

구리 시료의 정량분석을 위한 LIBS의 최적조건 연구

김승현* · 신희성 · 주준식 · 김호동

한국원자력연구원, 핵주기개발전략연구부
(2009. 1. 22. 접수, 2009. 2. 24. 승인)

Investigation of the optimum condition for the quantitative analysis of Cu sample by Laser induced breakdown spectroscopy

Seunghyun Kim*, Heesung Shin, Junesik Ju and Hodong Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon, Korea

(Received January 22, 2009; Accepted February 24, 2009)

요 약: Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)의 정량분석에 대한 측정의 정확도를 향상시키고자, 플라즈마의 특성을 분석하여, 상대적으로 안정적인 Outer sphere에 해당하는 영역을 측정하는 방법으로 Cu alloy sample을 측정하여 분석하였다. 신호의 높은 재현성을 고려한 측정 조건에서 측정이 수행되었으며, 600 mtorr 진공상태에서 20 mm정도의 크기로 플라즈마를 성장시켜, Outer sphere 영역인 플라즈마 성장방향으로 6.0 mm 지점을 측정하였다. 그 결과 Cu의 선형 분석 R^2 값은 0.9886로, Ni의 R^2 값은 0.9988로 획득하였으며, 측정오차는 Ni의 경우 기존보다는 향상된 0.78%의 측정오차를 획득하였다.

Abstract: A laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) measurement was carried out to derive an optimized measurement condition with a high reproducibility and to grow a plasma sphere to 20 mm high under a 600 mtorr vacuum in order to improve an accuracy of measurement. The measurement of the plasma was taken at a 6.0 mm distance, in the direction of a plasma sphere, from a sample. This location belongs to the outer sphere region in the plasma. The calibration curve of 'Ni' and 'Cu' was acquired by the signal intensity ratio and the atomic ratio for the samples, and linear regression of "Cu" was $R^2=0.9886$, and the linear regression of "Ni" was $R^2=0.9988$. The accuracy of LIBS was improved pre-existence as the measurement error of "Ni" was 0.78%.

Key words : LIBS (laser induced breakdown spectroscopy); Quantitative analysis; Atomic spectroscopy; Analytical instruments

1. 서 론

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)는 레이저 분광학을 기반으로 하는 원소 분석기술로서,

1980년대 초반 Leon J. Radziemski (New Mexico State University)와 David A. Cremers (LANL)에 의해서 개발되어 발전된 원소 분석법이며, LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy) 또는 LIAS (Laser Induced Ablation

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8683 Fax : +82-(0)42-862-7313

E-mail : kimsh76@kaeri.re.kr

Spectroscopy)라고도 불린다. 고출력의 안정된 레이저 빔을 convex lens를 이용해 시료 표면에 focusing하여 조사하면, 시료 표면에서 국소적인 플라즈마가 발생하며 이를 통해 시료의 일부가 증발(vaporization)되어, 원자화(atomization), 이온화(ionization)되는데, 일정 시간이 경과되면 들뜬 상태인 플라즈마가 주변 기체와 상호작용하여 다시 원래의 바닥상태(ground state)로 돌아가면서 에너지준위의 차이에 해당하는 파장의 가시광선을 방출한다. 이 때, 방출되는 에너지는 원소의 종류 및 여기 상태(1st, 2nd excited state등)에 따라 고유의 파장을 갖는데, 표준 시료를 이용해 획득한 각 원소별 고유 특성 peak와 비교함으로써 미지의 시료에 대해 정성분석 및 정량분석을 하는 기술이다.^{4,6}

