

논문 97-6-5-03

질소레이저와 광섬유를 이용한 원격제어 실시간 우라늄 농도 측정
이 상 목*, **, 신 장 수**, 이 수 미***, 고 광 락***, ****, 장 신 원***, ****

Remote Real-Time Uranium Concentration Measurement Using the
Nitrogen Laser and optode

Sang-Mock Lee*, **, Jang-Soo Shin**, Su-Mi Lee***, Kwang-Nak Koh***, ****,
and Shin-Won Kang***, ****

요 약

질소레이저, optode 및 광증배관을 사용하여 우라늄 농도를 원격 실시간으로 측정할 수 있는 방법을 연구하였다. 원격 측정에서 보다 효과적으로 우라늄 형광을 집광할 수 있는 optode를 설계하였으며, optode를 이용하여 우라늄 이온으로부터 나온 형광을 광섬유로 전송하여 광증배관으로 검출하였다. 신호처리에서는 온도 변화와 quencher들의 방해효과가 거의 없는 형광의 초기치를 유도하여 사용하므로 보다 정확한 우라늄 농도를 측정할 수 있었다. 측정 결과 우라늄 농도 변화에 따른 형광 강도의 변화를 쉽게 감지할 수 있었으며, 검출한계는 0.06ppm을 얻었고, 0.1~2ppm 범위에서 직선성이 우수하였다.

Abstract

The remote real-time uranium concentration analysis using nitrogen laser, optode, photomultiplier and optical fiber is studied. The optode for the remote collection of uranium fluorescence is designed. The fluorescence intensity at time zero is calculated in order to exclude the quenching effect and the temperature fluctuation and used for more precise estimation. The fluorescence change is very sensitive to the uranium concentration change. The method shows the detection limit of 0.06ppm and the linearity between 0.1ppm and 2ppm of the aqueous uranium concentration.

1. 서 론

최근 계속 증가하고 있는 원자로로 말미암아 우라늄 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이와 관련하여 원격제어에 의한 우라늄 농도 측정이 절실히 요구되고 있다.

특히, 핵연료 재처리 공정에서와 같이 높은 방사능이 존재하는 환경에서 보다 손쉽고 안전하게 우라늄 농도를 측정하기 위해서 광섬유와 광증배관(photomultiplier tube)와 같은 고감도 광센서를 사용한 원격 실시간 우라늄 형광 측정이 많이 연구되고 있다.^{1)~4)}

또한 우라늄 정련공정에서 우라늄을 회수하여 생산손실을 최소화하기 위해서 우라늄 농도의 실시간 감시가 요구되고, 재변환공정중 냉각수 및 응축수에의 우라늄 누출 감시를 위해서도 광섬유를 이용한 원격 실시간

*한국전력기술주식회사(KOPEC)

**한국원자력연구소(KAERI)

***경북대 대학원 센서공학과(Department of Sensor Eng., Kyungook Nat'l Univ.)

****경북대 센서기술연구소(Sensor Technology Research Center, Kyungook Nat'l Univ.)

<접수일자 : 1997년 4월 2일>

우라늄 농도 측정이 요구되고 있다. 최근 미량 우라늄 분석에 주로 사용하는 방법은 광증배관을 이용한 time-resolved 방법^{15~17)}이며, 이는 타 분석법에 비해 불순물에 의한 영향을 쉽게 제거할 수 있어 전처리가 간단하고 극미량 측정이 용이한 등의 장점이 있다. 본 연구에서는 위와 같은 배경을 가지고 우라늄 농도를 측정하기 위해서 원격제어 가능한 실시간 측정방법을 고안하였다. 즉, time-resolved 방법을 도입하여 레이저 방전후 일정한 지연시간을 둬으로써 대부분의 유기물이 내는 수백 ns 의 짧은 수명의 형광을 제거할 수 있었으며 또한 형광신호의 두구간에서 적분한 값을 이용함으로써 형광의 초기치를 유도할 수 있었고 이로써 온도변화와 방해물질의 영향을 배제할 수 있었다.

