

레이저 유도 파열 분광학(LIBS)을 이용한 유리 매질 내 우라늄 정량분석

정의창, 이동형*, 윤종일*, 김종구, 연제원, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*KAIST, 대전광역시 유성구 구성동 373-1

ecjung@kaeri.re.kr

1. 서론

레이저 유도 파열 분광학 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 기술은 나노초 이하의 폭을 가진 펄스 레이저빔을 렌즈를 이용해 대상 시료에 입사시킴으로써 시료 표면에 레이저 유도 플라즈마를 발생시키고, 이때 발생하는 원자 발광 스펙트럼(atomic emission spectrum)을 측정하여 대상 시료의 구성 성분 및 함량을 분석하는 기술이다 [1]. 고체, 액체, 기체 시료 모두에 적용이 가능할 뿐만 아니라, 플라즈마에 포함된 원소 각각의 고유한 발광 스펙트럼을 동시에 분석함으로써 여러 원소의 동시 측정이 가능하다.

현재까지 널리 이용되고 있는 일반적인 정량분석 기술로서 ICP-AES, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, -Mass Spectrometry) 등을 꼽을 수 있다. 이와 같은 기존의 방법으로 정량분석을 시도할 경우에는 용매 화학 분석을 위한 시료 전처리가 선행되어야 한다. LIBS 기술은 시료 전처리 과정을 최소화할 수 있기 때문에 악티늄족 원소를 비롯한 방사성 물질 분석에 특히 유리한 점이 있다. 일반적인 정량분석기술을 이용할 때 시료 전처리 과정에서 발생할 수 있는 많은 양의 액체 방사성 폐기물을 최소화할 수 있기 때문이다.

방사성 물질은 hot cell 또는 glove box 내에서 다루는 것이 필수적이다. LIBS 기술을 이용할 경우에는 광섬유를 이용하여 레이저빔을 시료에 전송하고, 플라즈마에서 발생된 발광 또한 광섬유를 이용하여 분광기로 전송할 수 있으므로 작업 현장에서의 공정 실시간 모니터링 또는 방사성 물질을 다루는 hot cell 또는 glove box 환경에서의 직접적인 원소 분석이 가능하다. 원자력 산업 분야에서는 이미 증기 발생기의 부식물 현장 분석과 방사성 폐기물 유리화 (vitrification) 공정 중의 유리용탕 성분 실시간 분석 등에 LIBS 기술을 적용한 연구가 보고되고 있다 [2-4].

이 논문에서는 유리화 공정을 이용하여 방사성

폐기물을 처리할 때 산화물 형태로 유리 고화체 매질에 포함되는 대표적인 핵분열 및 악티늄족 원소로서 스트론튬(Sr), 유퀴뎀(Eu), 우라늄(U)을 선택하여 LIBS 기술을 적용한 정량분석 결과에 대해 논의한다. 세 원소에 대해 LIBS 신호가 가장 좋은 파장 영역을 선정하였고, 각 원소의 검출 한계(limit of detection)를 결정하였다. 또한 hot cell 또는 글로브 박스 내부에 위치한 시료를 염두에 두고 광섬유를 이용해 레이저 빔을 전송시킨 실험 결과 일부를 소개한다.

2. 본론

2.1 실험

1064, 532, 355, 266 nm 파장의 레이저 펄스를 선택적으로 발생시킬 수 있는 Nd:YAG 레이저 시스템(Continuum, Surelite II)을 광원으로 이용하였다. 짧은 파장의 레이저 펄스를 입사시킬 때 시료 표면에서 용융제거(ablation)되는 양을 증가시킬 수 있으므로 실험에서는 펄스 에너지가 약 10 mJ(최대 펄스 에너지는 80 mJ)인 355 nm 파장의 레이저빔을 시료에 입사시켰다. 레이저 펄스의 에너지를 조절하기 위해 감쇠기(attenuator)를 이용하였다. 펄스폭은 6 나노초, 펄스 반복률(repetition rate)은 20 Hz인 조건이다. 초점거리가 75 mm인 렌즈를 사용하여 레이저빔을 시료에 입사시켰다.

플라즈마에서 발생한 섬광(flash)을 렌즈로 모은 후, 중심 직경(core diameter)이 0.6 mm인 광섬유에 입사시키고, 광섬유를 Echelle 분광계(LLA Instruments GmbH, ESA 3000)에 연결시킴으로써 원자 발광 스펙트럼을 측정하였다. 광섬유를 통과할 수 있는 최단 파장은 200 nm이며, 분광계가 스펙트럼을 동시에 기록할 수 있는 파장 범위는 200-780 nm이다.

