

## Laser-induced plasma emission spectra of halogens in the helium gas flow and pulsed jet

Yonghoon Lee<sup>★</sup>, Daewoong Choi, Yongdeuk Gong, Sang-Ho Nam<sup>★</sup> and Changwoon Nah<sup>1</sup>

*Department of Chemistry, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea*

<sup>1</sup>*Department of Polymer-Nano Science and Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

(Received April 17, 2013; Revised July 29, 2013; Accepted July 29, 2013)

### 헬륨 가스 플로우와 가스 펄스 젯에서 할로젠족 원소들의 레이저유도 플라즈마 방출 스펙트럼

이용훈<sup>★</sup> · 최대웅 · 공용득 · 남상호<sup>★</sup> · 나창운<sup>1</sup>

목포대학교 화학과, <sup>1</sup>전북대학교 고분자·나노공학과  
(2013. 4. 17. 접수, 2013. 7. 29. 수정, 2013. 7. 29. 승인)

**Abstracts:** Detection of halogens using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in open air is very difficult since their strong atomic emission lines are located in VUV region. In NIR region, there are other emission lines of halogens through electronic transitions between excited states. However, these lines undergo Stark broadening severely. We report the observation of the emission lines of halogens in laser-induced plasma (LIP) spectra in NIR region using a helium gas flow. Particularly, the emission lines of iodine at 804.374 and 905.833 nm from LIPs have been observed for the first time. In the helium ambient gas, Stark broadening of the emission lines and background continuum emission could be suppressed significantly. Variations of the line intensity, plasma temperature, and electron density with the helium flow rate was investigated. Detection of chlorine and bromine in flame retardant of rubbers was demonstrated using this method. Finally, we suggest a pulsed helium gas jet as a practical and economical helium gas source for the LIBS analysis of halogens in open air.

**요 약:** 할로젠족 원소들의 강한 원자 방출선들은 진공외선 영역에 존재하여, 공기 중에서 레이저 펄스를 시료에 집속하여 플라즈마 방출 스펙트럼을 얻어 원소 분석을 수행하기 매우 어렵다. 또한 근적외선 영역에 할로젠족 원소들의 들뜬 전자 상태들 사이의 전이에 의한 원자 방출선들이 존재하는데, 이들은 스타크 효과에 의한 선폭 넓어짐 현상이 매우 커서, 공기 중에서 원소 분석에 충분한 신호 대 잡음비를 얻기 어렵다. 헬륨 가스 플로우를 이용하여 근적외선 영역의 할로젠족 원소들의 원자 방출선들은 레이저유도 플라즈마로부터 관측하였다. 특히, 804.374 nm와 905.833 nm의 아이오딘 원자 방출선들은 레이저유도 플라즈마에서 처음으로 관찰된 것이다. 헬륨 분위기에서 스타크 효과에 의한 선폭 넓어짐 현상과 연속 배경복사의 세기는 현저히 억제되었다. 헬륨 가스 플로우의 유량에 따른 원자 방출선의 세기, 플라즈마 온도, 전자 밀도의 변화를 조사하였다. 이 방법을 이용하여 고무의 난연제 성분에 포함된 염소와

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)61-450-2332, +82-(0)61-450-2333 Fax : +82-(0)61-450-2339, +82-(0)61-450-2339

E-mail : yhlee@mokpo.ac.kr, shnam@mokpo.ac.kr

불소를 레이저유도 플라즈마 분광법을 이용하여 검출하였다. 마지막으로 레이저유도 플라즈마 분광법을 이용하여 할로젠 원소들을 검출하는데 헬륨 가스 소모량을 줄일 수 있는 가스 펄스 젯 장치를 제안한다.

**Key words:** elemental analysis, plasma, LIBS, halogens, flame retardant

## 1. 서 론

레이저유도 플라즈마 분광법(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)은 시료에 레이저 펄스를 집속하여 플라즈마를 점화하고 이때 방출되는 빛의 파장 분해된 스펙트럼을 얻어, 이 스펙트럼에 나타난 원자 또는 이온 방출선의 파장과 세기로부터 시료의 원소 조성을 알아내는 원소 분석법 가운데 하나이다.<sup>1</sup> LIBS는 고체, 액체, 기체 시료에 대해서 시료의 전처리를 최소화하여 빠르게 원소 분석을 수행할 수 있다는 장점이 있고, 대부분의 경우 시료 챔버를 사용하지 않고 공기 중에서 시료의 플라즈마 방출 스펙트럼을 얻을 수 있기 때문에 다른 원소 분석법들에 비해서 그 장치가 간단하다. 10-100 GW/cm<sup>2</sup>의 정도의 펄스 레이저를 시료 표면에 집속하면, 10000 K 정도의 온도를 갖는 플라즈마가 점화된다.<sup>2</sup> 이 레이저유도 플라즈마(Laser-Induced Plasma, LIP)는 ~10  $\mu$ s의 수명을 가지고 에너지를 방출하고 소멸된다. LIP는 시료 물질에서 기화된 운동에너지가 큰 원자, 이온, 전자, 간단한 분자들의 집합이다. 상대적으로 질량이 작은 전자가 빠른 속도로 운동하므로 전자와 원자, 이온들 간의 충돌에 의해 원자, 이온에 속박되어 있는 전자가 들뜬 후, 자발 방출 과정을 통해서 빛을 방출한다. LIP에서 방출되는 빛은 자유 전자의 제동복사에 의한 연속배경 스펙트럼과 원자, 이온들의 선 스펙트럼으로 구분할 수 있다. LIP의 전자밀도가 높을수록 연속배경복사 스펙트럼의 세기는 증대되며, 원자, 이온의 방출선은 스타크 효과(Stark effect)에 의해 그 선폭이 넓어지고 미세한 적색 편이 현상을 보인다.<sup>3</sup> LIP가 점화된 후 시간이 지남에 따라 전자는 이온과 재결합을 통해 소멸되므로 전자 밀도는 점점 감소하는 경향을 보인다.

