

## 비선형 Fitting법에 의한 희토류 혼합물의 형광신호 분석

김덕현† · 신장수 · 송규석 · 차형기 · 이종민  
한국원자력연구소  
(1994. 12. 21. 접수)

## Fluorescence Signal Analysis of Mixed Rare Earth Elements by Nonlinear Fitting Method

Dukhyeon-Kim †, Jangsoo-Shin, Kyuseok Song, Hyungki Cha, Jongmin Lee  
Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 105, Yusong, Taejon 305-600, Korea  
(Received Dec. 21, 1994)

**요약 :** 혼합된 희토류 원소의 농도를 정량적으로 분석하기 위하여 형광신호를 비선형 fitting 하는 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 Sm과 Eu 두 희토류 원소의 혼합된 형광을 비선형 fitting법으로 분리하여 그 농도를 분석하였다. 분석결과 감도면에서 한 가지 시료만 존재할 경우와 같은 정도인 sub-ppb의 검출한계를 나타냈으며, 혼합물에서 비선형 fitting법에 의해 얻어진 각 원소의 형광수명은 단일 원소만 존재하는 경우와 동일한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

**Abstract :** To analyze mixed rare earth elements quantitatively a nonlinear fitting method was applied to laser induced fluorescence signals. Mixed fluorescence signal of two elements, Sm and Eu were resolved independently and determined the concentration of these two elements simultaneously. It was found that detection limit for each element in the mixture was sub-ppb level which was the same as that of the single element sample. Additionally it was found that lifetimes of Sm and Eu extracted from the nonlinear fitting method is the same as in the single element cases.

**Key words :** Simultaneous Multielement Analysis, Fluorescence, Nonlinear Fitting Method, Samarium, Europium.

### I. 서론

Sm, Eu 및 Tb 등과 같은 희토류 원소들은 일반적으로 열중성자 흡수단면적이 크기 때문에 우라늄과 함께 핵연료에 불순물로 존재하면서 연소효과에 나쁜 영향을 미친다. 특히 핵연료 지지체로 사용되는 Zircaloy 피복체에 이들 원소들이 약 1ppm 정도가 존재하고 있으며 사용 후 핵연료에도 다량 포함되어 있다. 따라서

원자력 산업에서 희토류 원소의 정량적 분석은 매우 중요하며, 관련 연구가 수십 년 동안 계속되어 왔다. 이들 희토류 원소분석법 중에서도 특히 발광분광법과 X-ray fluorometry 방법이 많이 활용되었으나<sup>1</sup>, 분석 과정이 복잡하고 검출한계가 수십 ppb 정도로 비교적 높으며, 시간과 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

일반적으로 형광신호를 이용하여 농도를 분석하는 데는 아날로그형 적분기를 많이 사용하고 있다. 그러

나 이 방법은 다른 물질 혹은 혼합물이 동시에 존재하여 형광신호가 복잡해지거나 형광수명이 짧아지면 레이저 신호와 형광신호가 중복되어 분석이 불가능해진다. 특히 화학적으로 유사한 성질을 지니는 희토류의 동시분석은 특별한 분석기술이 필요하다. 지금까지 분광학적으로 많이 사용되는 방법은 형광 및 흡수분광을 동시에 이용하거나<sup>2</sup>, 시간 및 파장분해된 형광분석 방법이 사용되고 있다.<sup>3</sup> 전자는 두 가지 방법이 사용되므로 분석법이 다소 복잡한 면이 있으며, 후자는 형광신호를 시간 및 파장별로 분리하여야 하므로 시간이 많이 소요된다.<sup>3</sup>

본 연구에서는 두 가지 이상의 형광물질이 포함된 혼합물의 형광신호를 효과적으로 구별하기 위하여 비선형 fitting 기법을 도입하였다. 시료로는 Sm과 Eu의 유기용매 추출액을 사용하였고, 이를 N<sub>2</sub> 레이저를 사용하여 형광을 유발한 후 비선형 fitting 기법으로 분석하였다.

