

레이저유도 플라즈마분광법 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) 및 응용

김천우, 박종길, 김종현, 송명재, 이계호*
 한국수력원자력(주) 원자력환경기술원, *충남대학교 화학과
 cheonkim@khnp.co.kr

1. 서론

한국수력원자력(주) 원자력환경기술원에서는 1994년부터 원자력발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성폐기물을 유도가열식 저온용융로(induction cold crucible melter)에서 유리화(vitrification)하는 기술개발을 수행하고 있으며 2007년 세계 최초 상용운전을 목표로 울진원자력발전소에 유리화 상용플랜트를 건설 중에 있다. 미국을 비롯한 세계 여러 나라에서 수행 중에 있는 고준위 유리화의 경우 폐기물 구성성분이 비교적 균질하므로 유리화 전후의 품질관리가 상대적으로 쉬운 반면에 중·저준위 방사성폐기물의 경우 구성성분의 균질성이 다소 떨어지므로 유리화 공정 중에 유리용탕의 성분이 변할 뿐만 아니라 점도, 전기 전도도 등의 운전변수에도 영향을 초래하게 되어 운전용이성을 감소시킬 수 있게 된다. 이럴 경우 생산하고자하는 유리고체 품질에도 영향을 주게 되므로 이러한 문제점을 신속하게 대응하고 방사성폐기물 유리화 용이성과 처리용량을 극대화하기 위한 방안이 필요하게 되었다.

이를 해결할 방안으로 유리용탕의 조성상태를 정량화할 수 있는 여러 가지 화학적 분석방법 도입이 고려되었다. 그러나, 기존 분석방법은 시료를 채취하고 이를 실험실로 이송하여야 하며 시료를 용액으로 만든 후 분석해야 하기 때문에 분석 전 절차가 복잡하고 분석결과가 나오기까지 오랜 시간이 소요되므로 문제점을 해결하기까지 폐기물 투입을 정지하는 등 운영상의 비경제적인 점들이 초래되고 있다. 또한, 분석 시 대부분 시료에 대하여 증기화, 원자화 등의 여기 과정은 같은 여기원(excitation source)을 사용하는데, 플라즈마나 불꽃을 여기원으로 사용하는 경

우는 액체를 에어로졸로 만들어 분석을 하므로 시료분해 작업에 시간이 많이 소요되고 용해 및 희석과정을 통한 시약에 의한 오염이 발생하기 쉬우므로 극미량 원소 분석의 경우 고가의 고 순도 시약을 사용하거나 또는 분석시약을 정제하여 순도를 높이는 방법을 사용해야 한다. 게다가 시료후처리 과정에서 발생하는 다량의 이차폐기물 발생 문제로 인해 폐기물 감용 효과가 주된 목표중 하나인 방사성 폐기물 유리화에는 적합하지 않은 단점들이 있음을 알게 되었다. 따라서 시료의 용해과정 없이 유리용융로안의 유리성분을 실시간 분석하므로 필요에 따라 적절한 첨가제 투입에 의해 일정한 유리성분 유지를 할 수 있도록 하는 실시간 화학분석법인 레이저유도 플라즈마분광법 (LIBS; Laser Induced Breakdown Spectroscopy) 개발을 수행하게 되었다.

레이저유도에 의한 분석법은 광을 집중시키는 방법을 사용하므로 시료 표면의 미세 또는 거대 영역을 분석할 수 있다. 레이저 삭마(ablation)에 의해 시료에서 발생된 플라즈마로부터 방출되는 원자들의 분광선으로 정성 및 정량 분석이 가능하며, 시료표면을 움직이며 분석을 하면 여러 부위의 화학조성에 대한 원소분포분석이 가능하다. 현재 마이크론 단위의 국부적인 영역의 분석기술로 EPMA, AES, SIMS, XPS 등이 활용되고 있으나 장비의 가격이 비싸고, 관리유지에 훈련된 전문인력을 필요로 한다. 그러나 레이저에 의한 분석의 경우 고진공의 장비가 요구되지 않으며, 광을 사용한 분석법이므로 전도성물질 뿐만 아니라 비전도성 물질까지 분석이 가능한 장점을 가지고 있다. 분광분석에 의한 미세분석 장비로서 스파크방전을 여기원으로 사용하는 장비가 만들어 졌으나 공간분해능이 1 mm

이상으로 나뉘고 전도성 물질만이 분석이 가능하여 최근에 이러한 단점을 보완한 신속한 미세부위 분석법으로 레이저가 응용되고 있다. 또한, 레이저는 ICP-MS와 연계하여 시료를 직접 분석하는 방법으로도 각광을 받고 있다. 레이저에 의해 고체유리시료를 삭마 시킨 후 ICP로 시료를 이송하게 되므로 시료를 준비하기 위한 화학적 처리과정을 거치지 않아도 되므로 시약에 의한 오염 영향이 없으며, 미량의 시료를 분석할 경우 시료의 손실에 대한 염려가 없다. 그리고 용해가 어렵거나 유해한 시료의 경우에도 화학적 처리과정을 거치지 않아도 되므로 고준위 방사성폐기물 유리화 시료 분석에 응용되고 있는 하나의 분석방법이기도 하다.

본고에서는 레이저유도 플라즈마분광기(LIBS) 시스템에 적용되고 있는 레이저유도 플라즈마의 원리 및 특성, 플라즈마 생성에 미치는 인자들을 고찰하고 LIBS 시스템 구성 및 응용분야에 대해 소개하고자 한다.