다른 원소 분석법에 비해 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고, LIBS는 검출한계가 상대적으로 높고, 정밀도가 낮다는 단점이 있다. LIBS 분석의 정밀도 저하는 주로 플라즈마 온도의 요동과 시료 원소 조성의 불균일성에 의해서 발생한다. 분석고자 하는 원소의 원자 방출선과 들뜬 상태 에너지와 세기가 비슷한 내부 표준물질의 원자 방출선을 이용하면 플라즈마

온도 변화에 따른 분석 대상 원소의 원자 방출선 세기를 효과적으로 보정할 수 있다.<sup>4</sup> LIBS 분석의 검출한계를 향상시키기 위해 지금까지 여러 가지 방법들이 보고되었다. 검출한계 또는 신호 대 잡음비를 향상시킬 수 있는 간단한 방법 가운데 하나는 적당한 버퍼 가스를 이용하는 것이다. 아르곤(Ar), 크립톤(Kr) 등을 버퍼 가스로 이용할 경우 공기 중에서도 비교해서 플라즈마 온도가 증가하고 이와 같은 조건에서 원자 방출선의 세기가 증대된다.<sup>5-10</sup> 최근에 이중펄스(double-pulse) LIBS 기법이 소개되었는데, 한 번의 플라즈마 방출 신호를 관측하는데 시간 차이를 두고 두 개의 레이저 펄스를 보내어 기화되는 시료 물질의 양을 증가시키고, 플라즈마 온도를 상승시켜 신호 세기를 수십 배 증대시킬 수 있음이 보고되었다.<sup>11-13</sup>

공기 중에서 할로겐족 원소의 LIBS 분석이 특별히 어렵다는 사실은 잘 알려져 있다.<sup>14-16</sup> 할로겐족 원소들의 들뜬 전자 상태들에서 바닥 상태로의 전이에 의한 강한 원자 방출선들은 진공 자외선 영역에서 관찰된다. 따라서 실리콘 CCD(charge-coupled device)를 광검출기로 사용하여 공기 중에서 원소 분석을 수행하는 LIBS 방법으로는 이 파장 영역의 원자 방출선들을 관찰할 수 없다. 반면에 할로겐족 원소들의 들뜬 전자 상태들 사이의 전이에 의한 원자 방출선들이 가시광-근적외선 영역에 위치하는데, 이 원자 방출선들은 스타크 효과에 의한 선폭 넓어짐 현상이 커서, 충분한 신호 대 잡음비로 관찰하기 어렵다. 지금까지 헬륨(He) 가스로 채워진 시료 챔버를 이용하거나 시료 표면에 He 가스를 흘려주는 He 가스 플로우를 이용하여 LIP의 전자 밀도를 낮추는 방법을 이용하여 근적외선 영역의 플루오린(F), 염소(Cl), 브로민(Br)의 원자 방출선들을 관측한 사례들이 보고되었다.<sup>14-16</sup> 우리는 He 가스 플로우에서 할로겐족 원소들을 포함하는 무기화합물들의 LIP를 만들고, 이로부터 F, Cl, Br 뿐만 아니라, 아이오딘(I)의 근적외선 영역의 원자 방출선을 관찰하였다. 특히, I의 804.374 nm와 905.833 nm 방출선은 LIBS 플라즈마에서는 최초로 관찰된 것이다. He 가스 플로우에서 LIP를 생성하는 방법을 유기할로겐 계열의 난연제를 포함한 고무 시료 분석에 적용하

었다. 마지막으로, 공기 중에서 효과적으로 He 가스 분위기를 얻기 위한 가스 펄스 젯의 사용을 제안한다.

## 2. 실험

### 2.1. LIBS 분광기

실험실에서 자체 제작한 LIBS 분광기의 자세한 구성은 다음과 같다.<sup>17,18</sup> Fig. 1(a)에 LIBS 분광기의 구성도를 나타내었다. 시료에 플라즈마를 점화하기 위해서 플래쉬 램프로 펌핑하는 Q-스위칭 방식의 네오뉘: 야그(Nd:YAG) 펄스 레이저(Quantel, Brilliant b, 10 Hz, ~8 ns)로부터 발생된 이차 조화파(532 nm)를 사용하였다. 펄스당 에너지 15 mJ의 레이저 빔을 초점 거리 7 cm인 볼록렌즈(plano-convex lens, 0.5 inch diameter)를 이용하여 시료 표면에 집속하였다. 집속 렌즈와 시료 표면 사이의 거리는 렌즈의 초점거리와 같도록 하였다. LIP에서 방출되는 빛은 Nd:YAG 레이저 빔의 진행 축과 ~45° 각도의 광축으로 설치된 초점거리가 7 cm이고 직경이 2 inch인 두 개의 렌즈들을 이용하여 수광하여 광섬유에 집속하였다. 수광된 빛은 내심의 직경이 400  $\mu\text{m}$ 인 광섬유를 통해서 길이가

50 cm이고 1200 groove/mm의 회절발이 설치된 Czerny-Turner 방식의 분광기(Dongwoo Optron, DM-500i)로 보내 파장을 분해하여 ICCD(intensified CCD, Andor Technology, iStar, 1024  $\times$  512 픽셀) 카메라를 이용하여 플라즈마 방출 스펙트럼을 얻었다. 레이저 펄스와 ICCD 카메라의 검출 게이트는 펄스 생성기(SRS, digital delay pulse generator, DG645)를 이용하여 동기화하였다.

### 2.2. He 가스 플로우와 가스 펄스 젯

고순도 He 가스(99.999%)를 사용하였다. 시료 표면에 He 가스를 일정한 속도로 흘려주기 위해서, He 가스의 유량을 플로우 미터(Crown, NO.871101)를 이용하여 제어하여 외경 1/4 인치(내경 1/8 인치) SUS 관을 이용하여 흘려주었다. He 가스 플로우의 유량은 1-25 L/min 범위에서 제어하였다. Fig. 1(b)에 시료 펠렛과 He를 가스를 공급하는 SUS 관의 사진을 제시하였다. He 가스 펄스 젯은 솔레노이드 방식으로 구동되는 가스 밸브를 이용하여 발생시켰다.<sup>10</sup> 가스 분사구의 내경은 500  $\mu\text{m}$ 이다. 가스 펄스의 시간 폭은 ~3 ms 전후에서 구동 전압(~40 V)의 폭을 변화시켜 제어할 수 있다. Fig. 1(c)에 시료 표면에 He 가스 펄스 젯을 주입하는 가스 밸브의 사진을 제시하였다.

