

## 지표면 화학작용제 비접촉 탐지를 위한 단자외선 라만분광법 연구

최선경<sup>\*,1)</sup> · 정영수<sup>1)</sup> · 이재환<sup>1)</sup> · 하연철<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 국방과학연구소 제5기술연구본부

### Deep UV Raman Spectroscopic Study for the Standoff Detection of Chemical Warfare Agents from the Agent-Contaminated Ground Surface

Sun-Kyung Choi<sup>\*,1)</sup> · Young-Su Jeong<sup>1)</sup> · Jae Hwan Lee<sup>1)</sup> · Yeon-Chul Ha<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> The 5th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 13 March 2015 / Revised 10 August 2015 / Accepted 4 September 2015)

#### ABSTRACT

Short-range detection of chemical agents deposited on ground surface using a standoff Raman system employing a pulsed laser at 248 nm is described. Mounted in a vehicle such as an NBC reconnaissance vehicle, the system is protected against toxic chemicals. As most chemicals including chemical warfare agents have unique Raman spectra, the spectra can be used for detecting toxic chemicals contaminated on the ground. This article describes the design of the Raman spectroscopic system and its performance on several chemicals contaminated on asphalt, concrete, sand, etc.

Key Words : Chemical Warfare Agents(CWAs, 화학작용제), Deep UV Raman Spectroscopy(단자외선 라만분광법), Short-range Standoff Detection(근거리 비접촉 탐지), Standard Raman Spectrum(표준 라만스펙트럼)

#### 1. 서론

화학작용제는 사람, 동물 및 식물에 직접적인 독성 효과를 주기 위해 사용되는 기체, 액체 또는 고체상태의 화학물질로 정의되고 있다. 이러한 화학작용제 중 독성효과가 커 화학무기로 사용될 수 있는 신경 및 수

포작용제는 화학방어의 기본 고려대상이 되고 있다.

화생방 작전 하에서 적의 화학작용제 살포를 조기에 탐지하여 경보하는 것은 매우 중요하며, 이러한 목적에서 현용 화생방정찰차에 탑재되어 운용되고 있는 질량분석 기반의 화학자동분석기(MM-1, mobile mass spectrometer(Bruker, Germany))는 정찰차의 핵심 장비이다. 최근에는 화학자동분석기를 대체하기 위한 장비로서 화생검용자동탐지기(CBMS : Chemical & Biological Mass Spectrometer)가 개발되고 있다.

\* Corresponding author, E-mail: choisk01@add.re.kr  
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

이들 장비의 경우 탐지원리상 접촉식 화학탐지를 기본으로 한다. 즉, 화학작용제가 살포된 후 휘발된 증기가 화학시료흡입조립체를 통하여 질량분석부로 도입 되면 장비에서 분석한 후 탐지결과를 제공한다. 또한 지표면에 존재하는 액체물질은 Fig. 1과 같은 정찰차의 탐지휠 중심의 연속시료공급장치(DWSS : Double Wheel Sampling System)를 통하여 시료가 화학시료흡입조립체로 공급되면 장비에서 탐지할 수 있다.



Fig. 1. Surface chemical detection using the DWSS of reconnaissance vehicles

그러나, 정찰차의 연속시료공급장치를 이용한 지표면 액체작용제의 탐지는 정찰차의 기동성을 제한하며, 고농도의 액체물질을 직접 공급함으로써 고감도 분석장비의 심각한 오염을 야기(재탐지를 위한 회복시간과다 소요)할 수 있다. 따라서, 이러한 지표면 탐지의 문제점을 극복하고자 지표면 비접촉 방식의 새로운 탐지장비가 요구되고 있다.

화학물질 분석을 위한 라만분광법은 적외선분광법과 함께 대표적인 비접촉식 분석방법이다. 광원에서 제공한 빛에 의하여 각 화학물질은 고유한 라만산란 특성(여기광원에 대하여 Stokes 및 Anti-Stokes line 생성)을 나타내며, 이러한 분자지문(fingerprint)과 같은 특성을 이용할 경우 미지의 지표면 액체물질을 근거리(1 m 내·외 수준)에서 비접촉 방식으로 탐지할 수 있다<sup>1,2)</sup>.

한편, 라만산란을 유도하기 위한 광원은 UV에서 IR 영역까지 다양하게 적용할 수 있는데, 특히 UV 영역의 단자외선 파장(250 nm 이하)을 이용할 경우 지표면에 존재할 수 있는 방해물질(예; 생체물질 구성성분인

tryptophan, tyrosine 등)의 형광에 의한 간섭영향을 감소시켜 줄 수 있다<sup>1,3)</sup>. 또한, 지표면 탐지는 다양한 종류의 물질을 탐지목표로 하는데 있어 고정된 여기광원을 사용함으로써 resonance Raman 효과를 기대하기는 어려우나, UV 광원을 적용할 경우 IR 광원보다 화학작용제 탐지를 위한 라만산란 스펙트럼을 보다 분명하게 얻을 수 있는 장점이 있다<sup>4)</sup>.