LIBS를 이용한 시료의 분석은 고체, 액체 또는 기체 등 시료의 형질에 상관없이 측정이 가능하며, 각각의 원소에 대해 독립적인 특성 전이선을 측정하는 것이므로, 한 시료 내의 여러 원소에 대해서도 동시에 측정이 가능하다. 또한 실시간으로 바로 현장에서 측정 결과를 확인할 수 있는 장점이 있으며, 다른 계측 장비에 비해 비교적 간단한 구조를 지녀 그 구성이 용이하고 조작성이 쉬우며, 상대적으로 장치 설치에 대한 비용이 저렴하다는 장점을 아울러 가져, 최근 여러 분야에서 새로운 계측장비로서 많은 연구가 진행 중이다. 이러한 LIBS는 상기의 장점에도 불구하고, 레이저로 유도된 플라즈마의 요동(fluctuation)이 심하여 측정 조건을 최적화하기 어려우며, 시료 표면에서 고출력 레이저의 직접 조사에 따른 표면 손상이 유발되고, 사전에 표준 시료를 통해 얻은 측정 결과가 있어야만 시료에 대한 분석이 가능하다는 단점이 있다. 최근 알려진 LIBS의 각 원소별 측정오차 범위(measurement error ranges)는 대략 1.0~5.0%이며, 최소 측정 한계(detection limits)는 각 원소별로 0.01~1000 ppb 정도인 것으로 알려져 있다.³

본 연구는 LIBS를 이용한 시료의 정량분석을 위해, 레이저로 유도된 플라즈마의 특성을 분석하는 방법으로 측정점을 선정하여 LIBS의 정량분석에 대한 측정오차를 향상시키는데 그 목적이 있으며, 주변에서 쉽게 구할 수 있는 Cu와 Ni 원소를 대상으로 분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 장비 구성

LIBS는 크게 pulsed laser와 gas chamber, 분광기(spectrometer) 및 detector, computer로 구성된다. Fig.

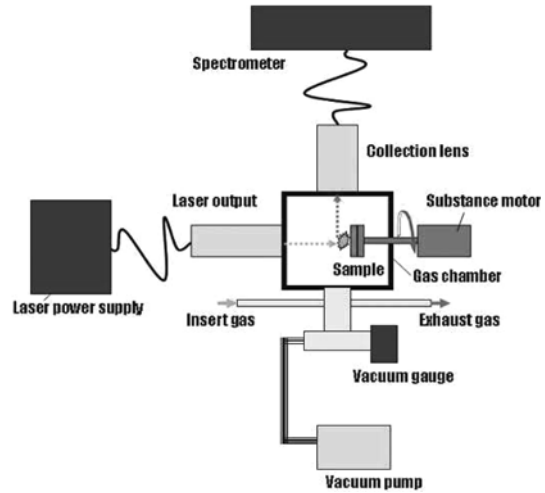


Fig. 1. The composition of the LIBS

1은 연구를 위해 구축된 실제 LIBS의 구성도이다.

먼저, 레이저는 Bigsky Inc. (U.S.A)의 Q-switched Nd:YAG laser를 사용하였으며, 레이저의 총 출력은 50.0 mJ이고, 1064 nm 파장의 레이저 빔을 출력한다. 레이저의 pulse duration은 6~8 ns이며, energy stability는 2%이다. Repetition frequency는 20 Hz이며, 2.8 mm의 beam diameter를 갖는다.

Gas chamber는 SUS 재질의 정육면체 형태로 제작했으며, 레이저 빔의 도입면·플라즈마 빛의 수광면·육안 관찰면을 고려하여 3면에 quartz window를 도입하였는데, 레이저 도입 면(window-1)에서 90° 방향에 플라즈마 불빛을 수광할 수 있는 window-2를 설치하였다. 또한, chamber의 윗면에는 플라즈마 발생을 육안으로 관찰할 수 있는 window-3을 도입하였다. 레이저 도입면 맞은편에는 회전이 가능한 시료 지지대를 설치하였는데, 시료 표면에 고출력 레이저에 의한 시료 손상을 최소화하고자 지지대를 10 rpm 정도의 substance motor를 연결하여 지지대 자체를 회전할 수 있도록 제작하였다. 시료 한 점에만 레이저 빔을 조사하면 시료 표면에 손상 주어져, 결과적으로 시료 표면에서 플라즈마 생성 지점을 후퇴시키고 측정되는 신호세기를 감소시키는 결과를 가져오며, 시료 자체의 비균질성을 고려해서 시료의 한 점을 조사하는 것보다 시료를 회전시켜 여러 점을 조사하는 것이 유리하기 때문이다.