### 2.3. 시료 준비

F, Cl, Br, I의 원자 방출선 관찰을 위한 무기 화합물로 Sigma-Aldrich사의 NaF ( $\geq 99\%$ ), NaCl ( $\geq 99.0\%$ ), KBr ( $\geq 99.0\%$ ), KI ( $\geq 99.0\%$ ) 시약을 사용하였다. 시약을 믹서-밀을 이용하여 곱게 분쇄한 후, 유압식 프레스를 이용하여 5 ton의 압력을 30 분간 가하여 직경 13 mm의 펠렛 형태로 만들었다. 공기 중에서도 He 가스 플로우에서 플라즈마 온도 측정을 위해서 스틸을 시료로 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

지금까지 LIBS 스펙트럼에서 할로젠족 원소들의 원자 방출선을 관찰한 예는 많지 않다.<sup>14-16,19</sup> Dudragne 등은 버퍼 가스를 사용하지 않고 공기 중에서 LIBS 분석을 통해서 F, Cl의 원자 방출선을 관찰하였다.<sup>19</sup> Tran 등은 공기 중에서도 He 가스를 채운 시료 상자 속에서 유기화합물에 포함된 F, Cl, Br의 원자 방출선을 LIBS 스펙트럼에서 관찰하였고, 공기 중에서의 결과와 비교하여 He 가스 상자를 사용했을 때 F, Cl, Br

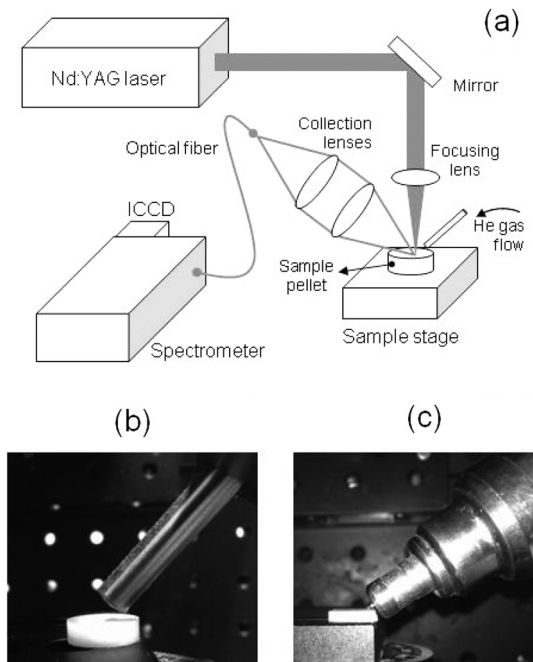


Fig. 1. (a) Schematic of a LIBS spectrometer and pictures of (b) a SUS tube for He gas flow and (c) a nozzle for He gas pulse jets.

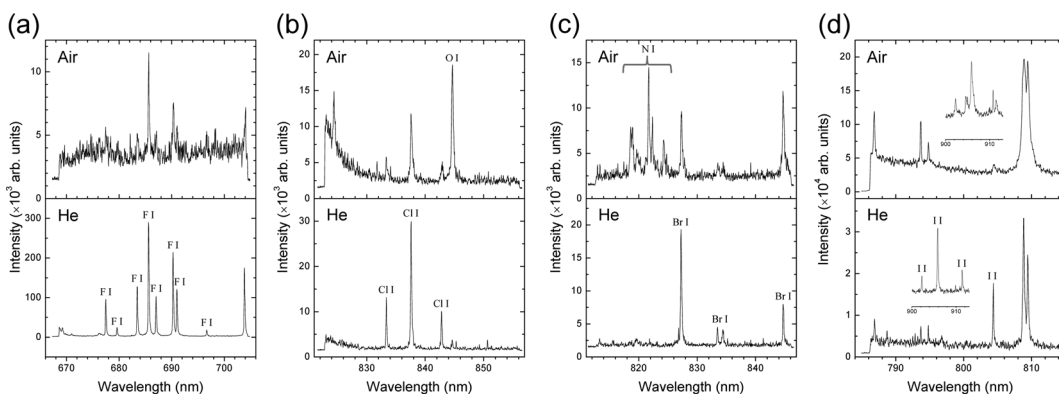


Fig. 2. F I, Cl I, Br I, I I lines observed from LIPs in air and He gas flow.

Table 1. Wavelengths, transition probabilities ( $A_{ij}$ ) between upper ( $i$ ) and lower ( $j$ ) levels, and the upper- and lower-level energies ( $E_i$  and  $E_j$ , respectively), electron configurations, and total angular momentum quantum number ( $J$ ) of the observed F I, Cl I Br I, I I lines

	Wavelength (nm)	$A_{ij}$ ( $\times 10^7 \text{ s}^{-1}$ )	$E_j$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_i$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Lower level configuration, term, $J$	Upper level configuration, term, $J$
F I	677.398	1.4	102405.71	117164.01	$2s^2 2p^4 3s, ^4P, 5/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^4D^\circ, 5/2$
	679.553	0.77	102680.44	117391.95	$2s^2 2p^4 3s, ^4P, 3/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^4D^\circ, 1/2$
	683.426	2.4	102680.44	117308.56	$2s^2 2p^4 3s, ^4P, 3/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^4D^\circ, 3/2$
	685.603*	4.5	102405.71	116987.39	$2s^2 2p^4 3s, ^4P, 5/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^4D^\circ, 7/2$
	687.022	3.8	102840.38	117391.95	$2s^2 2p^4 3s, ^4P, 1/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^4D^\circ, 1/2$
	690.248	3.1	102680.44	117164.01	$2s^2 2p^4 3s, ^4P, 3/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^4D^\circ, 5/2$
	690.982	1.8	102840.38	117308.56	$2s^2 2p^4 3s, ^4P, 1/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^4D^\circ, 3/2$
	696.635	1.6	104731.05	119081.82	$2s^2 2p^4 3s, ^2P, 3/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^2P^\circ, 1/2$
703.747	3.8	104731.05	118936.80	$2s^2 2p^4 3s, ^2P, 3/2$	$2s^2 2p^4 3p, ^2P^\circ, 3/2$	
Cl I	833.331	1.6	72488.568	84485.309	$3s^2 3p^4 4s, ^4P, 3/2$	$3s^2 3p^4 4p, ^4D^\circ, 3/2$
	837.594*	2.8	71958.363	83894.037	$3s^2 3p^4 4s, ^4P, 5/2$	$3s^2 3p^4 4p, ^4D^\circ, 7/2$
	842.825	2.4	72827.038	84688.637	$3s^2 3p^4 4s, ^4P, 1/2$	$3s^2 3p^4 4p, ^4D^\circ, 1/2$
Br I	827.244*					
	833.470					
	834.370	2.2			1/2	1/2
	844.655	1.2			3/2	3/2
I I	804.374*		54633.460	67062.130	$5s^2 5p^4 6s, ^2[2], 5/2$	$5s^2 5p^4 6p, ^2[1]^\circ, 3/2$
	902.235		60896.243	71976.775	$5s^2 5p^4 6s, ^2[0], 1/2$	$5s^2 5p^4 6p, ^2[1]^\circ, 3/2$
	905.833		54633.460	65669.988	$5s^2 5p^4 6s, ^2[2], 5/2$	$5s^2 5p^4 6p, ^2[3]^\circ, 7/2$
	911.387		56092.881	67062.130	$5s^2 5p^4 6s, ^2[2], 3/2$	$5s^2 5p^4 6p, ^2[1]^\circ, 3/2$