원격 측정을 위한 optode는 시료 속에서 외부 빛의 유입을 최소화하면서 전송된 레이저 빔을 집광하여 최대한의 형광 발생을 유도하고, 이에 의해서 발생한 미량의 형광을 집광하여 전송하는 역할을 한다. 특히 기존에 주로 사용한 정적인 상태에서의 형광분석^{15~17)}과는 달리 광전송에 있어서 광섬유와 형광 감지를 위해 optode를 사용함으로써 원격실시간 우라늄 농도 분석의 효율성 증대에 초점을 두었다.

II. 장치구성

2.1. 장치 구성

그림 1은 원격 실시간 우라늄 측정 장치의 전체 구성도를 나타내고 있다. 본 측정 장치는 크게 여기 광원인 질소레이저, 광전송부인 광섬유, 우라늄 형광을 집광하는 optode, 아날로그 신호처리부, 실시간 데이터 처리 및 화면표시부로 나눌 수 있다. 여기광원인 질소레이저(Laser Science Inc.)는 peak 출력 40kw 이고, 펄스 폭이 3ns, 평균출력이 약 200μJ이며, 펄스 반복율은 1~20pps(pulse per second) 까지 가능하고, 외부 신호에 의해서도 동작 가능하다.

광섬유(Fiber Guide Inc.)는 UV(질소레이저의 파장:337nm) 영역에서도 전송손실(≤3db/km)이 거의 없는 순수 silica 재료로 레이저 빔 전송측과 형광 전송측 모두 core 직경이 1.5mm이며, 길이는 레이저 빔 전송측이 4m이고, 형광 전송측은 6m를 사용하였다. Optode 부분은 f=12mm 인 오목거울을 사용하여 레이저빔과 우라늄 시료에서 발생된 형광이 최대한 많이 수광될 수 있도록 하였다. 또한, green filter(480nm≤

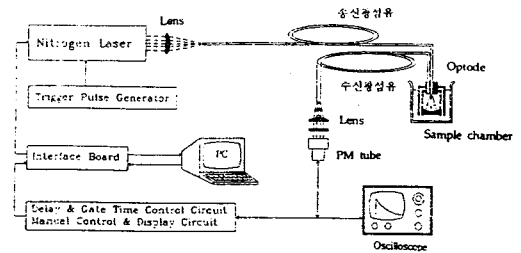


그림 1. 전체 구성도.

Fig. 1. Schematic of experiment set up.

$\lambda \leq 570\text{nm}$)를 사용하여 최대한 우라늄 형광만을 선택함으로써 잡음을 최소화하였다.

신호처리부는 지연 및 적분 시간 조절기, 광전자 증배관, 전단 증폭기로 구성되어 있다. 렌즈의 재질은 quartz로서 UV 광을 잘 투과하며, 레이저 빔과 형광의 집광을 위해서 초점거리 $f=30\text{mm}$ 와 $f=70\text{mm}$ 인 것을 사용하였다. 컴퓨터는 실시간 데이터 처리, 초기치 유도 및 원격 제어를 위하여 사용하였다.

인터페이스 보드는 여기광원인 질소레이저를 동작시키기 위한 DO(Digital Output) 신호를 내 보내고, 광증배관에서 나온 전류 신호를 전단증폭기로 증폭한 형광 신호 중 두구간에서 적분한 값을 A/D(analog to digital)변환기로 변환하여 컴퓨터에 의한 데이터 처리를 가능하게 한다. 원격 실시간 농도 측정을 위한 소프트웨어는 여기광원 동작신호 발생부, 신호 검정부, 분석 알고리즘 처리부, 에러 메시지 발생부 및 화면 표시부로 구성되어 있다.

2.2 Optode 설계

Optode는 광섬유를 통해서 전송된 레이저 빔을 이용하여 시료로부터 우라늄 형광을 유도하고, 유도된 형광을 집광하여 광섬유로 보내 시료의 농도를 감지하는 기능을 한다. 최대한 많은 형광을 유도하기 위해서 레이저 빔을 오목거울로 집광하여 빔밀도를 최대한 높게 하였다. 그림 2(b)는 optode 내부에 부착된 오목거울에서 일어나는 레이저 빔의 집광 방법을 나타내고 있다. 집광된 레이저 빔에 의해 발생한 형광은 다시 오목거울에 의해서 집광되어 형광 전송측 광섬유를 통해서 광전자 증배관으로 전송된다. 그림 2(a)는 optode의 전체적인 구조를 나타내고 있다. 오목거울의 중심과 레이저 빔 전송측 광섬유의 중심과 일치하도록 설계하였

으며, 형광 전송측 광섬유와 레이저 전송측 광섬유와의 거리는 약 1mm이다. 오목거울은 $f=12\text{mm}$ 를 가지며, 오목거울을 부착한 마지막 단은 초점 조절에 의해 레이저 빔과 형광의 보다 효율적으로 집광하기 위해 나사를 사용하였다.

