

## Detection of Colloidal Nanoparticles in KURT Groundwater by a Mobile Laser-Induced Breakdown Detection System

### 이동식 레이저 유도 파열 검출 장치를 이용한 KURT 지하수 내 콜로이드 나노 입자 검출

Euo Chang Jung<sup>1)</sup>, Hye-Ryun Cho, Mi Ri Park and Min Hoon Baik

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-Daero, Yuseong-Gu, Daejeon

정의창<sup>1)</sup>, 조혜륜, 박미리, 백민훈

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

(Received December 24, 2010 / Revised January 10, 2011 / Approved January 16, 2011)

#### Abstract

A mobile laser-induced breakdown detection (LIBD) system was developed for the field measurement of the size and concentration of aquatic colloidal nanoparticles sampled from Korea Atomic Energy Research Institute Underground Research Tunnel (KURT). The established LIBD apparatus is based on the optical detection of a laser-induced plasma by means of a two-dimensional optical imaging method for determining the size of nanoparticle. Calibration curve for determining the size of nanoparticle was obtained from the polystyrene reference particles of a well-defined size. The first direct application was made at KURT for investigating the particle sizes in groundwater. By comparing the size of particles in groundwater with the sizes of reference particles, the mean particle size of approximately  $108 \pm 26$  nm with the concentration lower than 50 ppb was determined.

**Key words** : LIBD, Colloids, Particle size, Particle concentration, Migration of nuclides

#### 요 약

한국원자력연구원 내 지하 처분 연구시설(KURT)에서 채취한 지하수에 존재하는 나노 콜로이드 입자의 크기 및 농도를 현장에서 조사하기 위해 이동식 레이저 유도 파열 검출 장치를 개발하였다. 제작한 장치는 CCD 카메라를 이용하여 레이저 유도 플라즈마가 발생한 위치를 2-차원 영상으로 기록함으로써 광학적으로 입자의 크기를 결정할 수 있다. 크기가 정확히 알려진 폴리스티렌 표준 입자를 이용하여 입자 크기 측정용 검정 곡선(calibration curve)을 구했고, 이를 이용하여 지하 처분 연구시설에서 채취한 지하수 내 콜로이드 입자의 크기를 측정하였다. 지하수 내 존재하는 콜로이드 입자의 평균 크기는  $108 \pm 26$  nm임을 보였고, 농도는 50 ppb 이하인 것으로 추정하였다.

**중심단어** : 레이저 유도 파열 검출, 콜로이드, 입자 크기, 입자 농도, 핵종 이동

1) Corresponding Author. E-mail : ecjung@kaeri.re.kr

## I. 서론

모든 자연수(natural water)에는 무기 또는 유-무기 성분의 콜로이드 입자가 존재한다[1]. 이들은 옥소-다리(oxo bridging)와 연관된 금속 이온의 핵생성(nucleation) 반응으로 만들어지고, 이들 중 일부는 휴믹산 등의 유기 리간드와 결합한 착물을 형성한다[2-5]. 고준위 폐기물 처분 부지 환경에서 지하수에 용해된 악티나이드 화학종은 이온 상태 또는 콜로이드 성질의 입자 상태로 존재할 수 있다. 일반적인 지하화 조건에서는 콜로이드에 방사성 악티나이드 화학종이 흡착 또는 혼입(incorporation)됨으로써 형성되는 유사 콜로이드(pseudo-colloids)의 양이 가장 많을 것으로 예상된다. 이러한 콜로이드 입자는 지하수의 흐름을 따라 이동하기 때문에 방사성 악티나이드 물질의 운반자 역할을 한다[6,7]. 따라서 폐기물 처분의 안전성 예측을 위해서는 지하수에 존재하는 콜로이드 입자의 물리, 화학적 특성을 현장에서 조사하는 연구가 필요하다.

콜로이드 입자의 크기를 측정하기 위해 시판되고 있는 입도계(particle counter)를 이용할 수 있다[8]. 대부분의 입도계는 광 산란 세기(light scattering intensity)를 측정하는 광자 상관 분광학(PCS, Photon Correlation Spectroscopy) 기술을 적용하고 있다. PCS 방식의 입도계는 사용이 간편하고, 입자 크기 분포를 측정할 수 있다는 장점이 있지만 입자의 크기가 100 nm 보다 작을 경우에는 측정 감도가 좋지 않다는 것이 단점으로 지적된다[9]. 지하수에 존재하는 대부분의 콜로이드 입자는 크기가 100 nm 보다 작고, ppm(parts per million) 이하의 미량으로 존재하기 때문에 PCS 방식의 입도계를 이용하여 측정하는 것이 어렵다. 전자 현미경을 이용하는 경우에도 미량 농도의 입자 크기를 측정하는 것은 쉽지 않다. 특히, 수용액을 증발시킨 후에 측정이 가능하기 때문에 시료 전처리 과정이 필요하며 이때 시료에 변형이 생길 수 있기 때문에 주의해야 한다.