\*The strongest line observed for each species

원자 방출선들의 신호 대 잡음 비가 매우 증대됨을 보고하였다.<sup>16</sup> St-Onge 등은 He 가스 플로우를 이용하여 의약품에 포함된 F, Cl의 원자 방출선을 LIBS 스펙트럼에서 관찰하였다.<sup>15</sup> Asimellis 등은 진공 챔버에 He 가스를 낮은 압력(~50 mbar)으로 채운 분위기에서 의약품에 포함된 F, Cl의 원자 방출선을 LIBS 스펙트럼에서 관찰하였다.<sup>14</sup> Fig. 2에 공기 중에서는와 He 가

스 플로우에서 생성된 LIPs로부터 관찰된 F I, Cl I, Br I, I I 방출선들을 각각 비교하였다. NIST Atomic Spectra Database로부터 이 실험에서 관찰된 원자 방출선들의 파장, 전이 확률, 낮은 전자 상태와 높은 전자 상태들의 에너지와 전자 배치를 찾아 Table 1에 정리하였다.<sup>20</sup> F와 Cl은 가시광-근적외선 영역의 들뜬 전자 상태들 사이에서 일어나는 전자 전이에 의한 원자

방출선들의 분광학적 상수 값들이 잘 알려져 있는 반면, Br은 이들 원자 방출선들의 전이 확률과 전자 전이에 관여하는 들뜬 전자 상태들이 잘 알려져 있지 않고, I의 경우 들뜬 전자 상태들 사이의 전이 확률이 알려져 있지 않다. 그러나 Br을 포함하여 관찰된 할로젠족 원소들의 원자 방출선은 대부분  $ns^2np^4(n+1)s \leftarrow ns^2np^4(n+1)p$  전자 전이에 의한 것으로 추정된다. Fig. 2의 He 분위기에서 얻은 스펙트럼은 F, Cl, Br, I를 포함하는 무기 화합물 시료 펠렛 위에 He 가스를 1 L/min의 유량으로 공급하며 기록한 것이다. F의 경우 685.603 nm의 F I 방출선이 가장 강하게 관찰되었으며, 이 원자 방출선을 기준으로 공기 중에서와 비교하여 He 가스 플로우에서 신호 대 잡음비는 24.6 배 증대되었다. Cl은 가장 강하게 관찰된 837.594 nm Cl I 방출선을 기준으로 공기 중에 비해 He 가스 플로우에서 신호 대 잡음 비는 2.7 배 증대되었다. Br은 가장 강하게 관찰된 가장 강하게 관찰된 827.244 nm Br I 방출선을 기준으로 3.6 배 증대되었다. Fig. 2(d)에 나타난 I I 방출선들은 LIBS 플라즈마에서 처음으로 관찰된 것이다. Table 1에 LIBS 플라즈마에서 처음으로 관찰된 네 개의 I I 방출선들의 분광학적 상수들이 제시되어 있다. 804.374 nm의 I I 방출선이 가장 강하게 관찰되었으며, 공기중에서와 비교하여 He 가스 플로우에서 신호 대 잡음 비는 2.4 배 증대되었다. 또한 906 nm 부근에서 관찰된 세 개의 I I 방출선들의 스펙트럼은 Fig. 2(d)에 삽입하여 함께 나타내었다.

Fig. 3에 시료 펠렛 표면에 공급된 He 가스의 유량에 따른 804.374 nm의 I I 방출선의 세기 변화를 나타내었다. 이 실험에 사용된 유량 조절기 조절 가능한 범위인 1-25 L/min 범위에서 I I 방출선의 세기는 유량이 증가함에 따라 점진적으로 증가하는 경향을 보

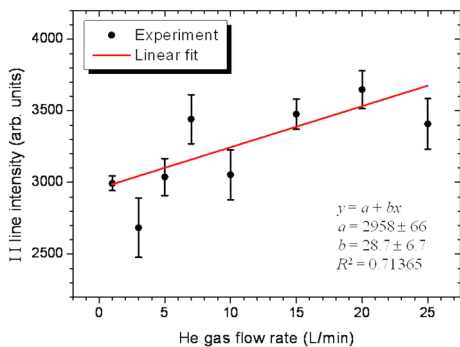


Fig. 3. Dependence of the I I line (804.374 nm) intensity on the He gas flow rate.

였다. 그러나 He 가스 유량을 늘렸을 때의 I I 방출선 세기의 증대는 I I 방출선 측정의 불확도와 비슷한 정도의 수준으로 나타나, 주어진 실험 조건에서 He 가스 유량은 I I 신호 증대에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

공기 중에서도와 He 가스 플로우에서 플라즈마 온도와 전자 밀도를 조사하였다. 공기 중에서와 비교하여 He 가스 분위기에서 생성된 LIP에서 할로젠족 원소들의 원자 방출선을 측정할 때 신호 대 잡음 비를 비롯한 분석 성능이 크게 향상된다는 것은 이미 보고된 바 있으나,<sup>14-16</sup> 실제로 플라즈마 온도와 전자 밀도 등 플라즈마의 열역학적 성질의 변화는 아직까지 조사된 바가 없다. 우리는 스틸 시료에 대해서 공기 중에서와 He 가스 플로우에서 LIP를 발생시키고, LIBS 스펙트럼에 나타난 Fe I 방출선들을 이용하여 플라즈마 온도를 측정하였다. LIP에서 원자들의 전자 상태 분포는 볼츠만 식으로 표현되며, LIBS 스펙트럼에 나타난 전자 상태  $i$ 에서  $j$  사이의 전자 전이에 의한 원자 방출선의 세기  $I_{ij}$ 는 들뜬 전자 상태  $i$ 에 존재하는 원자 수

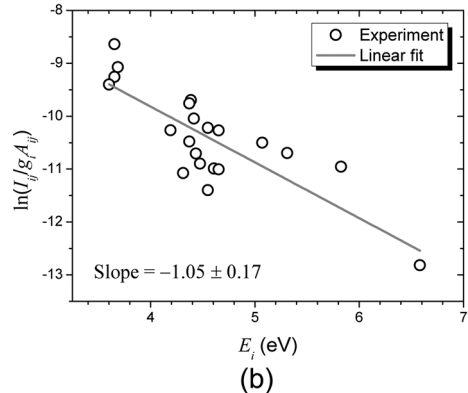
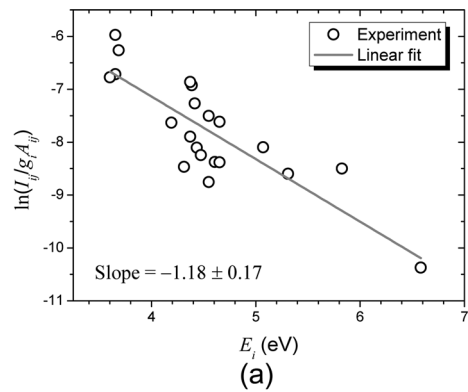


Fig. 4. Boltzmann plots obtained from LIBS spectra of a steel sample in (a) air and (b) He gas flow.

