

Development of in-situ Analysis System for Radwaste Glass Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy

레이저유도 플라즈마분광법을 이용한 방사성폐기물 유리의 현장분석 시스템 개발

Cheon-Woo Kim, Jong-Kil Park, Sang-Woon Shin, Jong-Hyun Ha,
Myung-Jae Song, and Gae-Ho Lee*

Nuclear Environment Technology Institute, 150 Dukjin, Yuseong, Daejeon

*Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong, Daejeon

김천우, 박종길, 신상운, 하종현, 송명재, 이계호*

원자력환경기술원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

*충남대학교, 대전광역시 유성구 궁동 220번지

Abstract

Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS) system is being developed as an in-situ analysis system for the radioactive waste glass in the cold crucible melter. In order to complete the LIBS system, a spectrometer, a detector, and a laser were structured. An ESA 3000(LLA Instruments GmbH, Germany) including a calibrated Kodak KAF-1001 CCD detector was selected as the spectrometer. A Q-switched Nd-YAG Brilliant(Quantel, France) laser was selected as an energy source. As the first research stage, the excitation temperatures of Fe(I) as a function of the detector's delay intervals(500, 1000, 1500, 2000ns) were evaluated using the Einstein-Boltzmann equation. The optimized excitation temperature of Fe(I) was 7820K at the delay time of 1500ns using the 532nm Nd-YAG laser pulse. This LIBS system will be optimized under the real environment vitrification facility in the near future and then used to be in-situ analyzed the glass compositions in the melter qualitatively.

요 약

방사성폐기물 유리화 공정 중 용융로 내에서 유리시료를 직접분석 하기 위한 레이저유도 플라즈마분광법(LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy)을 개발 중이다. LIBS 시스템을 구성하기 위하여 분광기, 검출기, 레이저 등의 장비들을 구축하였다. 분광기는 CCD(charge coupled device)가 보정되어 내장되어있는 ESA 3000을 레이저는 Q-switched Nd-YAG인 Brilliant로 구매하여 분석시스템을 구축하였다. 구축된 분석시스템 분야별 성능들을 확인하였으며 최적화 연구를 수행하였다. 첫 번째 단계로 Fe가 함유된 시료에 레이저를 주사 하였을 때 발광스펙트럼을 측정하였으며 검출기의 지연시간을 변화시켰을

때의 발광스펙트럼의 특성과 이를 이용한 여기온도를 Einstein-Boltzmann 식을 이용하여 계산하였다. 시료에 532nm Nd-YAG 레이저를 주사하고 검출기의 지연시간을 500, 1000, 1500, 2000ns로 변화시켰을 때의 분광선의 intensity 및 여기온도 변화를 분석하였다. 그 결과 검출시간이 1500ns 일 때 여기온도는 7820K로 가장 최적의 상태를 확인하였다. 향후 이 시스템은 유리화 실증시설에 적용되어 용융로 외부로의 유리시료 이송 없이 현장에서 유리성분들의 정량분석을 수행할 예정이다.

1. 서론

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 유리고화체 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 경우는 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 사용해야한다. 게다가 시료후처리 과정에서 발생하는 다량의 이차폐기물 발생 문제로 인해 폐기물 감용 효과가 주된 목표중 하나인 방사성폐기물 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 분광선으로서 정성 및 정량분석이 가능하며, 시료표면을 움직이며 분석을 하면 여러 부위의 화학조성에 대한 원소분포분석이 가능하다. 레이저에 의한 분석의 경우 고진공의 장비가 요구되지 않으며, 광을 사용한 분석법이므로 전도성물질 뿐만 아니라 비전도성 물질까지 분석이 가능한 장점을 가지고 있다.

본고에서는 레이저유도 플라즈마분광기(LIBS) 시스템에 적용되고 있는 레이저유도 플라즈마의 원리 및 특성, LIBS 시스템 구성 및 원자력환경기술원의 유리화 기술개발에서의 응용에 대해 소개하고자 한다.