## II. 실험 및 결과

### 1. 실험장치

Fig. 1은 본 실험에 사용한 전체 장치 구성도이다. 본 장치에서 사용한 질소레이저(Laser Science Inc. VSL-337)는 펄스폭이 3 nsec로서 수백  $\mu$ sec인 Sm이나 Eu의 형광 lifetime보다 충분히 짧다.

시료는 산화물 상태의 Sm과 Eu를 HCl에 녹여서 1000ppm의 표준용액을 만들고 이를 이용하여 저농도

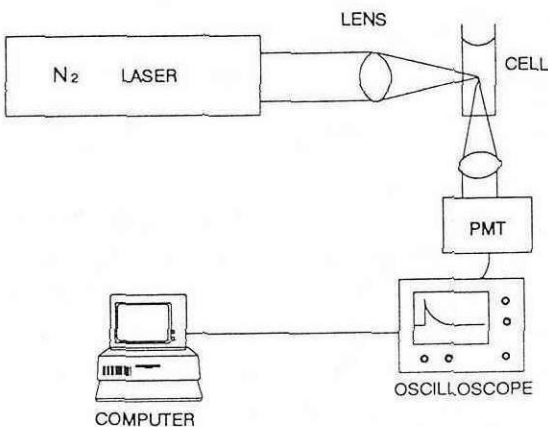


Fig 1. Schematic diagram of experimental set-up to detect laser induced fluorescence

의 표준용액을 만들었다. Methylcyclohexane 용매를 사용하여 Sm과 Eu를 용매추출할 때, 0.01M TOPO (Tri-n-Octyl-Phosphine Oxide)를 synergist로 사용하였고,  $6 \times 10^{-4}$ M TTA(Thenoyl Trifluoro Acetone) 용액을 희토류 양이온과의 착화제로 사용하였다. 희토류 원소의 methylcyclohexane 용매추출을 위하여는, 먼저 시험관에 각 원소들의 표준용액 3m/와 완충용액 (pH=4.76) 3m/를 넣고 앞서 준비한 complexing agent 3m/를 넣어 약 15초 동안 흔든 후, 3m/ TOPO 용액을 첨가하였다. 유기층 부분을 3m/ 정도 취하여 형광 cell 속에 넣고 원소들의 형광강도를 측정하였다.

### 2. 실험결과

Fig. 2는 Sm 0.5ppm과 Eu 0.5ppm의 형광신호 및 두 물질을 혼합한 경우의 형광신호를 나타낸 것이다. Fig. 4의 A는 single pulse에 의한 형광 신호를 나타내고 중심 부근의 실선은 fitting에 의하여 얻은 함수값을 나타낸다. 그림에서 오차는 fitting 오차를 나타내며 레이저 펄스 후 약 20 $\mu$ sec 사이에서는 다른 지점보다 크음을 알 수 있다. 이것은 레이저 pulse와 초기의 큰 형광신호에 의해서 생기는 신호에 의해 유도되는 잡음 신호 때문이다. 20 $\mu$ sec 이후의 single pulse에 의한 형광신호의 잡음성분은 PMT의 특성상 Poisson 분포를 하게 되는데, 이러한 잡음신호는 여러 개의 신호를 평균함으로써 제거할 수 있다. Fig. 2의 B는 여러 개의 신호를 평균하여 얻은 것이다.