밀도  $n_i^s$ 에 비례한다.  $n_i^s$ 의 위첨자  $s$ 는 LIP에 존재하는 해당 원소의 이온화 차수를 나타낸다.  $I_{ij}$ 와  $n_i^s$  사이의 비례 상수는 전이 확률  $A_{ij}$ 이다. 따라서,  $I_{ij}$ 는 플라즈마의 온도  $T$ 와 다음과 같은 관계를 갖는다.<sup>21</sup>

$$I_{ij} = \frac{A_{ij}g_i}{U^s(T)} n_i^s e^{-E_i/kT}$$

위 식에서  $g_i$ 는 들뜬 전자 상태의 축퇴도( $2J_i+1$ ),  $n^s$ 는 LIP에 존재하는 해당 원소의 전체 원자 수 밀도,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $U^s(T)$ 는 내부 분배함수  $\sum_i g_i e^{-E_i/kT}$ 를 나타낸다. 위 식의 자연 로그를 취하여 선형화하면  $\ln(I_{ij}/g_i A_{ij})$ 를  $E_i$ 에 대해서 도시하면 볼츠만 플롯을 얻을 수 있고, 기울기가  $-1/kT$ 인 일차 함수로 피팅하여 기울기  $-1/kT$ 를 결정하여 온도를 구할 수 있다. Fig. 4에 공기 중(a)에서와 He 가스 플로우(b)에서 얻은 스틸 시료의 LIBS 스펙트럼에 나타난 Fe I 방출선 가운데 20 개를 이용하여 도시한 볼츠만 플롯을 나타내었다. Fig. 4(a)와 (b)의 실선은 선형 피팅 함수를 나타낸다. 그 결과 플라즈마 온도는 공기 중에서  $9800 \pm 1400$  K, He 가스 플로우에서  $11000 \pm 1800$  K으로 오차 범위 내에서 같게 나타났다. 따라서 본 실험에서는 He 가스 플로우의 공급이 플라즈마 온도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

공기 중에 비해서 He 가스 플로우에서 플라즈마의 전자 밀도 감소 정도를 확인하기 위해서  $656.279$  nm에서 발머계열 수소 알파선( $H_\alpha$ )의 선폭 변화를 조사하였다. 플라즈마의 전자 밀도  $N_e$ 는 다음 식과 같이  $H_\alpha$  선의 선폭(full width at half maximum, FWHM)  $\Delta\lambda_{1/2}$ , 환산 파장  $a_{1/2}$ 로 표현된다.<sup>22</sup>

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} [\Delta\lambda_{1/2}/a_{1/2}]^{3/2}$$

$a_{1/2}$ 은 플라즈마 온도에 따라 달라지는데, 여기서는 전자 밀도를 계산하기 위해서  $10000$  K의 값을 사용하였다.<sup>3</sup> Fig. 5에 공기 중에서의와 헬륨 가스 플로우에서 스틸 시료의 LIBS 스펙트럼을 얻을 때, 함께 얻은  $H_\alpha$  선이 관측된  $656$  nm 부근의 스펙트럼을 나타내었다. 이때, He 가스는  $1$  L/min의 유량으로 시료 펠렛 표면에 공급하였다. 관찰된  $H_\alpha$  선을 로렌치안 함수로 피팅하여  $\Delta\lambda_{1/2}$ 를 구하였다. 이렇게 구한  $H_\alpha$  선의  $\Delta\lambda_{1/2}$ 와  $10,000$  K에서의  $a_{1/2}$ 를 이용하여  $N_e$ 를 계산하면 공기 중에서  $9.92 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , He 가스 플로우에서  $1.66 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 인 것으로 나타난다. 즉, He 가스 공급으로 인해 LIP의 전자 밀도는 1/6로 감소하였음을 알 수 있다. 이와 같이 전자 밀도가 감소한 조건에서는

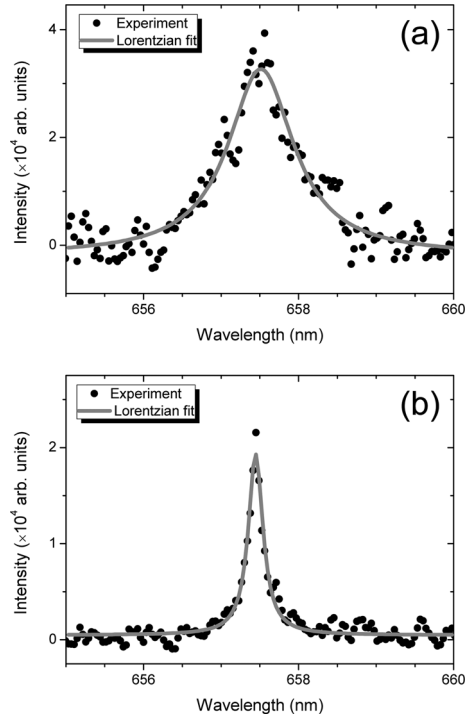


Fig. 5.  $H_\alpha$  lines observed in (a) air and (b) He gas flow.

전자의 제동복사에 의한 연속배경 신호 세기가 감소하고 원자 방출선의 선폭은 좁아지고, 피크 높이는 증대된다.

우리는 He 가스 플로우에서 할로겐족 원소들의 LIBS 분석법을 할로겐족 원소를 포함하는 난연제가 들어 있는 고무 시료 분석에 적용하였다. 고무 시료의 주성분은 EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer)이고 여기에 각각 Cl이 포함된 난연제와 Br이 포함된 난연제를 첨가하였다. 고무시료에 첨가한 난연제의 원소 조성을 고려하면 Cl 농도는 21 wt.%이고 Br 농도는 22 wt.%이다. Fig. 6의 (a)와 (b)에 레이저 펄스부터 ICCD의 검출 게이트 사이의 시간  $t_{\text{gate}}$ 를 바꾸어 가며 측정된 염소계 난연제와 브로민계 난연제를 포함하는 고무 시료의 스펙트럼을 나타내었다. 시료에 집속한 레이저 펄스 에너지는  $10 \text{ mJ/pulse}$ 로 하였고, 하나의 스펙트럼은 시료의 한 점에서 60 개의 레이저 펄스에 대해 얻은 단 펄스 스펙트럼들을 누적한 것이다. 레이저 펄스와 ICCD 검출 게이트 사이의 시간은  $0\text{-}2000$  ns 범위에서  $100$  ns 간격으로 변화시켰다. ICCD 검출 게이트의 폭은  $5000$  ns로 하였다. 염소계 난연제를 첨가한 고무 시료의 LIBS 스펙트럼에  $837.594$  nm의 Cl I 방출선과  $833.515$  nm의 C I 방출

