

## 간편한 초고감도 VOC 분석 분광기 개발과 의학적 응용

오명규, 이용훈, 최성철, 고도경, 이종민  
광주과학기술원 고등광기술연구소 레이저분광학연구실  
omkyu@gist.ac.kr

Cavity Ring-down Spectroscopy(이하 CRDS)는 매우 높은 반사율을 갖는 거울 쌍으로 구성된 공진기를 이용하기 때문에 수 km 이상의 긴 유효 광경로를 구현할 수 있고, 입력 레이저의 출력 변화에도 영향을 받지 않으므로, 측정 감도가 탁월하고, 실시간 분석이 가능하여 극미량 가스 분석에서 가장 유망한 방법으로 알려져 있다.

한편, 에탄 가스는 인체의 대사 작용 산물 중의 하나로 알려져 있으며, 호흡가스 중에 10 ppb 내외의 농도로 존재하며, 유방암과 지질과산화(lipid peroxidation) 등의 질병표시자(disease marker)로 이용될 수 있어서, 최근에 활발히 연구되고 있는 분자이다[1-2]. 에탄은 중적외선 영역에 fundamental vibrational band가 존재하여, 이를 이용한 CRDS 관련 연구가 많이 발표되고 있지만, 근적외선 영역에서도 흡수가 상대적으로 약하지만 overtone vibrational band가 존재한다. 최근 들어, CRDS 관련 기술이 많이 향상되어[3], 근적외선 영역에서도 에탄의 overtone vibrational band를 이용함으로써 ppt(parts per trillion) 수준의 농도 분석이 가능할 것으로 보인다. 특히, 근적외선 대역에서는 중적외선 대역에 비하여 성능이 좋은 레이저 광원과 디텍터를 구하기가 쉬워 저렴하고, 소형화된 시스템을 만들기 용이하므로, 근적외선 영역의 CRDS가 질병진단을 비롯한 극미량 물질분석에 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 전망된다.

본 연구에서는 고반사율( $R = 99.998\%$ ) 거울을 사용한 cw-CRDS 방법을 이용하여 근적외선 영역인 1.65 - 1.68  $\mu\text{m}$ 의 파장대역에서 에탄( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) 가스를 고감도, 고분해능으로 측정하였다.

레이저 광원으로는 ECDL(New Focus,  $\text{Dn} < 300 \text{ kHz}$ , 파장영역: 1.65 - 1.68 mm)을, 디텍터로는 감도가 매우 큰 InGaAs photo-receiver(New Focus model 2053-FS, adjustable gain)를 사용하였고, 100 센티미터만큼 떨어진 고반사율 거울쌍(반사율: 99.998%)으로 공진기를 구성하였다. 가스 분석을 위하여 공진기를 진공셀 안에 구성하였으며, 로타리 펌프의 오일이 역류하여 거울을 오염시키는 것을 막기 위하여 진공셀의 펌프라인에 fore line trap을 설치하였다. 그리고, 공진기 모드( $\text{TEM}_{00}$ )의 여기는, piezo-electric transducer의 주기적인 길이변화를 통해 free spectral range 이상의 공진기 모드의 위치 변화를 유도하여, 입력 레이저가 공진기에 안정적으로 커플링되게 하는 fast sweeping 방식을 통해 구현하였다. Sweeping 속도는 ring-down 신호의 세기를 극대화하기 위하여 5 Hz로 하였으며, 이에 따른 ring-down 신호의 획득과 분석 속도는 10 Hz 이었다.

그림. 1은 실험에서 측정된 단일 ring-down 신호와 sing exponential 함수로 fitting 한 결과이다. 실험적으로 측정된 Ring-down 신호가 단일 exponential 감쇠함수에 잘 fitting 됨을 알 수 있으며, 이를 통해 얻은 공진기의 감쇠시간( $t_0$ )으로부터 거울의 반사율이 99.998%임을 알 수 있다. 이렇게 Ring-down 신호로부터 얻은 거울의 반사율 값은 spectrophotometer를 이용하여 얻은 거울의 반사율 값과 잘 일치한다.