2. 레이저유도 플라즈마 원리

레이저빔을 집속시키면 초점에서 두 개의 전극사이의 방전 현상과 같은 밝은 빛이 방출되는 방전(breakdown)현상을 이용하여 1962년 Brech와 Cross¹⁾에 의해 처음으로 레이저가 원자방출분광법의 여기원으로 사용할 수가 있음을 보여주었다. 레이저빔을 집속시켜 얻은 플라즈마는 유도결합플라즈마에서 생성된 플라즈마처럼 높은 여기온도를 가지고 있으므로 시료를 증기화시켜 원자상태로 만든 후 여기시킬 수가 있다. 이렇게 펄스레이저를 사용하여 시료에서 삭마(ablation)에 의해 플라즈마를 생성시켜 고체시료를 원자화 및 이온화시키고 여기시켜 분광선을 측정하는 분광분석법을 LIPS(laser induced plasma spectroscopy) 혹은 LIBS라고 한다.

레이저 삭마에 의한 분석은 펄스레이저를 사용하여 좁은 면적에 고체시료의 임계 에너지를 넘는 에너지를 조사시켜 플라즈마를 발생시키는 원리를 이용한 분석법이다. 레이저빔이 물질과 충돌하여 표면에 에너지가 작용하면 시료 내부에서 에너지 전달과정을 통해 고체 물질이 증발된다. 이 순간에 시료에서 고체물질 자체가 튀어나가거나, 분자가 증발되어 원자나 이온이 발생되고, 충격파가 생성되며, 플라

즈마가 발생하는 등 복잡한 과정이 이루어진다. 이때 시료에서 생성되는 플라즈마는 시료표면에 레이저 출력밀도를 방전 임계값 이상의 에너지로 가해질 경우에 발생이 된다. 일반적으로 레이저 조사에 의한 레이저와 물질사이의 상호작용은 증발과 삭마현상으로 설명하고 있다.²⁻⁴⁾

2.1 증발현상

레이저 펄스가 수 마이크로초 이상으로 길고 에너지가 10^6 W/cm^2 보다 작으면 광자의 흡수에 의해 가열된 시료 내부가 증발온도에 도달하기 전에 표면이 증발하기 때문에 표적에서 방출되는 것은 증발 현상에 의한 것이 대부분이다. 광자 이완속도는 0.1ps정도로서, 흡수된 대부분의 광학 에너지는 열로 전환된다.

2.2 삭마현상

레이저의 세기가 10^9 W/cm^2 이상이고 펄스 시간을 nsec 이하로 시료에 조사시키면 폭발적인 반응이 일어난다. 레이저가 가해지는 순간에 시료표면은 광자를 흡수하여 급격하게 물질의 증발 온도를 넘어서고 여러 가지 복합적인 메커니즘에 의해 물질이 튀어나간다. 시료의 표면은 레이저 펄스가 가해지는 시간 동안 증발온도를 넘어서게 되지만 표면의 증발에 의해 열이 방출되는 속도는 레이저 펄스 시간 보다는 오래 걸리므로 시료표면물질이 증발하기 전에 내부에서도 증발온도에 도달하게 된다. 그러므로 내부물질의 온도와 압력은 임계점 이상으로 상승하여 폭발적으로 튀어나가 표면 근처의 압력이 10^5 MPa 까지 올라간다. 이 현상은 가열에 의한 반응이 아니므로 삭마된 부위와 주변에는 용융 현상이 생기지 않는다. 이러한 폭발적인 반응에 의해 시료표면에서 플라즈마가 생성되며, 플라즈마의 여기온도는 10^4 K 이상으로 올라간다. 생성된 플라즈마의 수명은 수십 μsec 정도 되지만 레이저 펄스 유지시간에 비하면 아주 긴 시간이다. 시료가 삭마되는 순간의 메커니즘은 현상에 따라 몇 가지로 분류할 수 있는데, 물질의 증발, 삭마, 시료조각과 이온·분자의 비산 등이 복합적으로 일어난다. 또한 충격파의 발생으로 인하여 시료 표면으로부터 파열음이 생긴다. 레이저 출력밀도가 $10^6 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ 정도에서는 증발과 삭마가 동시에 일어나며 그 이외의 반응은 아직까지 확인되지는 못하였다.

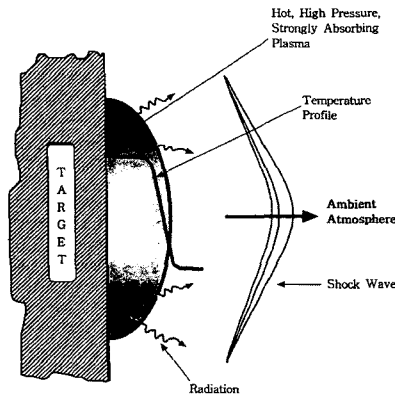


Fig. 1. Feature of the interaction between the plasma and the ambient gas.

3. 레이저유도 플라즈마 특성

레이저에 의해 처음 생성된 뜨거운 플라즈마 증기는 주변의 공기와 상호작용을 일으키며 고압의 증기가 주변으로 팽창해 나가면서 충격파를 발생시키고 열전도, 복사전이 및 충격파에 의한 가열 등에 의해 에너지를 전달한다. 레이저에 의해 발생된 플라즈마가 주변의 공기와 일으키는 상호작용을 Fig. 1에 나타내었다. 고체시료에 레이저펄스가 조사되면 에너지의 일부는 시료에 흡수되고 나머지는 표면에서 반사되는데 흡수된 에너지는 순간적으로 열로 변해 열전도에 의해 퍼져나간다. 시료의 표면온도가 충분히 상승하면 시료가 녹기 시작하고 흡수된 에너지의 일부는 상변화를 일으키기 위한 잠열로 소모되며 가열이 계속 되면 시료의 증발 및 입자들의 방출이 있게 된다.