2. 레이저유도 플라즈마 원리

레이저빔을 집중시키면 초점에서 두 개의 전극사이의 방전 현상과 같은 밝은 빛이 방출되는 방

전(breakdown)현상을 이용하여 1962년 Brech와 Cross¹에 의해 처음으로 레이저가 원자방출분광법의 여기원으로 사용할 수가 있음을 보여주었다. 레이저빔을 집속시켜 얻은 플라즈마는 유도 결합플라즈마에서 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, 플라즈마가 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 0.1ps 정도로서, 흡수된 대부분의 광학에너지는 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 시간보다는 오래 걸리므로 시료표면물질이 증발하기 전에 내부에서도 증발온도에 도달하게 된다. 그러므로 내부 물질의 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.

3. 레이저유도 플라즈마 생성 및 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.

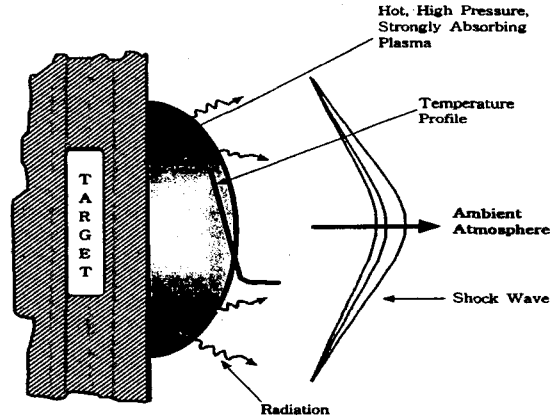


Fig. 1. Feature of the interaction between the plasma and the ambient gas

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 100ns 까지 방출된 후 플라즈마에서 생성된 이온에 의한 방출선이 1 μ s 까지 나타나게 된다. 그 이후에 10 μ s 까지 이온과 전자의 결합에 의해 여기상태의 원자가 기저상태로 떨어지며 원자분광선을 방출하게 된다. 충분한 시간이 지나 플라즈마가 냉각되면 원자들의 결합에 의해 분자들의 분광선이 나타난다. 높은 에너지의 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.



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

3.2. 레이저유도 플라즈마의 특성

플라즈마가 발생된 초기 수백 ns 사이에는 전자와 이온의 충돌로 인해 발생하는 제동복사 발광에 의해 강한 바탕 연속선이 방출된다. 그 후 0.5~2 μ s 사이에 플라즈마온도와 이온밀도가 감소함에 따라 바탕선이 낮아지며 이온화된 물질의 분광선이 나타나게 되고 2 ~ 10 μ s사이에는 이온과 자유전자의 재결합에 의한 중성원자의 분광선이 나타난다. 그리고 10 μ s 이상이 지나면 중성원자의 분광선의 세기는 점점 감소하여 분자의 분광선이 나타나게 된다. 그러나 어떤 원소들

은 이러한 형태의 시간특성을 나타내지 않는 경우도 있다. 우라늄과 베릴륨의 경우 이온화된 분광선이 플라즈마 발생 후 수십 μs 까지 관측이 되고, 플루오르의 경우는 100ns 내에서도 관측이 되지 않는다.⁵

3.3. 플라즈마 여기온도

실험 변수들과 여기온도와와의 상관관계를 조사함으로써 시료 원자의 들뜸 상태에 대한 분광학적 특성을 이해할 수 있을 뿐 만 아니라, LIBS 플라즈마 원자화 장치의 기능을 향상시킬 수도 있다. 특정원소의 방출 복사선 세기를 측정하여 Einstein-Boltzmann 식^{6,7}에 의하여 여기온도를 결정하는 데, 이 식에 의하면 원자의 방출 복사선의 세기는 아래와 같이 표현된다. 여기서 $\ln(gf/I\lambda^3)$ 대 E 의 그래프를 작성한 뒤 least square fit 방법을 사용하여 직선의 기울기를 측정한다. 이때 측정된 기울기가 $-1/kT$ 임으로, 플라즈마로 인해 특정원자가 들뜸 상태로 여기할 때의 온도를 산출할 수 있다.

$$I = \frac{N}{u} \frac{8 \pi^2 e^2 h g f}{m \lambda^3} \text{Exp} \left(- \frac{E}{k T} \right)$$

- where, N : Particle Density of the Atoms
- u : Partition Function of Atom
- g : Statical Weight of Upper Level
- f : Ladenburg's Oscillator Strength of the Emitted Line
- e/m : Specific Charge of Electron
- I : Intensity of Emitted Line
- λ : Wavelength of the Atomic Line
- h : Planck's Constant
- k : Boltzmann's Constant
- E : Energy between Lower Energy Level and Upper Energy Level
- T : Temperature

4. LIBS 장치 구성 및 최적화 실험

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.