분광기(spectrometer)는 Ocean Optics Inc.의 HR 2000+spectrometer를 사용하였으며, CCD type의 detector가 내장되어 있다. 2048×4 pixels로 이루어져 있으며, 0.1 nm (FWHM)의 분해능을 가지고 있고, integration

Table 1. Description of sample

sample name	Cu	Ni	Zn	Mn
Constantan sheet	52.5%	47.5%		<2%
Cupro nickel sheet	70%	30%		
Nickel silver sheet	62%	18%	20%	

time은 2.1 ms이다. 총 7 개의 HR 2000+spectrometer를 병렬로 연결하여 측정하게끔 설계되어 있으나, 본 연구목적에 맞추어 4 개의 spectrometer를 사용하여 300~600 nm의 범위를 측정하도록 설치하였으며, 실제 측정은 매 측정 시마다 background noise를 측정한다. 이 background noise를 다시 새로운 ground로 저장하고, 시료에 대한 측정을 실시하여 측정의 정확성을 높이도록 되어있다.

LIBS 구성기기는 computer와 연결되어 자동으로 제어되며, 제어 및 측정 결과의 획득은 Ocean Optics®의 OOILIBS program에 의해서 이루어지고, 데이터에 대한 분석은 OriginPro7을 이용하여 수행하였다.

2.2. 시료

LIBS의 기본적인 성분 테스트와 정량분석에 대한 측정오차를 분석하기 위해, 비교 측정 자료가 많은 일반적인 금속 중에 Cu와 Ni로 구성된 합금 시료를 측정 시료로 사용하였으며, 실험에는 Nilaco corporation (Japan)에서 제작한 3종의 Cu alloy sheet를 사용하였다. 측정 시료에 대한 정보는 아래의 Table 1과 같다.

2.3. 실험 방법 및 분석

먼저 신호의 재현성을 고려하여, 실험을 통하여 획득한 결과를 바탕으로 측정의 최적조건을 설정하였다.⁵ 레이저의 출력은 18.75 mJ로 조절하고, 50 회 레이저 조사 후, 한 번의 결과값을 획득할 수 있도록 조절하였다. 플라즈마 주변 기체는 He의 경우가 가장 재현성이 높으나, 플라즈마의 분리와 시료 표면에서의 입사한 레이저 빔의 반사로 인한 측정 신호의 왜곡을 최소화하고자 플라즈마 불꽃을 성장시키기 위해 600 mtorr 이하의 진공상태로 측정 조건을 설정하였다. 각각의 측정은 동일 조건하에서 30 회씩 반복 측정하여, 그 결과값을 통계적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마의 특성 분석 및 측정점 선정

LIBS에서 유도된 플라즈마는 대기 중에서는 국소적

인 섬광형태를 취하나, 주변 공기의 압력이 낮아질수록 유도되는 플라즈마의 크기는 증가하게 되고, 플라즈마 불꽃 자체가 -inner sphere와 outer sphere로 구별되게 되는데, 여기서 inner sphere는 outer sphere보다 그 자체의 밝기가 더 밝으며, 주로 중성원자보다는 이온으로 구성되어 있고, outer sphere의 경우 상대적으로 이온보다는 중성 원자가 우세하게 구성되어 있는 것으로 알려져 있다.¹⁷ LIBS를 이용한 시료의 정량분석은 높은 재현성의 플라즈마 유도와 더불어 플라즈마의 측정위치를 조절하는 것이 매우 중요하며, 상대적으로 안정적인 중성원자가 우세한 outer sphere를 측정하는 것이 타당하다.

플라즈마의 특성을 파악하기 위해, chamber내의 압력을 점차 낮추어 가며 플라즈마의 형태를 관찰하고, 플라즈마의 위치별 신호 세기를 분석하였다. 실험 결과로, chamber 내 압력이 15 torr에서 플라즈마의 성장이 시작되었으며, 900 mtorr 이하의 진공 상태에서는 플라즈마 불꽃 자체가 inner sphere와 outer sphere로 분리되기 시작하였고, 600 mtorr에서 확연히 그 분리가 가능하였다. 또한, 600 mtorr 진공 상태에서 플라즈마의 크기는 성장방향으로 최대 20 mm까지 성장시킬 수 있었으며, inner sphere와 outer sphere의 경계는 플라즈마 성장방향으로 대략 5.0 mm 인근에서 형성되었다. 이 때 플라즈마의 위치별 신호세기를 측정한다. 그 값을 atomic ratio로 나누어 relative ratio 값을 계산하여 이를 통해, 위치별 신호 분석 및 측정점에 대한 정규성 검증을 실시하였다. Fig. 2는 600 mtorr의 진공상태에서 형성된 플라즈마의 위치별 신호세기를 나타내며, 플라즈마의 성장 방향으로 collecting lens를 이동시키면서 얻어진 결과이다. 여기서, 측정