첫단은 레이저 전송측 광섬유와 형광 전송측 광섬유를 고정하는 역할을 한다. 바깥쪽 구조물은 외부 빛을 차단하는 역할을 하며, 내부 구조물은 오목거울을 고정과 외부 구조물의 아래부분을 통해서 들어오는 빛을 차단해 준다. 시료의 유동을 자유롭게 하기 위해서 내부 구조물에 4개의 큰 구멍을 만들었으며, 외부 구조물과의 거리를 약 1.5mm 두었다. 외부구조물과 내부구조물은 모두 첫단의 광섬유 고정 나사를 축으로 고정되어 있으며, 전체크기는 외부 구조물의 직경이 약 35mm이고, 높이가 약 45mm이다.

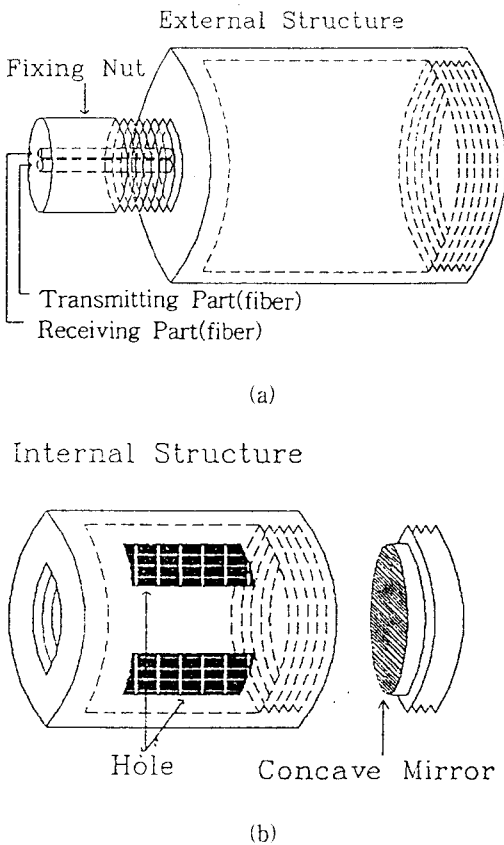


그림 2. (a) Optode 의 구조, (b) 오목거울에서의 빔반사 방향.
Fig. 2. (a) Structure of the optode, (b) Direction of beam reflection at the concave mirror.

III. 신호 처리

Optode로부터 받은 형광 신호는 광증배관에서 전류신호로 변환된다. 본 연구에 사용한 광전자 증배관은 IP28A(HAMAMATSU社) 로 미량 형광 분석을 위해 그림과 같이 저항과 커패시터 값을 고정하였으며, 인가전압은 -700에서 -1200V까지 가변 가능하다. 비선형 응답을 줄이기 위해서 다이노우드 사이에 저항을 연결하였으며, 광증배관의 이득을 안정시켜 보다 정확한 측정을 위해 마지막 4단에 커패시터를 사용하였다. 그림 3은 형광 신호 측정을 위해 사용한 광전자 증배관의 회로도이다.

광전자 증배관으로부터 받은 전류신호는 적분하기에 적당한 크기의 신호로 바꾸어야 하며, 이를 위해 3단계 증폭 기능을 갖는 전단증폭기를 제작하여 사용하였다. 그림 4는 원격 형광 측정을 위해 사용한 전단 증폭기이며, 신호 크기에 따라 X1, X10, X100 3 단계로 이득 변경이 가능하다. 광전자 증배관의 출력 임피던스는 이득과 주파수 대역폭을 고려하여 약 $1\text{k}\Omega$ 로 하였다. 증폭용 연산 증폭기는 잡음이 적고 고속 응답특성을 가진 BB3551 (Burr-Brown)을 사용하였다. BB3551의 특성은 입력단에 FET를 사용하여 입력 임피던스가 $10^{11}\Omega$ 이상이고, 입력대 출력 임피던스 비가 10^9 이상으로 신호대 잡음비가 아주 우수한 이상적인 연산증폭기이다.

