

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

김연실, 한보영, 신희성, 김호동, 나상호, 정의창
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
vsk01@kaeri.re.kr

1. 서론

LIBS(Laser Induced Breakdown Spectroscopy)는 다른 분광법에 비해 시료의 전처리 과정을 최소화시킬 수 있고, 시료 표면에 형성된 플라즈마에서 방출되는 스펙트럼을 기록함으로써 시료 내에 존재하는 여러 원소들의 성분 및 농도를 확인 할 수 있는 기술이다. 원거리 측정이 가능하고 수 mJ의 낮은 에너지 사용으로 시료의 비파괴 분석이 가능하기 때문에 고방사성 분위기에서 사용후 핵물질 내에 존재하는 핵물질 구성 성분 확인 및 정량적인 분석에 특히 유용하다 [1].

본 연구에서는 파이로시설의 안전조치 방사성 물질인 우라늄의 정량분석을 위한 LIBS 분석 기술을 개발하고 있다. 이를 위하여 우라늄이 함유되어 있는 원광을 시료로 사용했으며, 교정 곡선(calibration curve)을 구해 검출한계 및 미지시료 내에 존재하는 우라늄 함량의 정량측정 오차 분석 결과를 보고한다.

2. 본론

2.1 실험

플라즈마 발생을 위해 532 nm 파장의 Nd:YAG 레이저(Bigsby Inc., U.S.A)를 사용했으며, 형성된 플라즈마 내의 원소들의 구성 성분을 조사하기 위해 분해능($\lambda/\Delta\lambda$)이 20000(FWHM)인 Echelle 분광계(LLA instruments GmbH, ESA 4000)를 사용하였다. 레이저의 펄스폭은 6-8 ns이며, 펄스의 반복률은 10 Hz 이다. 레이저빔의 펄스 에너지는 약 10 mJ이고, 펄스 에너지 요동(pulse to pulse fluctuation)은 3% 이하이다. 초점 길이가 100 mm 인 렌즈를 사용하였고, 시료의 표면보다 약 2 mm 내부에 레이저빔의 초점이 맺힌 조건에서 실험을 수행함으로써 시료 표면의 손상으로 인해 발생할 수 있는 실험 오차를 줄이고자 했다. 플라즈마에서 방출되는 빛을 집광하기 위해 초점 길이 75 mm의 시준기 렌즈를 사용했으며, 집광된 빛을 코어 직경이 0.6 mm인 광섬유로 분광기까지 전송하여 발광

스펙트럼을 기록하였다. 스펙트럼을 기록한 파장 영역은 190 nm부터 420 nm 이며, 검출기의 gate width는 4 μ s, gate delay는 2 μ s로 설정하였다.

교정 곡선을 구하기 위해 약 289 ppm의 우라늄이 함유되어 있는 원광 매질에 다양한 농도의 우라늄을 첨가시킨 시료를 제작하였다. 우라늄 원광 매질의 성분비를 표 1에 나타내었다. 첨가시킨 우라늄의 농도가 각각 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.6 wt%, 0.8 wt%, 1 wt%인 시료를 제조하였다.

Table.1. 우라늄 원광의 조성표. (wt%)

Si	O	Al	Fe	Ca	Mg	P	V	Zn	Ni	S	C	U (ppm)
24.3	36.73	5.78	2.66	3.52	1.52	0.22	0.18	0.09	0.03	3.1	13.8	289

2.2 결과 및 토의

2.2.1 교정 곡선

우라늄 원자의 발광 스펙트럼에서 나타나는 여러 전이선(transition line) 중에서 신호 세기가 가장 큰 356.659 nm 전이선을 선택하여 교정 곡선을 구했다.

실험 오차를 최소화한 조건에서 반복 측정을 통해 구한 교정 곡선을 그림 1에 보였다. 그림 1에서 Y-축은 Ca I (원광의 주 성분, 표 1 참조) 신호 세기를 1로 규격화시킨 조건에서 측정한 우라늄 신호 세기를 의미한다. 신호를 규격화시킴으로써 펄스 에너지 요동 및 표면 용탈 상태의 변화로 인한 오차를 줄일 수 있다.

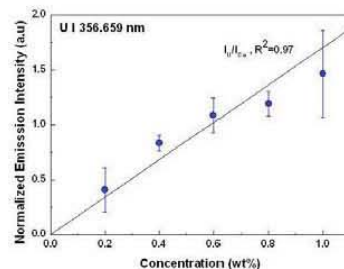


Fig. 1. 우라늄 정량을 위한 교정 곡선.

그림 1의 교정 곡선에서 보인 직선은 농도 증가에

따라 선형적으로 증가하며 상관계수(correlation coefficient)는 0.97 이다.