상용 제품으로 시판되지 않지만 실험실에서 구성하여 사용할 수 있는 레이저 유도 파열 검출(LIBD, Laser-Induced Breakdown Detection) 장치는 100 nm 보다 작은 크기의 극미량 콜로이드 입자를 측정하기에 가장 적합한 것으로 알려져 있다[10-14]. 나노초 이하의 짧은 펄스폭을 가진 레이저빔이 렌즈를 통해 매질에 입사될 때 초점이 맺힌 지점에서 매질이 파열되면서 레이저 유도 플라즈마가 발생하는 것을 레이저 유도 파열 현상이라고 한다. 플라즈마는 중성원자, 이온, 전자의 집합체로서 레이저 유도 플라즈마의 발생 및 소멸은 플라즈마를 구성하고 있는 전자 밀도와 연관이 있다. 시간에 따른 전자 밀도의 변화는 다광자 이온화(multiphoton ionization)에 의한

초기 전자의 생성, 충돌에 의한 전자들의 연속적인 증가, 재결합 및 확산을 통한 전자의 소멸 과정으로 설명된다[15]. 레이저 유도 플라즈마는 고온, 고압의 증기 상태이므로 충격파(shock wave) 및 섬광(flash)을 발생시킨다. LIBD 기술은 수용액 속에 존재하는 나노입자를 파열시킬 때 발생하는 충격파 및 섬광을 검출함으로써 나노입자의 크기 및 농도에 관한 정보를 얻는 기술을 총칭하고 있다[16]. 최근 들어 한국원자력연구원에서는 LIBD 기술을 이용하여 50 nm보다 작은 크기의 콜로이드 입자를 측정된 사례를 보고하였다[17-21].

이 논문에서는 지하 연구시설 등의 현장에서 적용이 가능한 이동식 LIBD 장치를 제작하여 그 성능을 조사한 결과를 정리하였다. 응용 사례로서 한국원자력연구원 내 지하 처분 연구시설(KURT, Korea Atomic Energy Research Institute Underground Research Tunnel)에서 채취한 지하수에 존재하는 콜로이드 입자의 평균 크기를 측정하고, 농도를 추정하였다.

## II. 실험

### 가. LIBD 장치 구성

파장이 532 nm인 Nd:YAG 레이저(Continuum, Minilite)의 제 2 고조파 펄스를 광원으로 사용하였다. 그림 1에서 보인 것과 같이 무게가 3.6 kg이고 부피가 소형( $17 \times 27 \times 6.5 \text{ cm}^3$ )인 레이저빔 발생기를 광학대( $50 \times 65 \times 1 \text{ cm}^3$ ) 위에 고정시켰다. 초점 길이가 15 mm인 렌즈를 이용하여 레이저빔을 수용액 시료 내에 집속시킴으로써 레이저 유도 플라즈마를 발생시켰다. 레이저빔 진행 방향(그림에서 Z-축으로 표시)에 수직 방향(그림에서 Y-축으로 표시)으로 전하 결합 장치(CCD, Charge Coupled Device) 카메라(Hitachi Kokusai Electric, KP-F100BCL)를 설치하여 레이저 유도 플라즈마의 섬광 발생 위치 및 섬광 세기를 측정할 수 있도록 광학 부품을 배열하였다. 실험에 사용한 CCD 카메라는 화소가  $1432 \times 1050$ 이며  $8.98 \times 6.71 \text{ mm}^2$ 의 크기이다. CCD 카메라 앞에는 배율 조절이 가능한 렌즈 다발(Teleoptics, Plasma Scope)을 배열하여 플라즈마 섬광이 발생한 공간분포(그림에서 X-Z 평면)를 측정할 수 있도록 하였다. 측정된 플라즈마 공간분포를 분석하여 콜로이드 입자의 크기를 결정하는 LabView 기반 소프트웨어를 자체적으로 개발하였다. 광학대 아래에는 그림 2에서 보인 것과 같이 데이터 분석용 컴퓨터 및 레이저 펄스 제어장치(무게 14.5 kg, 부피  $19.7 \times 38.1 \times 36.5 \text{ cm}^3$ )를 설치하였다. 모든 구성 부품을 높이가 81 cm인 19" 랙 캐비닛 내부에 설치함으로써 전체 장치를 차량에 탑재하여 쉽게 이동시킬 수 있게 하였다.

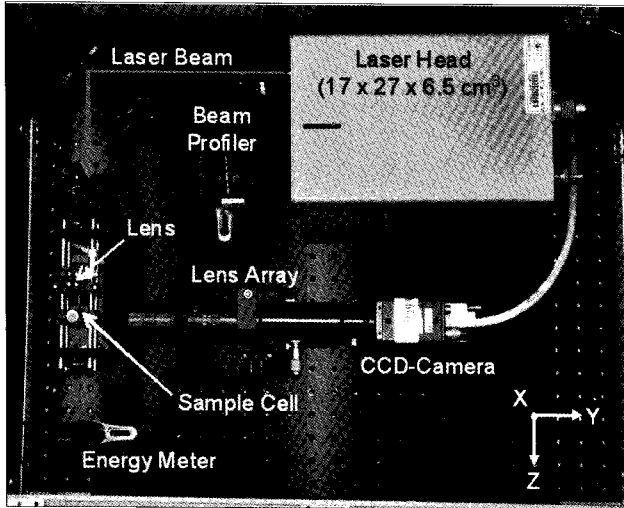


Fig. 1. Upper view of mobile LIBD experimental apparatus.

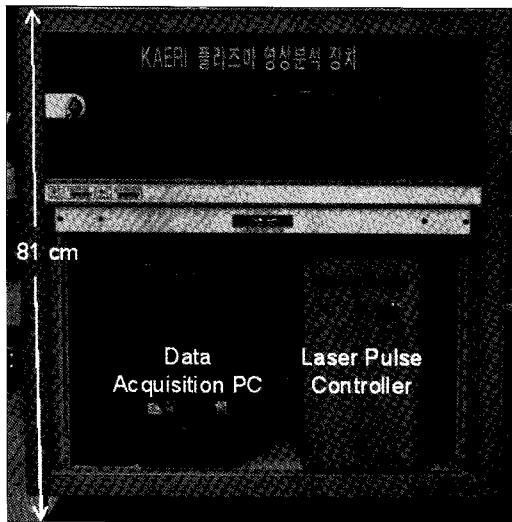


Fig. 2. Front view of mobile LIBD experimental apparatus.