3.1 레이저유도 플라즈마의 생성

플라즈마의 생성은 레이저 삭마에 의해 시료에서 뜨거운 증기가 발생하면서 시작되며 플라즈마가 유지되기 위해 전자와 중성 원자사이의 역 제동복사에 의해 레이저의 에너지를 흡수하게 된다. 시료에 조사된 초기 레이저 펄스에 의해 강한 연속스펙트럼이 약 100 ns 까지 방출된 후 플라즈마에서 생성된 이온에 의한 방출선이 1 μs 까지 나타나게 된다. 그 이후에 10 μs 까지 이온과 전자의 결합에 의해 여기상태의 원자가 기저상태로 떨어지며 원자분광선을 방출하게 된다. 충분한 시간이 지나 플라즈마가 냉각되면 원자들의 결합에 의해 분자들의 분광선이 나타난다. 높은 에너지



Fig. 2. Laser ablated crater in Zn based alloy surface with the use of 6ns pulse from a Nd:YAG laser at 532 nm.

의 레이저를 시료에 조사시켜 시료 표면에 축적된 에너지가 증가하면 온도가 상승하고 물질들이 폭발적으로 튀어나가 마치 운석의 충돌에 의해 만들어진 crater 모양을 생성시키며 플라즈마가 발생한다. 이렇게 시료표면에서 생성된 crater 모양을 Fig. 2에 나타내었다.

3.2 레이저유도 플라즈마의 특성

일반적으로 수소와 헬륨 및 산소의 경우 대기압에서 100ns 미만의 시간에 전자밀도는 10^{18} cm^{-3} 이상이 되어 전극에 의한 스파크보다 높은값을 가지며, 이러한 전자밀도의 양은 가스의 약 10%가 이온화됨을 나타낸다. 또한 이때의 플라즈마의 온도는 상당히 높아 15~20 ns 사이의 온도가 수소와 헬륨의 경우 10,000 K 정도가 되며 산소의 경우 최

Table 2. Temperatures and Electron Densities of Some Plasmas

Plasma	Maximum temperature(K)	Electron density(cm^{-3})	Conditions
DC arc	4000~8000	$5 \times 10^{14} \sim 10^{16}$	air at 1 atm
Electrode spark	>20000	10^{16}	air at 1 atm
Microwave induced plasma	4000~6000	10^{14}	air at 1 atm
ICP	5000~9000	$10^{15} \sim 10^{16}$	air at 1 atm
Laser spark	>20000	$10^{17} \sim 10^{18}$	air at 1 atm
Continuous optical discharge	17000	$10^{17} \sim 10^{18}$	air at 1 atm

대 30,000K까지 상승한다.⁵⁾ 이렇게 높은 온도와 전자밀도를 가지는 레이저플라즈마와 원자발광 분석법에서 다른 방법에 의해 생성된 플라즈마와의 온도 및 전자밀도의 양을 비교한 것을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 값은 서로 다른 실험 방법에 의해 얻어진 플라즈마의 여기 온도로서 각각의 여기원의 특징을 직접 비교하기는 어려우나 레이저에 의해서 다른 여기원보다 높은 여기온도를 얻을 수가 있음을 나타내고 있다.

플라즈마가 발생된 초기 수백 ns 사이에는 전자와 이온의 충돌로 인해 발생하는 제동복사 발광에 의해 강한 바탕 연속선이 방출된다. 그 후 0.5~2 μs 사이에 플라즈마온도와 이온밀도가 감소함에 따라 바탕선이 낮아지며 이온화된 물질의 분광선이 나타나게 되고 2~10 μs 사이에는 이온과 자유전자의 재결합에 의한 중성원자의 분광선이 나타난다. 그리고 10 μs 이상이 지나면 중성원자의 분광선의 세기는 점점 감소하여 분자의 분광선이 나타나게 된다. 그러나 어떤 원소들은 이러한 형태의 시간특성을 나타내지 않는 경우도 있다. 우라늄과 베릴륨의 경우 이온화된 분광선이 플라즈마 발생 후 수십 μs까지 관측이 되고, 플루오르의 경우는 100 ns 내에서도 관측이 되지 않는다.⁶⁾

3.3 플라즈마 온도

플라즈마의 온도는 two line method^{7,8)}나 Boltzmann plot^{9,10)} 방법을 이용하여 측정한다. 발광세기가 Boltzmann 분포를 따르고 자체흡수가 무시 가능하면 분광선의 세기와 플라즈마의 여기온도는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$I_{kl} = \left(\frac{hc}{\lambda}\right) (n_0) \left(\frac{g_k}{g_l}\right) (A_{kl}) \exp \frac{-E_k}{kT_{ex}} \quad (1)$$

여기서, I_{kl} : line intensity for the transition between upper level k to the lower level of l of the emitting species

T_{ex} : excitation temperature

g_k : statistical weight factor of the excited state

g_l : statistical weight factor of the ground state

n_0 : population of atoms in the ground state

A_{kl} : probability of the transition per unit time

E_k : energy of the excited state

Boltzmann plot method에서, 여러 파장에서 상대적인 세기를 측정할 수 있다면 식 (1)은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln\left(\frac{I_{kl} \lambda}{g_k A_{kl}}\right) = -C \cdot \frac{E_k}{kT} \quad (2)$$

따라서 $\ln(I_{kl} \lambda / g_k A_{kl})$ 에 대한 E_k 의 직선관계를 계산하여 직선의 기울기 값으로 전자여기온도를 얻을 수 있다. 그리고 두 분광선법은 두 분광선의 전이세기 비에 의해 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\frac{I_k}{I_l} = \left(\frac{g_l}{g_k}\right) \left(\frac{A_l}{A_k}\right) \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_l}\right) \exp[(E_k - E_l)/kT] \quad (3)$$

식 (3)에서 충분히 멀리 떨어진 두 개의 분광선을 선택하면, 알고 있는 상수 값과 측정된 분광선의 세기에 의해 플라즈마 온도를 계산할 수 있다. 플라즈마 온도를 정확하게 측정하는 것은 시료의 조성, 균질성, 표면상태 및 입자에 크게 의존을 하며 대부분 5~20% 내외의 정밀도로 측정이 되나,¹¹⁾ 1% 내외로 측정된 경우도 있다.¹²⁾

4. 레이저유도 플라즈마 영향 인자

시료에서 삭마가 일어나 플라즈마가 생성되기 위해서는 일정한 에너지 이상의 출력을 갖는 레이저가 사용되어야 하며, 레이저 파장과 펄스폭의 차이에 의해 시료에 전해지는 에너지 양이 차이가 난다. 그리고 시료의 물리적 특성에 의해 시료표면에서 반사되는 레이저 빛의 양이 다르고 시료에 에너지가 전달되는 과정이 다르므로 시료에 흡수되는 에너지의 양이 차이가 난다. 또한 시료의 화학적 특성에 의해 플라즈마가 영향을 받을 수 있다.