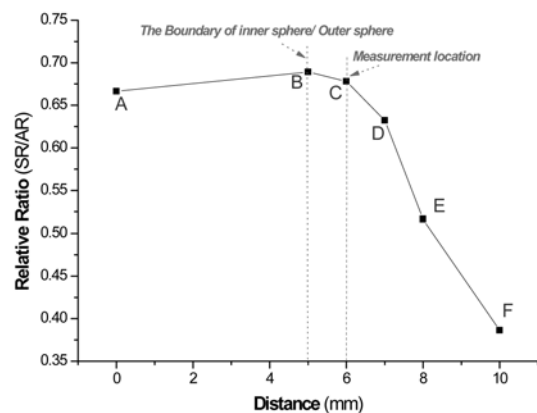


Fig. 2. Signal variation for the distance measurement location

지점 B는 inner sphere와 outer sphere의 경계이다. 신호의 세기는 inner sphere의 영역인 A~B구간에서는 거의 일정하다가 inner sphere와 outer sphere의 경계면에서 가장 큰 신호 세기가 획득되었다. 하지만, outer sphere 구간인 B~F 구간에서는 신호 세기가 급속하게 감소하였다.

이에 측정 지점은 outer sphere 영역이면서 신호 세기도 상대적으로 크게 측정되는 C점(6.0 mm)을 측정점으로 선정하는 것이 타당하다는 결론을 내렸다.

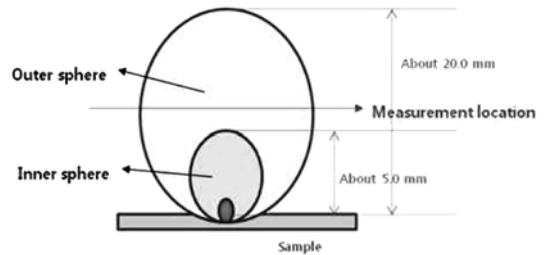


Fig. 3. Measurement positioning.

