

## Raman Spectrometer for Detection of Chemicals on a Road

Yeon Chul Ha<sup>1†</sup>, Jae Hwan Lee<sup>1</sup>, Young Jin Koh<sup>1</sup>, Seo Kyung Lee<sup>2</sup>, and Yun Ki Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Agency for Defense Development, Yuseong P.O.Box 35, Daejeon 34060, Korea

<sup>2</sup>Samyang chemical Co., Ltd., 251-3, Seoksu-dong, Manan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do, Korea

(Received March 21, 2017; Revised manuscript April 7, 2017; Accepted April 13, 2017)

In this paper, a Raman spectrometer is designed to detect chemicals contaminating the ground. The system is based on Raman spectroscopy, which is spectral analysis of scattered light from chemicals, induced by a laser. The system consists of a transmitting-optics module with a laser to induce Raman-scattered light from the sample, a receiving-optics module to collect the scattered light, and a spectrograph to separate the collected light into a wavelength spectrum. The telescope, a part of the receiving-optics module, is designed to produce a focal spot in the same position for variable measurement distances using the code V simulator, considering the distance change between the system and the road. The Raman spectra of 12 chemicals on a glass surface and on a concrete sample were measured. Intensity differences between the Raman spectra acquired on a glass surface and on a concrete sample were observed, but the characteristics of the spectra according to the chemicals on them were similar. Additionally, the Raman spectrum of PTFE (polytetrafluoroethylene) was measured at various distances. The measured and simulated optical throughputs were similar. In conclusion, it is confirmed that with this system the Raman spectrum can be measured, irrespective of the distance change.

Keywords: Raman, Lidar, UV, Chemical, Laser

OCIS codes: (280.1545) Chemical analysis; (280.3640) Lidar; (300.6540) Spectroscopy, ultraviolet

### 지표면 화학물질 측정을 위한 라만분광장치

하연철<sup>1†</sup> · 이재환<sup>1</sup> · 고영진<sup>1</sup> · 이서경<sup>2</sup> · 김윤기<sup>2</sup>

<sup>1</sup>국방과학연구소

Ⓣ 34060 대전광역시 유성우체국 사서함 35호

<sup>2</sup>삼양화학공업

Ⓣ 13904 경기도 안양시 만안구 석수동 251-3

(2017년 3월 21일 받음, 2017년 4월 7일 수정본 받음, 2017년 4월 13일 게재 확정)

본 연구에서는 오염된 지표면의 화학물질을 탐지하기 위해 라만 라이더 기반의 지표면 화학물질 탐지 시스템을 설계하고 제작하였다. 화학물질에 레이저를 조사하였을 때 나오는 라만 산란광을 측정하여 측정 시료의 분광정보를 얻는 라만 라이더 시스템은 측정 시료의 라만 산란광을 유도하는 레이저를 포함한 송광부와 라만 산란광을 수광하는 수광부, 수광된 광을 파장별로 나눠주는 분광부로 구성된다. 측정거리가 변하여도 수광부에 의해 집광되는 광이 동일한 위치에 집속되도록 code V 시뮬레이터를 사용하여 광학계를 설계하였다. 총 12종의 화학물질이 유리 와 콘크리트 위에 있을 때 라만 스펙트럼을 측정하여 비교한 결과 라만 스펙트럼의 특성이 유사하지만, 세기에 차이가 있는 것을 관찰하였다. 고체 시료인 PTFE (polytetra-fluoroethylene)를 사용하여 시스템과의 거리 변화에 따른 라만 스펙트럼의 세기를 비교한 결과 시뮬레이션에서 얻은 거리에 따른 수광 효율과 유사한 것을 확인하였다. 결론적으로 본 시스템을 이용하여 다양한 거리에서도 화학물질의 라만 스펙트럼 측정이 가능함을 확인하였다.