4.1 레이저에 의한 영향

4.1.1 레이저 파장

Nd:YAG 레이저의 1064, 532, 266 nm 파장을 사용하여 파장변화에 의해 삭마되는 시료의 양을 조사하여 다음과 같은 관계식을 유도하였다. 매질 삭마 속도는 시료에 흡수되는 에너지양에 비례하고 레이저 파장에 반비례하므로 파장이 짧을수록 많은 양이 삭마된다.

$$m = 110(F_a^{1/3})(10^{14})\lambda^{-4/3} \quad (4)$$

m : mass ablation rate(kg/s · cm²)

λ : wavelength, $F_a^{1/3}$: absorbed flux(W/cm²)

Table 1. General Results of Laser Power Density Difference

출력	현 상
10^4 Wcm^{-2}	삭마가 발생되지 않고 표면만 가열됨
$10^4 \sim 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$	처음 표면에서 증기가 발생하고, 금속의 용융과 입자의 방출이 일어남
$10^7 \sim 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$	대부분 증기가 발생하며 소량의 입자만 존재함
$>10^9 \text{ Wcm}^{-2}$	증기화 과정만 발생함

4.1.2 레이저 에너지의 영향

대부분의 물질들은 $10^4 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ 정도의 출력밀도를 가하면 증발이 되고, $10^4 \sim 10^7 \text{ W/cm}^2$ 범위의 에너지를 가할 경우 생성되는 증기는 다중원자 입자(polyatomic particle)로 구성이 되어 있다. 레이저에 의해 시료가 삭마되는 양상은 시료의 특성, 레이저 출력 및 초점정도에 따라 다르지만 일반적으로 시료에 따라 $10^6 \sim 10^8 \text{ W/cm}^2$ 정도의 출력밀도 범위에서 레이저유도 플라즈마가 생성되므로 LIBS 분석이 가능하다.

4.1.3 주변의 공기에 의한 영향

레이저유도 플라즈마를 생성시키기 위하여 주변 대기를 공기, 질소, 헬륨 및 아르곤등을 사용하고 시료용기내의 압력을 변화시키며 발생하는 플라즈마의 특성에 대하여 연구를 한 결과 crater의 모양, 매질 손실, 플라즈마 발광특성이 다르게 나타남을 알 수 있었다. 특히, 금속의 경우 세라믹보다 압력변화에 매우 민감하다.

4.2 시료의 물리적 특성

레이저빔에 의해 생성되는 플라즈마와 시료가 증발되는 정도는 시료의 조성 및 화학적 형태에 영향을 받는다.¹³⁻²⁰⁾ 금속산화물 연구에 의하면 Q-switch 루비레이저빔에 의해 생성되는 crater의 크기는 매질의 조성에 상관없이 거의 직경 1 mm 정도로 일정하였으나 깊이는 매질에 따라 변화였다. 균질한 물질의 crater 크기를 비교한 결과 열전도도가 중요한 변수로 작용하였으며, 열전도도가 증가할수록 깊이도 증가하였다. 열전도도가 큰 구리와 낮은 납을 예시하며 레이저로 실험한 결과 구리의 경우 높은 온도를 가지는 안정된 플라즈마가 생성되나, 납의 경우 온도가 낮고 넓게 퍼지는 플라즈마가 생성되었다.

5. LIBS 시스템 구성

LIBS는 전처리 과정이 불필요하고 도체 및 부도체에 모두 적용 가능하며 용해가 어려운 세라믹 및 초전도체의 분석도 가능하다. 또한, 에어로졸, 가스의 직접분석 및 광섬유의 사용으로 유해환경에서 원거리분석이 가능한 장점이 있다. LIBS는 이러한 장점들을 가지고 있으나 정량을 위한 적당한 표준물질을 구하기 어렵고, 주매질에 의한 분석 간섭현상이 심하며, 다른 원자분광법에 비해 분석감도가 나쁜 단점을 가지고 있다. 현재 레이저 삭마를 이용한 분석법은 고체시료의 분석에 가장 많이 사용되고 있다. 고체시료를 바로 분석할 수 있으면 시간이 많이 걸리고 지루한 시료 용해를 하지 않아도 된다.

Nd:YAG 레이저의 1.06 μm 파장을 사용하여 100 mJ의 에너지에 의해 생성되는 플라즈마의 크기는 0.003 cm^3 정도로, 이때 공기 중에서 1 ppm의 검출한계로 원소를 검출할 경우 그 양은 레이저 펄스당 3 ng 정도가 된다. 그리고 고체시료의 경우는 Q-switch 레이저를 사용할 경우 펄스당 1~25 μg 정도가 삭마된다.^{21,22)} 레이저 삭마에 의한 분석법은 다양한 분야에서 응용이 되고 있으며, 현재 가장 많이 응용이 되는 분야는 다음과 같다.²³⁾

- 미량의 전도성, 비전도성 분말의 분석 ; 소량의(0.1 μg ~ 0.1 mg) 시료만으로도 분석이 가능하므로 소량시료 분석에 응용.
- 1~100 μm 의 공간분해능으로 미세부위에서 지역적 분석이 가능 ; 수백 μm 의 공간분해능으로 미세부위를 분석하여 화합물의 조성변화분석에 응용.
- 현장의 라인분석 ; 연속적으로 움직이는 공장의 라인에서 일정한 간격으로 레이저분석을 실시하여 제품의 변화를 관찰.
- 이차원영역 분석.
- 같은 위치의 연속적인 레이저 삭마에 의해 1~100 μm 영역의 깊이분석에 응용.
- 큰 부피의 시료를 직접 분석.