**나. 레이저빔 특성**

레이저빔의 특성은 플라즈마 섬광이 발생하는 공간분포에 큰 영향을 주므로 주의를 기울여 지속적으로 모니터링 해야 한다. 이 실험에 이용한 레이저빔의 펄스 반복률(pulse repetition rate)은 최대 15 Hz, 펄스의 시간폭 및 선폭은 각각 3-5 ns, 1 cm<sup>-1</sup>이다. 532 nm 파장에서 펄스 에너지는 최대 25 mJ, 펄스 에너지의 요동은 약 3%이다. 플라즈마 섬광의 공간 분포에 가장 큰 영향을 주는 레이저빔 특성은 레이저빔 단면의 공간분포로서 최대 출력의 13.5% 되는 지점을 기준으로 하는 레이저빔 직경은 약 2.5 mm, 레이저빔이 진행함에 따라 단면의 직경이 퍼지는 정도를 의미하는 발산(divergence)각은 3 mrad이다. 그림 1에서 보인 렌즈 위치에서 레이저빔 단면 측정 장치(Newport, LBP)를 이용해 측정된 레이저빔 단면

의 공간분포를 그림 3에 보였다. 그림 3에서 보인 실선 및 굵은 점선은 각각 레이저빔 단면에서의 출력분포(power distribution) 측정값 및 이 값을 가우스 함수로 곡선 맞춤(curve fitting)한 결과를 나타낸다. 이 실험에서 보인 모든 데이터는 그림 3에서 보인 공간분포 조건에서 수집되었다.

**다. 표준 입자 및 지하수 내 콜로이드 입자 시료 제조**

정확한 크기를 알고 있는 구형의 폴리스티렌(polystyrene, PS) 나노 입자(Duke Scientific)를 표준 입자로 사용하였다. 우리 실험실에 보유한 PCS(Malvern, Zeta Sizer) 기기를 이용하여 실험에 사용한 모든 입자의 크기를 측정하였고, 그 결과를 표 1에 정리하였다. 제조사에서 제시한 입자의 크기(표 1의 첫 번째 열)와 우리 실험실에서 별도로 측정된 입자 크기(표 1의 두 번째 열)를 비교한 결과, 제조사에서 제시한 입자의 크기와 오차 범위 내에서 일치함을 확인할 수 있었다. 모든 입자 시료는 탈이온수(deionized water, 18MΩ, Element, Milli-Q System, Millipore)를 사용하여 제조하였다. 입자의 농도는 레이저 유도 플라즈마가 발생하는 빈도인 파열 확률

Table 1. Particle size and concentration used in this work

Manufacture's Particle Size (nm)	Measured Particle Size (nm)	Particle Concentration (ppb)
21±1.5	22.4±0.1	2
33±14	33.4±1.1	5
60±8	67.7±1.2	20
125±4	144.9±9.7	200
240±6	258.3±15.2	500
499±6.5	520.3±32.1	800
990±20	1085.1±76.6	2000

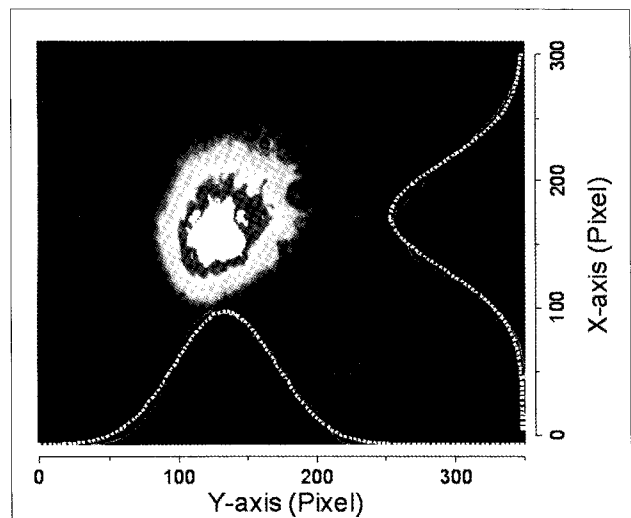


Fig. 3. The laser beam profile (thin lines) shows a 95% Gaussian profile (thick dotted lines). The white color in the optical image of the laser beam represents the region with strong power density.

(breakdown probability)과 관계가 있고 파열 확률은 식 (1)과 같이 정의된다. 표 1의 세 번째 열에 입자 크기 측정용 검정 곡선(calibration curve)을 구할 때 이용한 입자의 농도를 나타내었고, 이 조건에서 0.6 mJ의 레이저 펄스 에너지를 입사시키면 각 입자의 파열 확률은 20-30%이다.

$$\text{파열 확률} = \frac{\text{레이저 유도 플라즈마 발생 횟수}}{\text{입사 레이저 펄스 총 횟수}} \times 100 \dots\dots (1)$$

시추공(KURT DB-1) 심도 234-244 m 구간에서 지하수 시료를 채취하였다. 지하수 채취 전용 용기를 이용하여 대기와의 접촉을 완전히 차단한 상태에서 약 400 mL/min. 유량으로 40 L를 채취하였다. 시료를 채취할 때 발생하는 부유 입자들을 450 nm 필터(Millipore, Millipak 40)를 이용하여 미리 제거하였다. 채취한 시료는 온도가 16.8 °C, pH 값이 8.5인 NaHCO<sub>3</sub> 형의 신선한 화강암반 지하수로서 용존 산소는 존재하지 않는다.

