

## LIBS의 실시간 계량을 위한 대기상태에서의 Nd 정량분석

김승현, 주준식, 정정환, 신희성, 김호동  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 대덕대로 1045  
[kimsh76@kaeri.re.kr](mailto:kimsh76@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

Laser induced breakdown spectroscopy(LIBS)는 레이저 분광학을 기반으로 하는 원소 분석 기술이다. 안정된 고출력의 레이저 빔을 시료 표면에 조사하면, 표면에서 플라즈마가 발생한다. 이 플라즈마 속에서 시료의 일부가 증발되어, 원자화 및 이온화된다. 일정 시간이 경과되면 들뜸 상태인 플라즈마가 주변 기체와 상호작용하여 에너지를 방출하면서 다시 바닥상태로 돌아가는데, 이 때 에너지는 원소의 종류 및 여기 상태에 따라 고유한 파장의 빛으로 방출된다. 표준 시료를 이용해 미리 획득한 각 원소별 고유 파장과 비교함으로써 미지의 시료에 대해 정성 및 정량분석을 하는 기술이다.

이 장치의 장점은 비교적 간단한 장치 구조와 간단한 조작법으로 다원소 시료에 대해 실시간으로 현장에서 분석이 가능하다는 점이다. 이 연구의 목적은 이러한 장치의 특성을 살려 추가적인 전처리 과정 없이 대기에서 직접 레이저를 조사하여 시료를 측정하고, 이를 통해 다량의 핵물질에 대해 실시간 계량을 수행하기 위한 장비로써 LIBS를 최적화하는데 있다.

### 2. 본론

#### - LIBS의 기본 성능 분석

본 연구에 앞서, LIBS의 성능 테스트 및 정량분석에 대한 측정 정확도를 향상시키고자 600 mtorr의 진공 상태에서 플라즈마 불꽃을 성장시켜 각 영역마다의 특성을 파악하는 방법으로 정량분석을 수행하였다. 600 mtorr이하의 진공에서 플라즈마는 inner sphere과 outer sphere로 확인하게 분리되었으며, 상대적으로 안정적인 outer sphere을 분석을 위한 측정 지점으로 선정하여 측정하였다. 이와 같은 방법으로 기본 금속 시료(Cr, Cu, Ni)와 란타늄 원소(Nd, Sm)에 대해 반복 측정을 수행하여 획득한 측정값을 토대로 정량분석을 수행하여, 원소별로 5% 이하의 측정오차를 획득하였다. 그림 1은 실험을 통해 획득한 Cr, Cu, Ni 및 Nd, Sm에 대한 검정곡선을 보여주며, 표 1은 이 검정 곡선에 대한 계원을 정리한 것이다. 이들 원소에 대해 LIBS의 알려진 측정오차는 1~5% 정도이며, 획득한 분석 값은 이를 만족하였다.

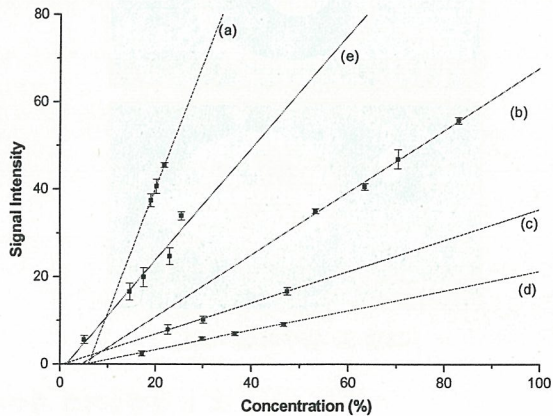


그림 1. 일반 금속 및 란타늄 원소에 대한 검정곡선

표 1. 검정 곡선의 계원

Element	Sample	Signals	Calibration curve	R <sup>2</sup>	Error
(a) Cr	SUS 300 series	425.4 nm	Y = -16.8591 + 2.8710 X	0.9981	< 1%
(b) Cu	Cu+Nd mixed sample	510.6 nm	Y = -3.2876 + 0.7095 X	0.9933	< 3%
(c) Ni	Cu alloy sheet	503.5 nm	Y = -0.2570 + 0.3567 X	0.9978	< 1%
(d) Nd	Cu+Nd mixed sample	430.4 nm	Y = -1.1919 + 0.2246 X	0.9913	< 3%
(e) Sm	Cu+Sm mixed sample	488.3 nm	Y = -1.6710 + 1.2818 X	0.9535	< 5%

- 대기에서 Nd 혼합시료에 대한 측정

진공에서의 측정을 통해 LIBS의 적용 가능성은 확인하였으나, 시료 측정 시마다 시료 주변을 진공 상

태로 만들어줘야 하는 등의 준비 과정으로 다량의 핵물질에 대해 계량하기에는 적시적 목적에서 적합하지 못한 면이 있다. 이에 대기상태에서의 분석을 위해, 시스템을 그림 3과 같이 레이저와 회전형 시료 홀더를 일직선으로 설치하고, PWR spent fuel의 fission product중에서 가장 많은 양을 차지하는 Nd를 대상으로 측정을 수행하였다.