유리 매질의 주성분은 72 wt.% SiO₂, 12 wt.% CaCO₃, 14 wt.% Na₂CO₃ 및 2 wt.% Al₂O₃이다. Sr, Eu, U 산화물 분말을 농도를 달리하여 순차적으로 주성분 산화물 분말과 섞은 후에 Al₂O₃ 재

질의 고온 용융 도가니에 담고 1400 °C 온도에서 녹였다. 도가니에서 꺼낸 시료는 표면을 매끄럽게 연마하여 LIBS 실험에 사용하였다.

2.2 결과 및 논의

대상 원소를 정량분석하기 위해 457.5-461.5 nm, 356-359 nm 파장 영역의 발광 스펙트럼을 각각 측정하였다. Sr, Eu, U 원소에 대해 정량분석이 가장 용이한 발광 파장은 각각 460.733 nm (Sr), 459.403 nm (Eu), 358.477 nm (U)임을 확인하였다. 대표적인 예로 그림 1에 356-359 nm 파장 영역의 발광 스펙트럼을 보였다. 주성분 산화물에 미량 포함된 철(Fe) 원소의 발광 세기(358.119 nm)를 1로 규격화 한 후에 U 함량 변화에 따른 U 발광 세기를 비교한 결과이다. U 함량이 증가함에 따라 U I 원자에 해당하는 발광 세기(356.659, 358.488 nm)가 증가한다.

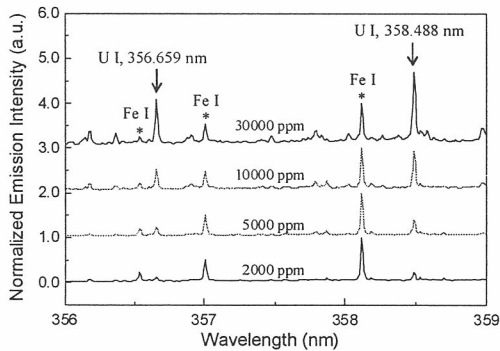


Fig. 1. Emission spectra of U I for U glass samples with varying concentration of U.

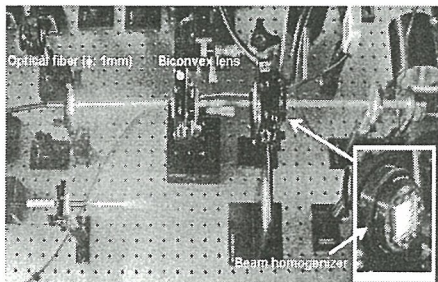


Fig. 2. Laser beam delivery using a high power optical fiber coupled with a beam homogenizer.

원소 함량에 따라 변하는 각 원소의 발광 세기를 이용하여 농도 측정용 검정 곡선(calibration curve)을 구했고, 이로부터 결정한 검출한계는

Sr, Eu, U 원소 순으로 약 1.5, 4.2, 150 ppm임을 보였다.

그림 2에 광섬유를 이용해 에너지가 높은 레이저 빔을 전송시킨 결과를 나타내었다. 중심 직경이 1 mm인 광섬유에 약 70 mJ의 레이저 펄스를 입사시켰고, 3 m 길이의 광섬유를 통과해 나오는 전송 효율은 약 30%이다. 이를 개선하기 위한 방안에 대해 논의한다.

3. 결론

고체 매질 내에 함유된 미량 원소를 정량분석하기 위해 LIBS 기술을 이용하였다. 방사성 폐기물을 처리할 때 산화물 형태의 유리 고화체를 이용하는 것을 염두에 두고 유리 매질을 선택하였다. 핵연료의 주성분인 U 원소와 대표적인 핵분열 물질로서 Sr, Eu 원소를 대상 원소로 선택하여 각각의 원소에 대한 검출한계를 구했다. 현재의 실험 조건에서 구한 검출한계는 Sr, Eu, U 원소 순으로 약 1.5, 4.2, 150 ppm이다. 유리 고화체 형태로 폐기물을 처분할 경우에 예상되는 우라늄의 함량은 이보다 10배 이상 높기 때문에 LIBS 기술을 이용하여 원격 및 비접촉 방식으로 정량분석이 가능하다고 판단한다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였습니다. (과제번호: 2011-0001955)

5. 참고문헌

[1] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 1st ed., Wiley, West Sussex, 2006.
 [2] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans and J. Wright, Spectrochim. Acta Part B. Vol. 56, pp. 821, 2001.
 [3] U. Panne, C. Haisch, M. Clara and R. Niessner, Spectrochim. Acta Part B. Vol. 53, pp. 1957, 1998.
 [4] J.-I. Yun, R. Klenze and J.-I. Kim, Appl. Spectrosc. Vol. 56, pp. 437, 2002.