2.2.2 검출한계 (LOD, Limit of Detection)

시료에 함유된 미량 성분의 정량적 검출 한계는 교정 곡선에서 농도의 증감에 따른 신호의 크기 변화를 나타내는 기울기(S: sensitivity)와 배경 잡음(background fluctuation)을 나타내는 표준편차(σ)에 의해 결정된다. 일반적으로 표준편차의 3 배 신호 크기(3σ)를 검출한계로 정의한다 [2]. 표 2에 정리한 것과 같이 이 실험 조건에서 결정된 우라늄 원소의 검출한계는 158 ppm이다.

Table. 2. 우라늄 시료의 검출한계.

Internal standard element	S. Sensitivity	σ . Sigma	LOD (ppm)
Ca I	1.7068	0.009	158

그림 2에 우라늄 원광 시료(아래)와 0.2 wt%의 우라늄을 포함하고 있는 시료(위)의 스펙트럼을 비교하였다. 그림에서 표시한 * 기호는 시료에 포함된 Fe (표 1 참조) 전이선을 의미한다. 그림 2에 삽입된 그림은 우라늄 전이선인 356.659 nm 파장 영역을 확대한 것이다.

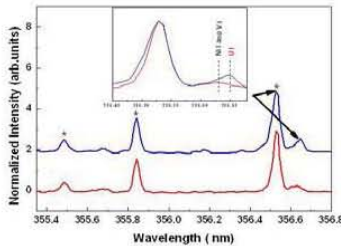


Fig. 2. 원광 시료(적색선)과 0.2 wt% U을 포함한 시료(청색선)의 발광스펙트럼. 각 피크값은 299.731 nm의 Ca I 신호 크기로 정규화 한 값. 삽입된 그림은 두 종류의 시료 내에 존재하는 U I(356.659 nm)의 스펙트럼 선을 비교한 것임.

표 1에서 보인 것과 같이 원광에는 Ni, V 원소가 포함되어 있고, 우라늄 원자의 전이선과 근접한 파장(그림 2의 삽입 그림 점선 참조)에 Ni, V 원자의 전이선이 위치하고 있으므로 우라늄 정량 분석에 영향을 줄 수 있다. 그림 1에서 보인 교정 곡선을 이용하여 결정된 원광 시료의 우라늄 농도를 표 3에 정리하였다. ICP-AES를 이용한 정량보다 약 1.4배 높은 결과(405.3 ± 189.8 ppm)를 얻었고, 이는 앞서 설명했듯이 Ni과 Vi의 전이선에 의한 간섭 효과 때문인 것으로 해석할 수 있

다. 그럼에도 불구하고 측정 오차를 고려하면 ICP-AES를 이용해 정량한 값과 비교적 일치한다는 것을 확인할 수 있었다.

Table. 3. U 분석을 위한 LIBS 와 ICP-AES 방법 비교.

Analysis Method	Uranium Concentration
LIBS	405.3 ± 189.8
ICP-AES	288.7 ± 5.4

3. 결론

파이로 시설 내 핵물질 모니터링을 목적으로 LIBS를 이용한 우라늄 정량분석 실험을 수행하였다. 대기압 분위기에서 우라늄 원광 시료를 대상으로 결정한 검출한계는 약 158 ppm이다. 다양한 우라늄 농도의 시료를 제조하여 교정 곡선을 구했고, 이를 이용하여 결정한 원광에 함유된 우라늄 농도는 405.3 ± 189.8 ppm이다. 이는 ICP-AES를 이용해 측정한 값과 오차범위 내에서 일치하는 값이다.

미량의 우라늄이 포함된 경우 측정오차가 크기 때문에 측정오차를 줄이기 위한 LIBS 연구를 수행할 것이다. 이를 위해 355 nm 파장의 레이저를 이용하여 측정할 것이며, 이는 약 10배 이상 향상된 검출한계를 얻을 수 있다 [3]. 궁극적으로 파이로 시설의 염 폐기물을 대상으로 핵물질 대상원소의 검출한계 자료를 확보함으로써 실시간으로 파이로 시설 내 핵물질을 모니터링할 계획이다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였습니다.

5. 참고문헌

[1] David A.Cremers and Leon J.Radziemski, Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd, p.171-194.
 [2] G. W. Rieger, M. Taschuk, Y. Y. Tsui and R. Redosejevs, Laser-induced breakdown spectroscopy for microanalysis using submillijoule UV laser pulses, Applied spectroscopy 56 (2002) 686-698.
 [3] E. C. Jung et al, Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim.Acta Part B 66(2011).