

아르곤 기체 펄스를 이용한 레이저 유도 플라즈마 분광법의 신호 증폭 특성 분석

Characteristic Analysis of Signal Enhancement by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Ar Gas Pulse

손준곤, 최성철**, 이용훈*, 강훈수**

광주과학기술원 광과학기술학제학부, *목포대학교 화학과, **광주과학기술원 고등광기술연구소
json@gist.ac.kr

레이저 유도 플라즈마 분광법(LIBS : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)은 레이저를 이용한 광학적 분석 방법으로 대상 시료에 레이저 빔을 집속시켜 시료의 구성 원자를 플라즈마 상태로 여기시킨 뒤 여기서 나오는 파장들을 관찰하는 분광법이다⁽¹⁾. 전통적인 원소 분석법들에 비해 LIBS의 장점은 원거리에 대한 시료의 측정도 가능하며⁽²⁾, 시료의 물질적 상태에 관계없이 주기율표상의 대부분의 원소들을 측정할 수 있으며, 시료의 전처리 과정이 필요 없으므로 거의 실시간으로 원소 분석을 할 수 있다는 점이다. 따라서 사람이 접근하기 힘든 대기나 가스의 상태도 분석할 수 있으며, 분석에 필요한 시료의 양도 매우 작기 때문에 오래된 유물⁽³⁾이나 철강 제품 등의 조성 분석⁽⁴⁾ 등 다양한 산업 분야에 사용되고 있으며, 레이저 기술의 발달에 따라 최근 의료 및 생명과학⁽⁵⁾ 분야에도 다양하게 응용되고 있다. 그러나, 정량적 분석을 위해서는 각 원소들에 대한 표준 물질(reference material) 자료가 확보되어야 하며, 시료의 플라즈마 생성시 주변 물질(ambient air or matrix material)의 영향에 따라 민감하게 변화하는 특성이 있다. 또한 분석 감도가 수 ppm 수준으로 다양한 응용을 위해서 보다 높은 감도가 요구되고 있다. 최근의 LIBS 기술은 다양하게 변화하고 있으며, 분석의 감도를 높이기 위한 여러 가지 이론과 실험적 방법들이 제시되고 있다.

본 연구에서는 높은 에너지의 출력을 만들어 낼 수 있는 Nd:YAG 레이저(532nm)와 여기에 Ar 기체를 이용하여 시료 분석에 용이한 원자 여기 상태를 만들고자 하였으며, 또한 분석의 감도를 높이기 위해 여기된 원자의 에너지 방출 신호를 증대시킬 수 있는 여러 가지 주변 조건들에 대해 그 특성을 분석하여 실제 시료에서의 증폭 효과를 확인해 보았다.

레이저를 시료 표면에 집광하여 높은 에너지를 모아주면, 표면에서의 분자들은 에너지를 받아 원자 상태로 떨어져 나가며 여기 되고 이 과정에서 원자는 여러 가지 에너지 상태를 가진 전자와 이온으로 분리되며 전체적으로 플라즈마를 만들어 낸다. 이렇게 생성된 전자와 이온들은 안정한 에너지 상태로 천이하면서 각각의 에너지 레벨에 해당하는 파장의 빛을 방출한다. 플라즈마의 높은 에너지를 갖는 전자들과의 충돌에 의해서 이온과 원자들은 여기와 방출과정을 반복하게 된다⁽⁶⁾.

원자번호 18번의 Ar은 불활성 기체로 일반적인 공기의 대부분을 구성하는 질소(원자번호 7)나 산소(원자번호 8) 보다 반응성이 낮으며 더 많은 전자들을 가지고 있다. 레이저에 의한 플라즈마 유도과정에서 Ar을 투입하면 플라즈마는 전자가 매우 풍부한 상태가 된다. LIBS 신호는 플라즈마 내에서 전자와 원자, 이온들의 충돌 과정에서 발생하므로 이 전자들은 분석하고자 하는 대상 시료에 대해 더 많은

양의 방출 스펙트럼을 만들어내도록 기여하며 이는 곧 신호의 증대로 나타나 시료 관찰의 정확성을 높일 수 있게 한다. 기체 Ar의 레이저 플라즈마와의 시간 공간적 조건을 조절하면서 그 변화를 관찰하여 보았고 그에 따른 증대효과를 조절할 수 있음을 확인하였다.