Keywords: 라만, 라이더, 자외선, 화학물질, 레이저

OCIS codes: (280.1545) Chemical analysis; (280.3640) Lidar; (300.6540) Spectroscopy, ultraviolet

<sup>†</sup>E-mail: [hyc0311@add.re.kr](mailto:hyc0311@add.re.kr)

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

## I. 서 론

우리나라의 화학 산업은 지속적으로 성장하여 그에 따라 화학물질 취급량도 매년 증가하는 추세이다. 우리나라 환경부에서는 화학물질로 인한 국민건강 및 환경상의 위해를 예방하고, 화학물질로 인해 발생하는 사고에 신속히 대응하여 화학물질로부터 국민의 생명과 재산을 보호하기 위해 화학물질관리법을 통해 관리하고 있다. 그 중에서도 화학사고의 발생 가능성이 높거나 화학사고가 발생한 경우 그 피해 규모가 클 것으로 우려되는 화학물질을 유해화학물질로 규정하였다. 유해화학물질에 의한 화학사고의 경우 폭발 및 화재가 발생하지 않더라도 강한 독성에 의해 인체에 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 또한 미량으로도 막대한 인명피해를 줄 수 있으므로 오염 지역을 신속하게 탐지하고 대처하는 것이 중요하다.

화학물질을 측정하기 위해 이온이동도법(ion mobility spectroscopy: IMS), 광이온화법(photoionization), 라만분광법(raman spectroscopy) 등 다양한 방법이 사용되고 있다. IMS란 대기 중의 화학물질을 포함한 공기를 장비 내로 포집하여 이온화시킨 후 이를 전기장 하에서 이동시켜 포집전극에 도착하는 시간 차이를 측정하는 장비이며, 광이온화법은 화학가스에 자외선을 조사하여 양이온을 만들고 이 양이온이 전압이 가해진 전극에 의해 포집될 때 화학가스 이온전류의 신호 패턴 및 강도를 바탕으로 상대적 신호특성을 측정하는 방법이다<sup>[1]</sup>. IMS와 광이온화법의 경우 민감도가 높은 반면 화학물질을 취득해서 측정해야 하며, 기체 상태의 화학물질만 측정하는 제약이 있다.

라만분광법은 단색광의 레이저를 화학물질에 조사하였을 때 나오는 비탄성 산란(inelastic scattering) 광을 측정하여 화학물질의 정보를 가진 스펙트럼을 얻는 분광학적 기법이다. 빛을 이용하여 측정하기 때문에 시료를 취득하는 행위 없이 실시간 측정이 가능하며, 기체, 액체, 고체, 에어로졸 등 모든 형태의 화학물질을 비파괴적으로 측정할 수 있다<sup>[2-6]</sup>.

본 연구에서는 라만분광법을 이용하여 지표면에 누출된 화학물질을 측정하는 시스템을 설계 제작하였다. 시스템은 라만 라이더(light detection and ranging: LIDAR)를 기반으로 구성하였고, 유도광원으로 자외선(ultraviolet: UV) 레이저를 적용하여 태양광·형광의 간섭 없이 야외측정이 가능하도록 하였다<sup>[7,8]</sup>. 또한 수광부는 줌 방식을 적용한 망원경을 설계 제작하였다. 망원경은 레이저 거리측정기로 측정된 지표면의 거리 정보를 받아 자동으로 초점을 보정하여, 지표면에 누출된 화학물질 측정 시 측정 거리가 변화하더라도 측정 가능하도록 제작하였다. 제작된 시스템을 통해 유해화학물질로 지정된 화학물질의 라만 스펙트럼과 콘크리트 시편 위 화학물질에 대한 라만 스펙트럼도 측정하여 순수 화학물질과 지표면 위의 화학물질의 라만 스펙트럼 특성을 비교하였다. 또한 측정 거리 변화에 따른 PTFE의 라만 스펙트럼을 측정하여 시뮬레이션 결과와 비교하였으며, 이를 통해 지표면의 높이 변화에도 화학물질의 라만 스펙트럼 측정이 가능함을 확인하였다.