현재 국방과학연구소에서는 미국 ECBC(Edgewood Chemical Biological Center)와의 공동연구로서 라만분광법에 기반한 지표면 비접촉식 탐지장비를 연구 중에 있으며, 본 논문에서는 미측에서 제공한 JCSD(Joint Contaminated Surface Detector) 장비를 기반으로 하여 지표면 화학작용제 탐지를 위한 단자외선 라만분광법의 적용 및 다양한 특성에 대하여 소개하고자 한다. 한편, JCSD는 다양한 종류의 물질을 탐지하는 장비로서 resonance Raman 효과를 이용한 장비는 아니다.

## 2. 관련연구 설계

### 2.1 라만분광시스템 설계

지표면에 존재하는 화학물질을 분석하기 위한 라만분광시스템은 라만산란을 유도하기 위한 펄스형 레이저 발생기, 발생된 레이저를 지면으로 보내주는 송광계가 있으며, 지면의 물질로부터 산란된 빛을 모으기 위한 수광계, 수광된 빛을 다시 분광하여 라만스펙트럼 형태의 신호를 만들기 위한 분광계 및 검출기로 크게 구성할 수 있다. 미측에서 제공한 JCSD는 이러한 장치들을 하나의 박스 내에 위치시킨 형태의 장비이며, Fig. 2와 같은 지표면 탐지 개념을 갖는다<sup>5)</sup>.

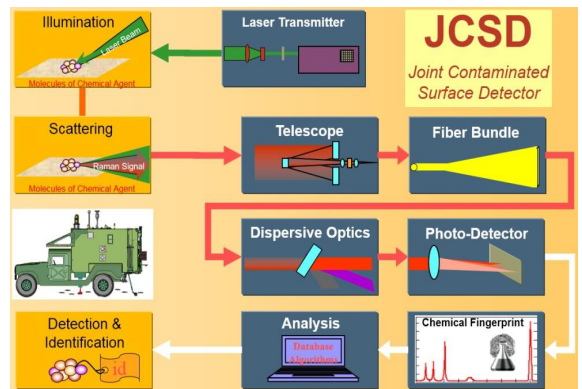


Fig. 2. Chemical detection concept of U.S. JCSD

한편, 본 연구를 통하여 한국의 정찰환경에 적합한 라만분광시스템을 자체 설계하고 있으며, 이 시스템은 차량에 탑재가 용이하도록 모듈형 형상을 채택하였다. 즉, 레이저 발생장치, 송광계, 수광계로 구성되는 탐지기 및 분광계 및 검출기(ICCD : Intensified Charge-Coupled Device)로 구성되는 분광기로 시스템을 분리한 후 광섬유다발(optical fiber)로 각 모듈을 연결하는 방식이다.

현재 개발 중인 라만분광시스템의 핵심 중 하나는 차량탑재를 위한 야전 운용성 확보 및 군수지원요소를 최소화 하는 것이다. 현재 미측 JCSD 장비는 248 nm 파장의 엑시머 기체레이저를 적용하고 있다. 그러나 기체레이저는 주기적인 레이저 발진용 기체(KrF 혼합가스)를 충전해 주어야 하므로 야전 운용성에서 많은 제한을 받고 있다.

이에 따라 기체레이저를 대신할 수 있는 단자외선 고체레이저 기술을 확보하고자 하며, 213 nm 파장을 갖는 Nd:YAG 고체레이저를 설계 중에 있다. 213 nm 레이저 파장을 얻기 위해서는 1064 nm 파장에 기반한 5차 조화파 생성이 필수적이며, 이를 바로 생성하기에는 비선형 계수가 너무 작기 때문에 Fig. 3과 같은 조화 방법을 고려할 수 있다.

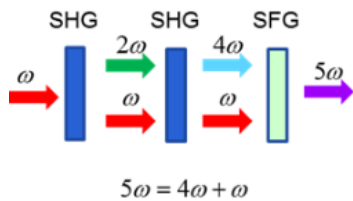


Fig. 3. Schematic diagram of harmonic generation for formation of 213 nm laser beam(SHG : Second Harmonic Generation, THG : Third Harmonic Generation, SFG : Sum Frequency Generation)

213 nm 발생을 위한 Nd:YAG 고체레이저는 248 nm 엑시머 기체레이저와 같이 펄스형 레이저로 설계하였다. 펄스형 레이저의 적용은 연속형 레이저에 비해 고출력의 레이저 에너지를 지표면에 순간적으로 조사할 수 있어 미량물질에 의한 라만신호 생성에 유리하기 때문이었다.

최종적으로 설계되는 라만분광시스템은 213 nm 파장의 고체레이저(공랭식)가 적용된 탐지기 및 분광기로

모듈화 된 형태를 갖게 될 것이다. 이에 대한 결과는 시스템 최종 설계/제작 및 관련 성능시험을 거친 후 제시될 예정이다.

## 2.2 라만산란 특성분석 시험 설계

본 특성분석의 목적은 미측에서 제공받은 장비(JCSD)를 이용하여 한반도 환경에서의 라만 데이터베이스(DB)를 확장하고 자체 라만분광시스템 설계를 위한 라만산란 특성을 이해하는데 있다. 이를 위하여 Fig. 4와 같이 JCSD 장비와 성능평가장치를 중심으로 한 시험시스템을 구성하였다. 특히, 화학작용제와 같은 유독성 물질은 취급시 안전에 각별히 유의하여야 하며, 이에 따라 내화학성을 갖는 재질 및 밀폐 구조의 성능평가장치를 제작하였다.

