

## 장-흐름 분획 및 레이저 유도 파열 검출 기술을 이용한 콜로이드 입자 크기 측정

조혜륜, 김선태\*, 박마리, 정의창, 차완식, 이승호\*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*한남대학교, 대전광역시 유성구 전민동 641-6

[hrcho@kaeri.re.kr](mailto:hrcho@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

LIBD (Laser-Induced Breakdown Detection, 레이저 유도 파열 검출) 기술은 상용화된 PCS (Photon Correlation Spectroscopy, 광자 상관 분광학) 기술에 비하여 100 nm 이하의 콜로이드 입자 검출에 탁월한 감도를 보인다[1]. 특히 지하수에 존재하는 미량의 콜로이드 입자도 LIBD 기술을 이용하면 전처리 과정을 생략하고 편리하게 분석할 수 있다[1]. 그러나 LIBD 신호는 콜로이드 입자의 물성에 따라 차이를 보인다. 따라서 분석하고자 하는 미지 나노입자와 동일한 물성의 표준 나노입자를 확보하지 않으면 이를 정확하게 분석하는 것은 쉽지 않다. 또한 모든 미지 나노입자에 대한 표준물질을 확보하는 것도 어려운 일이다. 따라서 고감도 LIBD 기술을 보다 보편적으로 이용하기 위한 추가적인 기술이 필요하다.

이 논문에서는 일반적으로 크기가 100 nm 보다 작고 농도가 낮은 콜로이드를 분석하기 위하여 개발한 FFFF (Flow Field-Flow Fractionation, 흐름 장-흐름 분획법) 접목 LIBD 장치[2]를 소개한다. FFFF-LIBD 기술은 상용화된 FFFF-PCS 기술과 비교하여 1000 배 이상(20 nm 폴리스티렌 나노입자의 경우)의 검출감도를 보인다[2]. FFFF 기술을 이용하여 물성과 무관하게 크기별로 분리된 나노입자를 on-line 또는 분별채취 방법을 이용하여 LIBD 기술에 접목시킬 경우 앞서 언급한 LIBD 기술의 단점을 보완할 수 있다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험

실험에 사용한 FFFF 장치의 모식도를 그림 1에 나타내었다. 이동상으로 0.1% FL-70 및

0.02%  $\text{NaN}_3$  혼합용액을 사용하였다. 펌프 (LC-20AD, Shimadzu)를 이용하여 채널 흐름 속도 및 교차 흐름 속도를 각각 1 및 0.5 mL/min로 조절하였다. 폴리스티렌 표준 나노입자(50, 100, 200 및 300 nm, Duke Scientific)는 증류수를 이용하여 적절히 희석한 후 시료주입장치를 이용하여 20  $\mu\text{L}$  주입하였다. 채널에서 분리된 시료는 UV 검출기(파장 = 254 nm, SPD-20A, Shimadzu)로 주입되어 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하여 입자 분리도(Fractogram)를 기록하였다. UV 검출기를 통과한 시료는 자동분획장치를 이용하여 1 mL씩 분획하여 실험실에 설치된 LIBD 시스템[3]을 이용하여 분석하였다.

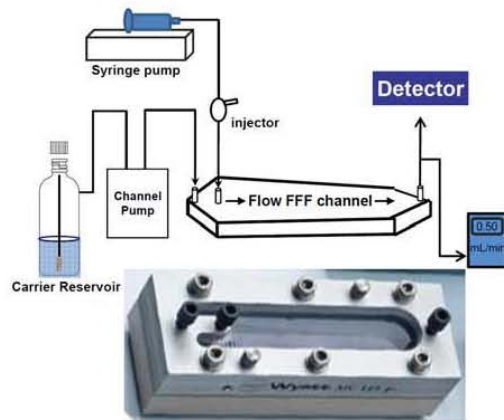


Fig. 1. Schematic diagram of the FFFF System.

#### 2.2. 폴리스티렌 나노입자 분리

지름이  $d$ (hydrodynamic diameter)인 나노입자가 FFFF 분리관(channel, 그림 1)을 통과하는 시간( $t_r$ )은 아래 식 (1)과 같이 분리관의 폭( $w$ ), 교차 흐름 속도( $V_c$ ) 및 이동상의 점도( $\eta$ )에 좌우된다.