### III. 결과 및 논의

#### 가. 물 시료와 콜로이드 입자 시료의 문턱 에너지

레이저 유도 플라즈마를 발생시키는데 필요한 레이저 펄스의 최소 에너지를 문턱 에너지(threshold energy)라고 정의한다. 문턱 에너지는 매질의 종류에 따라 다르며 일반적으로 고체, 액체, 기체 순으로 문턱 에너지가 증가한다. 수용액 속에 존재하는 고체 콜로이드 입자의 문턱 에너지는 순수한 물(H<sub>2</sub>O)에 비해 낮기 때문에 입사되는 레이저 펄스 에너지를 적절히 조정함으로써 물에 존재하는 고체상의 콜로이드 입자만을 파열시켜 플라즈마 상태로 만들 수 있다.

물의 문턱 에너지를 결정하기 위해 입사 레이저 펄스 에너지가 증가함에 따라 파열 확률이 변화하는 양상을 측정하였다. 그림 4에서 보인 빈 원 부호는 미세 불순물 입자가 거의 없는 순수한 물(저항 18.2 MΩ)에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다. 각각의 레이저 펄스 에너지 조건에서 1000 개의 레이저 펄스를 입사시킬 때 레이저 유도 플라즈마가 발생한 횟수를 파열 확률로 나타내었다. 그림 4에서 보인 실선은 데이터를 Sigmoidal 함수로 곡선 맞춤한 결과로서 명문자 S와 유사한 모양을 보이므로 흔히 S-곡선이라고 부른다. 파열 확률이 1%인 펄스 에너지를 문턱 에너지로 정의했을 때 순수한 물 시료의 문턱 에너지는 그림에서 점선으로 표시한 것과 같이 약 0.8 mJ이다. 따라서 이보다 낮은 에너지 조건에서 발생하는 레이저 유도 파열은 물에 존재하는 콜로이드 입자에 의해 발생하는 것으로 볼 수 있다. 농도가 1.3

ppb(parts per billion), 크기 21 nm인 표준 입자의 문턱 에너지 측정 결과를 그림 4에서 채워진 원 부호로 나타내었다. 1% 정도의 파열 확률을 보이는 문턱 에너지는 순수한 물 시료에 비해 약 절반인 0.42 mJ임을 알 수 있다. 파열 확률은 입자의 농도에 따라 달라지므로 문턱 에너지를 결정할 경우에는 농도를 바꾸어도 1%의 파열 확률을 주는 레이저 펄스 에너지가 더 이상 변하지 않는 농도를 찾는 것이 중요하다. 그림 4에서 보인 것과 같이 물의 문턱 에너지가 0.8 mJ임을 감안하여 이 논문에서는 0.6 mJ의 레이저 펄스 에너지를 이용하여 실험을 수행하였다.

#### 나. 레이저 유도 플라즈마의 공간분포를 이용한 입자 크기 측정

콜로이드 입자는 수용액 속에서 브라운 운동을 하므로 레이저빔이 진행하는 경로를 따라 초점 영역의 여러 지점에서 입자가 파열될 수 있다. 입자가 파열될 때 마다 서로 다른 위치에서 발생하는 플라즈마 섬광을 CCD 카메라로 측정하여 그 위치를 기록함으로써 플라즈마의 공간분포를 조사할 수 있다. 21 nm와 125 nm 크기의 표준 입자를 대상으로 3,000 번의 플라즈마가 발생한 위치를 기록한 플라즈마 공간분포를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 원점은 렌즈의 초점으로서 레이저빔의 출력밀도가 가장 높은 지점이다. 그림 5에서 보인 쌍곡선은 직경이 2.5 mm인 레이저빔이 초점거리가 15 mm인 렌즈를 통과해서 매질을 진행할 때의 모양을 참고문헌 [22]의 식 (5.106)과 (5.109)를 이용하여 계산한 결과이다. 그림에서 쌍곡선 화살표로 나타낸 것과 같이 초점에서 멀어질수록 레이저빔의 직경이 증가한다. 동일한 물질의 입자인 경우에는 입자의 크기가 작을수록 파열에 필요한 문턱 에너지

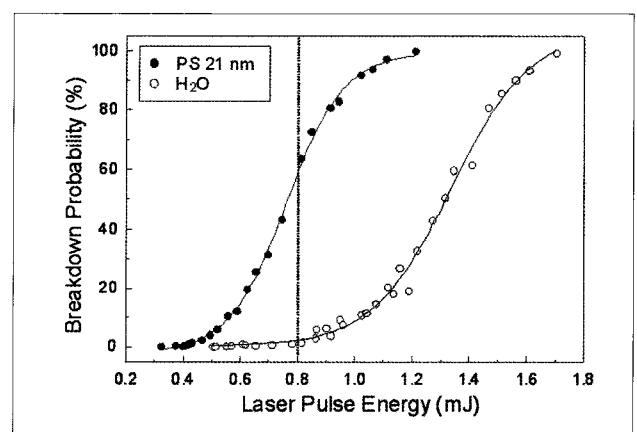


Fig. 4. Breakdown probability as a function of laser pulse energy (S-curve). The empty and solid circles were obtained from the pure water and reference polystyrene particle (size of 21 nm), respectively. The threshold pulse energies were 0.8 mJ for pure water and 0.42 mJ for reference particle.

가 높다. 따라서 입자의 크기가 작은 21 nm 입자의 플라즈마 공간분포는 레이저빔의 출력밀도가 상대적으로 높은 초점 영역에 집중되어 있다. 그러나 문턱 에너지가 상대적으로 낮은 125 nm 입자의 경우에는 초점 영역에 비해 출력밀도가 낮은 주변 영역(Z-축 방향으로 원점에서 먼 영역)에서도 레이저 유도 플라즈마가 발생 할 수 있기 때문에 레이저빔이 진행되는 방향을 따라 보다 긴 플라즈마 공간분포가 관측된다.