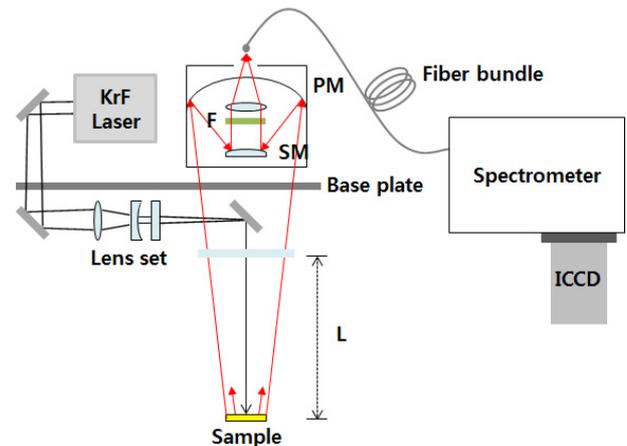
## II. 실험장치 및 방법

본 시스템은 화학물질의 라만 산란을 유도하는 레이저와 레이저 빔을 지표면의 화학물질로 집속하는 송광부와 화학물질과 레이저 빔이 상호작용하여 발생한 라만 산란광을 집광하는 수광부, 수광된 광을 파장별로 분리해주는 분광부와 송수광부 제어 및 분광 신호를 분석해주는 신호처리부로 구성되며, 구성도는 그림 1과 같다.

### 2.1. 송광부

유도 광원인 레이저는 태양광과 지표면에서 발생하는 형광의 간섭없이 라만 산란광을 측정하기 위해 중심파장 248.35 nm인 GAM사 KrF 레이저를 적용하였으며, 상세 사양은 표 1과 같다.

레이저 빔이 수광부와 동축을 유지하면서 화학물질로 조사시키기 위해 248.35 nm에서 99.5%의 반사율을 갖는 거울(mirror) 4개를 설치하였다. 송수광부가 장착되는 베이스플레이트(baseplate)를 기준으로 레이저와 1차 조향경은 윗면에 장착되며, 2-4차 조향경은 아랫면에 장착하여 시스템 내부에



PM: Primary Mirror, SM: Secondary Mirror, F: Raman Filter  
L: stand-off distance

**Fig. 1.** A schematic diagram of the raman LIDAR system for detection of chemical on road.

**Table 1.** The specification of laser

Parameter	Value
Type	KrF
Wavelength (nm)	248.35
Linewidth (pm)	25
Max. energy (mJ)	10
Max. repetition rate (Hz)	250
Pulse width (ns)	10
Beam size (mm)	3×6
Divergence (mRad)	1×2

서 무작위로 산란되는 레이저 빔이 수광부 잡광(noise)으로 기여하지 않도록 하고, 시스템이 소형화 되도록 하였다.

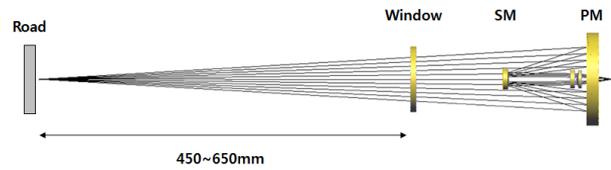
레이저 토출부에서부터 측정하고자하는 지표면 위치까지의 거리는 약 1,365 mm이며, 레이저 빔의 발산각을 고려하였을 경우 측정면에서 레이저 빔 크기는 약 5.7×11.5 mm이다. 라만 산란광의 세기는 레이저 빔 밀도에 비례하므로 레이저 빔 밀도를 높이고 수광부 광학 설계 효율을 고려하여 측정면에서 φ3 mm의 평행광이 되도록 3장의 렌즈로 구성된 콜리메이터(collimator)를 설계 제작하였다. 콜리메이터는 구면 렌즈 1장과 실린더 렌즈 2장이 서로 직교하도록 구성하였다. 레이저 빔은 직사각형의 형태를 가지고 발산하므로 구면 렌즈는 레이저 빔이 수렴하도록 하고, 실린더 렌즈는 레이저 빔 단축과 장축의 배율을 각각 다르게 조정할 수 있도록 하며 단축의 경우 1 배율, 장축의 경우 0.5 배율로 구성하였다.

### 2.2. 수광부

본 시스템은 차량에 장착하여 차량 주행 중 사용하는 것을 목표로 한다. 주행 중 지표면의 높이가 변화하더라도 수광부에 의해 집광되는 광이 동일한 배율로 카세그레인 방식의 축대칭 반사망원경을 설계하였다. 축대칭 반사망원경은 모든 반사경이 하나의 축을 공유하는 형태로 만들어지므로 구조가 단순하다는 장점이 있는 반면 부경에 의한 차폐현상이 발생한다. 따라서 축대칭 구조로 반사망원경을 제작할 경우 부경에 의한 차폐율을 낮추는 설계를 하는 것이 중요하며, 본 연구에서도 이를 고려하여 설계 제작하였다.