CRDS 분광장치의 측정감도를 결정하는 주요 인자인 감쇠시간 요동( $s_t/t_0$ )은, 연속적으로 측정된  $t$ 의 요동을 분석함으로써  $3.1 \cdot 10^{-3}$  임을 알 수 있었고, 이 값은 그림. 1과 같은 함수 맞춤의 오차와 잘 일치

하였다. 이상의 감쇠시간 요동과 초당 측정 횟수(10 Hz) 등을 고려하면, 본 CRDS 분광장치의 최소 측정가능 흡수율(MDAL),  $a_{min}$ 은  $3.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  이다.

그림. 1과 같은 ring-down 신호의 (초기) 세기는, 디텍터의 감도를 고려하여 계산한 결과에 의하면, 입력 레이저의 출력(0.3 mW)에 비하여  $10^4$  배 이상 작은 것으로 확인되었다. 공진기 모드의 sweeping 속도에 따른 입력 레이저가 공진기의 공명( $D_n \sim 1 \text{ kHz}$ )에 머무는 시간( $\sim 1 \text{ ms}$ )과 공명 모드의 build-up 시간(139 ms)과의 비율을 고려하였을 때, ring-down 신호는 예상보다 훨씬 신호가 작게 나온 것이 되는데, 이는 주로 레이저 주파수의 요동에서 기인한 것으로 보인다. 레이저 주파수 요동에 의한 주파수의 변화 속도는 공진기 모드 sweeping 속도보다 약 100 배 빠른 것으로 판단되며, 레이저 주파수 요동이 ring-down 신호에 주는 영향은 통계적이고 복잡하여서 이를 조절하기가 다소 어려운 면이 있다. 하지만, ring-down 신호의 세기가, 레이저 주파수 요동의 강한 영향 하에 있음에도 불구하고, 공명 모드의 sweeping 속도가 느려질수록 커지는 것을 확인할 수 있었다.

결론적으로, 본 실험에서는 고반사율 거울을 이용한 fast sweeping 방식의 cw-CRDS를 통하여 근적외선 영역에서  $3.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 의 최소 흡수 감도( $a_{min}$ )를 얻을 수 있었고, 이 파장대역(1.65 - 1.68 mm)에서 에탄의 최대 흡수선( $s_{max} = 7.4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ at } 5955.97 \text{ cm}^{-1}$ )을 이용하여[4], 약 2 ppb/Hz<sup>-1/2</sup>의 감도로 에탄가스를 분석할 수 있었다. 본 CRDS 분광장치는 호흡가스 중의 에탄 가스 농도를 실시간으로 정밀하게 분석하기에는 좀 무리가 있으나, 측정시간을 몇 십 초로 하면 1 ppb 이하의 감도를 구현할 수 있어 의료진단에 적용할 수 있을 것이다.

앞으로, 호흡가스 샘플링 장치를 제작하여 호흡가스 중의 에탄 가스 농도를 고감도로 분석할 계획이다. 그리고, 공진기 모드의 sweeping 범위를 수 MHz로 좁힘으로써 ring-down 신호의 세기를 증가시키고, 신호 획득 속도를 높여 측정감도를 보다 향상시킬 수 있도록 하기 위하여, PZT driver에 Auto-tracking 시스템을 추가하는 작업을 진행 중이다.

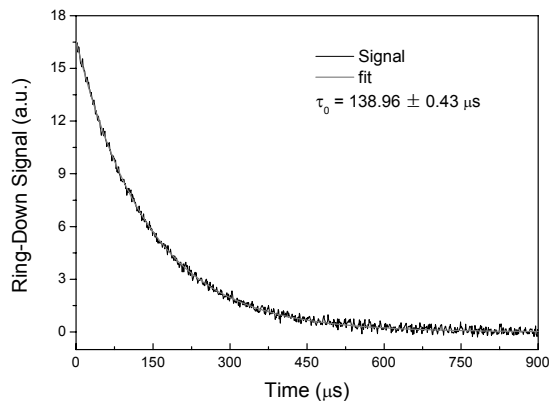


그림 1. 단일 Ring-down 신호(검은 실선)와 이의 fitting 결과(회색 실선)

[참고문헌]

[1] Manfred Murtz, Optics & Photonics News, **January**, 30 ( 2005)  
 [2] G. von Basum, *et al.*, Opt. Lett. **29**, 797 (2004)  
 [3] Jun Ye, Long-Sheng Ma, and John L. Hall, J. Opt. Soc. Am. B **15**, 6 (1998)  
 [4] Myoung-Kyu Oh, *et al.*, J. Opt. Soc. Kor. **12** (1), 1 (2008)