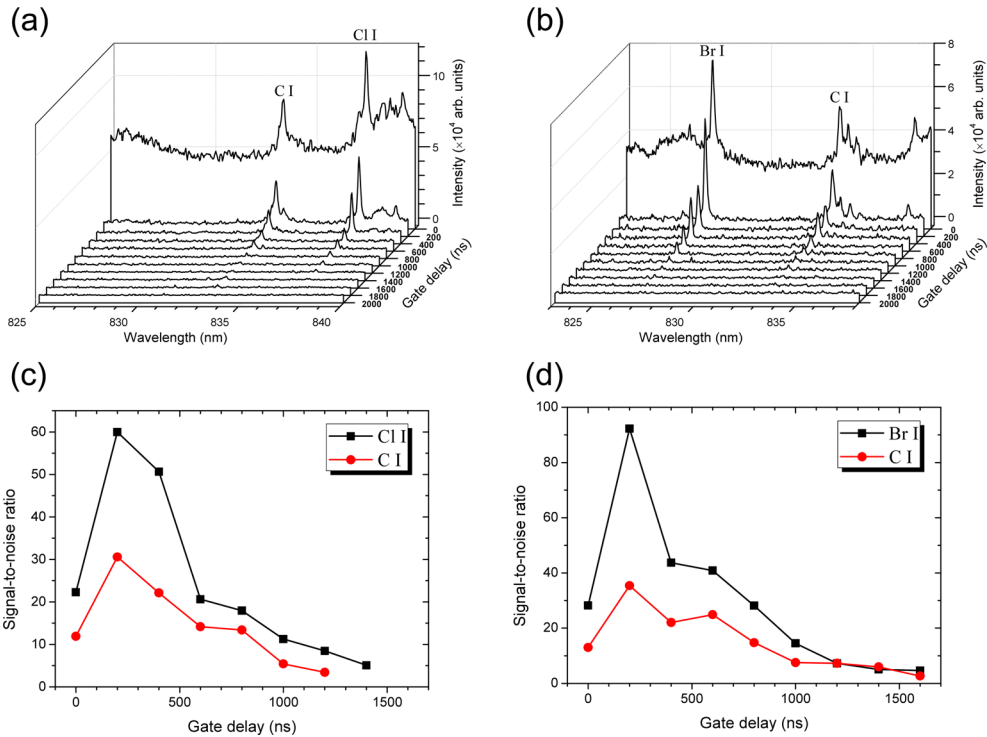


Fig. 6. LIBS spectra of rubber samples with flame retardants containing (a) Cl and (b) Br recorded at  $t_{gate}=0-2000$  ns. Variations of (c) signal-to-noise ratios of Cl I and C I from the LIBS spectra in a and (d) those of Br I and C I from the LIBS spectra in b.

선이 함께 관찰되었으며(Fig. 6(a)), 브로민계 난연제를 첨가한 고무 시료의 LIBS 스펙트럼에는 827.244 nm의 Br I 방출선과 833.515 nm의 C I 방출선이 함께 관찰되었다(Fig. 6(b)). Fig. 6의 (c)와 (d)에 각각 두 종류의 시료에 대해서  $t_{gate}$ 에 따른 Cl I, Br I, C I 방출선의 신호 대 잡음 비 변화를 나타내었다. 두 종류의 시료에서 모두  $t_{gate}=200$  ns일 때 Cl I, Br, I, C I 방출선들의 신호 대 잡음 비가 최대로 나타났다.

Fig. 7의 (a)와 (b)에 각각 염소계 난연제를 포함하는 고무 시료와 브로민계 난연제를 포함하는 고무 시료에 대해서  $t_{gate}=200$  ns일 때, 공기 중에서 얻은 LIBS 스펙트럼과 He 가스 플로우에서 얻은 LIBS 스펙트럼을 나타내었다. 공기 중에서 C I 방출선의 흔적은 조금 관찰되나 Cl I과 Br I 방출선은 거의 관찰되지 않음을 알 수 있다. 따라서, He 가스 플로우에서 할로젠족 원소를 LIBS를 이용하여 분석하는 방법이 고무 속 난연제 분석에 매우 유용하게 활용될 수 있음을 알 수 있다. 실제로 이 방법을 이용하여 고무 시료 속 할로젠족 원소의 양을 정량화하기 위해서는 충분한 검출한계뿐만 아니라 분석 정밀도 확보가 필요

하다. LIBS 분석에서 정밀도 향상을 위해서는 분석 대상 원소의 방출선과 들뜬 상태 에너지와 세기가 비슷한 내부 표준물질(internal standard)의 방출선(reference line)이 필요하다.<sup>4</sup> 이와 같은 조건에서 분석 대상 원소의 방출선과 표준 물질의 방출선은 LIBS 분석의 정밀도를 저하시키는 주된 요인인 플라즈마 온도의 요동에 대해서 그 세기가 매우 강한 상관성을 갖게 되고, 그 결과 플라즈마 온도 요동에 의한 분석 대상 원소의 방출선 세기의 요동은 분석 대상 원소의 방출선의 세기를 표준물질의 방출선의 세기로 나누어 줌으로써 매우 효과적으로 보정될 수 있다. 또한 이 표준물질의 방출선이 분석 대상 원소의 방출선과 비슷한 파장 영역에서 관찰된다면 한 번에 측정 가능한 파장 범위가 좁은 고분해능 분광기를 이용하여 동시 측정이 가능할 것이다. Fig. 6의 LIBS 스펙트럼에 Cl I, Br I 방출선과 함께 관찰된 833.515 nm C I 방출선은 위의 내부 표준물질의 방출선의 조건을 고려했을 때 이상적인 표준물질의 방출선임을 알 수 있다. 이 833.515 nm의 C I 방출선은 근적외선 영역에서 관찰되는 할로젠족 원소들의 원자 방출선들과 마찬가지로

뜰든 전자 상태들 사이의 전자 전이에 의한 방출선으로  $E_i=73975.91 \text{ cm}^{-1}$ 의 보다 높은 에너지 준위에서  $E_j=61982.81 \text{ cm}^{-1}$ 의 보다 낮은 에너지 준위의 전자 전이에 의한 것으로  $A_{ij}=3.51 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 이다.<sup>20</sup> 이 C I 방출선의 분광학적 상수 값들은 근적외선 영역에서 가장 강하게 관찰되는 837.594 nm의 Cl I 방출선의 분광학적 상수 값들과 매우 비슷하여 Cl 분석에 효과적인 표준물질 방출선이 될 것으로 예상된다.