수광부의 설계개념을 가시적으로 표현하면 그림 2와 같다. 윈도우는 차량에 장착하였을 때 최하단 부분이며, 광학계 설계 시 지표면의 높이 변화는 지표면과 윈도우 간 거리를 기준으로 하였다. 구동성 및 차폐율을 고려하여 주경을 움직여 물체거리 변화에도 초점거리가 유지되도록 하였고, 주경 구동은 Equipment solution사의 LFA-2010 제품을 사용하였다. 라만필터의 효율을 높이기 위해 부경은 수광된 빔을 평행광으로 만들어주고 비구면렌즈 1장을 사용해 집속되도록 하였다. 비구면렌즈에 의해 집속된 빔은 광섬유용치(optical fiber bundle)를 통해 분광부로 전달되므로 광섬유용치의 개구수(numerical aperture: NA)와 직경을 고려하여 NA 0.22, φ1 mm 안에 모든 광을 수광하도록 설계하였으며, 이미지 결상 광학계가 아니므로 변조전달함수(modulation transfer function: MTF)보다 수광되는 광량을 늘리는 것을 목표로 설계하였다.

좁은 망원경의 광학계 사양은 시스템 요구 조건으로 주어진 전체 광학사양에 의해 결정된다. 송광부에 의해 화확시료에 조사되는 레이저 빔이 φ3 mm이고, 광섬유용치의 직경이 φ1 mm이므로 망원경의 배율은 0.33이다. 수광되는 광량을 늘리기 위해 주경의 크기는 클수록 좋지만 주경을 구동하는 장치의 사양과 광 설계 사양인 Etendue를 고려하여 주경은 직경 6 inch의 알루미늄 재질로 된 반사경을 사용하였다. 기타 요구조건을 기준으로 설정된 좁은 망원경 광학계의 설계사양은 표 2와 같다. 수광효율은 레이저에 의해 유도된 라만 산란광이 램버시안(lambertian) 형태로 발산각 10°로 발광할 때 광섬유용치



PM: Primary Mirror, SM: Secondary Mirror

Fig. 2. The receiving optics system.

Table 2. The specification of telescope

Parameter	Value
Wavelength range (nm)	250~272
Center wavelength (nm)	260
Magnification	×0.33
Main tube length (mm)	<140
Range of motion	10
Stand-off distance (mm)	450~650
Telescope throughput (%)	>50

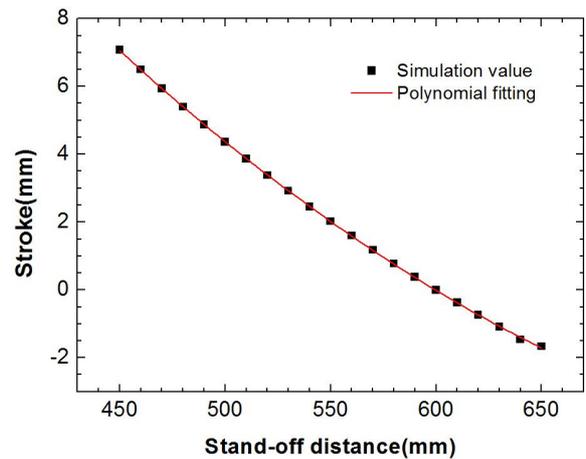


Fig. 3. Correction distance of primary mirror according to measured distance.

로 입사되는 광량의 비율을 나타낸다.

광학계 설계는 Code V를 사용하였고 광량 분석은 조명 시뮬레이션 전문 프로그램인 LightTools를 사용하였다. 그림 3은 지표면과 윈도우 간 거리 변화에 따른 주경의 이동 거리를 나타내며, 총 이동량은 7.8 mm이다. 이 결과를 바탕으로 그린 추세선은 식 (1)을 따른다.

$$y = 7 \times 10^{-5} \cdot x^2 - 0.116 \cdot x + 45.91 \quad (1)$$

여기서  $y$ 는 주경의 이동 거리이며,  $x$ 는 지표면과 윈도우 간 거리이다. 위 식을 적용하여 거리측정기를 통해 측정된 거리를 변환하여 자동으로 주경의 위치를 이동시켜 초점을 조절하도록 하였다.