그림 5에서 보인 것과 같이 레이저빔이 진행되는 방향으로 형성되는 플라즈마 공간분포의 길이는 입자의 크기에 따라 차이가 있으므로 이를 측정함으로써 입자의 크기를 결정할 수 있다. 100 nm 보다 작은 크기의 입자의 경우에는 플라즈마 공간분포의 도수분포(frequency distribution) 곡선을 가우스 함수로 표현할 수 있다는 것을 그림 6에 보였다. 그림에서 각 부호는 그림 5에서 보인 데이터의 도수분포 곡선으로서 Y-축은 레이저 유도 파열이 발생한 횟수를 뜻한다. 실선은 원 부호로 나타낸 측정값을 가우스 함수로 곡선 맞춤한 결과로서 크기가 큰 입자의 가우스 함수 반높이 너비(Full-Width Half-Maximum)는 입자가 작은 경우에 비해 넓기 때문에 이를 이용하여 크기 측정용 검정 곡선을 구할 수 있다. 그러나 그림 6의 아래 그림에서 보인 것과 같이 입자의 크기가 100 nm 보다 큰 경우에는 도수분포 곡선이 좌우 대칭이 아니므로 가우스 함수로 맞출 수가 없다는 것이 확인되었다. 이러한 경우에는 초점을 중심으로 Z-축 방향 좌우로 95%의 레이저 유도 파열이 발생한 길이를 비교함으로써 크기 측정용 검정 곡선을 구할 수가 있다. 이어지는 내용에서는 그림 5에서 화살표로 표시(21 nm와 125 nm 입자에 대해 각각 227 $\mu$ m와 353 $\mu$ m)한 것과 같이 95%의 파열이 발생한 길이(유효 초점 길이로 명칭)를 이용해 입자의 크기를 비교하였다.

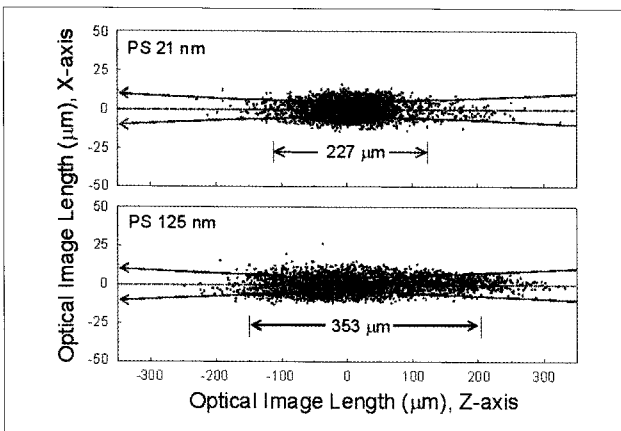


Fig. 5. The exact position on the X-Z plane, where 3000 breakdown events were recorded for two different particles. The hyperbolic lines mean a focused laser beam propagated along the Z-axis. The effective focal length designated as arrows is defined as the length for the 95% breakdown events occurred in the optical image length.

#### 다. KURT 지하수 시료의 입자 크기 및 농도 측정

그림 7에 KURT 지하수 시료에 대해 측정된 플라즈마 공간분포와 도수분포 곡선을 나타내었다. KURT 지하수에 포함된 콜로이드 시료의 유효 초점 길이는 340  $\mu$ m로서 그림 5에서 보인 결과와 비교해 볼 때 21 nm 크기의 표준 입자(227  $\mu$ m)보다는 크고, 125 nm 크기의 표준 입자(353  $\mu$ m)보다는 작은 값을 보이고 있다. 또한 도수분포 곡선은 거의 좌우 대칭인 모양을 보이고 있으므로 그림 7의 아래 그림에서 실선으로 보인 것과 같이 가우스 함수로 곡선 맞춤한 결과를 이용할 수도 있다는 것을 확인하였다.

크기가 다른 여러 표준 입자의 유효 초점 길이 측정값으로 구한 검정 곡선을 이용하여 KURT에서 채취한 지하수 시료에 존재하는 콜로이드 입자의 크기를 결정할 결과를 그림

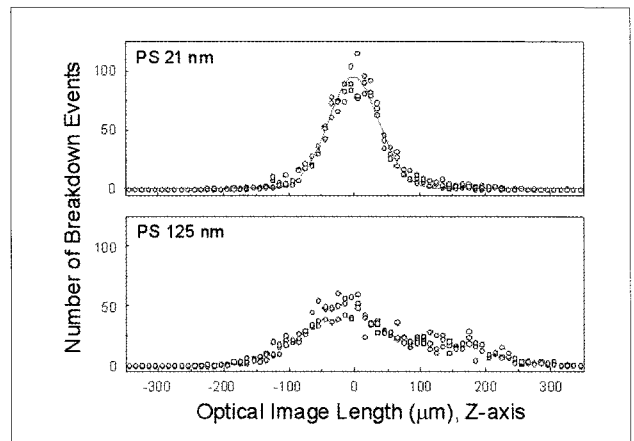


Fig. 6. The spatial distribution of the laser-induced plasma for the same data of Fig. 5. Solid line illustrates the fitted Gaussian curve to the data points. The spatial distribution follows a Gaussian curve for the small particles, however, the spatial distribution for the big particles show an asymmetrical nature.