그림 1은 일반적인 종이에 포함된 Ca 성분의 방출 스펙트럼을 분석한 그래프로 393nm와 396nm 부근에서 Ca I의 고유 방출 선이 보이고 있다. 아래쪽의 검은 선으로 그려진 그래프는 보통의 LIBS 방법으로 측정된 빛의 세기이고 점선으로 그려진 그래프는 Ar 펄스를 넣어서 측정한 그래프이다. 396nm 부근에서 19753이었던 intensity가 Ar gas가 투입되었을 때는 111642로 증가하여 신호의 세기가 약 5.7배 증가하였음을 알 수 있다.

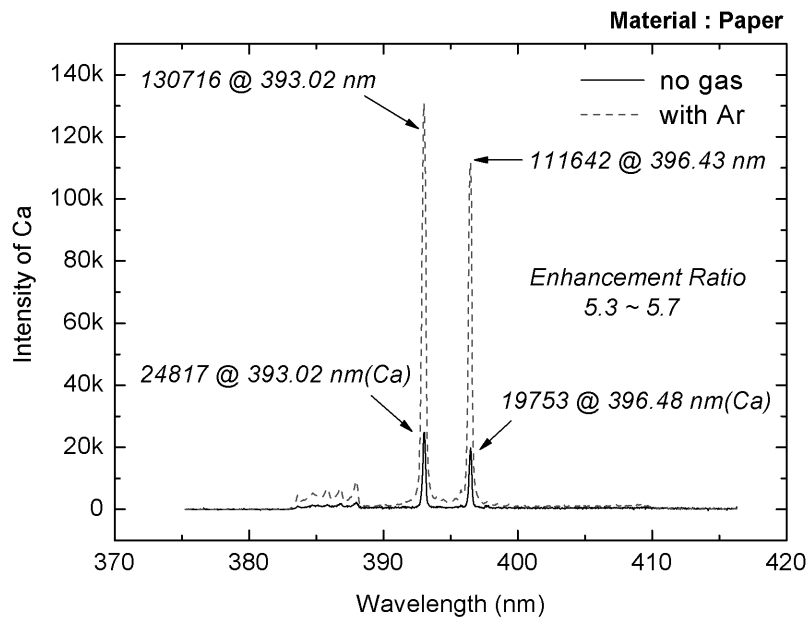


그림 1. 종이에 포함된 Ca 측정시 Ar gas 투입에 따른 LIBS 신호의 크기 변화 비교 스펙트럼

[참고문헌]

[1] Andrzej W. Miziolek, Israel Schechter, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS) Fundamentals and Applications", Cambridge Univ. Press (2006)

[2] A. P. Godlevskii, Y. D. Kopytin, V. A. Korol'kov and Y. V. Ivanov, "A spectrochemical lidar for analyzing the elemental composition of the atmospheric aerosol", J. Appl. Spectrosc., 39, 734-740 (1983)

[3] D. Anglos, V. Zafiropulos, K. Melessanaki, M. J. Gresalfi and J. C. Miller, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the Analysis of 150-Year-Old Daguerreotypes", Appl. Spectrosc., 56, 423 (2002)

[4] R. Sattmann, V. Sturm and R. Noll, 'Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses", J. Phys. D: Appl. Phys., 28, 2181-2187 (1995)

[5] O. Samek, D. C. S. Beddows, H. H. telle et al., "Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of calcified tissue samples", Spectrochim. Acta B, 56, 865-875 (2001)

[6] G. M. Weyl, "Laser-Induced Plasmas and Applications", (1989)