LightTools 프로그램을 통해 분석한 수광효율은 그림 4에 나타내었다. 주경을 제어하였을 경우 지표면과 윈도우 간 거

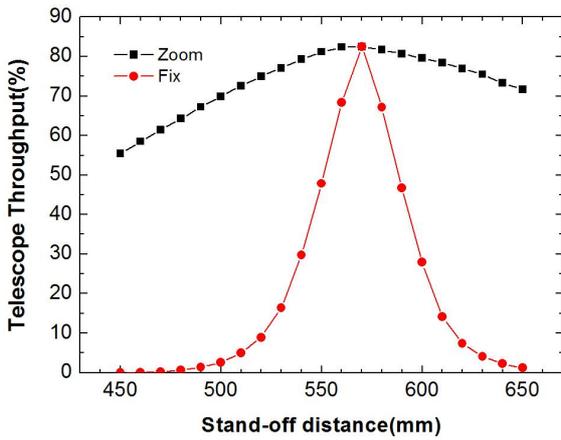


Fig. 4. Telescope throughput according to measurement distance.

리가 450 mm일 때 최소 수광효율로 55.5%이었으며, 570 mm 일 때 최대 수광효율 82.46%이었다. 최대 수광효율을 갖는 위치에 주경을 고정하고 지표면과 윈도우 간 거리 변화에 따른 수광효율을 분석한 결과 최대 수광효율은 주경을 제어하였을 때와 동일하나 지표면과 윈도우 간 거리 450 mm에서 수광효율은 0%로 라만 산란광을 수광할 수 없는 것을 확인할 수 있었다.

### 2.3. 분광부

수광부에 의해 집광된 라만 산란광은 광섬유를 통해 분광부로 전송된다. 분광부는 라만 산란광을 파장별로 분해하여 최종적으로 라만 스펙트럼으로 나타낸다. 3600 gr/mm 인 고밀도 회절격자를 사용하여  $f/\# = 2$ 인 체르니터너 방식의 분광계를 구성하였으며, 검출기로 미약한 라만 산란광을 증

폭하고 형광을 배제하기 위해 증폭과 고속 게이트(gate)가 동시에 가능한 ICCD (Intensifier charge-coupled device)를 적용하였다. ICCD는  $26 \times 26 \mu\text{m}$  크기의 픽셀(pixel)이  $1024 \times 255$ 로 배열되어있으며, 수 ns까지 게이트가 가능하다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 화학물질 라만 스펙트럼

본 연구에서 구성한 시스템을 통해 유해화학물질로 규정된 화학물질 중 Acrylic acid, Acrylonitrile, Allyl alcohol을 포함하여 총 12종의 라만 스펙트럼을 측정하였다. 측정 위치에 커버 글라스를 놓고 화학물질 1  $\mu\text{l}$ 를 각각 점적한 후 라만 스펙트럼을 측정하였다. 이때, 레이저 출력은 4.5 mJ이었고 반복률은 20 Hz이었다. 그림 5는 측정된 화학물질 라만 스펙트럼이며 레이저 펄스 50개에 대한 평균 라만 스펙트럼이다. 12종의 화학물질은 각각 다른 분자구조를 가지므로 라만 스펙트럼 특성 또한 다르게 나타난다. 이와 같이 화학물질의 고유 라만 스펙트럼 특성을 분석하여 화학물질들을 구별할 수 있다.

화학물질의 라만 스펙트럼 측정 중 레이저와 수광부 경로 있는 공기 중의 산소와 질소의 라만 피크도 같이 측정된다. 그림 5에서 빨간색 선은  $1555 \text{ cm}^{-1}$ 로 산소( $\text{O}_2$ )의 라만 피크이며, 파란색 선은  $2331 \text{ cm}^{-1}$ 로 질소( $\text{N}_2$ )의 라만 피크이다. 이는 상대적으로 라만산란광 세기가 약한 Acrylic acid와 Formic acid, Nitric acid의 라만 스펙트럼에서 더 두드러지게 나타난다.