레이저를 이용한 플라즈마 분석 장치는 Fig. 3과 같다. 주요 장비로는 레이저, 렌즈, 시료함, 검출기, 분광기, 자료처리장치 등으로 구성되어 있다. 레이저 플라즈마를 발생시키기 위한 레이저는 충분한 펄스 에너지를 낼 수 있어야 한다.

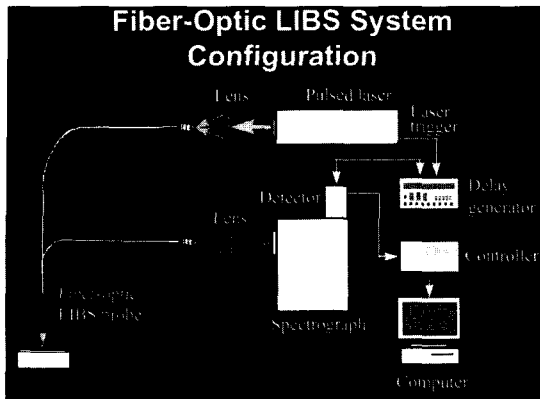


Fig. 3. Typical setup for laser induced plasma spectroscopy.

이러한 목적에 맞는 고체레이저는 루비와 Nd:YAG가 주로 쓰이며, 기체레이저로는 CO₂, N₂ 및 엑시머레이저가 주로 쓰이고 있다. 이상의 레이저들을 수 nsec의 펄스와 수십 mJ의 에너지를 사용하여 렌즈로 시료표면에 직경 수십 마이크로미터로 집중시켜 조사시키면 10¹⁰~10¹² W/cm²의 출력을 얻을 수 있으며 플라즈마가 발생된다. CO₂ 레이저는 고체레이저에 비해 높은 반복회수를 얻을 수 있으나 레이저의 파장이 길어 대부분의 금속시료에서는 레이저 빛의 반사가 심해 LIBS를 적용하기가 부적당하고 레이저 장치가 큰 단점이 있다. Nd:YAG 레이저의 경우 문턱 에너지가 낮아 높은 효율로 고출력의 레이저를 얻을 수 있으나, 레이저를 발생시키는 매질이 열에 민감하고 적외선 파장이 방출되는 단점이 있다. 엑시머레이저의 경우 레이저빔의 모양이 Gaussian 형태의 둥근 모양이 아니라 직각의 형태를 나타내어 균일한 에너지로 큰 면적의 시료를 처리할 수가 있으며, 다양한 출력과 파장이 짧은 자외선의 레이저가 방출되어 고출력이 요구되는 산업용과 의학용에 많이 응용이 되고 있다. 그러나 고 순도의 불활성 기스와 할로젠 가스를 사용하므로 가스를 취급하는 시스템이 복잡하고 정기적으로 가스를 교환해 주어야 하므로 유지비용이 비싸다는 단점이 있다. 이들 레이저 중 현재 LIBS에는 조작이 간편하고 레이저 에너지의 변화가 적으며, Q-switch에 의해 고출력의 레이저펄스를 얻을 수 있는 Nd:YAG 레이저를 많이 사용하고 있다.

플라즈마는 레이저 광원을 렌즈나 거울을 사용하여 발생시킨다. 레이저의 펄스에너지가 낮아도 수십 cm의 초점을 가진 렌즈나 거울을 사용하여 레이저광을 집중시키게 되면

플라즈마를 생성시키기 위한 높은 출력밀도를 얻을 수가 있다. 플라즈마에서 방출되는 분광선은 렌즈나 광섬유를 이용하여 검출기로 보내진다. 광신호를 측정하기 위해서는 여러 가지의 검출기가 사용이 되고 있으며 최근에는 PMT(photo-multiplier tube)와 CCD(charge coupled device) 검출기가 많이 이용 되고 있다. 하나의 분광선만 측정할 경우는 단색화 장치를 사용하여 복잡한 분광선을 분산시킨 후 PMT를 이용하여 분광선의 세기를 측정한다. 여러 분광선을 측정하고 고 분해능이 요구되는 실험에는 단색화 장치로 분광선을 분산시킨 후 각각의 분광선을 필름을 사용하여 측정하는 분광사진(spectrograph)이 적당하다. 그러나 최근 검출장비의 발달로 PDA(photo diode array) 또는 CCD를 사용하여 일정 영역에서 방출되는 분광선을 동시에 측정할 수가 있다.

6. LIBS 시스템 응용분야

6.1 가스 분석

레이저 플라즈마에 의해 가스시료를 직접 분석하는 것은 아주 간단하다. 가스시료는 시료 셀에 모으거나 흘려주면서 바로 측정을 할 수 있다.²⁴⁻³⁰⁾ 또한 검정선도 알고 있는 순수한 가스를 시료용기에 넣고 분석을 하면 쉽게 구할 수 있다. 가스시료의 경우 Q-switch Nd:YAG 레이저의 1.06 μm 파장에서 100 mJ의 에너지를 사용하고 10 cm 초점거리의 렌즈를 사용하면 대기압에서 플라즈마를 발생시킬 수 있다.

6.2 액체 분석

LIBS에 의한 액체분석은 다음과 같은 장점이 있다. 1) 액체가 주변으로 튀겨 광학부품을 오염시키고 측정 시 잡음(noise)을 유발할 수 있는 현상을 피할 수 있으며, 2) 안정된 액체 표면이 없어도 된다. 그러나 시료액체는 레이저 파장과 분광선이 통과할 수 있도록 투명해야 되며, 입자가 많은 경우 플라즈마의 형성을 방해하는 단점이 있다. Nakamura et al.^{31,32)}은 발전소 냉각수중의 Fe 입자를 on-line으로 분석하기 위해 LIBS를 사용하였으며 두 개의 Q-switch Nd:YAG 레이저를 사용하여 16ppb 까지 검출한계를 낮출 수 있었다.