일반적으로 공기 중에서 얻은 탄소를 포함하는 물질의 LIBS 스펙트럼에는 그 물질의 주성분이 탄소인 경우에도 C I 방출선이 잘 관찰되지 않는다. 이것은 공기 중의  $\text{N}_2$ 에 의해서 플라즈마에 공급되는 N 원자와 시료에서 원자화된 C 원자가 결합에 의한 사이안화라이칼(CN)의 생성 과정과 시료에서 원자화된 C 원자들 사이의 결합에 의한  $\text{C}_2$  분자의 생성 과정이 매우 활

발하게 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>23-24</sup> 그런데, 본 실험에서 시료 표면에 He 가스를 흘려줌으로써 시료 주위의 공기는 매우 효과적으로 제거됨을 알 수 있다. Fig. 2의 (b)와 (c)에 제시된 공기 중에서 얻은 NaCl과 KBr의 LIBS 스펙트럼들을 보면 공기의  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  분자에서 비롯된 O I, N I 방출선들이 상당한 세기로 관찰되었으나 He 가스 플로우를 1 L/min의 유량으로 시료 표면 위에 흘려주면 거의 다 사라지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 He 가스 플로는 할로겐족 원소의 원자 방출선 뿐만 아니라 공기 중에서 발생시킨 LIP에서 쉽게 관찰할 수 없었던 C I 방출선을 관찰하는 데에도 매우 효과적인 조건을 제공해 줄 수 있다. 마지막으로, 공기 중에서 할로겐족 원소 분석을 위한 LIBS 실험에서 He 가스를 공급하는데 사용할 수 있는 He 가스 펄스 켓을 제안한다. 기존에 아르곤(Ar) 펄스 켓을 이용하여 알루미늄의 LIBS 신호 증대를 보고한 사례가 있다.<sup>10</sup> 연속적으로 가스를 공급하는 장치에 비해서 가스 펄스 켓 장치를 사용할 경우 가스 소모량을 크게 줄일 수 있는 장점

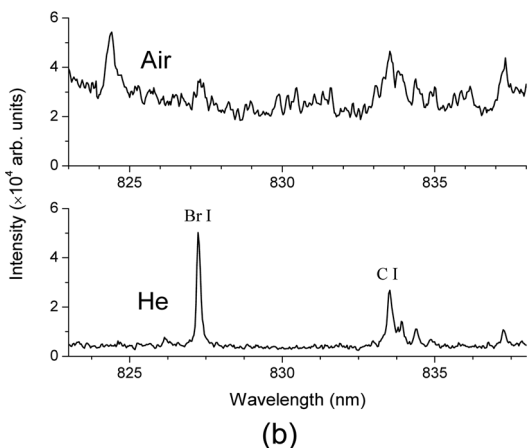
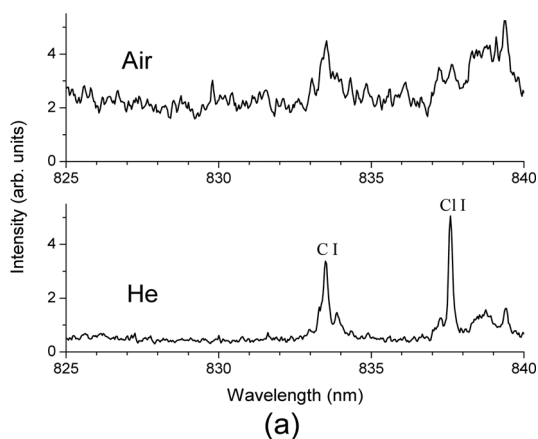


Fig. 7. LIBS spectra of rubber samples with flame retardants containing (a) Cl and (b) Br recorded at  $t_{\text{gate}}=200 \text{ ns}$  in air and He gas flow.

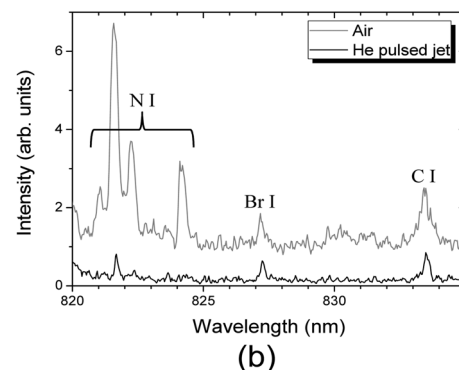
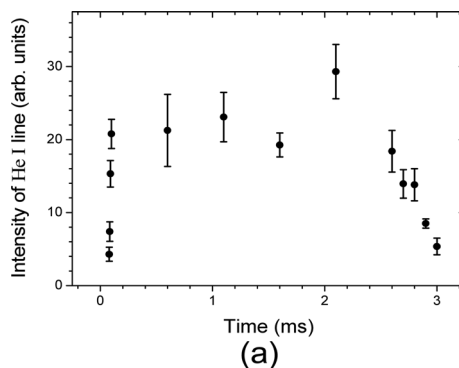


Fig. 8. (a) Time profile of a He gas pulse jet and (b) LIBS spectra of the rubber sample with flame retardant containing Br recorded in air and He gas pulse jets.



이 있다. Fig. 8(a)에 He 가스 펄스 젯을 시료 표면에 분사하는 솔레노이드 방식의 가스 밸브의 구동 전압 펄스(rising edge)와 레이저 펄스 사이의 시간 차이를 0-3.1 ms 범위에서 조정하면서 He 플라즈마에서 587.562 nm의 He I 방출선 세기를 측정하여 나타내었다. 이 결과로부터 He 가스 펄스의 시간 폭은 ~2.6 ms임을 알 수 있다. Fig. 8(b)에 공기 중에서 얻은 브로민계 난연제를 첨가한 고무 시료의 LIBS 스펙트럼과 He 가스 펄스 젯을 시료 표면에 가하며 얻은 LIBS 스펙트럼을 비교하였다. LIBS 스펙트럼에 N I, Br I, C I 방출선을 표시하였다. He 가스 펄스 젯을 시료 표면에 가했을 때, 공기 중에서 얻은 LIBS 스펙트럼에서 강하게 나타났던 N I 방출선들이 거의 사라지는 것을 볼 수 있다. 또한 Br I와 C I 방출선의 신호 대 잡음 비가 보다 향상된 것으로 보인다. 이 실험에 사용된 솔레노이드 방식의 가스 밸브의 분사구의 내경은 ~500  $\mu\text{m}$  이고 He 가스는 대기압에 대해서 0.57 MPa의 압력으로 분사하였다. He 가스 펄스 젯의 분사구의 크기가 LIP의 수평방향 길이와 비슷하므로, 분사구와 LIP 사이의 정렬도가 할로겐족 원소의 방출선을 관측하는데 신호 대 잡음 비에 결정적인 영향을 미치는 것으로 보인다. 분사구의 직경이 보다 큰 펄스 밸브를 사용하여 가스 펄스 젯을 보다 효과적으로 LIP에 주입할 수 있는 장치를 이용하여 할로겐족 원소를 검출하고자 연구가 진행 중이다.

