

실시간 미세입자 분석을 위한 레이저 유도 파열분광분석 시스템 개발

정근호, 조영현, 이완로, 김희령, 강문자, 최근식, 이창우
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지
chungkh@kaeri.re.kr

실시간 미세입자의 성분 및 크기를 분석하기 위한 레이저 유도 파열 분광분석 (LIBS) 시스템을 개발하였으며, NaCl, Be(NO₃)₂, UO₂(NO₃)₂ 입자를 정량 분석하여 시스템의 성능을 평가하였다. LIBS 시스템은 모사입자 발생장치, 플라즈마 챔버와 공기흡입펌프, 플라즈마 원자 방출선 측정용 레이저 여기 파열 분광분석 시스템, 플라즈마 영상촬영용 CCD 카메라 등으로 구성되었다(그림 1). 생성된 입자의 크기 및 수 농도 (number concentration)는 CCD 카메라로 촬영한 영상정보를 분석하여 측정하였으며, 입자의 성분 및 질량농도(mass concentration)는 ICCD 검출기로 검출된 플라즈마 원자방출선의 파장위치와 세기를 분석하여 측정하였다. NaCl, Be(NO₃)₂, UO₂(NO₃)₂ 용액의 농도를 변화시키면서 초음파 입자발생기로 생성된 입자에 의한 CCD 영상 속의 average multi-breakdown 수와 LIBS 신호세기는 용액농도에 대해서 아주 좋은 선형관계를 나타내었다. 개발된 LIBS 시스템은 환경입자의 성분 및 크기를 실시간 및 정량적으로 분석하기 위한 효과적인 장비로 사용될 수 있음을 확인하였다.

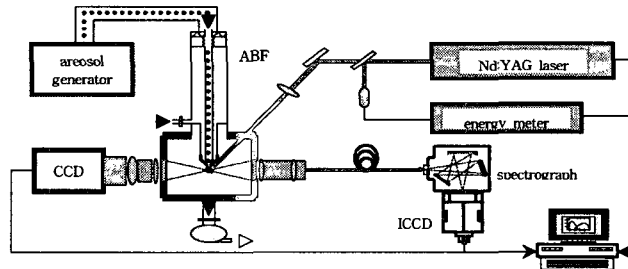


그림 1. 레이저 유도 파열분광 분석(LIBS) 시스템 개략도

- 레이저 유도 파열 분광 분석시스템 제작

입자 발생장치: 용액주입 펌프, 용액분사 노즐, 입자 수분 탈착 W판 등으로 구성되었다. 내경 10 mm, 길이 1200 mm의 유리관을 W 모양으로 구부린 후 첫 번째와 세 번째 구부러진 곳에는 열선을 감아 140℃를 유지하여 용액분사 노즐로부터 발생된 입자에서 수분을 탈착시켜 건조된 입자를 레이저 여기 플라즈마 챔버로 이동시킨다. 용액의 농도를 0~100 ppm, 용액주입 속도를 0.04 ml/min, 용액분사노즐로 1 l/min 속도로 고순도 합성공기를 주입하여 공기중에서 0~4000 µg/m³의 농도를 갖는 모사입자를 생성할 수 있다.

레이저 여기 플라즈마 챔버: 위쪽에는 노즐을 부착할 수 있고 아래쪽은 공기흡입펌프를 부착하도록 하였으며, 4개의 측면은 1인치 직경의 window가 설치되도록 설계하였다. 4개의 측면 중 챔버 앞쪽에는 1인치 렌즈를 부착하여 레이저 유도에 의한 입자의 플라즈마를 생성할 수 있도록 하였으며, 뒤쪽에는 에너지 센서를 부착하여 레이저의 에너지를 측정할 수 있도록 설계하였다. 다른 마주보는 두 window에는 플라즈마 영상촬영용 CCD 카메라와 플라즈마 방출선 검출기인 ICCD를 부착할 수 있도록 설계하였다. 챔버 밑 부분에 위치한 공기흡입펌프를 작동시키면 대기 중의 입자들이 플라즈마 챔버 위쪽에 위치한 노즐을 통하여 챔버 안으로 유입되게 된다. 렌즈로 챔버 내부 중심에 레이저 빔의 초점을 주어 입자를 파열 분광시킨 후, 한 측면에서는 CCD 카메라로 플라즈마 영상을 촬영하게 되며, 다른 측면에서는 플라즈마로부터 방출되는 원자방출선을 ICCD 검출기로 측정한다.