6.3 고체 분석

금속시료는 레이저에너지를 쉽게 흡수하여 적은 에너지로도 플라즈마를 발생시킬 수 있고 수 마이크로미터 정도의 파장을 가진 레이저를 사용하면 표면에서 반사가 줄어들어 LIBS를 이용하여 쉽게 분석이 가능하여 많은 사람들이 철강시료 생산 공정 중에 금속시료를 분석하였다.³³⁻³⁸⁾ Kurniawan³⁹⁾은 XRF로 분석이 어려운 Li, B을 유리시료에서 10ppm 까지 분석하였으며 암석 및 토양중의 미량원소를 분석하기 위하여 LIBS의 장점인 원거리 측정을 이용하여 먼 거리에서 광섬유를 측정하고자 하는 시료까지 보내 분석을 하는 방법이 개발되었다.⁴⁰⁻⁴⁸⁾ Tong⁴⁹⁾은 핵연료중의 미량시료를 분석하는 방법으로 레이저 삭마를 이용하였으며, Ottesen⁵⁰⁾은 전자기판 위의 오염물질을 Nd:YAG 레이저를 사용하여 대기환경에서 분석하여 전자현미경 또는 오제이전자분광법에 비해 간편하게 표면분석에 응용할 수 있음을 보여주었다.

6.4 기타 분석

Fig. 4는 원자력환경기술원과 충남대학교가 공동으로 개발하고 있는 중·저준위 방사성폐기물 유리화 공정에 사용될 LIBS 개략도를 보여주고 있다. 분광기(ESA 3000 Echelle Spectrometer, 독일 LLA 사)의 검출과장영역은 200-780nm, 해상도($\lambda/\Delta\lambda$)는 40,000이며 레이저(Brilliant, 프랑스 Quantel 사)는 Q-switch Nd-YAG 레이저로서 펄스 파장은 1,064, 532, 355, 266 nm이며 최고 360 mJ 에너지를 제공할 수 있다. 중·저준위 방사성폐기물을 유리화하는 공정 중에 유리의 화학적 성분은 광케이블을 이용하여 4-5 미터의 원거리에서 실시간으로 분석할 예정이다. 만약 LIBS와 같은 분석 장치의 도입이 어려울 경우 중·저준위

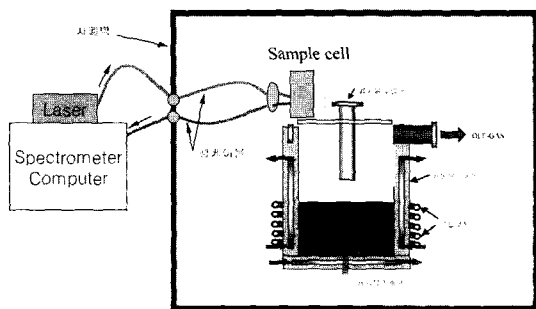
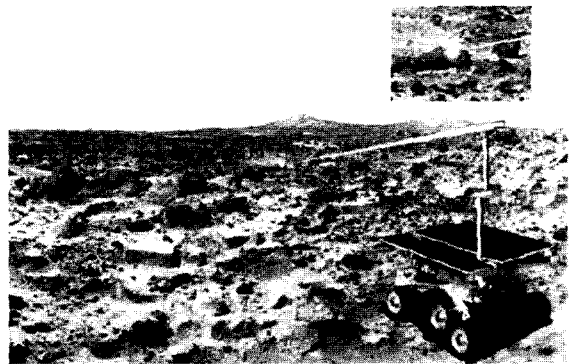


Fig. 4. 원자력환경기술원의 LIBS 개략도.



LIBS on the Martian Rover

Fig. 5. 화성탐사용 LIBS.

방사성폐기물 유리시료의 화학적 성분을 분석하기 위해서는 방사화학실험실 시설과 고가의 운영비용을 감수하여야 하며, 아울러 실시간 분석을 기대하기 어렵게 될 것이다.

LIBS는 제트 엔진의 안전성 모니터링에도 활용되고 있다. 제트엔진의 추진력을 극대화하기 위하여 제트 엔진에서는 고온에서 작동할 수 있는 내화성 무기물질을 사용하는데, 온도에 따른 내화성 무기물질의 견고성을 측정하기 위하여 LIBS를 사용한다. 제트엔진 후미에 형성되는 화염의 화학적 성분을 LIBS를 사용하여 실시간으로 분석한다.

Fig. 5는 미국 NASA에서 추진하고 있는 화성탐사시 사용될 LIBS 시스템을 보여주고 있다. 미국 NASA에서는 화성에서 생물체의 흔적 및 화성표면의 화학적 조성을 분석하는 데 LIBS를 사용할 계획이다. NASA는 화성 표면을 탐색할 수 있는 로봇에 LIBS를 장착하여 원하는 지점에 대한 화학분석을 수행할 예정이며 결과는 지구로 직접 송신하는 방법을 이용하게 된다.



Fig. 6. 개인 휴대용 LIBS.



Fig. 7. 배출기체에 대한 중금속 오염도 실시간 측정을 위한 LIBS.