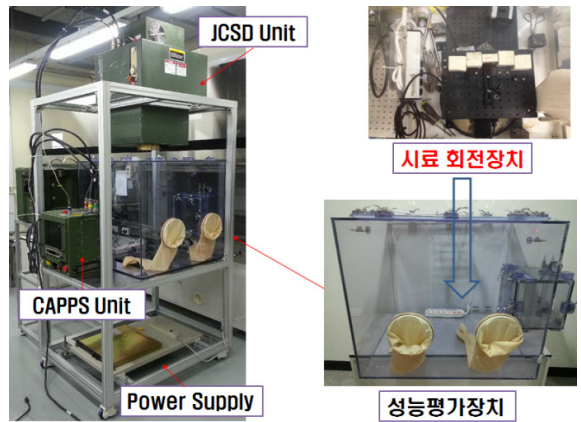


Fig. 4. Organization of a test system with the JCSD and the performance evaluation equipment

분석대상 시료는 대표적인 화학 모의작용제인 methyl salicylate(MES, MM-1 장비의 GB 신경가스의 모의작용제), 화학무기금지협약(CWC : Chemical Weapons Convention) 목록 2물질(Schedule 2)인 dimethyl methyl phosphonate(DMMP), thoidiglycol(TDG) 그리고 살충제 제조과정의 중간생성물로 잘 알려진 triethyl phosphate (TEP)를 사용하였다. 이들 물질들은 야외환경에서 살포되어 액체상태로 탐지될 수 있는 지속성 화학작용제의 특성을 대신할 수 있어 선정하였으며, 각각의 실험에서는 특성에 맞게 상기물질들 중 필요 물질을 재선정하여 사용하였다. 한편, 각 물질의 시약은 Aldrich에서 구매한 순도 99.0 % 이상의 것이었다.

표준 라만스펙트럼 측정을 통한 기본 특성분석을

위하여 분석대상 시료를 성능평가장치 내 시료 회전 장치 위에 놓여진 유리표면에 점적(1  $\mu\text{l}$  용량, 1방울) 하였다. 이 때 스펙트럼의 측정은 slide glass 위에 cover glass를 겹쳐서 만들어진 이중의 유리 표면 위에서 이루어졌으며, 이것은 외부 오염물질에 의한 라만 산란 노이즈를 제거한 채 순수한 시료 물질만의 라만 스펙트럼을 얻기 위함이었다. 한편, 표준 라만스펙트럼 측정시 시료 회전장치는 별도로 회전시키지 않았다.

실제 야전환경 모사를 통한 라만스펙트럼 측정을 위하여 성능평가장치 내 시료 회전장치 위에 놓여진 다양한 시편표면에 액체작용제 시료를 점적(레이저 조사 경로를 따라 1  $\mu\text{l}$ 씩 총 6방울 점적) 한 후 시료 회전장치를 일정 속도로 회전시켜 주었다. 이 때 사용한 시편표면은 시멘트, 아스팔트, 야지흙, 모래이다. 이들 중 시멘트와 아스팔트는 실제 도로면을 절단하여 준비하였으며, 야지흙과 모래는 비포장 도로의 지표에서 채취하여 준비하였다.

또한, 화생방정찰차 운용 환경에서 예상되는 간섭물질의 영향성을 확인하기 위하여 물질 4종(경유, 차량 냉각수, 폐 엔진오일, 지역 제독제)을 선정하였다. 간섭물질에 의한 바탕신호의 측정은 표준 라만스펙트럼에서와 같이 유리표면 위에서 1  $\mu\text{l}$ 를 점적하여 이루어졌으며, 액체작용제와의 실제 간섭영향성 확인은 간섭물질 1  $\mu\text{l}$ 가 점적된 방울 위에 추가로 액체작용제 시료 1  $\mu\text{l}$ 를 점적하여 이루어졌다.

Table 1. Establishment of acquisition parameters for the Raman spectroscopic tests

파라미터	설정 값	비 고
이용 장비	JCSD, 성능평가장치	
적용 레이저 에너지	248 nm 엑시머 레이저	고정값 적용
빔 크기	4.5 mJ	
반복률	3 × 6 mm	
분광범위	240 ~ 3300 $\text{cm}^{-1}$	
장비-시료 거리	600 ~ 610 mm	
시료 회전속도	15도/s	필요시

최종적으로 시험평가장치 위에 설치된 JCSD를 이용하여 레이저를 조사하면서 시료로부터의 라만스펙트럼을 측정(여기 파장에 대하여 red-shift된 Stokes line에

의한 스펙트럼)하였으며, 경우에 따라 JCSD의 탐지 알고리즘 처리에 의한 물질의 탐지된 결과를 기록하였다. Table 1은 시험에 적용한 주요 파라미터들을 보여주고 있다.

### 3. 라만산란 특성분석 결과 및 고찰

#### 3.1 유리표면에서의 phase I 시험결과

본 연구에서는 유리표면에서의 라만산란 스펙트럼을 표준 라만스펙트럼 측정 및 phase I 시험으로 자체 명명하였다. Fig. 5에는 앞서 선정된 MES 등 4종류 물질에 대한 라만산란 스펙트럼을 보여주고 있다. 이들 스펙트럼은 점적된 시료 위에 레이저 100 shot을 조사(약 4초 소요)한 후 평균되어 얻어진 것으로 레이저 1 shot에 의한 스펙트럼보다 피크의 변화(fluctuation)는 많이 감소하면서 부드러워 지는 것을 시험 중 확인할 수 있었다.

