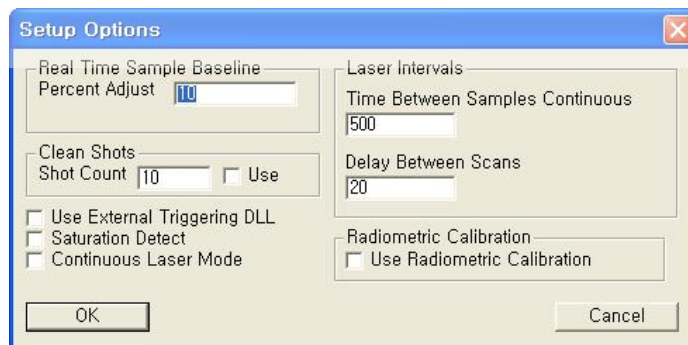
1) 위의 OOIBase32 프로그램을 사용하여 위의 과정을 모두 수행하였다면 OOILIBS 프로그램을 실행하고 메뉴의 tool \Rightarrow select spectrometer modules를 선택하면 다음의 그림과 같은 화면이 출력된다.



2) 위의 그림과 같은 화면이 출력되면 OOIBase32 프로그램에서 확인된 spectrometer의 모듈이 맞는지 확인하고, 맞다면 각 channel 별로 선택을 다시 해 주게 되면 아래의 그림과 같이 선택된 channel 별로 파장영역이 표시된다. 작업이 끝났으면 OK를 눌러 저장한다.

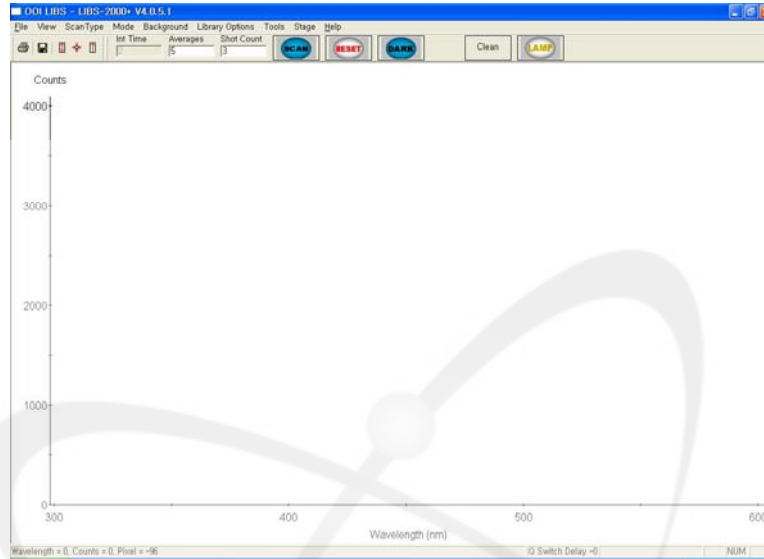


3) 다음은 메뉴에서 Tool ⇒ setup options를 선택하면 다음의 그림과 같은 화면이 출력된다. 화면이 출력되면 매뉴얼을 참조하여 원하는 항목을 수정하거나 체크 표시를 하고 OK를 눌러 저장한다.