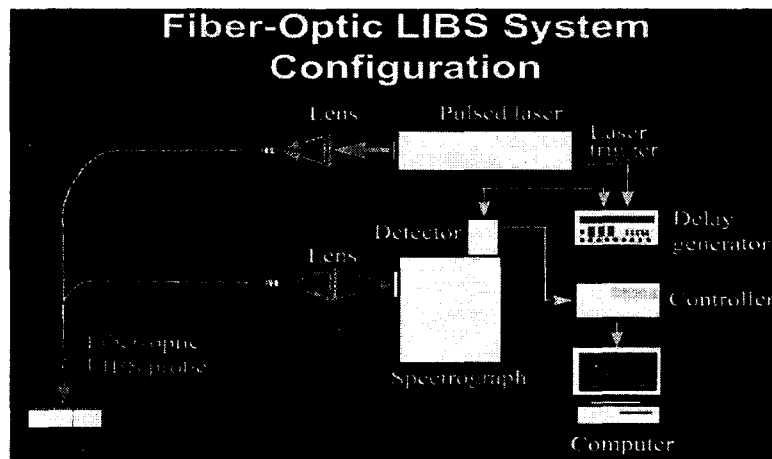


Fig. 3. Typical setup for laser induced plasma spectroscopy.

4.1. 분광기 및 검출기

LIBS 시스템의 가장 중요한 부품인 분광기는 전 세계적으로 3가지 모델이 있다. 고해상도인 ESA 3000(LLA Instruments GmbH, 독일), 중해상도인 Mechelle 7500(MULTICHANNEL Instruments, 스웨덴), 저해상도인 LIBS2000+(Ocean optics, 미국)이 있으나, 본 연구의 성공적 수행을 위해서는 고해상도 분광기 구입이 필수적이다. 즉, 해상도가 낮은 분광기를 사용할 경우 유리의 주요원소들인 Al, Si, Fe, B, Na를 비롯한 약 20여개의 원소들에서 방출되는 복사선들이 중첩되어서 분석결과에 심각한 오차 발생이 우려되고, 원자 방출분광법의 특성상 다른 원소들 간의 간섭효과를 최소화하기 위하여서는 해상도가 가장 좋은 분광기를 선택하였다. LIBS 분광기의 성능은 해상도로 구분되어 있는데, ESA 3000은 현재 상업용 분광기중에서는 $40,000(\lambda/\Delta\lambda)$ 으로 가장 해상도가 높은 제품이고 검출파장영역은 200-780nm이다. LIBS2000+의 경우는 저해상도 분광기이다. ESA 3000 분광기의 경우 두 번째로 해상도가 높은 Mechelle 7500 보다 가격 면에서 저렴하며 게다가 Mechelle 7500과 달리 자체적으로 제작한 프로그램을 사용하므로 호환성 및 응용성 필요에 따라 프로그램을 확대 또는 수정할 수 있는 장점이 있고, 200-500nm 파장이 실제분석에 사용되기 때문에 ESA 3000을 본 연구에서 사용하는 것이 적절하다고 판단되었다.

플라즈마에서 방출되는 분광선은 렌즈나 광섬유를 이용하여 검출기로 보내진다. 광신호를 측정하기 위해서는 여러 가지의 검출기가 사용이 되고 있으며 최근에는 CCD(charge coupled device) 검출기가 많이 이용 되고 있으며 이를 사용하여 일정 영역에서 방출되는 분광선을 동시에 측정할 수가 있다. ESA 3000 분광기의 검출기는 CCD-Array Kodak KAF-1001를 전용으로 사용하며 다른 CCD를 사용할 경우 hardware 및 software 호환성 문제점 발생 가능으로 이원체제의 서비스를 받아야 할 뿐만 아니라 제작사간 책임전가에 대한 문제가 예상됨으로 Kodak KAF-1001을 선택하였다.