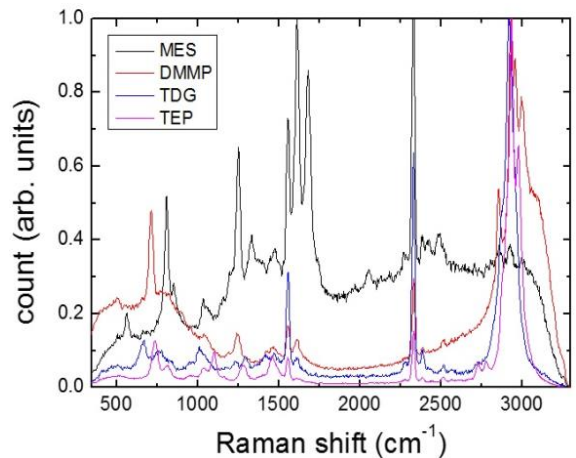


Fig. 5. Raman spectra of 4 difference materials

Phase I 시험결과, 분광대 1,550 및 2,320  $\text{cm}^{-1}$ 에서 공기 중에 존재하는 산소( $\text{O}_2$ )와 질소( $\text{N}_2$ )에 의한 산란 피크가 크게 나타남을 알 수 있었다<sup>6,7)</sup>. 이들 피크들은 물질별 라만산란 특성에 의하여 그 크기는 변화함을 알 수 있으나, 측정되는 분광대에는 변화가 거의 없음을 확인하였다.

기체에 의한 라만산란 피크는 Raman Cross Section이 작아서 잘 나타나지 않는 것이 일반적이거나, 이와 같이 산소 및 질소의 피크가 관찰되는 것은 측정 장비와 시

료간의 거리가 600 ~ 610 mm인 관계로 이 경로를 레이저가 지나면서 상대적으로 많은 산소와 질소 분자에 노출되기 때문이다. 실제 동일한 측정 조건에서 시료가 없는 blank 환경에서도 산소와 질소에 의한 산란 피크는 비슷한 수준으로 관찰되었다.

Fig. 5의 스펙트럼 분석에 의하면 측정 물질별로 각각의 고유한 라만산란 스펙트럼이 잘 나타남을 관련 문헌과 비교하여 확인할 수 있었으며<sup>[8-11]</sup>, 일부 분광 영역에서는 넓게 퍼지는 현상도 관찰할 수 있었다. 이러한 물질별 특성은 라만분광시스템에서 각각을 식별하기 위한 지문(fingerprint)으로 사용될 수 있음을 뜻한다. 지문으로서 특히 중요하게 여겨지는 분광영역은 700 ~ 1,500  $\text{cm}^{-1}$  및 2,800 ~ 3,100  $\text{cm}^{-1}$ 으로 확인되었다. 최종 248 nm 레이저의 여기 파장을 적용한 라만분광법을 이용할 경우 측정된 라만산란 스펙트럼의 지문 특성에 의하여 MES, DMMP, TDG 및 TEP를 상호간 식별 가능함을 확인할 수 있었다.

### 3.2 다양한 시편 위에서의 phase II 시험결과

#### 3.2.1 표면시편 바탕신호 측정

시멘트, 아스팔트, 야지흙, 모래의 지표면은 실제 화학방정찰차의 정찰환경에서 접할 수 있는 대표적인 지표 성분들이다. 이들 지표면은 248 nm의 단자외선 여기 광원에 의하여 다양한 형태의 바탕신호를 나타낼 것으로 예상되며, 이것은 라만분광시스템으로 화학작용제를 탐지하는데 우선적으로 이해되어야 할 특성이자. 측정 결과로부터 필요시 지표면에 의한 바탕신호를 효과적으로 제거해 주어야 하는 관계 때문이다.

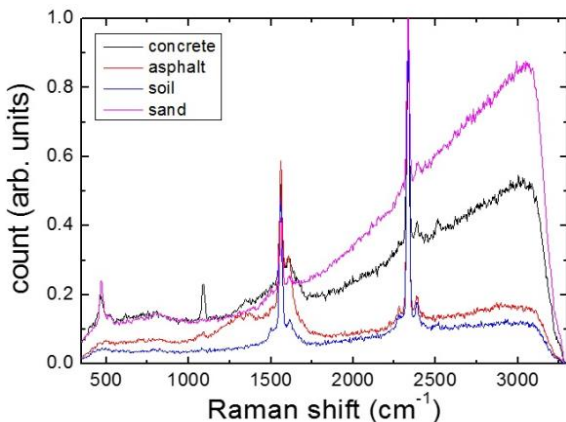


Fig. 6. Background raman spectra of 4 difference surface materials

Fig. 6은 이와 같은 이유에 의하여 측정된 시멘트 등 4종류의 바탕 라만스펙트럼을 보여주고 있다. 시험결과, 분광대 1,550 및 2,320  $\text{cm}^{-1}$ 에서 공기 중의 산소( $\text{O}_2$ )와 질소( $\text{N}_2$ )에 의한 산란피크는 모든 표면에서 크게 나타남을 알 수 있었다.