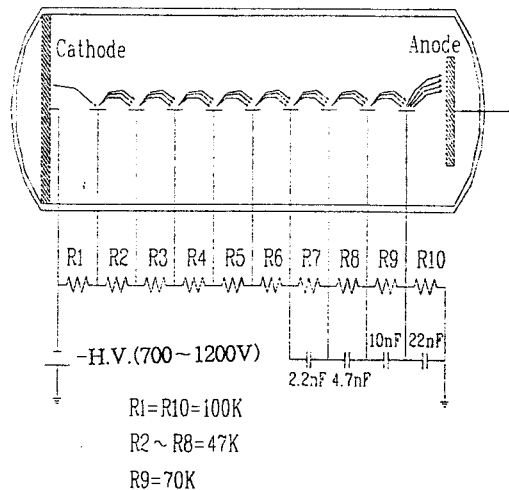


그림 3. 광전자 증배관(HAMAMATSU社 IP28A)의 회로도.
Fig. 3. The circuit diagram of photomultiplier tube HAMAMATSU社 IP28A).

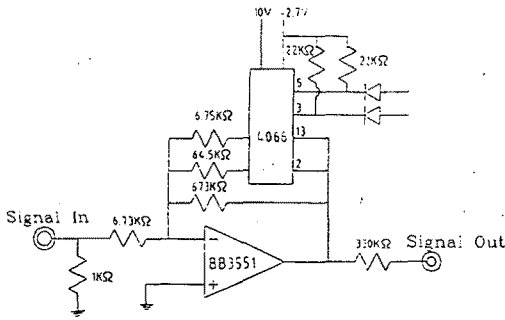


그림 4. 전단 증폭기의 회로도.
Fig. 4. The circuits diagram of preamplifier.

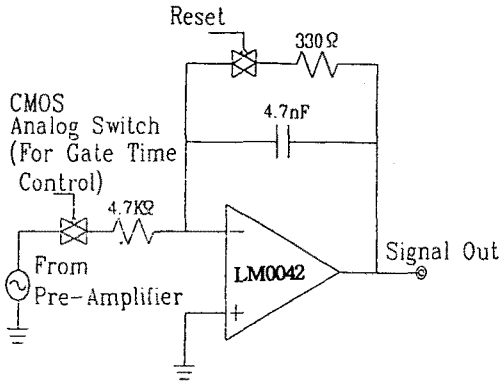


그림 5. 아날로그 적분기.
Fig. 5. Analog integrator

전단 증폭기를 통해 반전 증폭된 형광 신호는 일정한 구간동안 스위칭되어 적분기의 입력단에 연결된다. 적분기는 입력단의 오프셋 전류가 적고 오프셋 조정이 용이한 LM0042 연산증폭기와 누설전류가 거의 없는 고내압 MM(Metalized Mylar) 커패시터로 구성하였다. 리셋시 완전한 방전을 위해 소형 릴레이(CMOS 4066)를 사용하였으며, 방전시 과도한 전류를 방지하기 위해 보호저항을 삽입하였다. 전단증폭기를 통해서 나온 신호는 오실로스코프를 통해서 항상 관찰 가능하게 하였다. 그림 5는 형광 신호를 적분하기 위해 사용한 아날로그 적분기를 나타내고 있다.

그림 6은 형광신호에서 지연시간과 적분구간을 보여주고 있다. 여기서 지연시간을 d 적분을 위한 gate시간을 g 라 둔다. 앞의 지연시간 $7\mu s$ 는 대부분의 유기물들이 내는 짧은 형광을 제거하는 역할을 하며, 지연

시간을 사이에 두고 존재하는 두개의 적분 구간은 형광 초기치를 유도하여 온도변화나 방해물질에 의한 영향을 배제하는데 이용하였다.