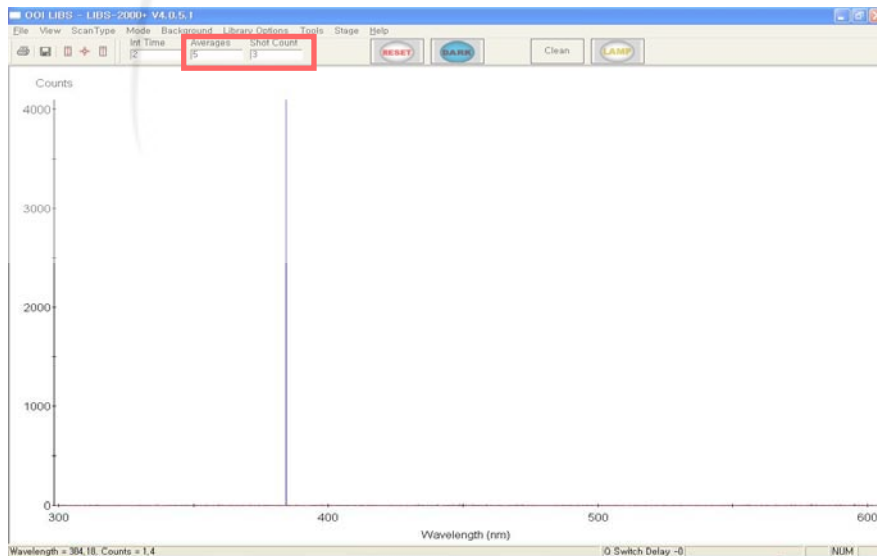
C-4. OOILIBS 프로그램 사용방법

1) 기본적으로 OOILIBS를 실행하면 다음의 그림과 같은 화면이 출력된다.

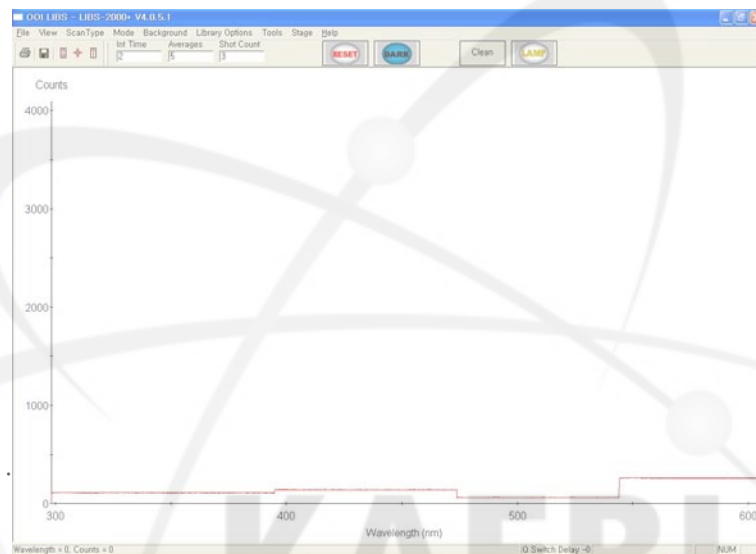


위의 그림과 같은 화면이 출력되었다면 메뉴에서 scan type ⇒ spectrometer를 선택한다. 그러면 다음의 그림과 같은 화면이 출력될 것이다.

2) 기본적으로 회로에 의한 암전류나 잡광에 의한 background가 항상 존재하기 때문에 측정을 시작하거나 시료 또는 레이저의 위치가 바뀔 때에는 항상 background를 측정하여야 한다. Background의 측정 순서는 위에서 언급한 대로 메뉴에서 scan type ⇒ spectrometer를 선택하면 아래의 그림과 같은 계단 모양