위 그림 중 아스팔트(b)와 야지흙(c)의 경우  $\text{O}_2$  및  $\text{N}_2$ 에 의한 피크 외에는 두드러진 피크는 관찰되지 않았으나, 콘크리트(a) 및 모래(d)의 경우 2,000  $\text{cm}^{-1}$  이상에서 바탕신호가 상당히 상승하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 콘크리트(모래+시멘트)와 모래의 주요 구성성분인 산화규소( $\text{SiO}_2$  등) 화합물에 의해서 발생하는 화학 형광(fluorescence)에 의한 신호로 판단된다.

만약 지표면에 살포된 화학시료에 의한 라만산란 신호가 지표 성분에 의한 바탕신호에 비하여 충분히 크지 않다면, 그 물질의 탐지는 상당히 제한적일 수 있으므로 이와 같은 바탕신호의 특성을 효과적으로 제거해 주는 것이 필요하다. 이와 관련된 사항은 자체 라만분광시스템 설계시 반영될 예정이다.

#### 3.2.2 시편표면 위 라만신호 측정

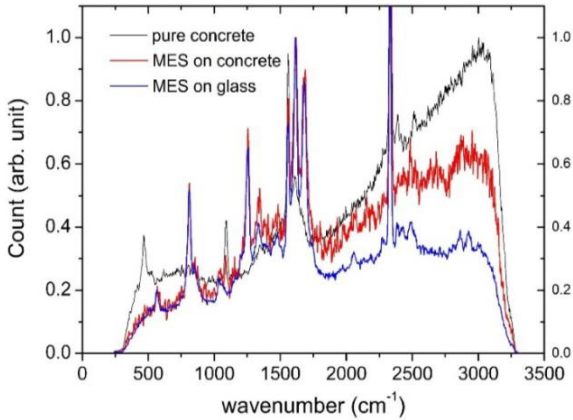
실제 야전환경 모사를 통한 라만스펙트럼 측정용 phase II 시험으로 자체 명명하였다. 본 시험에서는 화학 모의작용제 MES와 CWC 목록 2물질인 TDG를 이용하여 앞서 바탕신호를 측정된 4종의 실제 지표면 시편 위에서 이들 물질을 점적한 후 얻어지는 라만산란 특성을 분석하였다.

시험과정은 앞서 설명한 바와 같이 성능평가장치 내 시료 회전장치 위에 놓여진 시편표면에 시료를 점적(레이저 조사 경로를 따라 1  $\mu\text{l}$ 씩 총 6방울 점적)한 후 시료 회전장치를 일정 속도로 회전(15도/s)시켜 주면서 JCSD로 부터의 신호를 측정하였다.

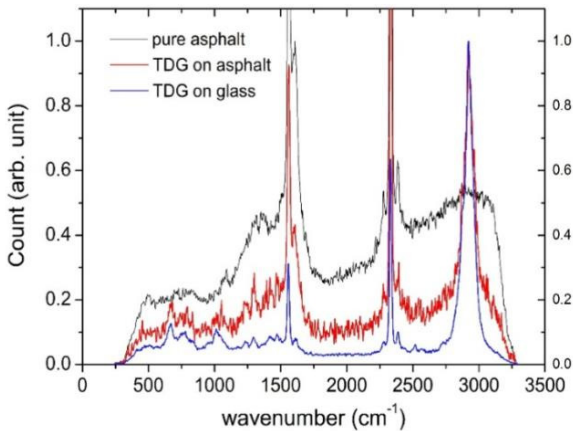
Fig. 7은 phase II 시험결과로부터 얻어진 시멘트 위에서 측정된 MES의 라만스펙트럼(a)과 아스팔트 위에서 측정된 TDG의 라만스펙트럼(b)을 대표적으로 보여주고 있다. 각 스펙트럼에서 파란색 라인은 phase I에서 측정된 물질의 표준스펙트럼을 나타내고(Fig. 5 참조), 검정색 라인은 지표면 시편에 의한 바탕신호를 나타낸다(Fig. 6 참조). 이것은 실제 시편 위 시료를 점적하여 측정된 라만스펙트럼과의 비교를 위하여 표시한 것들이다.

Fig. 7의 빨간색 라인이 실제 시편표면 위에서 측정된 시료/표면의 결합(conjugation)에 의한 라만스펙트럼이다. 각 스펙트럼 라인은 유리 위에서 얻어진 MES

및 TDG 물질 고유의 라만산란 특성과 시멘트 및 아스팔트 시편표면의 바탕신호 특성이 잘 복합되어 나타나는 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 7. Comparison of raman spectra on real surface materials ; (a) MES on the concrete, (b) TDG on the asphalt

3.2.3 JCSD를 이용한 탐지 결과

위 3.2.2 항과 같이 물질의 라만산란 특성이 지표면 위에서도 잘 반영될 경우 실제 JCSD 장비는 각 물질을 인식하여 탐지된 결과를 제공할 것이다. 그러나, 지표면 위에 살포된 액체작용제는 빠르게 표면 내로 흡수된다. 이 경우 살포 후 시간이 지나면 지날수록 물질에 의한 라만산란 신호는 감소할 수밖에 없으며, 결국 특정 물질을 미탐지한 결과를 낼 수도 있을 것이다.