그림 6에서 S_1 과 S_2 는 gate 시간동안 아날로그 적분기에 의해서 적분될 값을 나타내고 있다. 두 구간 적분한 값 S_1, S_2 를 이용하여 지수함수적으로 감소하는 형광신호의 수명(τ)과 초기치는 아래수식^[6]으로 구할 수 있다.

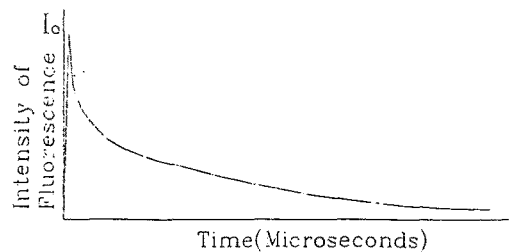
$$\tau = \frac{(d+g)}{\ln(S_1/S_2)} \quad (1)$$

$$I_0 = S_1 / [\tau \cdot e^{-d/\tau} (1 - e^{-g/\tau})]$$

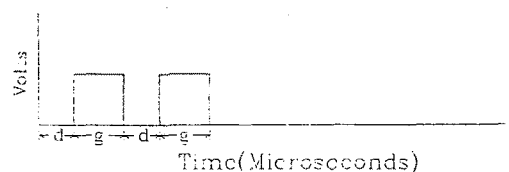
$$= 1 / (d+g) S_1 \ln(S_1/S_2) (S_1/S_2)^{d/(d+g)} \cdot [1 - (S_1/S_2)^{-g/(d+g)}]^{-1} \quad (2)$$

본 연구에서 사용한 우라늄 시료에서 나온 형광의 수명은 상온에서 식(1)에 의해서 $32\mu s$ 로 나타났으며, 형광수명과 신호대 잡음비를 고려하여 지연시간을 $7\mu s$, gate 시간을 $10\mu s$ 로 고정하고 식(2)를 이용하여 형광신호의 초기치를 유도^[6]하였다. 몇 개의 표준시료로부터 유도된 형광초기치들을 이용하여 최소 제곱법으로 calibration한 값으로 실시간으로 우라늄 농도를 측정하였다.

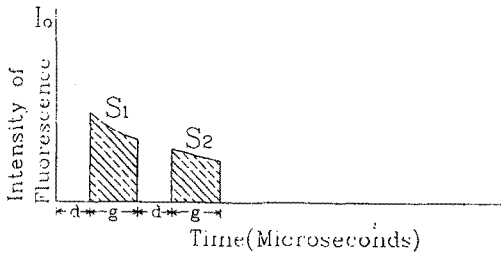
지연구간과 적분구간의 제어는 IC555로 발진 신호를 만들고, 정밀한 펄스발생에서 주로 사용하는 precision



(a)



(b)



(c)

그림 6. 적분구간 결정 및 초기치 유도 방법.

(a) 형광신호; (b) gate 결정을 위한 펄스 폭; (c) 적분될 형광신호(S₁,S₂)

Fig. 6. The method of determination of integral sections and derivation of initial value.

(a) Fluorescence signal; (b) Pulse width of gate determination; (c) Fluorescence signal(S₁,S₂) to be integrated

one short multivibrator 인 4538, 가변저항 및 커패시터를 사용하여 적분구간을 1 μ s 단위로 가변 가능하게 하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1 형광신호 검출

원격제어에 의한 우라늄 형광검출을 위한 실험을 위해 pH=6.0인 표준 시료를 10ppb~ 10ppm¹⁵⁾ 까지 다양하게 만들었으며, optode를 준비한 시료속에 담그면서 농도 변화에 따른 형광 강도의 변화를 측정하였다. 그림 7 은 optode를 사용하여 측정된 형광신호이며, 우라늄 농도가 1ppm 인 시료에서의 형광 신호(위)와 증류수를 사용하여 얻은 신호(아래)를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 형광 측정결과 좋은 특성을 나타내었으며, 증류수에서의 신호는 외부 빛이 대부분 차단되었음을 보여주고 있다.