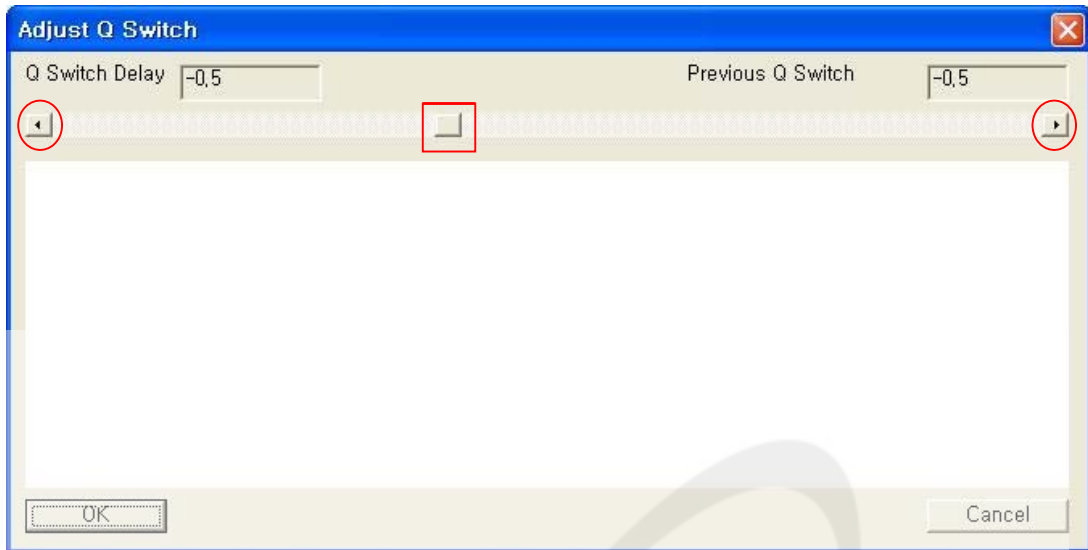


의 신호가 측정된다(이것이 background 이다). 아래의 그림과 같이 되면 ① 메뉴에서 background ⇒ mode ⇒ none로 되어 있는지 확인하고 다른 위치에 있다면 none을 클릭하여 none 위치에 체크 표시가 되어 있게 한다. ② 메뉴의 file ⇒ save background를 선택하고 저장할 위치를 선택하여 저장한다. ③ 메뉴의 background ⇒ mode ⇒ sampled background를 선택하여 체크표시가 되게 한다. ④ 메뉴의 background ⇒ load sampled background를 선택하고 위의 ②에서 저장된 파일을 선택하여 불러온다. ⑤ 위의 과정을 모두 마쳤다면 다음의 그림과 같이 화면이 변화될 것이다. 아래의 그림을 위의 그림과 확인하면 요철모양으로 관측되었던 background가 사라진 것을 확인할 수 있다



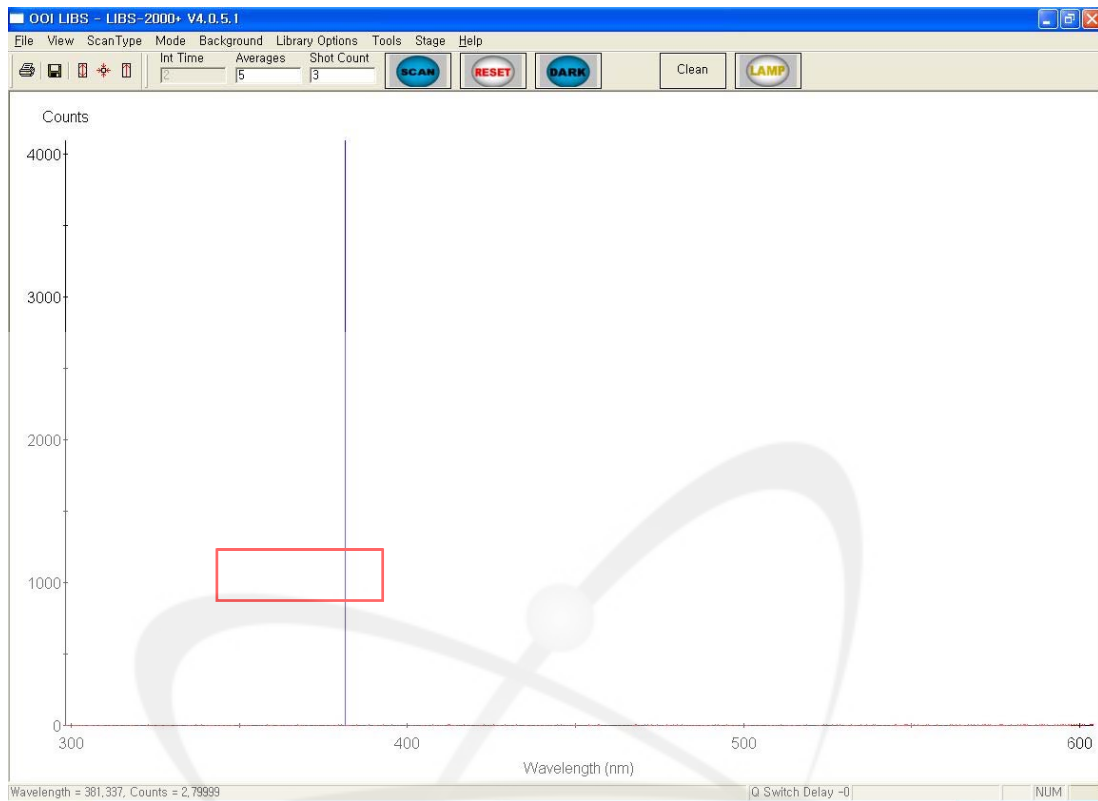
3) 메뉴의 scan type ⇒ spectrometer를 single shot로 변경하고 시료를 설치한 다음 『LIBS 실험장치 운영절차』에 따라서 레이저를 작동시킨다. 레이저를 작동할 때 레이저의 head 부분에서 탁탁거리는 소리가 들리면 레이저 내부에서 air-breakdown이 일어나고 있는 것이니 실험을 중지하고 레이저 head에 질소가스를 충전하여 사용하도록 한다(레이저 내부에서 일어나는 air breakdown은 fiber coupled adapter 내부에 fiber에 레이저를 모아주기 위한 렌즈가 설치되어 있는데 이 렌즈에서 air breakdown이 일어나는 것이다. 레이저 내부에서 air-breakdown이 일어날 경우 이 렌즈가 손상될 위험이 있기 때문에 조심해야한다).

