

레이저 유도 파열 분광학(LIBS) 이용한 염 폐기물 내 우라늄 스펙트럼 분석

김연실, 한보영, 신희성, 김호동, 나상호, 박환서, 정의창, 오승용, 정정환

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 대덕대로 1045

vsk01@kaeri.re.kr

1. 서론

LIBS(Laser Induced Breakdown Spectroscopy)는 다른 분광법과는 달리 측정을 위한 시료의 전처리 과정이 필요하지 않고 원거리 측정이 가능하며, 수 μJ 또는 mJ 단위의 작은 에너지를 사용하기 때문에 대상시료 비파괴형식의 빠른 정량 혹은 정성분석이 가능하다는 장점이 있다. 따라서 LIBS는 기존 파이로 시설의 안전조치를 이행하기 위한 실시간 핵물질 계량관리 기술 개발의 일환으로 염 폐기물 내에 방사성 물질 분석에 유용한 기술이다[1]~[3]. 본 연구에서는 LIBS를 이용하여 파이로 공정 염 폐기물 속에 우라늄 성분 측정 가능성을 분석하기 위해 두 종류의 염 폐기물 내에 다양한 우라늄을 첨가하여 우라늄의 스펙트럼을 분석하고자 한다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1 LIBS 실험 장치

실험을 위해 532 nm파장의 Nd:Yag laser (Bigsky Inc., U.S.A)를 광원으로 사용하였다. 레이저의 펄스폭은 6-8 ns이며, 펄스의 반복률은 20 Hz 이다. 포커싱 길이가 100 mm인 렌즈를 사용하여 약 20 mJ의 레이저 펄스 에너지를 시료의 표면보다 약 2 mm 내부에 집광하여 표면효과에 의해 나타날 수 있는 실험적 오차를 줄이고자 했다. 플라즈마의 형성 후 집광을 위해 75 mm의 시준기렌즈를 사용하였으며, 이를 직경이 600 μm 인 파이버로 전달 후 분해능($\lambda/\Delta\lambda$)이 20000(FWHM)인 Echelle 분광계(LLA instruments GmbH, ESA 4000)를 통해 발광스펙트럼을 얻었다. 분광기의 스펙트럼 검출영역은 190 nm부터 420 nm 이며, 이를 위해 Gate Width는 4 μs , Gate delay는 1 μs 로 지정해 주었다.

2.1.2 파이로 공정 염 폐기물 대상 시료

현재 파이로 공정에서 생산되는 염 폐기물로서 전해환원, 전해제련 공정에서 사용후핵연료의 전기화학반응을 위해 사용되는 염과 반응 후 잔존하는 극미량의 핵물질을 예상하고 있다. 전해환원에서 사용되는 LiCl 염 폐기물 처리를 위해 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (SAP) 합성조성물을 사용하는 탈염소화 방법을 채택한다. 전해정련과 제련 공정을 통해 발생하는 회토류를 포함한 LiCl-KCl 염 폐기물은 $\text{ZnO-TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (ZIT)와 함께 혼합하여 1100도 이상에서 처리 된다. 두 염 폐기물의 구성비는 표. 1, 2에서와 같다. 핵물질 계량관리 및 핵물질 모니터링을 위해 염 폐기물 안에 포함되어 있을 수 있는 우라늄 정량을 분석하기 위해 0.0wt%, 0.2wt%, 0.4wt%, 0.6wt%, 0.8wt%, 1.0wt%, 3wt%, 5wt% 의 8개 다른 우라늄(NU) 성분비를 포함한 시료를 제작하였다.

Table 1. Composition of SAP (metal base).

Li	Na	Cs	Ca	Sr	B	Al	P	Si	Fe
9.02	2.23	3.28	0.88	2.17	2.74	12.82	17.56	46.75	2.53

Table 2. Composition of ZIT.