Sm과 Eu를 혼합한 용액의 형광신호는 각각의 용액의 형광신호를 더한 것과 같다. 그림에서 보듯이 레이저 펄스가 동작하고 난 이후 10 $\mu$ sec 이내에서는 많은 전기적인 잡음을 포함하고 있음을 알 수 있다. 이러한 잡음은 실제 레이저 펄스가 끝난 후에도 PMT에 영향을 미치는데, 이와 같이 과도한 신호에 의해 유도되는 signal induced noise는 레이저 펄스가 생성된 후 약 20 $\mu$ sec 시간까지 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 잡음은 실제 fitting하는 프로그램에서 제외시킬 수 있으므로 시간분해 형광분석에서는 크게 영향을 미치지 않는다. 이러한 잡음은 PMT의 이득을 크게 할수록 증가하는데, 이것은 레이저에 의하여 유도되는 유기물질의 형광을 포함하여 레이저 파장, 그리고 PMT 자체의 전기적인 잡음 등을 포함하고 있기 때문이다. 그러므로 농도가 수 ppb 정도에서 PMT의 이득을 크게 할 경우 이를 고려하여 제거하여야 한다. Fig. ,

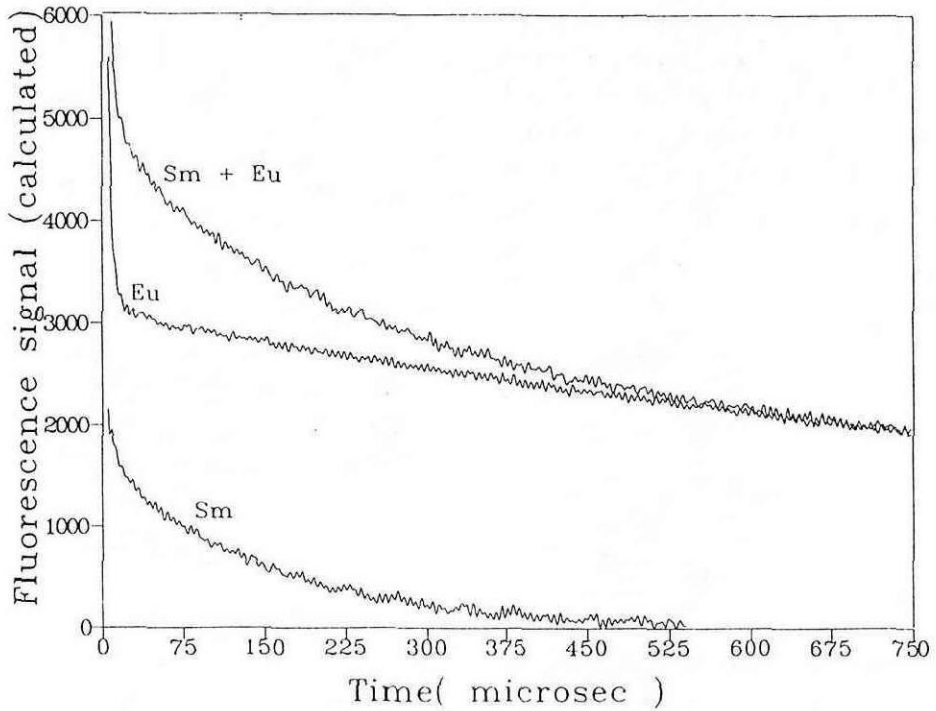
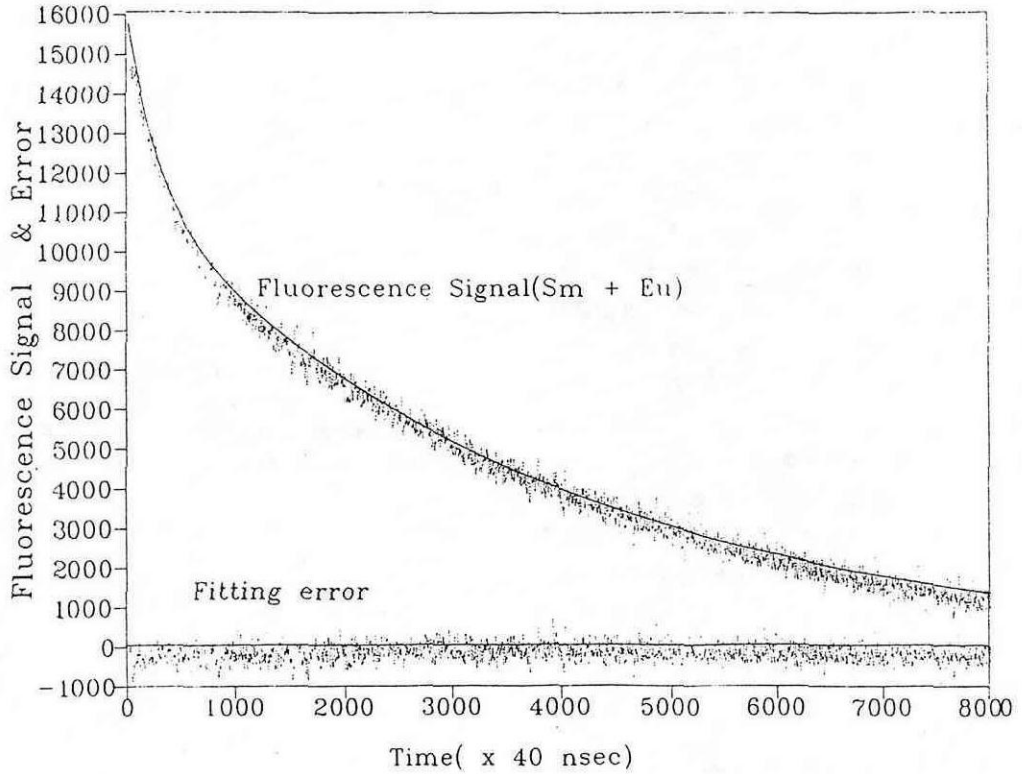