Table 2. JCSD detection results for the phase II test

물질명	표면재질	탐지결과	카운트 탐지/전체
MES	시멘트	탐지	191/2000
	아스팔트	탐지	135/2000
	야지흙	탐지	19/0000
	모래	탐지	130/2000
TDG	시멘트	탐지	8/2000
	아스팔트	탐지	13/2000
	야지흙	미탐지	0/2000
	모래	탐지	5/2000

이와 관련하여 Table 2는 phase II 시험에서의 4종류 시편표면에 대한 MES 및 TDG의 탐지결과를 요약해서 보여주고 있으며, TDG의 경우 야지흙에서 미탐지된 결과를 보여주고 있다.

JCSD는 탐지 과정에서 연속된 펄스형태(25 Hz)로 레이저를 조사하며, 총 레이저 shot 중 탐지된 shot의 수(count)를 기록하게 된다. Table 상에서 전체 2,000 shot 중 탐지된 shot이 200 이하를 보이는 것은 시편표면(5×5 cm 크기)에 시료가 점적된 범위가 매우 작아서 (전체 시편 중 레이저 조사 경로를 따라 1 μℓ씩 총 6 방울만 점적함) 물질이 없는 빈공간을 레이저가 지나갈 때에는 미탐지할 수 있기 때문이었다.

그럼에도 TDG의 경우 MES에 비하여 탐지된 shot의 수가 매우 적거나, 야지흙 표면에서는 탐지가 되지 않았다. 이러한 현상은 근본적으로 탐지 대상물질의 특성에서 그 차이를 찾을 수 있을 것이다.

먼저 지표면에서의 물질 흡수성에 영향을 줄 수 있는 점성(viscosity)의 영향을 고려해 볼 수 있다. 점성이 큰 물질은 표면에서 흡수되지 않고 잔류되는 시간이 길 것으로 예측된다. 그러나, 실제 실험에서 점성의 차이는 크게 작용하지 못하였으며, 대부분 물질의 경우 표면에서 5초 이내에 흡수되었다. 이후 표면에는 단지 빗방울에 흠이 젖어 있을 정도로만 물질이 관찰되었다. 따라서 지표면 액체작용제의 경우 물질별 점성의 차이는 휘발성에는 영향을 주나, 지표면에서의 흡수 특성에는 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

다음으로 물질별 라만산란 세기 및 특성을 고려할 수 있다. S. D. Christesen 등은 관련 논문에서 물질별

Raman Cross Section과 Relative Signal이 다르다고 제시하고 있다<sup>[12]</sup>. 즉, MES는  $1.1 \times 10^{-25}$ 의 Raman Cross Section(단위:  $\text{cm}^2/\text{sr}/\text{molecule}$ ) 값과 1.000의 Relative Signal 값(상대적 계산값)을 갖는데 비해, TDG는  $2.2 \times 10^{-28}$ 의 Raman Cross Section 값과 0.054의 Relative Signal 값을 갖는다.

Raman Cross Section( $\sigma_r$ )은 가해진 레이저 복사에 대하여 물질분자의 특성이 반영되면서 의미있는 라만 라인으로 얼마만큼 잘 산란이 되는지를 정량화된 수치로 나타낸 것이다. 이 경우 물질의 대칭성, 즉 symmetric한 특성을 갖을수록 라만산란은 잘 일어난다<sup>[13]</sup>. 이와 관련하여 MES는 분자내에 대칭성이 큰 벤젠링의 구조를 갖고 있는데 비하여 TDG는 황원자를 중심으로한 사슬형 구조를 갖고 있다. 즉, MES가 TDG에 반하여 라만산란이 잘 일어나는 분자 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

Relative Signal은 위에서 설명한 Raman Cross Section과 산란을 일으킬 때 기여하는 분자의 수에 비례한다. 여기서 후자는 분자의 빛에 대한 흡수 기능과 관련이 있으며, 측정되는 흡수도는 라만산란을 유도하는 레이저 복사가 분자내 침투하는 깊이와 시료에 의해서 재흡수되면서 일어나는 라만산란의 양에 의해서 계산이 된다<sup>[12]</sup>.

이러한 종합적인 면을 고려할 시 지표면에 살포된 물질 중 상대적으로 분자내 대칭성이 떨어지고 라만산란의 세기가 작은 물질의 경우 현재의 적용 장비에서는 탐지가 제한될 수 있다.

그러나, 분명한 것은 액체작용제가 지표면에 살포된 후 흡수된 경우라도 일부 젖어서 존재하는 물질이 있다면, 레이저 여기광원에 의하여 비록 세기는 작지만 라만산란이 일어난다는 것이다. 이에 대하여 2.1의 자체 라만분광시스템 설계시 약한 라만산란을 충분히 수광할 수 있는 설계 파라미터가 고려 중이다.

### 3.3 간섭물질 영향성 확인의 phase III 시험결과

본 연구에서는 지표면 액체작용제 탐지에 대하여 영향을 줄 수 있는 간섭물질 영향성 확인시험을 phase III로 자체 명명하였다. 선정된 간섭물질은 디젤기관의 연료인 경유, 차량냉각수, 폐 엔진오일, 지역 제독제 등의 4종이었으며, 간섭물질에 대하여 단독으로 측정된 바탕신호는 Fig. 8과 같다.

