

LiCl-KCl-UCl₃ LIBS 스펙트럼 측정을 통한 우라늄 정량분석

한보영^{1*}, 김동선¹, 박세환¹, 박근일¹, 최대웅²

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²전남테크노파크, 전라남도 순천시 해룡면 울촌산단4로 13

*byhan@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로 공정시설의 안전조치 강화방안으로 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS) 연구가 진행되어 왔다. 주요 관심 물질은 파이로 전해정련 공정에서 사용되는 LiCl-KCl 용융염이며 지난 실험[1]에서 고체 LiCl-KCl 용융염 내 란타늄(Nd, Eu, Pr) 원소들의 정량을 분석하였다. 본 논문에서는 동일한 고체 LiCl-KCl 용융염 시료에 우라늄(UCl₃) 첨가하여 우라늄 스펙트럼을 관찰하고 정량분석을 시도하였다.

2. 본론

2.1 Experimental set-up

지난 실험에는 망원렌즈를 이용하여 글로브 박스 내 시료를 측정하는 Stand-Off Telescopic LIBS (ST-LIBS) 방법을 이용했다[1]. ST-LIBS은 원거리에 접근이 어려운 환경에서 노출된 대상 물질을 측정하기에 좋은 방법이지만 측정효율이 떨어지고 높은 에너지의 레이저 빔을 시료가 있는 공간(실제 파이로공정 시설에서는 차폐시설 안쪽)으로 전송해야 하는 위험문제가 존재한다. 따라서 현재 LIBS 실험 장치는 좀더 안전한 방식으로 개선하여 기밀용 석영창과 광학가이드를 이용한 빔 전송 방법과 수광 효율을 높이기 위한 광섬유케이블을 이용한 수광방법을 복합한 원격 측정 방식을 채택하였다(Fig. 1).

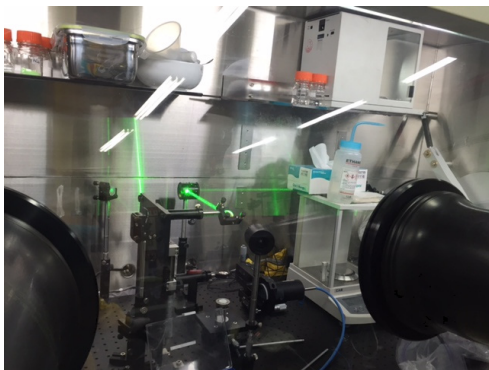


Fig. 1. LIBS set-up in glove box.

실험을 위해서 사용된 광원은 Nd:YAG 펄스 레이저(Quantel, Brilliant B)의 2차 조화파인 532nm 파장의 빔으로 광학미러들을 통해 글로브 박스 내 시료에 집광된다. 생성된 플라즈마 분광은 광섬유 케이블을 통해 50 cm 길이의 Czerny Turner 방식의 분광기로 들어와 파장에 따라 분해되어 고감도 ICCD 카메라를 사용하여 스펙트럼을 기록한다.

2.2 시료 제작 및 실험 조건

검정곡선(Calibration curve)를 얻기 위해 LiCl-KCl 시료에 UCl₃를 첨가하는 방식으로 4개 샘플을 준비하였다. 각각의 샘플은 실제 전해정련 공정의 UCl₃wt%의 범위를 고려해서 5wt%, 3wt%, 2wt%, 1wt% UCl₃ 포함하도록 혼합하여 500°C 전기로에서 가열한 후 6시간 온도를 유지하고 전기로 안에서 서서히 냉각하여 Fig. 2와 같이 고체 샘플을 만들었다. 500°C에서 완전히 녹아 균일하게 혼합될 것으로 예상하였으나 시료가 완전히 녹지 않아 혼합되지 않고 냉각과정에서도 서로 분리되는 현상을 볼 수 있었다. 실험조건은 우라늄 분광선 라인(UI, 400.521 nm)와 내부표준선으로 사용될 K 라인 404.414 nm를 잘 볼 수 있도록 399 - 406 nm의 ROI를 선정하였고, 선정된 ROI 범위에서 많은 구별하기 어려운 우라늄 이온 분광들을 가능한 줄이고자 검출기 시간변수는 gate delay는 5 μs 많이 주고 신호 크기를 늘리고자 gate width를 5μs로 설정하였다.

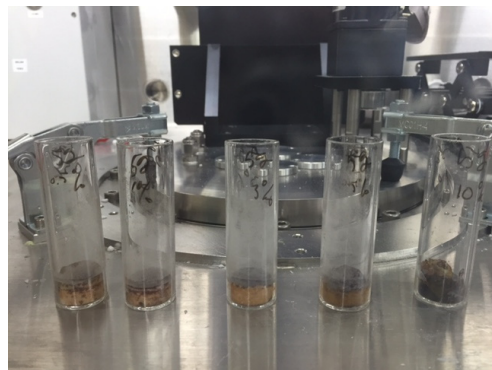


Fig. 2. LiCl-KCl-UCl₃ samples.