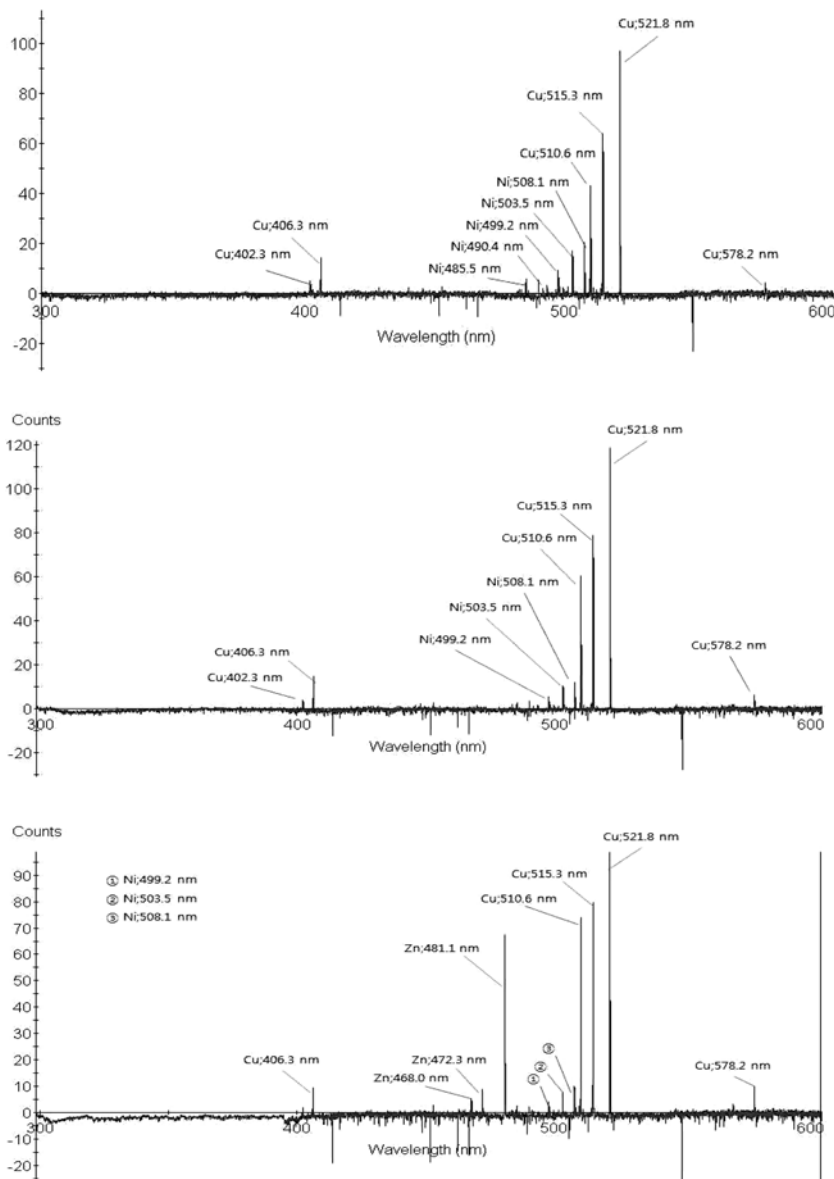


Fig. 4. LIBS spectrum of the Cu alloy samples.

Fig. 3은 플라즈마의 성장과 측정점 선정을 보여준다.

3.2 Cu alloy sample을 이용한 성능검사 및 정량분석

3종의 Cu alloy sheet를 이용하여 동일한 조건에서 30회씩 반복측정을 실시한 다음, 각각의 원소별로 signal intensity가 5 이상이 되는 전이선을 3개씩 선택하였는데, Cu의 경우, 510.6 nm, 515.3 nm, 521.8 nm

를 선택하였으며, Ni의 경우 499.2 nm, 503.5 nm, 508.1 nm를 분석을 위한 전이선으로 선택하였다. Fig. 4는 3종의 시료에 대한 각각의 LIBS spectrum을 보여준다. 하나의 spectrum data를 통해서 는 그림과 같이 시료의 정성 분석만이 가능하며, 정량 분석은 각각의 시료에 대한 결과값을 상호 비교하여 획득할 수가 있다. Fig. 5은 위에서 선정 한 전이선에 대해 실험을 통해 얻어진 신호비와 원소비를 통해 획득한 각각의 calibration