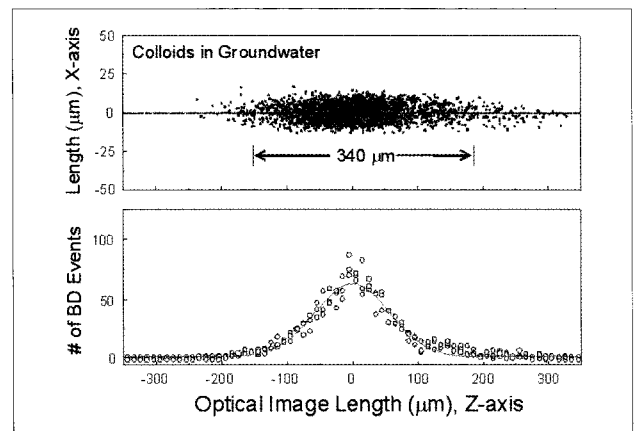
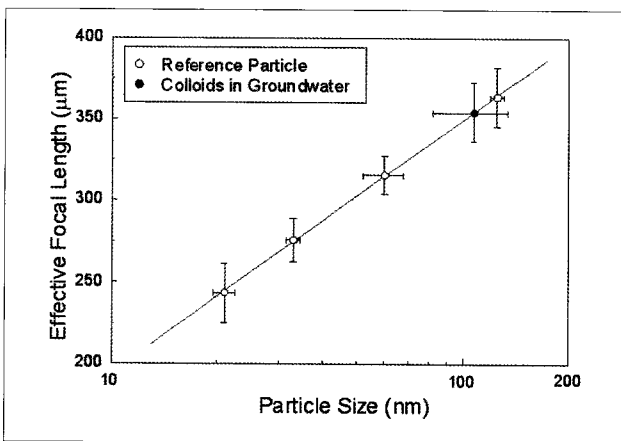


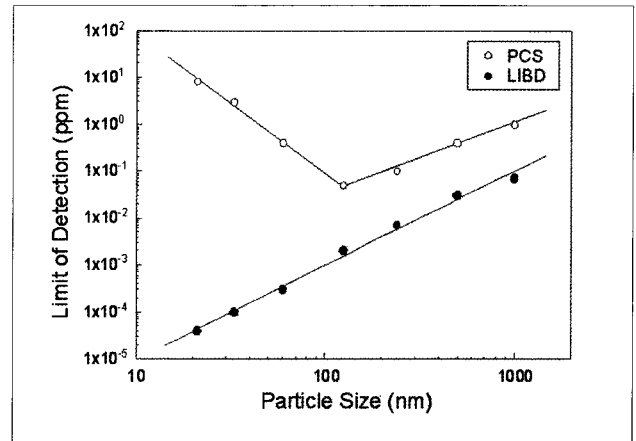
Fig. 7. The exact position on the X-Z plane, where 3000 breakdown events were recorded for KURT groundwater sample (upper part). The spatial distribution of the laser-induced plasma for the same data (lower part). Solid line illustrates the fitted Gaussian curve to the data points.

8에 나타내었다. 그림에서 빈 원 부호는 표준 입자에 대한 측정값으로서 실험을 9회 반복하여 구한 평균을 뜻하고 표준 편차를 오차 기호로 표시하였다. 지하수 내 콜로이드 입자에 대한 측정값을 채워진 원 부호로 나타내었다. 지하수 시료에 대해 실험을 12회 반복한 결과로 결정한 입자의 평균 크기는  $108 \pm 26$  nm이다. 지하수 내 콜로이드 입자들은 균일한 크기(monodisperse)의 표준 입자와는 달리 다양한 크기(polydisperse)의 입자들로 이루어져 있으므로 측정값의 오차가 표준 입자에 비해 크다.

상용의 PCS 기기를 이용하여 지하수 콜로이드 입자의 크기 분포 측정 실험을 시도했으나 신뢰성 있는 결과를 얻을 수가 없었다. 이는 PCS 기기를 이용하여 입자를 측정하기에는 지하수 콜로이드 입자의 농도가 너무 낮기 때문이다. 서론에서 기술한 것과 같이 PCS 기기는 입자에서 산란되는 광의 세기를 측정하는 방식이기 때문에 입자 농도의 검출 한계(limit of detection)가 입자의 크기에 따라 차이가 심하다. 실험에 사용한 여러 크기의 표준 입자에 대해 PCS 방법과 LIBD 방법을 이용해 측정한 입자 농도 검출 한계 결과를 그림 9에 나타내었다. 빈 원 부호와 채워진 원 부호는 각각 PCS 방법과 LIBD 방법으로 측정한 결과로서 광 산란 세기가 10만 CPS(Counts Per Second, 실험에 이용한 PCS 제조사에서 신뢰성 있는 측정 결과를 얻기 위해서 제시한 광 산란 세기의 최소 측정값 [23])가 되는 입자 농도와 파열 확률이 2-5%(레이저 펄스 에너지의 요동에 의해 발생하는 파열과 확연히 구분되는 측정값) 되는 입자 농도를 검출 한계로 정의하였다. 그림 9의 결과인 입자 크기별 농도 검출 한계를 표 2에 부피 농도와 단위 부피당 입자 수로 나타내었다. 입자의 크기가 100 nm보다 작은 경우에 검출 한계의



**Fig. 8.** Size measurement of the colloidal particles in KURT groundwater (solid symbol). The calibration curve was obtained from the size of the reference polystyrene particles (empty symbol). The measured size for particles in KURT groundwater was  $108 \pm 26$ nm.



**Fig. 9.** The comparison of limit of detection as a function of particle size between LIBD (solid symbol) and PCS (empty symbol). Results show that LIBD is a sensitive tool for measuring colloidal nanoparticles with diameters smaller than 100 nm and mass concentrations ranging from a few tens ppt to ppb.