### 3.2. 지표면 위 화학물질 라만 스펙트럼

세계 주요 도시의 지표면은 상당부분 콘크리트(concrete)로 포장되어 있다. 따라서 콘크리트 시편 위에 화학물질 1  $\mu\text{l}$ 를

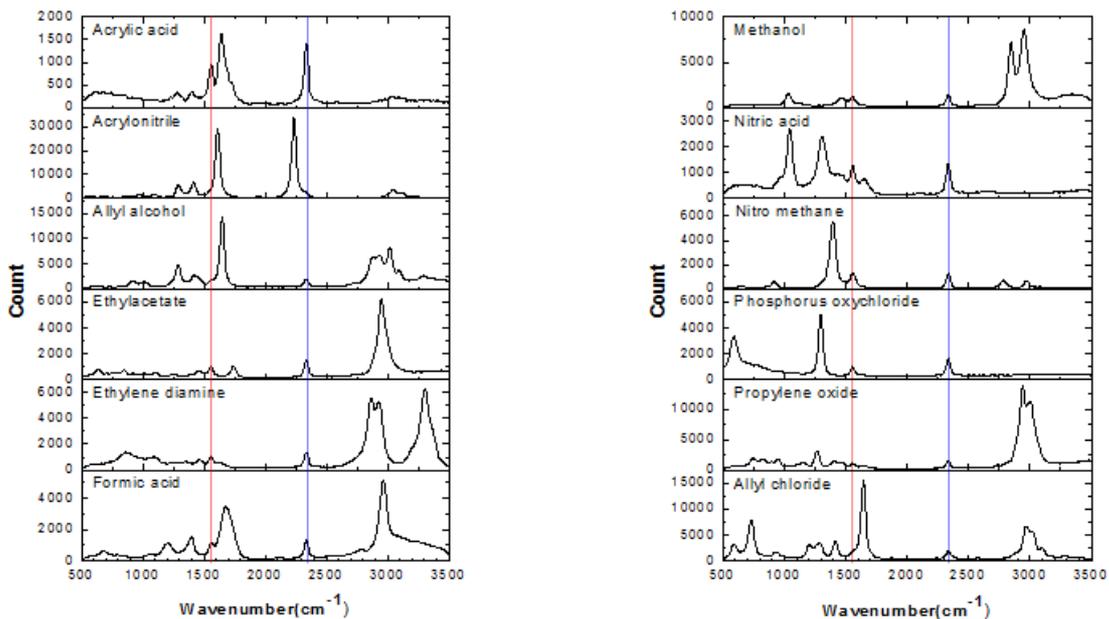


Fig. 5. The Raman spectrum of 12 species' chemical contaminant on glass.