4.2. 레이저

LIBS에는 조작성이 간편하고, 레이저 에너지의 변화가 적으며, Q-switched에 의해 고출력의 레이저펄스를 얻을 수 있는 Nd:YAG 레이저를 많이 사용하고 있다. LIBS 시스템에 사용할 수 있는 Nd-YAG 레이저의 종류는 많으나 ESA 3000 분광기와 control system과의 호환성, alignment 및 단파장 module의 탈 부착 간편 등 유지 보수 간편성에서 우수한 Brilliant 레이저를 구입하였다. 이 레이저의 펄스 파장은 1,064, 532, 355, 266nm이며 최고 360mJ의 에너지를 발생할 수 있다. 국산인 윈다레이저의 경우는 단파장 module 탈 부착 및 alignment가 복잡하고, ESA3000 분광기와의 호환성에 많은 문제가 있는 것으로 판단되었다.

4.3. 시스템 구성

Fig. 4는 원자력환경기술원이 개발하고 있는 중-저준위 방사성폐기물 유리화 공정에 사용될 LIBS 시스템의 주요장비의 사진이며 Fig.5는 개략도를 보여주고 있다. 방사성폐기물을 유리화하는 공정 중에 유리의 화학적 성분은 광케이블을 이용하여 4~5 미터의 원거리에서 실시간으로 분석된다.

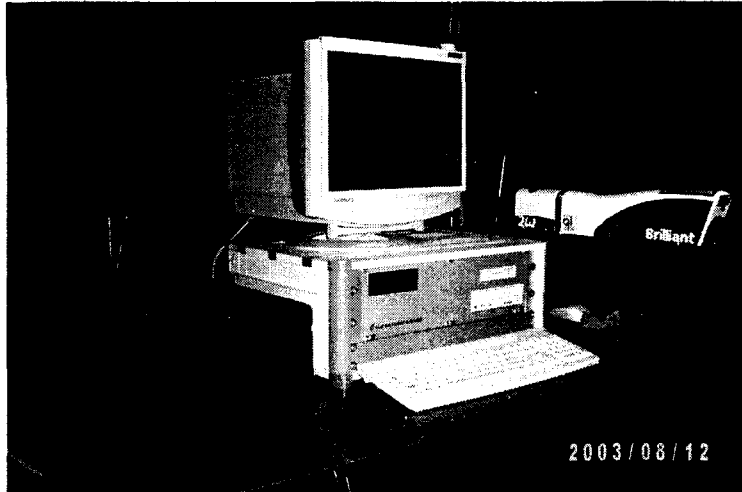


Fig. 4. LIBS 시스템 주요 구성품(분광기(검출기 내장), control system, 레이저)

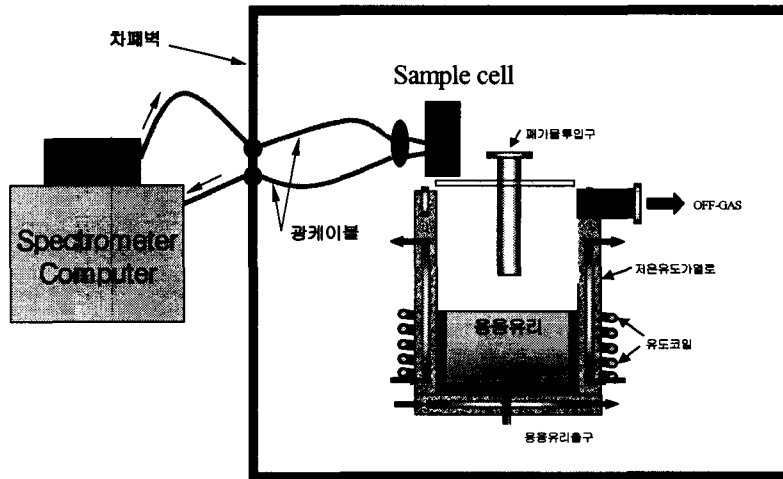


Fig 5. 원자력환경기술원의 LIBS 시스템 개략도

4.4. 실험변수 최적화

LIBS 시스템을 구성한 후 실험변수 최적화를 위해 사용한 Fe(I)에 대한 Einstein-Boltzmann 식의 에너지 준위 및 gf 값을 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Fe(I) 방출 복사선들의 에너지 준위 및 gf 값

Wavelength, nm	gf	Energy Level, cm^{-1}
302.11	0.646	416 - 33507
303.74	0.372	888 - 33802
344.39	0.0813	704 - 29733
346.59	0.115	888 - 29733
347.55	0.145	704 - 29469
361.88	1.91	7986 - 35612
373.71	0.316	416 - 27167
384.04	0.646	7986 - 34017