- 미세입자의 수 농도와 크기, 성분 및 질량농도 측정

미세입자 수 농도 검량곡선 작성: 직경이 304 ± 6 nm인 polystyrene 표준입자 용액의 농도(0~100 mg/l solution)를 변하시키면서 입자발생장치를 통과시켜 발생된 표준입자(0~2.59E11 ea/m³ air)의 레이저 여기 플라즈마 영상을 CCD 카메라로 측정하고 개발된 프로그램으로 average multi-breakdown 수와 좌표 등을 분석하였다(그림 2). 1000번의 breakdown을 측정하여 average multi-breakdown 수를 측정하였다. 표준입자의 수 농도가 증가할수록 평균 multi-breakdown 수도 증가하였다. breakdown 확률(레이저 펄스 당 breakdown 발생 건수) 100%를 기준으로 두 개의 검량선이 얻어진다. polystyrene 304nm 표준입자의 수 농도와 평균 multi-breakdown 수와의 관계로부터 얻어진 검량곡선으로 NaCl, Be(NO₃)₂, UO₂(NO₃)₂ 입자의 수 농도를 계산하였다.

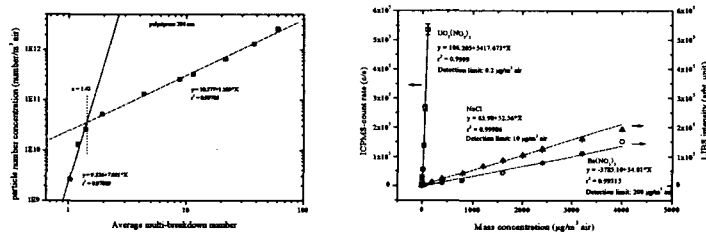


그림 2. 레이저 여기 multi-breakdown 수 농도 검량곡선, 입자의 질량농도와 LIBS 세기 검량곡선

미세입자 수 농도 및 크기 측정: 우라늄, 나트륨, 베릴륨 표준용액의 농도(0~100 mg/l solution)를 변하시키면서 입자발생장치를 통과시키면 고순도 공기 중의 입자의 질량 농도는 0~4000 µg/m³ air를 차지하게 되고, 이와 같은 농도 조건에서 LIBS 세기를 측정하여 NaCl, Be(NO₃)₂, UO₂(NO₃)₂ 입자의 질량농도와 LIBS의 세기변화를 나타내는 검량곡선을 작성하였고(그림 2) 레이저 여기 average multi-breakdown 수를 측정하여 표준입자에서 얻어진 검량곡선으로부터 모사입자의 공기 중 수 농도를 측정하였다. 공기 중에서 질량농도가 같을 때 수 농도는 UO₂(NO₃)₂ < NaCl < Be(NO₃)₂ 입자의 순서로 증가 하였다 (그림 2). 또한 미세입자의 수 농도를 측정하면 입자의 크기를 계산할 수 있다. 입자 한 개의 질량은 질량농도와 수 농도의 관계 직선에서 기울기의 역수에 해당한다. polystyrene 304nm 입자의 경우 기울기 값은 6.478E7 number/µg이고, Be(NO₃)₂는 1.597E9 number/µg이고, NaCl은 3.467E8 number/µg이고, UO₂(NO₃)₂는 1.233E8 number/µg이다. 입자를 구형으로 가정하면 기울기의 역수 값은 $(3/4) \times \pi \times r^3 \times \rho$ 와 같다. 여기서 ρ는 입자의 밀도를 나타내며, polystyrene 입자는 1.05 g/cm³, Be(NO₃)₂ 입자는 1.56 g/cm³, NaCl 입자는 2.165 g/cm³, UO₂(NO₃)₂ 입자는 2.807 g/cm³이다. 이 관계로부터 입자의 직경을 계산하면 베릴륨 입자는 92 ± 6 nm, 나트륨 입자는 137 ± 7 nm, 우라늄 입자는 177 ± 23 nm를 나타낸다.

미세입자 성분 및 질량농도 측정: 미세입자의 공기 중 질량농도와 LIBS 세기는 아주 좋은 선형관계($r^2 = 0.99$ 이상)를 나타내었다(그림 2). 우라늄 입자의 경우는 검출한계가 너무 높아 LIBS로는 분석할 수 없어, 입자발생기에서 발생한 입자를 ICP-MS로 분석하였다. LIBS를 이용한 분석에서 Na의 검출한계는 10 µg/m³ air이고, Be은 200 µg/m³ air이다. ICP-MS에 의한 U의 검출한계는 0.2 µg/m³ air이다. 자체 제작된 LIBS 시스템의 CCD 카메라와 플라즈마 영상분석 프로그램을 사용하여 미세입자의 수 농도와 크기를 정량적으로 분석할 수 있었다. 또한 LIBS 시스템은 환경입자의 성분 중 원자분광이 강한 원자의 실시간 성분 정량분석에 효과적인 장비로 사용될 수 있음을 확인하였다.