

LiCl-Li₂O 염 물질 내 LIBS 실험을 통한 리튬, 산소 분광선 분석

한보영*, 김동선, 박세환, 구정희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111,

*byhan@kaeri.re.kr

1. 서론

In-situ 측정분석이 가능한 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS)는 운영 중인 공정물질을 모니터링하거나 빠른 시간 내 분석 결과를 필요로 할 경우 장점이 있는 방법으로 고려되어 왔다 [1]. 이러한 이유로 전해환원 공정물질 내 산소 농도를 알기 위해 LIBS 활용 가능성 여부가 요구되었다. 본 논문은 산소 농도의 정량적 분석을 위해 LIBS 스펙트럼 측정을 위한 전해환원 물질 시료(LiCl-Li₂O)의 특성을 분석하고 내부표준원으로 사용될 리튬과 분석대상인 산소의 분광선을 분석하였다.

2. 본론

2.1 Experimental set-up

실험은 조해성이 높은 시료 특성과 산소를 측정해야 하는 상황을 고려하여 수 ppm 단위의 산소농도와 아르곤가스로 충전된 글로브 박스 내에서 측정이 이루어졌다. 측정을 위해 사용된 광원은 Nd:YAG 펄스 레이저(Quantel, Brilliant B)의 2차 조화파인 532nm 파장의 빔으로 글로브 박스 후면 포트를 통해 내부로 전송되고 광학기기에 의해서 샘플하우징 내 시료에 집광된다. 샘플하우징은 집수광렌즈를 고정시키고 시료의 다양한 표면을 측정 가능하도록 전동 이동대 (Motorized moving stage) 위에 시료를 고정시킨다. 또 하나의 특징은 고르지 못한 시료표면을 위해 시료와 집광렌즈사이의 거리를 보정할 수 있는 레이저거리보정센서를 도입하였다. 생성된 플라즈마 분광은 광성유케이בל과 연결된 수광렌즈를 통해 글로브 박스 외부의 6 채널 CCD 카메라 분광기(Aurora, Applied Spectra Inc.)로 들어와 190 - 1040 nm 파장범위를 0.1 nm (UV-VIS)와 0.12 nm (VIS-NIR) 분해능으로 스펙트럼을 기록한다. Fig. 1은 글로브 박스 내 LIBS 실험 구성을 보여준다.

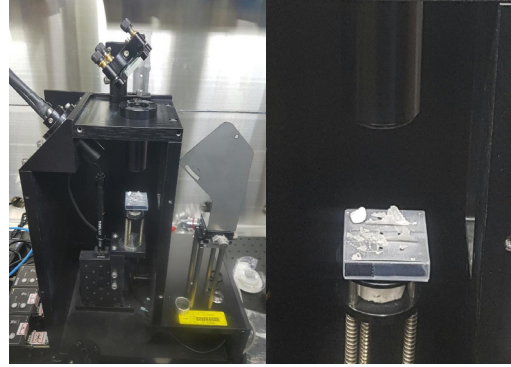


Fig. 1. Experimental LIBS set-up.

2.2 시료 제작 및 실험 조건

실험에 사용된 시료는 전해환원 공정에서 샘플 채취된 LiCl+Li₂O (1.5wt% Li₂O) 고체 시료를 준비하였고 정량분석을 하기 전에 리튬과 산소원소의 정확한 분광선 ROI(Region of Interest) 선정을 위해 99.5%의 Li₂O를 참고시료로 사용하였다. 실험조건은 산소 분광선 라인과 내부표준선으로 사용될 리튬 라인을 보기위해 전 구간을 확인하고 실제 공정에서 포함될 수 있는 금속불순물을 피할 수 있는 770 - 820 nm의 ROI를 선정하였다. 레이저 유도 플라즈마 생성될 때 글로브 박스 내 환경(Ar 충전, O₂ <100 ppm, 22°C) 때문에 산소분광선 측정에 영향을 미치고 시료에는 존재하지 않는 아르곤 분광선이 관측이 예상되었다.