LIBS에 사용되는 레이저 및 분광기의 지속적인 기술개발로 인하여 안정성과 이동성이 꾸준히 향상되었다. 차량의 시추장비에 부착된 LIBS는 시추과정 중에 토양깊이에 따른 오염여부를 실시간으로 분석할 수 있게 하였으며 광케이블을 장착한 LIBS를 차량에 설치하여 차량이동 가능한 지역이라면 어디든지 실시간 분석이 가능하게 하였다. Fig. 6은 매우 작은 개인 휴대용 LIBS를 보여 주고 있는데, 개인이 휴대하여 걸어 다닐 수 있는 지역 어디에서든지 화학분석을 실시간으로 수행할 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 7은 미국 환경청(US EPA)에서 기초연구를 완료하고 실제 시료를 측정하기 위하여 설치한 LIBS 시스템으로 공장 굴뚝에서 배출되는 기체들의 중금속 오염도를 실시간으로 측정하는 시스템이다. 굴뚝에서 포집된 시료들을 분석실로 운반하고 용해하여 중금속 오염도를 측정하는 현재 방법은 분석과정의 오차가 클 뿐만 아니라, 분석시간이 매우 오래 걸린다는 단점이 있다. 공장 굴뚝의 배출기체 분석을 위한 LIBS 시스템은 배출기체에 대한 중금속 오염 여부를 실시간으로 측정할 수 있으므로 환경보호에 획기적인 계기를 제공하게 될 것이다.

LIBS는 올림픽에서 bobsleigh 썰매날에 대한 도핑테스트에 사용되었다. Fig. 8은 지난 2002년도 미국 Salt Lake

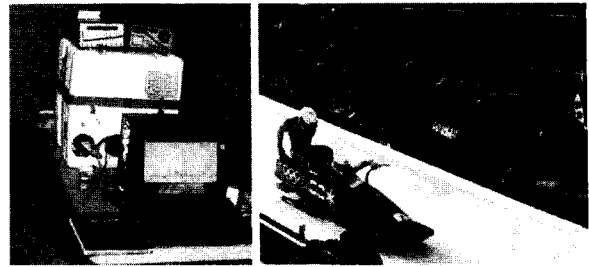


Fig. 8. 동계 올림픽에서 사용되는 LIBS.

에서 개최된 동계올림픽에서 사용된 LIBS 시스템을 보여 주고 있다. 동계올림픽 종목에서 bobsleigh는 매우 빠른 속도로 질주하는 썰매 경기인 데, 썰매 날의 조성성분 또는 코팅재료에 따른 마찰력이 경기 결과에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 규정 준수 여부를 파악하여야 한다. 2002년 동계올림픽에서는 bobsleigh 경기 직후에 도착점에서 LIBS를 이용하여 썰매날 이상 유무를 검사하여 2분 이내에 경기장 모니터에 게시하였다.

Fig. 9는 유리제조회사에서 용광로에서 생산된 용융유리의 품질관리를 위해 실시간으로 분석하는 LIBS 시스템을 보여 주고 있다. LIBS가 원자력 분야에 활용되고 있는 한 예로 British Energy 원자력발전소에서는 advanced gas cooled station에서 사용된 증기파이프의 균열여부를 실시간으로 모니터링하기 위하여 LIBS 시스템을 사용하고 있다. 사람들이 접근할 수 없는 발전 터빈 내부에 75 m 길이의 광케이블을 연결하고 레이저를 주사하여 발생하는 플라즈마를 광케이블과 연결된 분광기를 이용하여 균열여부를 모니터링 하는 시스템이다.



Fig. 9. 유리산업체에서 용융유리 품질관리를 위한 LIBS 실시간 분석.

7. 결 론

한국수력원자력(주) 원자력환경기술원과 충남대학교에서는 중·저준위 방사성폐기물 유리를 레이저유도 플라즈마 분광법을 이용하여 유도가열식 저온용융로 상부에서 실시간으로 성분 분석할 수 있는 시스템 구성과 분석법을 확립하고 이를 상용화 하기위한 연구를 수행중이다. 이 분석법을 활용하면 시료의 채취, 이송 및 전처리 과정이 사라지게 되므로 신속한 분석이 가능하며 시료의 용해 과정 등이 생략되므로 이차폐기물 발생이 없어지게 된다. 현재 두 기관은 LIBS 시스템의 구성품을 완비하고 시스템의 최적화를 위한 연구를 수행 중에 있다. 현재 수행중인 주요연구 분야는 Nd:YAG 레이저 파장과 에너지 변화에 의해 시료에서 생성되는 플라즈마 모양과 여기온도 최적화 및 crater 형태, 질량 삭마비 및 플라즈마의 시간과 공간특성에 대한 측정 및 평가 등이다. 분석시스템이 최적화 되면 방사성폐기물 유리시료에 함유되어 있는 20여개 이상의 다원소 물질을 LIBS로 동시 분석할 수 있게 된다. 또한, 유리시료의 정량 분석을 위해 원소들의 함량범위가 다양한 표준 유리를 제조하였다. 이 표준유리는 LIBS로 분석한 후 검량곡선을 구하는데 활용되며, 이를 바탕으로 방사성폐기물 유리시료에 함유되어 있는 Al, B, Ca, Co, Cs, Fe, K, Li, Mg, Na, Si, Ti, Zn, Zr 등을 수십 ppm까지 정량화할 계획이다.

현재 방사성폐기물 유리시료에 대한 실시간 성분분석법이 상용화된 사례는 전 세계적으로 없는 실정이다. 원자력환경기술원과 충남대학교가 개발 중인 LIBS 시스템이 상용화되면 안정적인고 신뢰성 있는 국내 방사성폐기물 유리화에 대한 전기를 마련하게 될 것이며 전 세계적으로 최초로 상용화 예정인 중·저준위 방사성폐기물 유리화 기술력에 대한 독보적인 우위 확보와 기술수출 등이 기대된다.