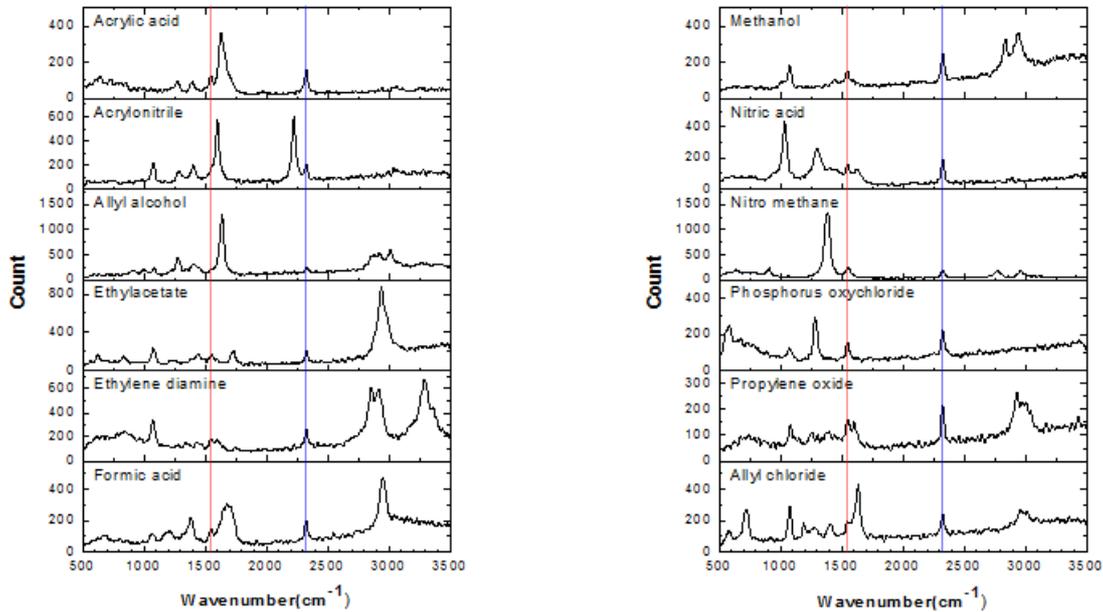


Fig. 6. The Raman spectrum of 12 species' chemical contaminant on concrete.

각각 점적한 후 라만 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과는 그림 6에 나타내었다. 순수 화학물질만 측정하였을 때 보다 라만 산란광의 광자 수가 약 1/4~1/50로 감소하였지만 화학물질의 주요 특성 피크는 모두 측정되었다. 글라스 위에 시료를 점적할 경우 시료는 표면장력에 의해 반구 형태로 형성되어 일정한 깊이(depth)를 가지는 반면에 콘크리트 시편 위에 시료를 점적할 경우 콘크리트에 대부분 흡수되어 레이저 광이 투과할 수 있는 시료의 깊이가 극히 짧아지게 되고 따라서 라만 산란광의 세기도 줄어들게 된다.

콘크리트 위 시료의 라만 스펙트럼의 경우 파수가 길어질수록 기저선(baseline)이 올라간다. 이는 조사된 레이저 광에 의해 콘크리트에서 발생한 형광으로 인한 것으로 판단되며 형광의 경우 라만 스펙트럼과 달리 매우 넓은 폭을 가지고 발생한다.

### 3.3. 지표면 높이 변화 별 라만 스펙트럼

지표면과 윈도우 간 거리 변화에 따른 수광효율을 확인하기 위해 고체 시료인 PTFE를 사용하여 실험하였다. PTFE를 측정 위치에 놓고 PTFE와 윈도우 사이의 거리를 450~650 mm까지 25 mm간격으로 변화시키며 PTFE의 라만 스펙트럼을 측정하였다. 이때 수광부의 초점은 주경 구동 장치에 의해 자동으로 제어되었으며, 레이저 펄스 100개에 대한 평균 라만 스펙트럼을 취득하였다. 평균 라만 스펙트럼을 적분하여 수집된 총 광자수로 변환한 결과를 그림 7에 나타내었다. 측정 결과 수광부의 수광효율을 시뮬레이션한 결과 그래프와 유사한 것을 확인할 수 있었고, 450~650 mm 구간에서 측정 거리가 변화하더라도 자동으로 초점을 제어하여 라만 스펙트럼 측정이 가능함을 확인하였다.

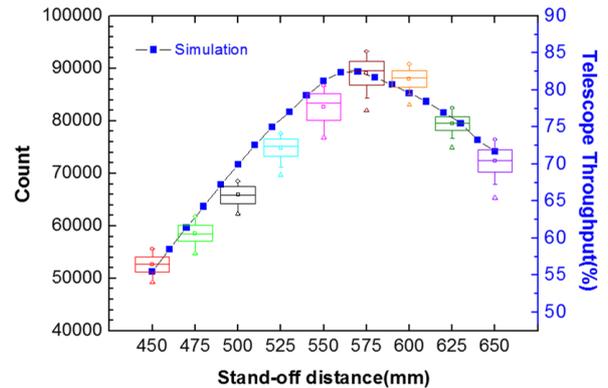


Fig. 7. The number of photons according to stand-off distance.