2.3 우라늄 스펙트럼

Fig. 3은 각 농도별 우라늄 스펙트럼 라인을 비교하기 위해서 KI 라인(404.414 nm)으로 정규화하여 그려보았다. 우라늄 농도가 증가함에 따라 우라늄 스펙트럼의 강도가 증가하는 것을 볼 수 있으며 샘플들을 측정 스펙트럼 강도와 알고 있는 원소들의 농도 정보를 이용해서 LiCl-KCl 내 우라늄 원소 정량을 결정을 할 수 있는 검정곡선을 획득한다.

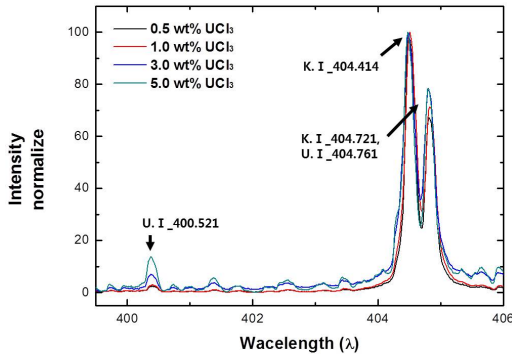


Fig. 3. Uranium spectrum in LiCl-KCl-UCl₃

2.4 우라늄 정량분석

파이로 안전조치를 위한 LIBS 기술 연구에서는 많은 측정원소들의 방출선과 분광 플라즈마 정보로부터 정량적 분석을 위해 다변량분석 방법을 제안하였다 [2]. Fig. 3에서 구한 농도별 우라늄 스펙트럼의 패턴을 PLS-R(Partial Least Squares Regression) 방법[3]을 이용하여 정량분석을 하였으나 우라늄 신호가 상대적으로 작고 실험 반복율(precision)이 10%이상 좋지 않아 다변량분석 결과가 기존의 단변량분석에 비해 좋은 결과를 얻을 수 없었다. 그래서 Fig. 4와 같이 우라늄 방출선 강도를 직접 이용한 검정곡선을 구해보았다. 본 실험의 초기결과는 R²가 0.95318로 나타났다.

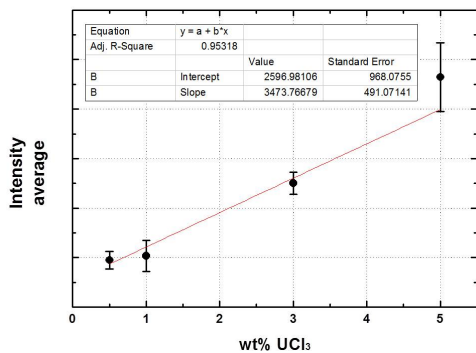


Fig. 4. Uranium calibration curve.

3. 결론

본 실험은 글로브 박스 내 LiCl-KCl-UCl₃의 LIBS 스펙트럼을 원격으로 측정하였고 우라늄 방출선 라인 UI 400.521 nm과 K I 라인 404.414 nm 스펙트럼을 확인할 수 있었으나 대부분 시료에서 반복률이 10-20%로 나타나 다변량 정량분석을 통한 우라늄 스펙트럼 패턴 분석이 어려웠다. 실험 오차의 원인은 주로 우라늄 시료(UCl₃)를 LiCl-KCl에 혼합하여 500°C 온도에서 녹이고 다시 식혀 굳히는 과정에서 균일한 시료를 만들지 못한 것으로 보이며 또한 만들어진 시료 표면은 다소 불규칙하여 동일한 초점거리를 맞추기 어려웠던 점인 것으로 보인다. 추후 연구 계획으로는 우라늄 시료 제작 시 발생 될 수 있는 시료 비균질성 여부를 판단하고 시료표면까지 거리를 보정할 수 있도록 보완할 예정이다.

4. 감사의 글

본 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 통한 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

- [1] 최대웅, 박세환, 박근일, 한보영, "Stand-Off Telescopic LIBS 장치를 이용한 란탄족 원소들의 정량분석", 한국방사성폐기물학회 2015 춘계학술발표회 논문요약집, 13(1), 21-22, 5.27~29, 2015, 인천.
- [2] 한보영, 최대웅, 박세환, 김호동, 이용훈, "다변량분석(Multivariate Data Analysis)를 이용한 LIBS 스펙트럼 정량분석", 한국방사성폐기물학회 2014 춘계학술발표회 논문요약집, 12(2), 103-104, 10.15~17, 2014, 여수.
- [3] Svante Wold, et. al., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 58 (2001) 109-130.