참고문헌

1. F. Brech and L. Cross, *Appl. Spectrosc.*, **16** 59 (1962).
2. L. J. Radziemski and D. A. Cremers, "Laser-Induced Plasmas and Applications", Marcel Dekker Inc., New York, 1989, Chap. 2.
3. M. von Allmen, "Laser beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications", Springer Verlag, New York, 16 (1987).
4. J. F. Ready, "Effect of High Power Laser Radiation", Academic Press, New York, 1971.
5. J. Sneddon, T. L. Thiem, Y. I. Lee, "Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy", VCH Publishers Inc., New York, 1997.
6. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Anal. Chem.*, **55** 1252 (1983).
7. G. F. Kirbright, M. Sargent, S. Vetter, *Spectrochim. Acta*, **B25** 465 (1970).
8. W. H. Hood, T. M. Niemczyk, *J. Appl. Spectrosc.*, **41** 674 (1987).
9. Y. I. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem, Y. Y. Teng and J. Sneddon, *J. Appl. Spectrosc.*, **46** 436 (1992).
10. X. L. Mao, M. A. Shannon, A. J. Fernandez and R. E. Russo, *Appl. Spectrosc.*, **49** 1054 (1995).
11. M. L. Petukh and A. A. Yankovskii, *J. Appl. Spectrosc.*, **29** 1527 (1978).
12. A. Felske, W. D. Hagenah and K. Laqya, *Spectrochim. Acta*, **B27** 1 (1972).
13. A. S. Eppler, D. A. Cremers, D. D. Hickmott, M. J. Ferris and A. C. Koskelo, *Appl. Spectrosc.*, **50** 1175 (1996).
14. D. A. Rusak, M. Clara, E. E. Austin, K. Visser, R. Niessner, B. W. Smith and J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, **51** 1628 (1997).
15. V. Bulatov, R. Kransniker and I. Schechter, *Anal. Chem.*, **70**(24) 5302 (1998).
16. C. Chaleard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J. L. Lacour and C. Geertsen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** 183 (1997).
17. C. D. Allemand, *Spectrochim. Acta*, **B27** (1972) 185.
18. T. Ishizuka, *Anal. Chem.*, **45** 538 (1973).
19. X. Mao, W. T. Chan and R. Russo, *Appl. Spectrosc.*, **51** 1047 (1997).
20. R. A. Multari, L. E. Foster, D. A. Cremers and M. J. Ferris, *Appl. Spectrosc.*, **50** 1483 (1996).
21. M. Thompson, J. E. Goulter and F. Sieper, *Analyst* **106** 32 (1981).
22. J. Carr and G. Horlick, *Spectrochim. Acta*, **B37** 1 (1982).
23. L. Moenke-Blankenburg, "Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy", J. Sneddon, T. L. Thiem and Y. I. Lee ed., VCH Publishers, Inc., New York, Chap. 4 (1997).
24. L. J. Radziemski, T. R. Loree, D. A. Cremers and N. M. Hoffman, *Anal. Chem.*, **55** 1246 (1983).
25. L. J. Radziemski, D. A. Cremers and T. R. Loree, *Spectrochim. Acta*, **B38** 349 (1983).
26. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Anal. Chem.*, **55** 1252 (1983).
27. D. K. Ottesen, J. C. F. Wang and L. J. Radziemski,

- Appl. Spectrosc.*, **43** 1967 (1989).
28. E. A. P. Cheng, R. D. Fraser and J. G. Eden, *Appl. Spectrosc.*, **45** 949 (1991).
 29. C. K. Williamson, R. G. Daniel, K. L. McNesby and A. W. Miziolek, *Anal. Chem.*, **70** 1186 (1998).
 30. R. J. Nordstrom, *Appl. Spectrosc.*, **49** 1490 (1995).
 31. Y. Ito, O. Ueki and S. Nakamura, *Anal. Chim. Acta*, **299** 401 (1995).
 32. S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, H. Hiraga and K. Kaneko, *Anal. Chem.*, **68** 2981 (1996).
 33. J. Belliveau, L. Cadwell, K. Coleman, L. Huwel and H. Griffin, *Appl. Spectrosc.*, **39** 727 (1985).
 34. J. A. Aguilera, C. Aragon and J. Compos, *Appl. Spectros.*, **46** 581 (1992).
 35. A. Gonzalez, M. Ortiz and J. Campos, *Appl. Spectros.*, **49** 1633 (1995).
 36. R. Sattmann, V. Sturm and R. Noll, *J. Phys D: Appl. Phys.*, **28** 2181 (1995).
 37. M. Sabsabi, P. Cielo, *Appl. Spectrosc.*, **49** (1995) 499.
 38. D. E. Kim, K. J. Yoo, H. K. Park, K. J. Oh and D. W. Kim, *Appl. Spectros.*, **51** 22 (1997).
 39. K. Kagawa, H. Hattori, M. Ishikane, M. Ueda and H. Kurniawan, *Anal. Chim. Acta*, **299** 393 (1995).
 40. R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroder and K. L. Kompa, *Anal. Chem.*, **66** 2964 (1994).
 41. L. Normie, *Photnics Spectra*, **3** 48 (1998).
 42. I. Gobernado-Mitre, A. C. Prieto, V. Zafirooulos, Y. Spetsidou and C. Fotakis, *Appl. Spectrosc.*, **51** 1125 (1997).
 43. M. Hemmerlin and J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta*, **B51** 579 (1996).
 44. R. Sattmann, I. Monch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziapostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri and R. Miguel, *Appl. Spectros.*, **52** 456 (1998).
 45. C. M. Davis, H. H. Telle, D. J. Montgomery and R. E. Corbett, *Spectrochim. Acta*, **B50** 1059 (1995).
 46. K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, M. J. Ferris and L. E. Foster, *Appl. Spectrosc.*, **50** 222 (1996).
 47. T. Ishizuka, *Anal. Chem.*, **45** 538 (1973).
 48. R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, S. Ribezzo, H.J. L. van der Steen and M. Angelone, *Appl. Phys.*, **B65** 101 (1997).
 49. M. D. Adams and S. C. Tong, *Anal. Chem.*, **40** 1762 (1968).
 50. D. K. Ottesen, *Appl. Spectros.*, **46** 593 (1992).