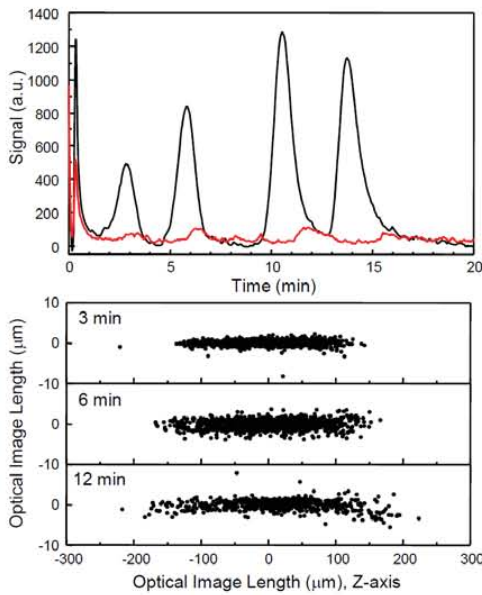


Fig. 2. Fractograms obtained for a mixture of polystyrene standard colloids of 50, 100, 200 and 300 nm in diameter (top) and optical image lengths obtained by LIBD for collected samples at 3, 6 and 12 min. (bottom).

$$t_r \propto d\eta\omega^2 V_c \quad (1)$$

따라서 분리관을 이루고 있는 위아래 막을 간격 띄우개(spacer)를 이용하여 적절한 간격( $\omega$ )을 유지시킨 후 이동상의 농도 ( $\eta$  변화) 및 교차 흐름 속도를 조절하여 지름이 200 nm 이하인 콜로이드 혼합시료를 분리하기 위한 최적 조건을 결정하였다.

그림 2(위)에 이동상이 0.1% FL-70 및 0.02%  $\text{NaN}_3$ , 교차 흐름 속도가 0.5 mL/min인 조건에서 분리된 폴리스티렌 표준 나노입자 혼합 시료( $d = 50, 100, 200$  및 300 nm)의 fractogram을 나타내었다. 검정색 선은 나노입자의 농도가 각각 50, 15, 15, 15 ppm인 혼합시료의 결과이고 빨간색 선은 나노입자의 농도가 각각 3 ppm인 혼합시료의 결과이다. 총 시료 주입량이 20  $\mu\text{L}$ 일 때 각 나노입자는 약 2mL로 확산되어 분리되었음을 확인할 수 있었고, 이는 시료가 분리중 약 100배 희석되었음을 의미한다.

그림 2(아래)에 나노입자의 농도가 3 ppm인 경우 UV 검출기를 통과한 시료를 1 mL씩 광학

셀에 분별채취하여 LIBD 기술을 이용하여 측정 한 결과를 나타내었다. 1, 5, 8 및 9분에 분획된 시료의 파열확률(BDP, 입자파열횟수/입사된 레이저 펄스 수)은 0.01-0.03로 작았다. 3, 6, 12분에 분획된 시료는 각각 0.75, 0.14, 0.10의 BDP를 나타내었다. CCD 카메라로 측정한 유효초점길이(입자파열의 Z-축상 분포 길이)가 점차 증가하였다(그림 2(아래)). 그 길이는 표준 나노입자를 이용하여 측정한 검정곡선과 비교할 때 각각 지름이 50, 100 및 200 nm인 콜로이드 입자와 오차범위 내에서 일치하였다. 14-16 분에 분획된 시료는 BDP가 0.07-0.08이었고, 유효초점길이를 수집하기에는 농도가 다소 낮았다.

### 3. 결론

미세 콜로이드 크기 및 농도 분석에 적용 가능한 FFFF-LIBD 장치를 구축하였다. 상용의 FFFF 장치에서 사용하고 있는 흡광 검출법보다 LIBD 기술을 이용하면 측정감도가 향상됨을 확인하였다. 크기별로 분리된 시료들을 분획하여 다양한 물성의 콜로이드(악티나이드 나노입자 등)의 크기에 따른 LIBD 신호 특성을 조사하였다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였습니다.

### 5. 참고문헌

[1] 정의창, 조혜륜, 박미리, 백민훈, 한국방사성 폐기물학회지, Vol. 9, No. 1, pp. 41-48, 2011.  
 [2] N. M. Thang, R. Knopp, H. Geckeis, J. I. Kim, H. P. Beck, Analytical Chemistry, Vol. 72, pp. 1-5, 2000.  
 [3] E. C. Jung, H. -R. Cho, K. K. Park, J. -W. Yeon, K. Song, Applied Physics B, Vol. 97, pp. 867-875, 2009.