Fig. 6은 532nm Nd-YAG laser를 시료에 주사하여 ESA 3000 분광기로 200-780nm 영역 내에 있는 Fe Emission Spectrum을 측정된 결과를 보여 주고 있다. 아래 그림에서 보는 바와 같이 Fe 방출 스펙트럼은 매우 복잡하기 때문에 분광기의 해상도가 탁월하게 좋아야한다. 동일한 Fe 방출 스펙트럼을 Fig. 7에서 보듯이 338-352nm로 spectrum을 세분화하였고, 세분화 peak를 이용하여 Fe 여기온도를 측정하였다.

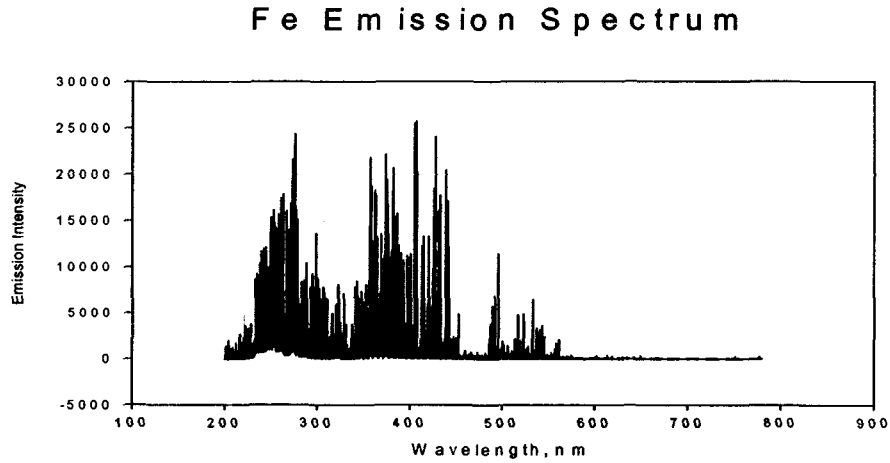


Fig. 6. 532nm Nd-YAG laser 사용시 Fe Emission Spectrum (분광기 검출영역: 200-780nm)

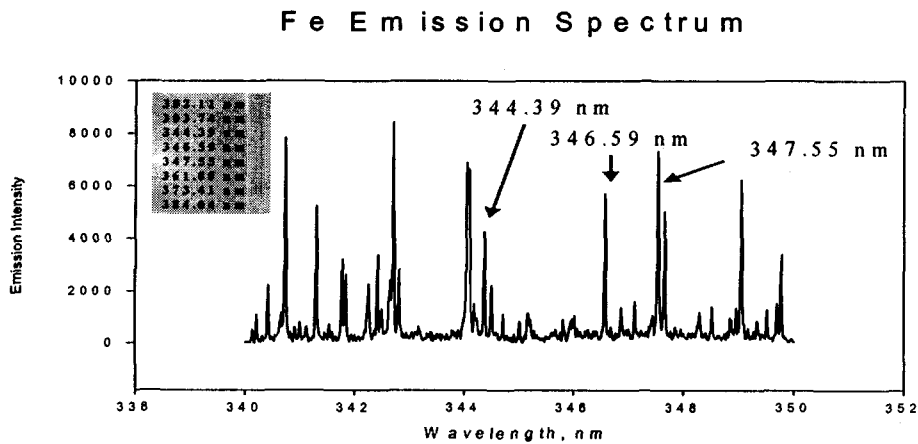


Fig. 7. 532nm Nd-YAG laser사용시 Fe Emission Spectrum (분광기 검출영역: 338-352nm)

LIBS에서 발생하는 플라즈마의 특성이 시간에 따라 다르기 때문에, 레이저가 시료표면을 주사한 후 검출기 delay time을 500, 1000, 1500, 2000ns 후에 스펙트럼을 측정하였고, 측정된 스펙트럼에서 여기온도를 측정하였다. 검출기 delay time이 500, 1000, 1500, 2000ns을 사용하였을 때, 측정된 Fe 여기온도는 각각 6100, 7120, 7820, 8210K로 측정되었다(Table 2 참조). 따라서 검출기 delay time을 변화시켜 측정된 결과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 delay time 1500ns 일 때 가장 최적 상태가 되었다.