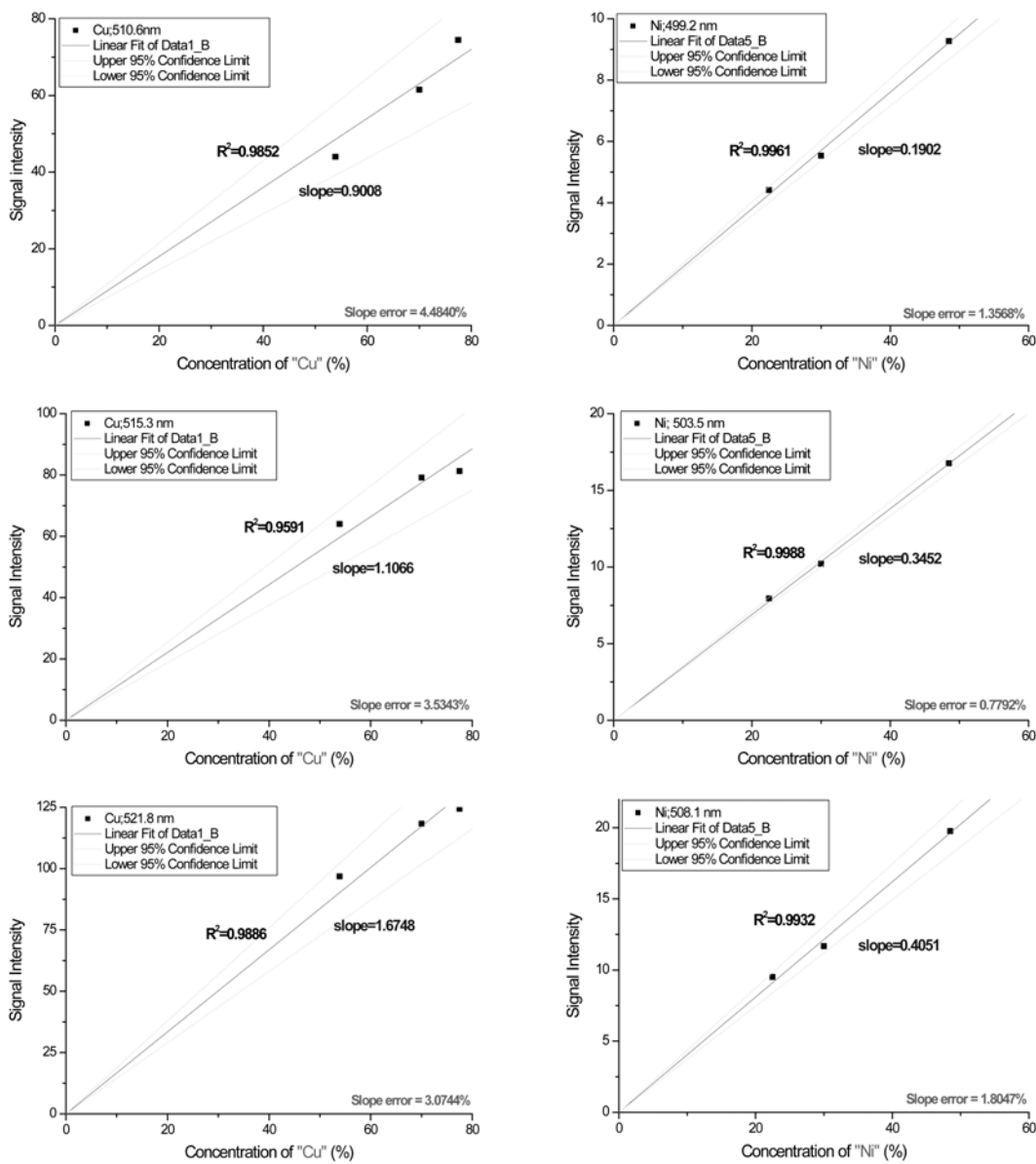


Fig. 5. Calibration curve of 'Cu and Ni'.

Table 2. Linear regression and Error of the Calibration curve

	R ²	SD	Slope	Error(%)
Cu 510.6 nm	0.9852	4.7467	0.9008	4.4840
515.3 nm	0.9591	4.5958	1.1066	3.5343
521.8 nm	0.9886	6.0509	1.6748	3.0744
Ni 499.2 nm	0.9961	0.1582	0.1902	1.3568
503.5 nm	0.9988	0.1652	0.3452	0.7792
508.1 nm	0.9932	0.4484	0.4051	1.8047

curve를 나타내며, Table 2는 획득한 calibration curve에 대한 선형분석 및 측정오차를 분석한 결과이다.

각각의 전이선들에 대한 선형분석 및 측정오차를 분석한 결과, 하나의 원소에서 발생한 전이선일 경우에도, 획득한 calibration curve에 대한 정보(R², slope, error)는 각각 상이하게 분석되었으며, 측정의 정확성을 위해서는 calibration curve에 대한 상호 비교를 통하여 상대적으로 정확성이 우수한 전이선을 선별하는 과정이 필요하다.

Cu의 경우, linear regression 및 측정오차가 상대적으로 우수한 521.8 nm을 측정에 대한 기준 전이선으로 선별하는 것이 적절하며, Ni의 경우에도 linear regression 및 측정오차가 상대적으로 우수한 503.5 nm을 측정에 대한 기준 전이선으로 선별하는 것이 적절하다.

통상적으로 알려진 Cu에 대한 측정오차는 1.00~3.50%이며, Ni에 대한 측정오차는 2.50~5.00%로 알려져 있으나³, 플라즈마 구별에 의한 측정점 선정으로 Cu에 대해 3.07%의 측정오차를, Ni에 대해서는 0.78%의 만족할 만한 측정오차를 획득하여, 결과적으로 LIBS의 일부 원소(Ni)에 대한 측정 정확도를 향상시켰다.