그림에서 알 수 있는 특징은 경유와 폐 엔진오일과 같은 기름성분은 상호간 스펙트럼 특성이 매우 유사하

면서 강한 라만산란을 나타낸다는 것이다. 특히 분광대  $400 \sim 1,200 \text{ cm}^{-1}$ 에 넓게 퍼진 띠 형태로 피크가 나타나며, 이것은 목표물질의 탐지에 영향을 줄 것으로 판단된다. 즉, 기름성분의 간섭물질이 지표면에 존재하고 액체작용제가 그 위에 살포될 경우 현재의 적용 장비에서는 간섭영향을 받을 수 있음을 의미한다.

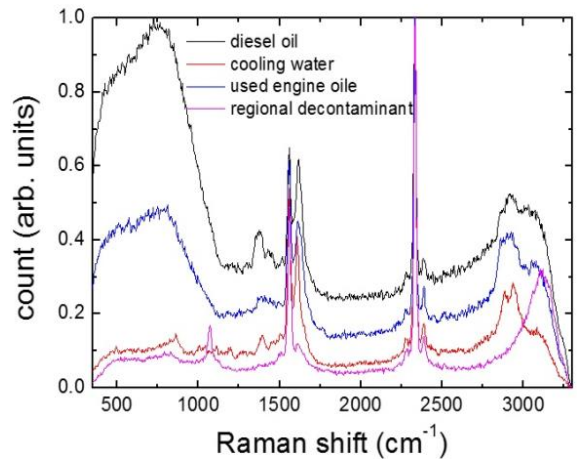


Fig. 8. Raman spectra of 4 interferents

한편, 물(water)이 주성분으로 들어 있는 차량 냉각수 및 지역 제독제는 목표물질의 탐지에 영향을 줄 수 있는 피크가 많지 않았다. 실제 라만산란 특성 연구시 물을 시료 희석용매로 사용하고 있을 정도이며, 따라서 물에 의한 간섭효과는 크지 않을 것으로 판단된다.

Fig. 9는 이러한 간섭물질의 간섭효과를 확인하기 위하여 경유, 냉각수 두 종류의 물질에 대하여 화학 모의작용제 MES와 함께 측정된 라만스펙트럼을 보여주고 있다.

각 스펙트럼에서 파란색 라인은 phase I에서 측정된 MES의 표준스펙트럼을 나타내고(Fig. 5 참조), 검정색 라인은 두 간섭물질의 바탕신호를 나타낸다(Fig. 8 참조). 한편, (a)와 (b)의 붉은색 라인은 간섭물질과 혼합되어 나타난 MES의 라만스펙트럼인데, 두 경우 모두 MES의 피크특징이 고유하게 잘 나타나는 것을 볼 수 있다. 즉, MES의 경우 어느 정도의 간섭물질에 의한 간섭효과가 존재하더라도 비교적 유효하게 탐지될 수 있음을 확인할 수 있었다.

그러나, 3.2.3 항에서 설명한 바와 같이 MES는 특성상 라만산란이 잘 일어날 수 있는 물질이며, 이와 같은 특성이 다른 모든 탐지대상 화학작용제에 적용되는

것은 아님을 밝혀두고자 한다. 따라서, 간섭물질에 의한 시료의 라만산란 특성의 변화와 이에 대한 연구는 많은 경우의 수와 지표면이라는 특수한 환경을 고려한 상세 연구를 통하여 보다 많은 데이터를 획득하여 수행하는 것이 필요하다.

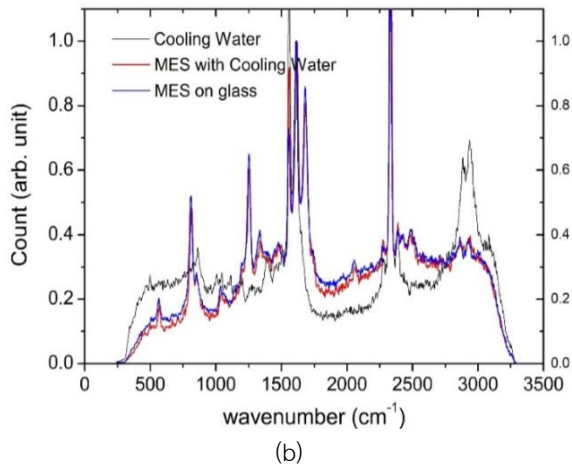
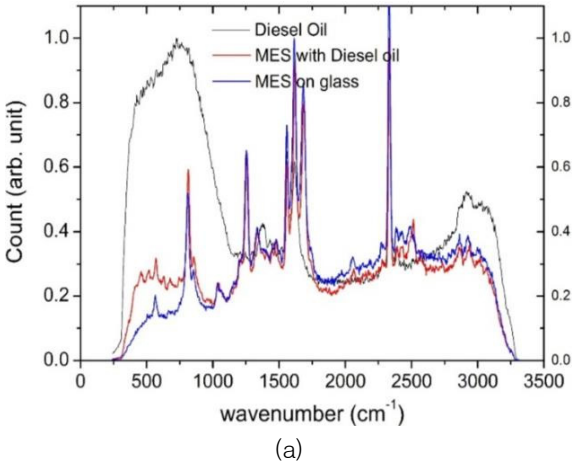