## IV. 결 론

본 연구에서는 라만 라이더 기술을 기반으로 지표면에 누출된 화학물질을 측정하기 위한 시스템을 구성하여 유해화학물질로 규정된 화학물질의 라만 스펙트럼을 측정하였다. 유도광원으로 중심파장 248.35 nm의 자외선 펄스 레이저를 사용하여 지표면에서 발생할 수 있는 형광과 태양광의 영향을 줄였으며, 측정 거리가 변화하더라도 라만 산란광을 수광할 수 있도록 반사망원경을 설계하여 제작하였다. 유해화학물질 중 총 12종에 대한 라만 스펙트럼 측정하였고, 화학물질의 분자구조에 의해 각각 다른 라만 스펙트럼이 측정되었으며 공기 중에 존재하는 산소와 질소의 피크는 모든 스펙트럼에서 함께 측정되었다.

지표면의 경우 대부분 콘크리트로 이루어져 있으므로 콘크리트 시편 위에 화학물질을 점적한 후 라만 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과 글라스 위에서 화학물질을 측정하는 것보다

광자수는 적지만 화학물질의 주요 특성 피크는 모두 측정되어 화학물질을 구별하는데 문제가 없음을 확인할 수 있었다. 콘크리트 위 시료의 라만 스펙트럼의 경우 형광으로 인해 파수가 길어질수록 기저선이 올라가는 현상이 발생하나 이는 기저선 제거 알고리즘을 통해 제거가 가능하며 이에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

차량에 장착하여 지표면에 누출된 화학물질을 측정할 경우 지표면의 요철 때문에 시스템의 측정거리는 계속 변화하게 된다. 이 거리 변화는 주경의 위치를 이동시켜 보정하였으며 거리 변화에 따른 라만 스펙트럼 측정 결과 각 거리별 수광된 광자수의 합은 수광효율을 시뮬레이션한 결과와 유사하게 나타났으며, 450~650 mm 구간에서 거리가 변화하더라도 라만 스펙트럼 측정이 가능함을 확인하였다. 575 mm에서 가장 많은 라만 산란광을 수광할 수 있으며, 450 mm에서 수광되는 광량이 가장 적었으며 최대값 대비 약 60%정도이었다.

차후 화학물질과 지표면 시편의 종류를 늘리고 각 화학물질 별 라만 스펙트럼 특성을 분석하여 구별하는 알고리즘에 대한 연구를 진행할 예정이다. 알고리즘 개발이 완료되면 실제 차량에 장착하여 실시간으로 다양한 지표면에 누출된 화학물질에 대한 탐지가 가능할 것이라 기대되며 차량뿐만 아니라 무인 로봇 등 다양한 응용이 가능할 것으로 예상된다.

## References

1. D. S. Lee, "Principles and applications of ion mobility spectrometry," *Analytical Science & Technology* **14**, No. 1, 11A-23A (2001).
2. J. T. A. Carriere, F. Havemeyer, and R. A. Heyler, "THz-raman spectroscopy for explosives, chemical and biological detection," *Proc. SPIE* **8710**, 87100M (2013).
3. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, "Ultrasensitive chemical analysis by raman spectroscopy," *Chem. Rev.* **99**, 2957-2975 (1999).
4. E. B. Hanlon, R. Manoharan, T. W. Koo, K. E. Shafer, J. T. Motz, M. Fitzmaurice, J. R. Kramer, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, "Prospects for in vivo raman spectroscopy," *Phys. Med. Biol.* **45**, R1-R59 (2000).
5. M. E. Webber and M. Pushkarsky, "Optical detection of chemical warfare agents and toxic industrial chemicals: simulation," *J. Appl. Phys.* **97**, 113101 (2005).
6. H. H. Mark, J. J. Kevin, L. R. P. Susan, Z. John, W. Howard, C. Kim, G. Dana, and T. Duane, "A novel chemical detector using cermet sensors and pattern recognition methods for toxic industrial chemicals," *ELSEVIER* **116**, 135-144 (2006).
7. R. Bhartia, W. F. Hugb, and R. D. Reid, "Improved sensing using simultaneous deep UV raman and fluorescence detection," *Proc. of SPIE* **8358**, 83581A 1-9 (2012).
8. R. T. Rewick, M. L. Schumacher, and D. L. Haynes, "UV absorption spectra of chemical agents and simulants," *Applied Spectroscopy* **40**, 152-156 (1986).