4. 결 론

본 연구에서는 LIBS를 이용한 정량분석에 대해 측정의 정확도를 높이고자 플라즈마의 특성 분석을 수행하고, 이를 바탕으로 분석에 적절한 측정점을 선정하였으며, Cu alloy sample을 이용한 성능 테스트를 실시하였다.

플라즈마는 600 mtorr 이하에서 -inner sphere와 outer sphere로 구별되는 것을 확인했으며, 상대적으로 안정적인 outer sphere영역을 측정하는 것이 정량분석을 위해 적절하다는 것을 확인하였다. 한 원소의 전이선이라도 서로 다른 calibration curve로 획득될 수 있고, 해당

원소에 대한 반복 측정과 통계 분석을 통해 상대적으로 높은 정확성을 갖는 전이선을 선별할 수 있었으며, 이를 통해 Cu에 대해 LIBS의 측정오차를 3.07%로 얻었으며, R² 값은 0.9886으로 획득하였다. 또한, Ni에 대한 LIBS의 측정오차를 0.78%로 만족할 수준으로 획득하였으며, R² 값은 0.9988로 획득할 수가 있었다. 결과적으로, 플라즈마의 성장으로 인한 측정점의 선정과 반복측정을 바탕으로 한 전이선 분석으로 LIBS의 일부 원소(Ni)에 대한 정량분석의 측정 정확도를 향상시킬 수가 있었다.

참고문헌

1. H. K. Cha, K. S. Song, D. H. Kim, K. H. Yang, E. C. Jung, D. Y. Jeong, Y. J. Yi, S. M. Lee, K. H. Hong, J. M. Han, B. D. Yoo, S. P. Rho, J. H. Yi, H. M. Park, B. H. Cha, S. M. Nam and J. M. Lee, "Development of Atomic Spectroscopy Technology: Development of Ultrasensitive Spectroscopic Analysis Technology", 69-89, KAERI, Korea (1997).
2. H. K. Cha, K. S. Song, Y. J. Rhee, D. H. Baik, J. S. Shin, D. H. Kim, K. H. Yang and J. H. Yi, "Development of Atomic Spectroscopy Technology: Development of Ultrasensitive Spectroscopic Analysis Technology", 97-131, KAERI, Korea (1994).
3. T. K. Li, S. Y. Lee, M. C. Miller, M. T. Swinhoe, J. B. Marlow and H. O. Menlove, "Safeguardability of Advanced Spent Fuel Conditioning Process", 40-49 (2006).
4. Y. I. Lee, K. S. Song and J. Sneddon, "Laser-Induced Breakdown Spectrometry", Susan Borioti, Nova, U.S.A (2000).
5. S.-H. Kim, "Accuracy improvement of LIBS for plasma sphere control", CNU, Korea (2008).
6. J. Sneddon, Y.-I. Lee and K. S. Song, *Advances in atomic spectroscopy*, 7, 287-360(2002).
7. Y.-I. Lee, "Development of Optical-fiber Laser-induced Breakdown Spectroscopy for Real-Time Elemental Analysis", 43, KAERI, Korea (1999).
8. G. Galbacs, I. B. Gornushkin, B. W. Smith and J. D. Winefordner, *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 1159-1173(2001).
9. R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, S. Ribezzo, H. J. L. van der Steen and M. Angelone, *Appl. Phys. B*,

- 65, 101-107(1997).
10. N. Glumac and G. Elliott, *Optics and Laser in Engineering*, **45**, 27-35(2007).
11. J. Sneddon, T. L. Thiem and Y.-I. Lee, "Lasers in analytical atomic spectroscopy" (1997).
12. D. Body and B. L. Chadwick, *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, 725-736(2001).
13. R. Kransniker, V. Bulatov and I. Schechter, *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, 609-618(2001).
14. J. O. Caceres, J. Tornero Lopez, H. H. Telle and A. Gonzalez Urena, *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, 831-838(2001).
15. I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudako, F. Roubani-Kalantzopoulou and M. Kompitsas, *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, 671-683(2001).