Fig. 9. Comparison of MES raman spectra with the diesel oil(a) and the cooling water(b)

#### 4. 결론

지표면에 살포된 액체상태의 화학작용제를 화생방 정찰차의 고 기동상태(정찰속도 40 km/h 이상)에서 비접촉식으로 탐지하기 위한 단자외선 라만분광법에 기반한 탐지기술 연구가 국방과학연구소를 중심으로 진

행 중에 있다. 화학작용제 탐지에 대한 기본 성능을 충족하면서 차량탐제를 위한 소형·경량화된 라만분광 시스템의 설계가 진행 중이며, 특히 생물형광 간섭을 배제하면서 야전 운용성을 제고할 수 있는 5차 조화파의 213 nm Nd:YAG 레이저의 설계도 함께 이루어지고 있다.

또한, 미측에서 제공한 JCSDB 장비를 이용한 라만산란 특성분석 시험이 수행 중에 있으며, 다양한 종류의 물질에 대한 표준 라만스펙트럼 분석, 지표면 시편을 이용한 실제 야전환경 모사 시험, 간섭물질 영향성 확인 등을 통하여 지표면 비접촉식 화학탐지에 대한 단자외선 라만분광법의 적용 가능성을 확인하였다. 향후 자체 연구목표 충족을 위한 최적화된 시스템 설계/제작 및 화학작용제 DB 구축이 계속될 예정이다.

#### 후 기

본 논문은 국방과학연구소와 미국 ECBC와의 국제공동연구의 일환으로 수행된 연구결과를 기술한 것이다.

#### References

- [1] A. J. Sedlacek III, M. R. Ray, N. S. Higdon and D. A. Richter, "Short-range, Non-contact Detection of Surface Contamination Using Raman Lidar," Proc. SPIE, Vol. 4577, pp. 95-104, 2001.
- [2] N. S. Higdon, T. H. Chyba, D. A. Richt, P. L. Ponsardin, W. T. Armstrong, C. T. Lobb, B. T. Kelly and R. D. Babnick, "Laser Interrogation of Surface Agents(LISA) for Chemical Agent Reconnaissance," Proc. SPIE, Vol. 4722, pp. 50-59, 2002.
- [3] S. Chadha, W. H. Nelson and J. F. Sperry, "Ultraviolet Micro-Raman Spectrograph for the Detection of Small Numbers of Bacterial Cells," Rev. Sci. Instrum. Vol. 64(11), pp. 3088-3093, 1993.
- [4] S. D. Christesen, J. P. Jones, J. M. Lochner and A. M. Hyre, "Ultraviolet Raman Spectra and Cross-Sections of the G-series Nerve Agents," Applied Spectroscopy, Vol. 62 (10), pp. 1078-1083, 2008.
- [5] M. A. Slamani, T. H. Chyba, H. LaValley and D. Emge, "Spectral Unmixing of Agents on Surfaces for



- the Joint Contaminated Surface Detector(JCSD),” Proc. of SPIE, Vol. 6699, pp. 66991B 1-9, 2007.
- [6] P. C. Chen, C. C. Joyner, S. T. Patrick and K. F. Benton, “High-speed High-resolution Gas-phase Raman Spectroscopy,” Anal. Chem., Vol. 74, pp. 1618-1623, 2002.
- [7] K. Reinhold-López, A. Braeuer, B. Romann, N. Popovska-Leipertz and A. Leipertz, “Simultaneous *in-situ* Raman Monitoring of the Solid and Gas Phase During the Formation and Growth of Carbon Nanostructures Inside a Cold Wall CCVD Reactor,” Carbon, Vol. 78, pp. 164-180, 2014.
- [8] H. T. Varghese, C. Y. Panicker, D. Philip, J. R. Mannekutla and S. R. Inamdar, “IR, Raman and SERS Studies of Methyl Salicylate,” Spectrochimica Acta Part A, Vol. 66, pp. 959-963, 2007.
- [9] N. Taranenko, J. P. Alarie, D. L. Stokes and T. Vo-Dinh, “Surface-enhanced Raman Detection on Nerve Agent Simulant(DMMP and DIMP) Vapor on Electrochemically Prepared Silver Oxide Substrate,” Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 27, pp. 379-384, 1996.
- [10] F. Inscore and S. Farquharson, “Surface-enhanced Raman Spectral Analysis of Blister Agents and Their Hydrolysis Products,” Proc. of SPIE, Vol. 6378, pp. 63780X 1-8, 2006.
- [11] M. L. Ramírez-Cedeño, N. Gaensbauer, H. Félix-Rivera, W. Ortiz-Rivera, L. Pacheco-Londoño and S. P. Hernández-Rivera, “Fiber Optic Coupled Raman based Detection of Hazardous Liquids Concealed in Commercial Products,” International Journal of Spectroscopy, Vol. 2012, 7 pages, 2012.
- [12] S. D. Christesen, J. M. Lochner, A. M. Hyre, D. K. Emge and J. P. Jones “UV Raman Spectra and Cross Sections of Chemical Agenst,” Proc. SPIE, Vol. 6218, pp. 91-98, 2006.
- [13] D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, “Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition,” Saunders College Publishing, U.S.A., pp. 429-444, 1997.