Fig 2. Fluorescence signal of Sm and Eu: a) Signal and fitting error by single laser pulse, b) Averaged fluorescence signal of mixed and single element

3은 Fig. 2를 비선형 fitting하여 얻은 계산값이며, 이때의 초기값을 이용하여 농도를 산출한 것이 Fig. 4이다. Fig. 2와 3을 비교할 때 혼합액에서의 두 용액의 형광곡선은 단일상태에서의 형광곡선과 거의 일치함을 알 수 있다. 이것은 두 물질이 상호 독립적으로 용액상태에 존재함을 보여 준다. Fig. 4에서 농도와 형광신호의 초기값의 관계에서 곡선의 선형성이 부족한 것은 PMT의 이득률을 3가지 상태에서 실험하였기 때문이다. 즉 PMT의 이득을 높이는 과정에서 실제 PMT의 이득 특성과 이론적으로 산출되는 값의 차이 때문에 생기는 것이다. 이러한 오차는 실제 농도분석에서는 실험적인 이득값을 이용함으로써 보정할 수 있다. Fig. 5는 Eu와 Sm의 형광수명 변화를 나타낸 것이다. Eu의 경우 농도에 관계 없이 700 $\mu$ sec로써 혼합물이 아닌 경우와 같은 값을 나타내었다. 농도가 낮은 영역에서 형광수명의 변화가 있는 것은 PMT의 이득률을 높여서 S/N비가 작아져서 fitting 오차가 발생하였기 때문이다. 특히 Sm의 경우가 Eu보다 심한 것은 Sm의 lifetime이 짧아 초기 잡음신호가 fitting 데이터에 많이 포함되었기 때문이다.

본 연구 결과 얻은 검출한계는 Sm의 경우 0.5ppb 정도이며, Eu의 경우 0.1ppb 이하까지도 신호를 검출할 수 있었다. Sm의 검출한계가 Eu보다 높게 나타난 것은, 낮은 농도의 형광 측정시 PMT의 이득을 크게 하여야 하고 이로 인해 유도되는 잡음신호가 커지고, 형광수명이 짧은 Sm의 경우 fitting시 20 $\mu$ sec 이상에서 작은 형광신호를 이용해야 하기 때문이다. 이러한