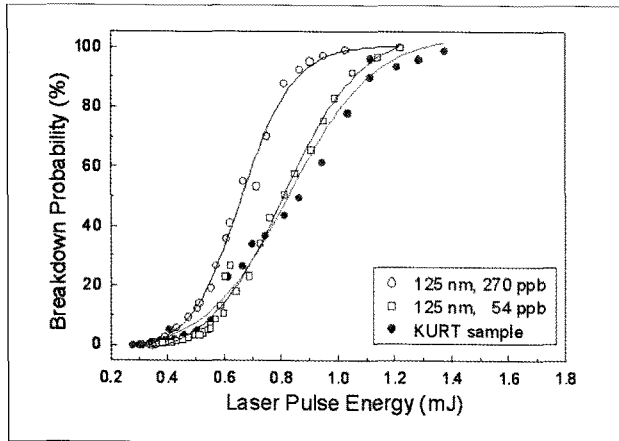
**Table 2.** Comparison of detection limit determined by PCS\* with LIBD\*

Particle Size (nm)	Detection Limit, PCS (ppm) (particle number/cm <sup>3</sup> )	Detection Limit, LIBD (ppm) (particle number/cm <sup>3</sup> )
21 ± 1.5	8 1.57 × 10 <sup>12</sup>	0.00004 7.86 × 10 <sup>6</sup>
33 ± 14	3 1.52 × 10 <sup>11</sup>	0.0001 5.06 × 10 <sup>6</sup>
60 ± 8	0.4 3.37 × 10 <sup>9</sup>	0.0003 2.53 × 10 <sup>6</sup>
125 ± 4	0.05 4.66 × 10 <sup>7</sup>	0.002 1.40 × 10 <sup>6</sup>
240 ± 6	0.1 1.32 × 10 <sup>7</sup>	0.007 9.22 × 10 <sup>5</sup>
499 ± 6.5	0.4 5.82 × 10 <sup>6</sup>	0.030 4.37 × 10 <sup>5</sup>
990 ± 20	1 1.27 × 10 <sup>6</sup>	0.070 2.18 × 10 <sup>5</sup>

\*PCS, Photon Correlation Spectroscopy  
\*LIBD, Laser-Induced Breakdown Detection

차이가 두드러짐을 알 수 있다. 특히 21 nm 입자의 경우에는 두 방법의 검출 한계가 약 200,000 배 까지 차이가 난다.

PCS 방법으로 검출이 되지 않는 지하수 콜로이드 입자의 농도를 추정하기 위해 LIBD 방법으로 지하수 시료의 S-곡선을 측정된 결과를 그림 10에 나타내었다. 입사 펄스 에너지가 고정된 조건에서는 S-곡선의 Y-축 값인 파열 확률은 입자의 농도에 따라 달라진다. 입자의 크기가 동일한 경우에는 입자의 농도가 증가할수록 파열 확률이 증가하므로 S-곡선의 경사(펄스 에너지가 증가할 때 파열 확률이 증가하는 기울기)로부터 입자의 농도에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그림 10에서 채워진 원 부호는 지하수 콜로이드 입자를 대상으로 측정한 S-곡선을 의미한다. 지하수 콜로이드 입자의 평균 크기와 가장 유사한 125 nm 크기의 표준 입자의 농도



**Fig. 10. Breakdown probability as a function of laser pulse energy. The empty and solid symbols were obtained from the reference polystyrene particles (size of 125 nm) and particles in KURT groundwater, respectively. We speculate that the concentration of particles in KURT groundwater is less than approximately 50 ppb.**

를 변화시키면서 구한 S-곡선을 빈 부호로 나타내었다. 빈 부호와 사각형 부호는 각각 표준 입자의 농도가 270 ppb, 54 ppb인 조건에서 측정된 결과이다. 표준 입자의 농도가 54 ppb인 경우의 S-곡선 경사는 지하수 콜로이드 입자의 S-곡선 경사와 비슷하고 표준 입자의 농도가 270 ppb인 경우에는 S-곡선의 경사가 급해지는 현상을 볼 수 있다. 지하수 콜로이드 입자의 물성이 표준 입자와 유사하다고 가정하고, 그림 8에서 보인 것과 같이 지하수 콜로이드 입자의 평균 크기가 125 nm보다 작다는 점을 감안하면 지하수 콜로이드 입자의 농도가 50 ppb보다 적은 값을 가지는 것으로 그림 10의 결과를 해석할 수 있다.

#### IV. 결론

KURT 현장에서 나노 콜로이드 입자 측정이 가능한 차량 탑재형 이동식 LIBD 장치를 제작하였고, 그 성능을 조사하였다. 제작한 LIBD 장치는 100 nm 보다 크기가 작은 미세, 미량 콜로이드 입자를 측정할 때 기존의 PCS 장치에 비해 측정감도가 매우 우수한 장점이 있다는 것을 보였다. 크기가 정확히 알려진 표준 입자를 이용하여 크기 측정용 검정 곡선을 구했고, 이를 이용하여 KURT에서 채취한 지하수에 존재하는 콜로이드 입자의 평균 크기( $108 \pm 26$  nm)를 구했다. 표준 입자의 S-곡선과 비교하여 지하수 콜로이드 입자의 농도(50 ppb 이하)를 추정하였다. 제작한 이동식 LIBD 장치가 지하학 관련 실험 현장[24]에서 나노 콜로이드 입자 이동(migration) 등의 고준위 폐기물 처분 관련 연구에 활용될 수 있기를 기대한다.