2.3 LIBS 측정 스펙트럼

Fig. 2은 99.5% Li₂O 시료의 스펙트럼 라인이다. 시료성분인 Li I (812.62, 812.64 nm)과 O I (777.19, 777.41, 777.53 nm)도 관측되지만 많은 Ar 분광선도 관측된다. 따라서 예상한 것처럼 레이저 유도 플라즈마가 생성되고 팽창될 때 높은 플라즈마 온도에 의해서 주변 기체원소들도 흡수되어 분광선을 방출하는 것으로 보인다. 주변기체의 ppm단위로 포함된 산소의 영향을 보고자 시료 없이 아르곤 환경에서 LIBS 분광선을 측정하여 비교하였다. 주변 환경에서 측정된 LIBS 스펙트럼에서도 많은 Ar 분광선과 작은 산소 분광선들이 관측된다. Fig. 3에서 시료 측정 시 산소 분광선 세기

와 주변 환경에서 산소 분광선 세기를 비교하였다. 주변 환경의 산소분광선 영향이 작아 보이지만 극미량(< 1% 단위)의 산소농도를 측정할 경우 그 영향이 무시할 수 없을 것으로 보인다. Fig. 3을 보면 주변환경만 측정할 경우, 99.5% Li₂O 시료, 1.5wt% Li₂O+LiCl 시료에서 아르곤과 산소 분광선 세기 비율은 14.04 : 1.78 : 4.01 로 나타낸다.

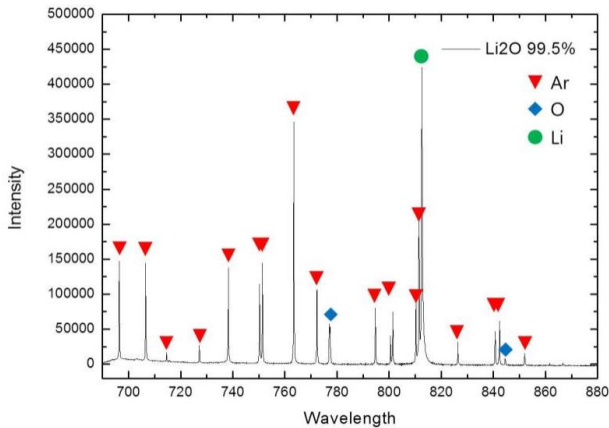


Fig. 2. LIBS spectrum in Li₂O.

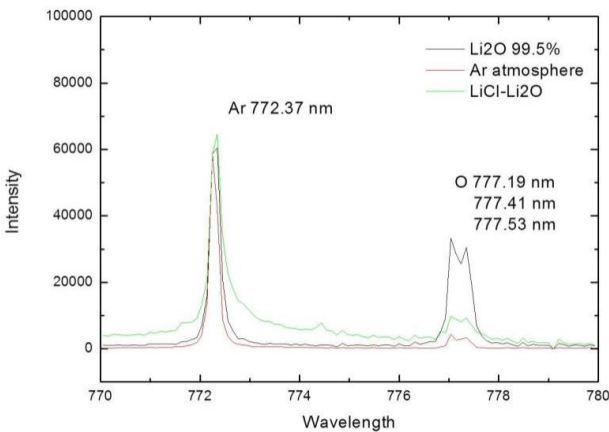


Fig. 3. Comparison of Ar/O emission intensities in Argon atmosphere, 99.5% Li₂O and 1.5wt% LiCl-Li₂O sample.

2.4 리튬, 산소 스펙트럼 정밀도

산소원소의 정량분석을 위해 내부 표준선으로 리튬원소 분광선 분석을 위해 99.5% Li₂O 시료를 통해서 리튬과 산소 분광선 측정의 정밀도를 결정해 보았다. 실험 10회를 반복하였으며 한 실험 당 100 펄스 레이저 빔을 조사하였다. Table 1에서 보는 것과 같이 99.5% Li₂O 시료는 리튬과 산소 분광선 세기의 비율 오차가 9.67% RSD (Relative Standard Deviation)를 보이고 측정시료(LiCl+Li₂O (1.5wt% Li₂O))의 경우 약 15.88% RSD를 보였다.

전해환원 공정물질 내 산소 농도의 LIBS 정밀도를 보다 높이기 위해서는 가능한 주변 분위기의 산소 농도, 주변 온도 등 환경 변화를 줄이고 현재 샘플링 방식으로 얻어진 샘플은 너무 얇고 불규칙한 형태로 개선이 요구된다.

Table 1. Precision of LIBS measurement (10 time repeatability, RSD)

	99.5% Li ₂ O	1.5 wt% Li ₂ O
Li (RSD%)	14.50	36.28
O (RSD%)	18.38	28.06
Li/O (RSD%)	9.67	15.88

3. 결론

본 실험은 LiCl+Li₂O의 LIBS 스펙트럼을 원격으로 측정하였고 리튬 방출선 라인 Li I (812.62, 812.64 nm)와 산소 O I (777.19, 777.41, 777.53 nm) 스펙트럼을 확인할 수 있었으나 대부분 시료에서 반복률이 10-30%로 나타났다. 추후 실험에서는 산소 농도의 정확한 정량분석을 위해 주변 환경 (온도, 분위기) 영향을 평가하고 거리보정센서를 사용하여 시료 초점거리를 보정하여 오차를 향상 시킬 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.