대기에서 LIBS 측정 시, 측정의 불확도를 증가시키는 가장 큰 요인은 시료의 원소 신호보다도 크게 측정되는 white noise의 발생이다. Emission wavelengths, surfaces and matrices of sample, formation conditions of plasma와 관련 있으며, 보통은 spectrometer 측정에 delay time을 주는 방법으로 해결을 한다. 본 연구에서는 더 정확한 측정값 획득을 위해, 측정에 앞서 Nd 함량이 가장 낮은 시료의 spectrum을 획득한 후, 이 spectrum을 새로운 background로 지정하는 방법으로 white noise를 최소화하였다. 유사한 성분의 측정 시료들을 연속적으로 측정할 경우, 새로 설정한 background에 의해 sample의 형질로부터 유발되는 오차를 상쇄시킬 수 있으며, 시료 간의 성분차이에서 발생하는 신호세기 차이를 직접 측정하게 된다(그림 2 참조). 그림 4는 이와 같은 방법을 통해 얻은 Nd의 검정 곡선이다. 진공에서 측정한 값에 비해 상대적으로 불량한 선형분석 값( $R^2=0.9524$ )을 획득하였으나, 다른 전처리 과정 없이 대기에서 바로 측정하여 얻은 결과값이다.

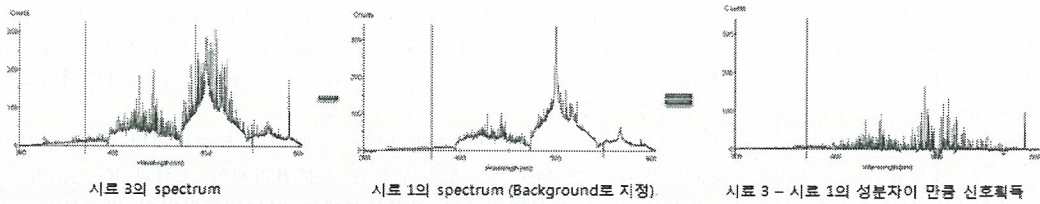


그림 2. 대기에서 White noise를 최소화하기 위한 background 지정

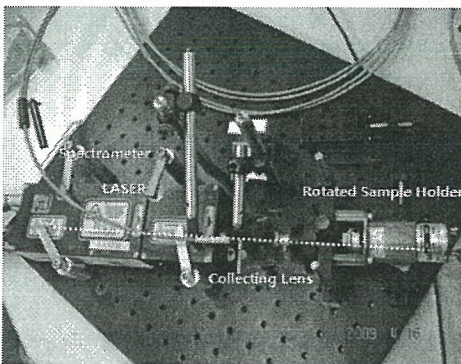


그림 3. LIBS 장치 구성

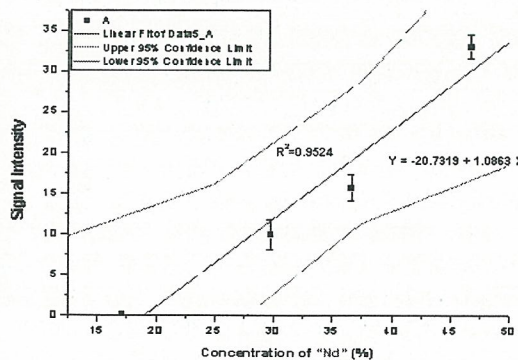


그림 4. 대기에서 측정된 Nd의 검정 곡선

### 3. 결론

LIBS는 다원소 시료에 대해 추가적인 전처리 과정 없이, 간단한 조작만으로도 실시간 정량분석이 가능하다. 또한 플라즈마 발생 조건 및 시료 형질에 따라 유발되는 white noise를 최소화함으로써, 대기에서도  $R^2=0.95$ 이상의 분석 값을 바로 획득할 수가 있어, 안전조치 목적 하에 다량의 핵물질에 대한 적시적 계량이 가능함을 확인했다.

앞으로 대기에서 정량 분석에 대한 정확도를 진공에서의 측정값에 준하는 정도로 향상시키기 위한 추가 연구 및 우라늄 원소에 대한 대기에서의 정량분석을 계획하고 있다.

### 4. 참고문헌

- J. Sneddon, Y. I. Lee and K. S. Song, *Advances in atomic spectroscopy*, 7, 287-360(2002)
- Lanxiang Sun, Haibin Yu, *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 278-287(2009)