시료의 농도 변화에 대한 응답속도를 판별하기 위해 저 농도의 우라늄용액에 optode를 담그고 계속 농도를 높이면서 우라늄 형광 변화를 관찰하였다. 측정대상 시료 흐름이 빠르지 않은 곳에서는 시료가 이온 상태로 존재하므로 시료의 농도 변화에 쉽게 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

본 optode는 외부의 빛을 차단하기 위해서 닫힌 상태이므로 측정대상인 시료가 확산에 의해서 optode

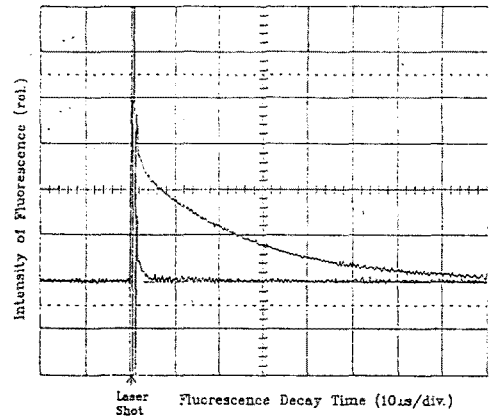


그림 7. Optode를 통해 얻은 형광 신호. ; 1 ppm 우라늄(위), 증류수(아래).

Fig. 7. Fluorescence signal through the optode. ; 1 ppm uranium(up), distilled water(down).

속으로 들어감에 의해서 우라늄 농도의 변화를 측정하므로, 흐름이 큰 시료의 농도 변화 감지에는 쉽게 응답할 수 없다는 단점을 가질 수 있으며, 형광전송측 광섬유를 6 개까지 사용하며, 이 때 optode로부터 받을 수 있는 형광강도는 6 배로 증가하므로, 검출한계나 직선성을 보다 높일 수 있으리라 판단된다.

그림 8은 optode, 광섬유 및 질소레이저를 이용하여 우라늄 농도 변화에 대한 형광 강도의 변화를 측정된 것이며, 0.1ppm~2ppm까지 직선성이 우수하였다. 검출한계는 0.06ppm을 얻었다. 이러한 직선성을 이용하여

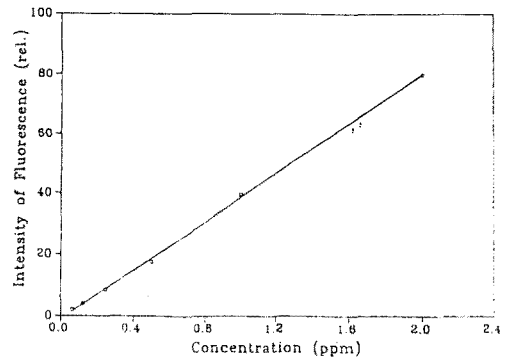


그림 8. 우라늄 농도 변화 대 형광 강도 변화.

Fig. 8. The change of uranium concentration vs the change of fluorescence intensity.

원격 실시간 우라늄 농도 측정을 실현하였다. 레이저 발진 후 모니터에 우라늄 농도를 나타내는데 걸리는 시간은 약 8~10초이며, 대부분의 시간은 질소레이저의 발진 간격에서 소모된다.

또한, 실제 설계 제작한 optode 의 응용을 위해, 재처리 용액과 동일한 시료에서 원격 측정을 시도하여 좋은 결과를 얻었으며, 유연성과 내방사성을 가진 광섬유를 도입할 경우 사람의 접근이 어려운 환경 하에서의 실시간 우라늄 농도 감시에 유용하게 이용되리라 판단된다. 그림 9는 재처리 용액과 동일한 시료(3Mol HNO₃, 우라늄 농도 약 30ppm)에서 측정한 형광 신호이며, 여기 광원을 질소레이저로 사용한 경우(위)와 416nm 의 파장이면서 출력이 질소레이저의 약 1/6 인 색소레이저를 사용한 경우(아래)를 보여주고 있다. 형광강도가 색소레이저에서 다소 강함을 볼 수 있고, 이것은 재처리 용액이 강산이므로 흡수 및 형광파장이 다소 변화했음을 의미한다. 형광수명 역시 질산의 영향으로 변화하여 약 105 μs 로 상당히 길어졌음을 알 수 있다.