4) 레이저의 Q-switch delay를 조절하기 위하여 메뉴의 tool ⇒ set Q switch delay를 선택하면 다음의 그림과 같은 화면이 뜬다.



5) 위와 같은 화면이 뜨면 빨간 동그라미로 표시된 부분을 움직여 가면서 noise가 pickup되지 않는 위치를 찾는다. 빨간 동그라미를 클릭하면 화살표 방향으로 0.5 μs 씩 이동이 가능하고 네모로 표시된 것이 현재 설정된 위치를 표시해 준다. 위치가 이동함에 따라 왼쪽 위에 표시된 Q-switch delay의 값이 변하게 된다. 이동하는 거리가 길 때에는 네모로 표시된 부분을 클릭한 채로 원하는 위치로 드래그 해서 가져다 놓으면 원하는 위치로 이동이 가능하다. 만약 noise가 적게 pickup되는 최적의 위치를 찾았다면 네모로 표시된 부분을 클릭하여 확인한다(네모로 표시된 부분을 클릭하면 레이저가 shot을 하면서 다시 체크할 수 있다). 이와 같은 과정을 거쳐서 q-switch delay를 결정하고 ok를 클릭하면 변경된 값이 저장된다.

6) Q-switch delay의 설정이 끝났다면 아래의 그림과 같은 화면으로 돌아오게 된다. 그러면 레이저를 가동시킨 후에 아래의 그림에 빨간색으로 네모 표시가 된 부분을 설정한다. Average는 스펙트럼을 수집하기 위해서 쏘아지는 레이저의 횟수를 이야기 하는 것이고 shot counts는 average의 반복되는 횟수를 의미한다. 예를 들어 average를 5로 shot counts를 3으로 설정하였다면 레이저가 5번 쏘아지고 한번 스펙트럼을 수집하고 이 과정을 3번 반복한다는 이야기 이다.이러한 방법으로 레이저의 초점거리를 조절할 때와 실제 측정할 때 등 상황에 따라 조절하면서 사용한다.



7) 시료를 설치하고 레이저의 초점거리를 조절할 때에는 메뉴에서 scan type \Rightarrow continue shot으로 설정하여 조절하면 편하다. 이때에 레이저가 빠르게 shot을 한다면 위의 그림에서 빨간색 네모로 표시된 부분을 수정해 가면서 속도를 조절하면 된다(초점을 조절할 때에는 average:1, shot counts:1로 설정하면 레이저가 연속발진을 할 경우 1초에 1번의 shot을 하기 때문이다).