Zn	Ca	Si	B	Ti	Nd	Ce	La	Y
38.15	7.78	11.22	4.66	27.93	6.43	6.40	6.40	5.91

2.2 결과 및 논의

다양한 조성비의 우라늄(NU)을 첨가한 염 폐기물 시료의 발광스펙트럼을 획득하였고 우라늄 원소의 정량분석을 위해 356 nm에서 359nm 과 408 nm에서 410 nm 의 두 검출 영역을 선택했다. 그리고 356 nm에서 359nm의 영역에서는 356.659 nm에서 나타나는 원자상태의 우라늄 라인과, 408 nm에서 410 nm 영역에서는 409.013 nm의 우라늄 이온 라인의 농도에 따른 시그널비를 분석하고자 했다. 298.763 nm에서 나타나는 Si 시그널크기에 따른 356.659 nm의 우라늄 이온과 409.013

nm의 우라늄 원자의 시그널비를 이용하여 검출 한계를 확인해 보았다. 각 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%의 우라늄 조성비를 가진 SAP 시료 당 10번의 실험을 반복하였고, 그림 1과 같이 시료를 구성하고 있는 성분의 발광스펙트럼을 얻을 수 있었다. 그림 2는 SAP과 같은 조성비의 우라늄이 첨가된 ZIT 시료에서 나타나는 스펙트럼의 결과이다. 그림에서와 같이 첨가한 우라늄의 농도가 작아짐에 따라 우라늄 발광신호세기 비가 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 그림 2에서 볼 수 있듯이 폐기물 내에 미량의 원소인 이트륨 및 세륨 또한 측정됨을 확인할 수 있었다.

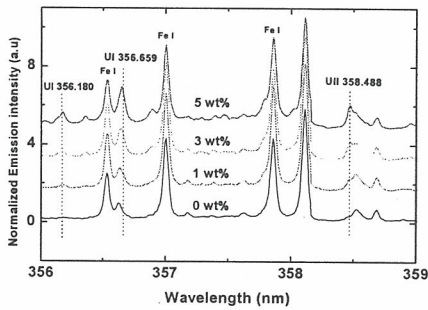


Fig. 1. Normalized emission spectra of U I for SAP samples with different uranium concentration of U.

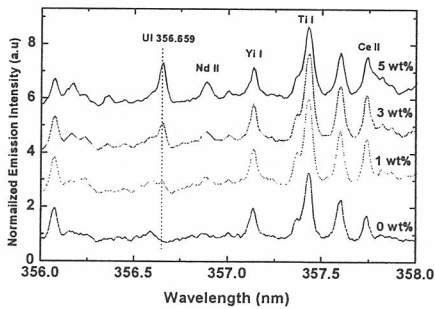


Fig. 2. Normalized emission spectra of U I for ZIT samples with different uranium concentration of U.

3. 결론 및 차후 계획

본 연구에서는 LIBS를 이용하여 염 폐기물 안에 포함되어 있는 미량의 U 성분을 검출하고자

했고 그 결과 다양한 우라늄의 조성비를 가진 SAP 과 ZIT내에 356.659 nm와 409.013 nm에서 보이는 우라늄의 발광 신호를 측정할 수 있었다. 조성비의 감소에 따른 시그널비의 감소를 확인하였고 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 wt%의 우라늄을 첨가한 염 폐기물 시료의 발광스펙트럼의 측정을 통해 0 wt%에서 5 wt%까지 우라늄의 농도를 변화시켜 주었을 때 356.659 nm에서의 신호세기 비의 변화를 나타내는 검정곡선을 제시할 것이다. 또한 검정곡선의 결과를 통해 검출한계를 결정지을 것이다. 이로써 LIBS 기술의 실시간 핵물질 계량관리 및 공정 모니터링의 적용가능성을 도모하고자 한다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었다.

5. 참고문헌

- [1] David A.Cremers and Leon J.Radziemski, Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd, p.171-194..
- [2] 김호동 외 7명, "기준파이로시설에 대한 핵물질 계량관리 시스템 설정", KAERI/TR-4294, 2011.
- [3] G. W. Rieger, M. Taschuk, Y. Y. Tsui., Laser-Induced Breakdown spectroscopy for microanalysis using submillijoule UV laser pulses, Applied spectroscopy, vol. 56, pp. 689, 2002 .