Table 2. Fe(I) 방출 복사선들의 delay time(ns)의 변화에 따른 여기온도(K) 값

구 분	플라즈마 특성			
Delay time(ns)	500	1000	1500	2000
Excitation temperature(K)	6100	7120	7820	8210

Dependency of Fe Excitation Temp. on Delay Time

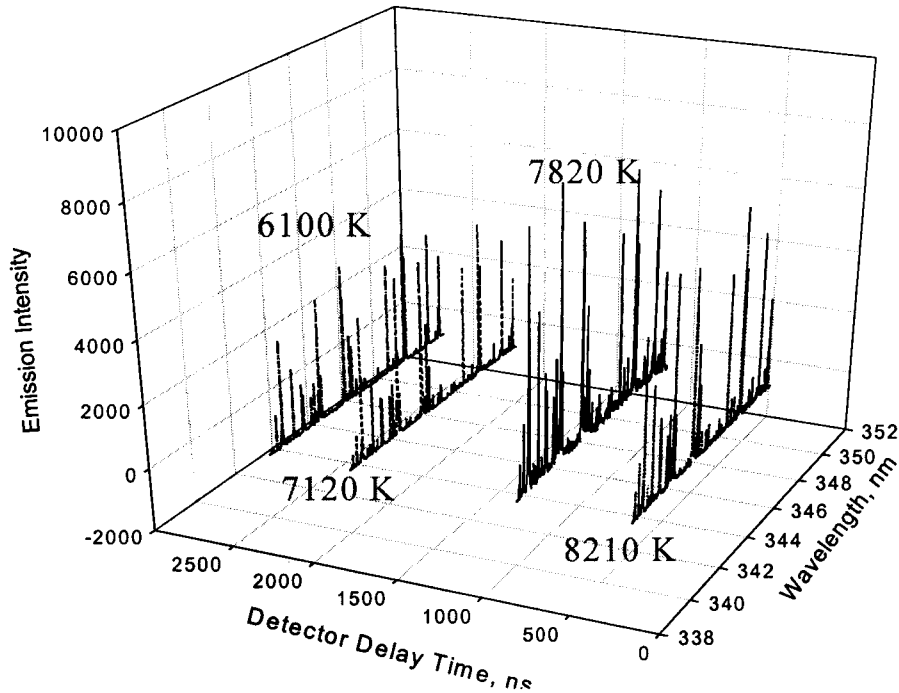


Fig. 8. 검출기 delay time 변화에 따른 스펙트럼 intensity 및 여기온도 변화

5. 향후계획 및 기대효과

향후 정량분석을 위한 LIBS 실험변수 최적화를 위해 수행할 몇 가지 연구내용들을 요약하면 다음과 같다.

- Laser Repetition Rate, Gas 종류, 레이저출력에 따른 탈격화정도 연구
- Time Resolved Spectrum 및 안정성, 재현성, 직선성 연구
- 표준시료를 이용한 국제적 적합성을 인증 및 품질관리 시스템 확립
- 표준작업지침서(Standard Operation Procedure, SOP)를 ISO 17025 규격에 의거하여 품질관리 시스템 확립

또한, 실제시료 분석을 위한 LIBS 시스템의 현장적용으로 다양한 매질의 많은 표준시료들을 분석하여 certified value와 비교 검토함으로써 매질에 의한 방해효과를 최소화하는 연구를 실증 유리화 시스템에 부착하여 수행할 예정이다.

LIBS 개발로 인하여 유리화 과정에서 유리시료를 실시간으로 분석함으로써 많은 시간을 절약하게 되며 공정 중 실시간 분석으로 인하여 문제점 발생시 즉시 조치할 수 있게 될 것이다. 또한, 방사성폐기물을 이차폐기물 발생 없이 현장에서 직접분석 가능하게 되는 것이다. LIBS 시스템이 상용화되면 안정적이고 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** (1962) 59
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, 1987 p.16.
4. J. F. Ready, "Effect of High Power Laser Radiation", Academic Press, New York, 1971.
5. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 1252.
6. Y. I. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem, Y. Y. Teng and J. Sneddon, *J. Appl. Spectrosc.*, **46** (1992) 436.
7. X. L. Mao, M. A. Shannon, A. J. Fernandez and R. E. Russo, *Appl. Spectrosc.*, **49** (1995) 1054.