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호		표준보고서번호	
KAERI/TR-3783/2009					
제목 / 부제		측정 정확도 향상을 위한 진공분위기에서의 레이저유도파열분광분석법 확립			
연구책임자 및 부서명 (AR,TR 등의 경우 주저자)		김승현 (핵주기시스템공학기술개발부)			
연구자 및 부서명		김호동, 신희성, 주준식, 홍종숙, 정정환, 이태훈 송대용, 박광준, 엄성호, 안성규 (핵주기시스템공학기술개발부)			
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구원	발행년	2009
페이지	p. 74	도표	있음(●), 없음()	크기	26 Cm.
참고사항					
공개여부	공개(●), 비공개()		보고서종류	기술보고서	
비밀여부	대외비(), __ 급비밀				
연구위탁기관			계약번호		
초록 (15-20줄내외)		<p>이 보고서는 레이저유도파열분광학(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)에 대한 기본 원리를 약술하였으며, 높은 측정 정확도를 얻고자 진공 분위기에서의 정량 분석을 위한 분석법에 대해 정리, 기술하고 있다. 본 보고서에서 기술하는 LIBS 장치는 크게 펄스 레이저와 진공 챔버, 분광기 및 검출기로 구성되어 있다. 고에너지의 레이저를 이용하여 시료 표면에서 플라즈마를 발생시켜, 시료의 일부를 이온화 및 원자화함으로써 발생하는 광학적 신호로 시료의 성분을 분석하는 시스템이다. 보고서의 주요 내용은 LIBS의 기본 원리 및 LIBS 연구현황을 간략하게 소개하였다. 또한, 기본 금속 원소를 대상으로 수행한 성능검사 결과를 바탕으로 진공에서 측정 조건의 최적화 및 플라즈마 특성 분석을 기술하였다. 연구의 결과로, Cu, Cr, Ni에 대한 정량분석의 검정곡선과 이에 대한 0.63 ~ 5.82%의 측정오차를 획득하였다. 또한, 악티나이드 원소의 예비 측정 단계로 란타늄 원소에 대해 정량분석을 수행하여, Nd 및 Sm에 대해 검정곡선 및 검정곡선에 대한 5%이내의 측정오차를 획득하였으며, 일부 원소에 대해 기존의 알려진 측정값보다 향상된 정확도로 획득할 수 있었다.</p>			
주제명키워드 (10단어내외)		LIBS (laser induced breakdown spectroscopy); 정량 분석; 원소 분광학; 분석기기; 안전조치			

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET							
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code	
KAERI/TR-3783/2009							
Title / Subtitle		Establishment of the laser induced breakdown spectroscopy in a vacuum atmosphere for a accuracy improvement					
Project Manager and Department (or Main Author)		Seung Hyun Kim (Nuclear Fuel Cycle Development Strategy Reserch Division)					
Researcher and Department		H.D. Kim, H.S. Shin, J.S. Ju, J.S. Hong, T.H. Lee, D.Y. Song J.H. Jeong, K.J. Park, S.H. Eom, S.K. Ahn (Nuclear Fuel Cycle Development Strategy Reserch Division)					
Publication Place	Taejon	Publisher	KAERI		Publication Date	2009	
Page	p. 74	Ill. & Tab.	Yes(●), No ()		Size	26 Cm.	
Note							
Open	Open(●), Closed()		Report Type		Technical Report		
Classified	Restricted(), ___Class Document						
Sponsoring Org.				Contract No.			
Abstract (15-20 Lines)		<p>This report describes the fundamentals of the Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS), and it describes the quantitative analysis method in the vacuum condition to obtain a high measurement accuracy. The LIBS system employs the following major components: a pulsed laser, a gas chamber, an emission spectrometer, a detector, and a computer. When the output from a pulsed laser is focused onto a small spot on a sample, an optically induced plasma, called a laser-induced plasma (LIP) is formed at the surface. The LIBS is a laser-based sensitive optical technique used to detect certain atomic and molecular species by monitoring the emission signals from a LIP. This report was described a fundamentals of the LIBS and current states of research. And, It was described a optimization of measurement condition and characteristic analysis of a LIP by measurement of the fundamental metals. The LIBS system shows about a 0.63 ~ 5.82% measurement errors and calibration curve for the 'Cu, Cr and Ni'. It also shows about a 5% less of a measurement errors and calibration curve for a Nd and Sm. As a result, the LIBS accuracy for a part was little improved than preexistence by the optimized condition.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		LIBS (laser induced breakdown spectroscopy);					
		Quantitative analysis; Atomic spectroscopy; Analytical instruments; Safeguards					