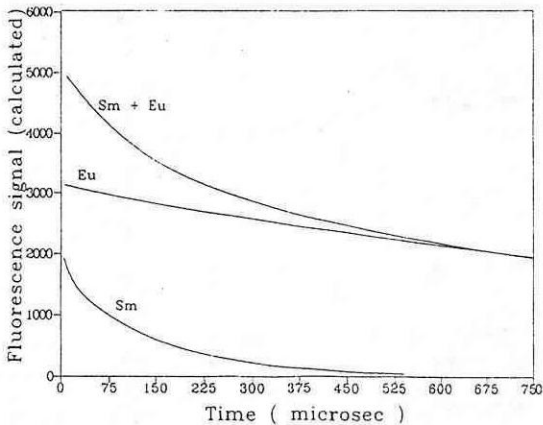


Fig 3. Nonlinearly fitted simulated signal of mixed element fluorescence

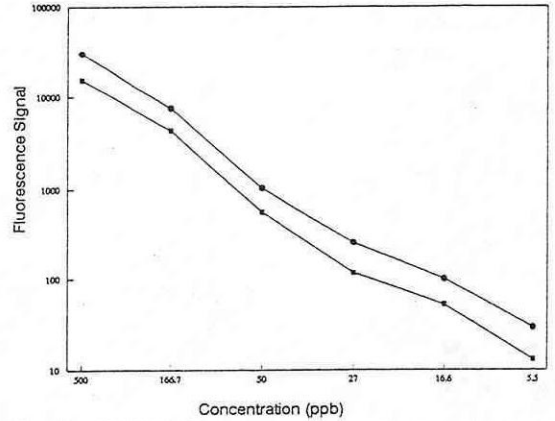


Fig 4. Initial fluorescence signal vs standard specimen concentration of mixed element

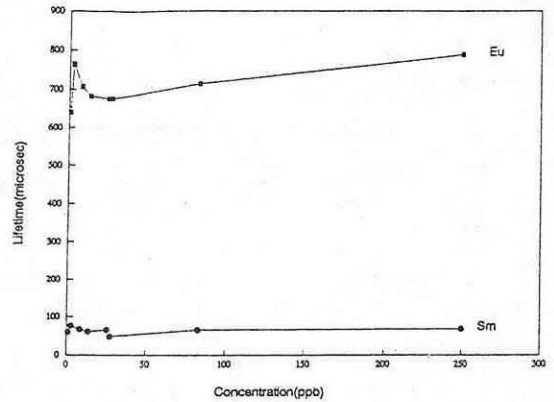


Fig 5. Nonlinearly fitted fluorescence lifetime vs specimen concentration of mixed element

분석법은 두 구간 적분법에서 불가능한 혼합물의 분석도 가능하며, 결론적으로 3개 이상의 형광수명을 갖는 혼합물의 동시분석도 같은 방법으로 이루어질 수 있으며, 차후 형광수명이 수 ns 정도로 짧은 물질의 경우에도 레이저 발진시 발생하는 전기적 잡음신호와 신호유도 잡음신호를 deconvolution할 때 가능하리라 생각된다.

### III. 결론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다. 첫째, 혼합물의 경우도 신호분리에 의하여 검출한계를 단일 물질과 같은 정도로 낮출 수 있었다. 둘째, 레이저에 의하여 발생하는 잡음은 20 $\mu$ sec까지 지속되며, 이는 이후의 신호를 fitting에 이용함으로써 형광신호와 분리될 수 있었

다. 셋째, 3가지 이상의 혼합물의 경우도 형광신호를 분리할 수 있을 것으로 생각되며, 형광수명이 혼합물에서 변화하는 정도를 검출할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. T. R. Saranathan, V. A. Fassel, and E. L. Dekalb, *Anal. Chem.*, **2**, 325(1970).
2. N. Delorme, *Radio Chemica Acta.*, **52**, 105(1991).
3. R. M. Wilson and T. L. Miller, *Anal. Chem.*, **47**, 256(1975).