#### 4. 결 론

공기 중에서는 관측하기 어려운 할로겐족 원소의 방출선들을 He 가스 플로우를 이용하여 근적외선 영역의 LIBS 스펙트럼에서 관찰하였다. 특히, F I 방출선의 경우 공기 중에서도 비교하여 He 가스를 시료 표면에 흘려주었을 때 24.6 배의 매우 큰 신호 대 잡음 비 향상을 나타내어 He 가스 분위기에서 관측이 매우 효과적임을 알 수 있었다. 또한 LIBS 플라즈마에서 804.374 nm와 905.833 nm I I 방출선들의 관찰을 처음으로 보고하였다.  $H_{\alpha}$  선의 스타크 효과에 의한 선폭 넓어짐 현상을 이용하여 LIP의 전자 밀도를 측정된 결과, He 가스 플로우를 적용했을 때 전자 밀도는 공기 중에서도 비교하여 1/4 정도로 감소하는 것으로 나타났다. He 가스 분위기에서 전자 밀도의 감소에 의해 배경신호 세기와 잡음이 감소하고 할로겐족 원소의 원자 방출선이 효과적으로 관측되는 것으로 생각된다.

이 방법을 각각 염소계 난연제와 브로민계 난연제를 첨가한 고무 시료에서 Cl과 Br을 검출하는데 적용하였다. 레이저 펄스와 ICCD 검출 게이트 사이의 시간 차이를 조절하며 Cl I, Br I, C I 방출선들의 신호 대 잡음 비를 조사한 결과 그 시간 차이가 200 ns일 때 가장 좋은 신호 대 잡음 비를 보였다. He 가스 플로우에서 Cl I, Br I 방출선 뿐만 아니라 C I 방출선의 측정 또한 매우 효과적으로 수행됨을 알 수 있었다. 이것은 공기 중에서 발생된 LIP에서는 CN 또는  $C_2$ 와 같은 분자를 형성하는 과정이 활발하게 일어나 C 원자들이 제거되는 반면, He 가스 플로우에서는 오히려 공기의 성분인  $N_2$ 가 제거되어 CN 분자의 형성이 억제되어 C I 방출선이 효과적으로 관찰되는 것으로 설명할 수 있다. 833.515 nm의 C I 방출선은 이 실험에서 관찰된 할로겐족 원소들의 원자 방출선들과 마찬가지로 들뜬 상태들 사이의 전자 전이에 의한 것으로 그 분광학적 상수 값이 비슷하여 할로겐족 원소의 LIBS 분석에 좋은 표준물질 방출선이 될 수 있을 것으로 기대된다. 마지막으로 할로겐족 원소의 LIBS 분석을 위한 He 가스 공급 장치로 가스 펄스 젯을 제안하였다. 이 장치를 이용하면 He 가스 소모량을 크게 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 전압 펄스를 이용하여 구동되는 솔레노이드 방식의 펄스 밸브를 이용하여 레이저 펄스와 동시에 He 가스 펄스 젯을 LIP에 분사함으로써 주변의 공기를 효과적으로 제거할 수 있고 할로겐족 원소의 방출선의 신호 대 잡음 비 향상 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 2010학년도 목포대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. J. P. Singh and S. N. Thakur, 'Laser-Induced Breakdown Spectroscopy', 1st Ed., Elsevier Science B. V., Amsterdam (2007).
2. A. W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, 'Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications', 1st Ed., p11, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
3. H. R. Griem, 'Spectral Line Broadening by Plasmas', 1st Ed., Academic Press, London (1974).

4. N. B. Zorov, A. A. Gorbatenko, T. A. Labutin and A. M. Popov, *Spectrochim. Acta Part B*, **65**, 642-657 (2010).
5. Y. Iida, *Spectrochim Acta Part B*, **45**, 1353-1367 (1990).
6. W. Sdorra and K. Niemax, *Mikrochim. Acta*, **107**, 319-327 (1992).
7. J. A. Aguilera and C. Aragón, *Appl. Phys. A*, **69**, S475-S478 (1999).
8. S. S. Harilal, C. V. Bindhu, V. P. N. Nampoori and C. P. G Vallabhan, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 167-169 (1998).
9. S. Nakamura and K. Wagatsuma, *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, 1303-1310 (2007).
10. J. G. Son, S.-C. Choi, M.-K. Oh, H. Kang, H. Suk and Y. Lee, *Appl. Spectrosc.*, **64**, 1289-1297 (2010).
11. J. Scaffidi, S. M. Angel and D. A. Cremers, *Anal. Chem.*, **78**, 25-32 (2006).
12. V. I. Babushok, F. C. DeLucia Jr., J. L. Gottfried, C. A. Munson and A. W. Miziolek, *Spectrochim. Acta Part B*, **61**, 999-1014 (2006).
13. S.-C. Choi, M.-K. Oh, Y. Lee, S. Nam, D.-K. Ko and J. Lee, *Spectrochim. Acta Part B*, **64**, 427-435 (2009).
14. G. Asimellis, S. Hamilton, A. Giannoudakos and M. Kompitsas, *Spectrochim. Acta Part B*, **60**, 1132-1139 (2005).
15. L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi and E. B. Vadas, *Spectrochim. Acta Part B*, **57**, 1131-1140 (2002).
16. M. Tran, Q. Sun, B. W. Smith and J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, **55**, 739-744 (2001).
17. Y. Lee, S.-W. Oh and S.-H. Han, *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1385-1396 (2012).
18. M. M. Tan, S. Cui, J. Yoo, S.-H. Han, K.-S. Ham, S.-H. Nam and Y. Lee, *Appl. Spectrosc.*, **66**, 262-271 (2012).
19. L. Dudragne, Ph. Adam and J. Amouroux, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 1321-1327 (1998).
20. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>, Accessed 17 Apr 2013.
21. A. W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, 'Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications', 1st Ed., p130, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
22. M. L. Najarian and R. C. Chinni, *J. Chem. Edu.*, **90**, 244-247 (2013).
23. L. St-Onge, R. Sing, S. Bécharde and M. Sabsabi, *Appl. Phys. A*, **69**, S913-S916 (1999).
24. S. Grégoire, V. Motto-Ros, Q. L. Ma, W. Q. Lei, X. C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle and J. Yu, *Spectrochim. Acta Part B*, **74**, 31-37 (2012).