#### 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

#### 참고문헌

- [1] J-I. Kim, "Significance of Actinide Chemistry for the Long-Term Safety of Waste Disposal", Nucl. Eng. Technol., 38(6), pp. 459-482 (2006).
- [2] M.A. Kim, P.J. Panak, J.I. Yun, J.I. Kim, R. Klenze, K. Kohler, "Interaction of actinides with aluminosilicate colloids in statu nascendi Part I: generation and characterization of actinide(III)-pseudocolloids", Colloids Surf. A 216, pp. 97-108 (2003).
- [3] P.J. Panak, M.A. Kim, J.I. Yun, J.I. Kim, Interaction of actinides with aluminosilicate colloids in statu nascendi Part II: spectroscopic speciation of colloid-borne actinide(III)", Colloids Surf. A 227, pp. 93-103 (2003).
- [4] M.A. Kim, P.J. Panak, J.I. Yun, J.I. Kim, "Interaction of actinides with aluminosilicate colloids in "statu nascendi" Part III. Colloid formation from monosilanol and polysilanol", Colloids Surf. A 254, pp. 137-145 (2005).
- [5] M.A. Kim, P.J. Panak, D.C. Breban, A. Priemyshev, J.I. Yun, A. Mansel, J.I. Kim, "Interaction of actinides with aluminosilicate colloids Part IV. Influence of humic acid", Colloids Surf. A 296, pp. 206-215 (2007).
- [6] A.B. Kersting, D.W. Efurud, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson, "Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site", Nature, 397, pp. 56-59 (1999).
- [7] W. Hauser, H. Geckeis, J.I. Kim, Th. Fierz, "A mobile laser-induced breakdown detection system and its application for the in situ-monitoring of colloid migration", Colloids Surf. A 203, pp. 37-45 (2002).
- [8] M. Filella, J. Zhang, M.E. Newman, J. Buffle, "Analytical applications of photon correlation

- spectroscopy for size distribution measurements of natural colloidal suspensions: capabilities and limitations", *Colloids Surf. A* 120, pp.27-46 (1997).
- [9] T. Bundschuh, R. Knopp, J.I. Kim, "Laser-induced breakdown detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems", *Colloids Surf. A* 177, pp.47-55 (2001).
- [10] T. Kitamori, K. Yokose, K. Suzuki, T. Sawada, Y. Gohshi, "Laser Breakdown Acoustic Effect of Ultrafine Particle in Liquids and Its Application to Particle Counting", *Jap. J. Appl. Phys.* 27(6), pp.L983-L985 (1988).
- [11] H. Fujimori, T. Matsui, T. Ajiro, K. Yokose, Y.-M. Hsueh, S. Izumi, "Detection of Fine Particles in Liquids by Laser Breakdown Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, pp. 1514-1518 (1992).
- [12] F.J. Scherbaum, R. Knopp, J.I. Kim, "Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection", *Appl. Phys. B* 63, pp. 299-306 (1996).
- [13] T. Bundschuh, W. Hauser, J.I. Kim, R. Knopp, F.J. Scherbaum, "Determination of colloid size by 2-D optical detection of laser induced plasma", *Colloids Surf. A* 180, pp. 285-293 (2001).
- [14] C. Walther, H.R. Cho, Th. Fanghänel, "Measuring multimodal size distributions of aquatic colloids at trace concentrations", *Appl. Phys. Lett.* 85(26), pp. 6329-6331 (2004).
- [15] G.M. Weyl, "Physics of Laser-Induced Breakdown: An Update", in: *Laser-Induced Plasmas and Applications*, L.J. Radziemski, D.A. Cremers, eds., pp. 1-67, Chapter 1, Marcel Dekker, New York (1989).
- [16] J.I. Kim, C. Walther, "Laser-induced Breakdown Detection", in: *Environmental Colloids and Particles*, K.J. Wilkinson, J.R. Lead, eds., pp. 555-612, Chapter 12, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2007).
- [17] E.C. Jung, J.-I. Yun, J.I. Kim, Y.J. Park, K.K. Park, T. Fanghänel, W.H. Kim, "Size measurement of nanoparticles using the emissipn intensity distribution of laser-induced plasma", *Appl. Phys. B* 85, pp. 625-629 (2006).
- [18] E.C. Jung, J.-I. Yun, J.I. Kim, M. Bouby, H. Geckeis, Y.J. Park, K.K. Park, T. Fanghänel, W.H. Kim, "Measurement of bimodal size distribution of nanoparticles by using the spatial distribution of laser-induced plasma", *Appl. Phys. B* 87, pp. 497-502 (2007).
- [19] 조혜륜, 박경균, 정의창, 지광용, "레이저유도파열검출 기술을 이용한 우라늄(VI) 가수분해물의 용해도 측정", *방사성폐기물학회지*, 5(3), pp. 189-197 (2007).
- [20] H-R. Cho, E.C. Jung, K.Y. Jee, "Probe Beam Detection of Laser-Induced Breakdown for Measuring Solubility of Actinide Compounds", *Jap. J. Appl. Phys.* 47(5), pp. 3530-3532 (2008).
- [21] E.C. Jung, H.-R. Cho, K.K. Park, J.-W. Yeon, K. Song, "Nanoparticle sizing by a laser-induced breakdown detection using an optical probe beam deflection", *Appl. Phys. B* 97, pp. 867-875 (2009).
- [22] W. Demtroder, *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*, pp. 231-271, Chapter 5, Springer, Berlin (1981).
- [23] "Zetasizer Nano User Manual", Malvern Instruments Ltd., man0317 Issue 4.0 May (2008).
- [24] 백민훈, 이재광, 최종원, "지하연구시설에서 핵종 및 콜로이드 이동 연구 현황 분석", *방사성폐기물학회지*, 7(4), pp. 243-253 (2009).