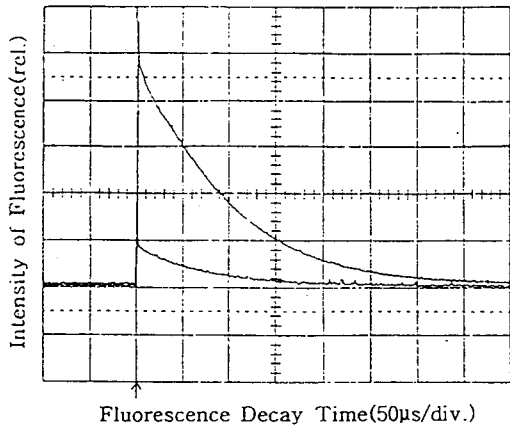


그림 9. 재처리 용액에서의 형광 신호 질소레이저(위)와 색소레이저(아래)

Fig. 9. The fluorescence signal in reprocessing solution. [Nitrogen-Laser(up) & Dye-Laser(down)].

V. 결 론

Optode 와 질소레이저를 이용한 원격제어에 의한 실시간 우라늄 농도 측정법을 개발하였다. 광섬유와 오목거울을 사용하여 시료 속에서 외부 빛을 최대한 차단하면서 레이저 빔과 형광을 동시에 모으는 optode

를 자체 설계 제작하였으며, 이를 이용한 우라늄 농도 측정 결과 검출한계 0.06ppm과 0.1ppm~2.0ppm까지 직선성이 우수하였다. 본 측정 방법은 광섬유와 오목거울을 사용하므로 전자파에 의한 영향을 최소화하고, 원격측정이 가능하여 작업환경이 열악하고 높은 방사능이 존재하는 곳에서의 우라늄농도 측정에 유용하리라 판단된다. 실제 강산인 재처리 용액에서의 시험결과 본 측정법의 유용성을 확인하였다.

Reference

- [1] Christophe Moulin, Stephane Rougeault, Dominique Hamon and Patrick Mauchien, "Uranium Determination by Remote Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence," Vol.47, No. 12, PP. 2007-2012, 1993.
- [2] Haruo FUJIMORI, Tetsuya MATSUI and Kazumichi SUZUKI, "Simultaneous Determination of Uranium and HNO₃ Concentration in Solution by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy," J. Nucl. Scien. & Tech., 25[10], pp.798-804 (Oct. 1988)
- [3] U. Hoepfener-Kramar and E. Mainka, "Zeitaufgeloste Laser-Fluorimetrie in der In-Line Prozebanalytik am Beispiel der Uranbestimmung," R-P No. KFK 4782, (1990).
- [4] G.H. Vickers, R.M. Miller and G.R. Haugen, "Time-Resolved Fluorescence with an Optical-Fiber Probe," Anal. Chim. Acta. 192(1987) 145.
- [5] K.W. Jung, J.M. Kim, C.J. Kim and J.M. Lee, "Trace Analysis of Uranium in Aqueous Samples by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy," Vol. 19, No. 4, PP255, 1987.
- [6] S.M. Lee, J.M. Kim, J.S. Shin and C.J. Kim, "Compensation of Fluorescence Quenching by Extrapolation of Fluorescence Intensity," Anal. Chim. Acta, 264(1992) 125-129.
- [7] G.H. Hieftje and G.R. Haugen, "Correction of Quenching Errors in Analytical Fluorimetry through Use of Time Resolution," Anal. Chim. Acta. 123(1981) 255.

著 者 紹 介



이 상 목

1957년 1월 15일생. 1980년 경북대학교 전자공학과 졸업(학사), 1982년 동대학원 전자공학과 졸업(공학석사), 1996년 동대학원 센서공학과 재학중 박사과정, 1986년 - 현재 원자력

연구소 선임연구원. 주관심분야 : 레이저 계측, 반도체 센서



신 장 수

1951년 8월 24일생. 1994년 한국과학기술원 졸업(박사). 현재 한국원자력연구소.

이 수 미

『센서학회지 제6권 제3호』 논문 97-6-3-07 p. 220참조. 현재 경북대학교 대학원 센서공학과 박사과정.

고 광 략

『센서학회지 제6권 제3호』 논문 97-6-3-07 p. 220참조. 현재 경북대학교 센서기술연구소 전임강사.

강 신 원

『센서학회지 제4권 제1호』 논문 95-4-1-05 p. 34참조. 현재 경북대학교 전자·전기공학부 조교수.