



J. Korean Soc. Aeronaut. Space Sci. 48(12), 1013-1020(2020)

DOI: <https://doi.org/10.5139/JKSAS.2020.48.12.1013>

ISSN 1225-1348(print), 2287-6871(online)

스파크 유도 플라즈마 분광 시스템을 이용한 우주탐사용 암석 분석연구

정재현¹, 여재익²Spark-induced Breakdown Spectroscopy System of Bulk Minerals
Aimed at Planetary AnalysisJaehun Jung¹ and Jai-Ick Yoh²Department of Aerospace System Engineering, Seoul National University¹Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University²

ABSTRACT

Spark-induced breakdown spectroscopy (SIBS) utilizes an electric spark to induce a strong plasma for collecting atomic emissions. This study analyses the potential for using a compact SIBS instead of conventional laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in discriminating rocks and soils for planetary missions. Targeting bulky solids using SIBS has not been successful in the past, and therefore a series of optimizations of electrode positioning and electrode materials were performed in this work. The limit of detection (LOD) was enhanced up to four times compared to when LIBS was used, showing a change from 78 to 20 ppm from LIBS to SIBS. Because of the higher energy of plasma generated, the signal intensity by SIBS was higher than LIBS in three orders of magnitude with the same spectrometer setup. Changing the electrode material and locating the optimum position of the electrodes were considered for optimizing the current SIBS setup being tested for samples of planetary origin.

초 록

스파크 유도 플라즈마 분광법 (SIBS)은 전기 스파크를 사용하여 강력한 플라즈마를 유도한 후 원자 방출 스펙트럼 신호를 수집하는 방법이다. 이 연구는 우주 탐사에 활용되는 기존의 레이저 유도 분해 분광법 (LIBS) 대신 SIBS를 사용할 수 있는지의 잠재력을 보기 위해 진행되었다. 과거에는 SIBS를 사용하여 부피가 큰 고체 샘플을 대상으로 실험하는 것이 성공적이지 않았기 때문에, 본 연구에서는 전극 위치 및 전극 재료의 SIBS의 최적화 연구가 수행되었다. LIBS를 사용할 때에 비해 SIBS의 검출 한계 (LOD)가 78에서 20ppm으로 최대 4배 향상되어 있음을 볼 수 있었다. 생성된 플라즈마의 더 높은 에너지로 인해, SIBS에 의한 신호 세기는 동일한 분광계 설정에서 LIBS보다 3 배 정도 높았다.

Key Words : Spark-induced Plasma Spectroscopy(스파크 유도 플라즈마 분광법), Laser-induced Plasma Spectroscopy(레이저 유도 플라즈마 분광법), Space Exploration(우주 탐사), Bulk-minerals(미네랄 광물)

† Received : September 15, 2020 Revised : November 17, 2020 Accepted : November 26, 2020

¹ Master Candidate, ² Professor

² Corresponding author, E-mail : jjyoh@snu.ac.kr, ORCID 0000-0002-5622-8368

© 2020 The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences

I. 서 론

여러 연구를 통해 과학자들은 유인 또는 무인 탐사 임무에서 획득한 알려지지 않은 샘플의 구성 물질을 조사해 왔다. 지구상의 고결한 환경에 비해 외부 행성은 극단적이고 예측할 수 없는 조건을 가지고 있으므로, 원자 방출 분광법은 원격 사이트의 암석 샘플을 원격으로 감지, 식별, 측정 및 모니터링할 수 있는 효과적인 분석 방법이다. 또한, 스펙트럼 방출을 원격으로 감지하여, 분자 구성, 대기 조건 및 물체의 움직임과 같은 다양한 정보에 대한 액세스를 제공한다. 따라서 방출 분광법은 미래 우주 탐사 임무의 안전성과 효율성에 도움이 되며 우주 환경을 해석하는 데 중요한 역할을 할 수 있다.

레이저 유도 분해 분광법(LIBS)은 우주 탐사 임무에 있어서 효율적인 방법이다[1]. LIBS는 표적 샘플의 표면에서 들뜬상태로 만든 후 특정 방출 스펙트럼을 캡처하는 원자 방출 분광법 중 하나이다. 최근 수십 년 동안 라만 분광기와 결합된 LIBS는 온보드, 현장, 실시간 및 다 원소 측정 기술을 제공하기 위한 연구의 핵심 방법이었다[1-3].

그러나 극한 환경에서 펄스 레이저 시스템의 열악한 지속 가능성과 고비용으로 인해 LIBS의 일반적인 활용이 제한되어 있다. 레이저 유도 분광법과 달리 스파크 유도 분광법(SIBS)은 LIBS의 알려진 약점을 보완하기 위한 대체 기술로 간주한다. SIBS는 강한 전기장에 의해 형성된 플라즈마를 사용하고 전극 사이의 물질이 이온화되어 전도성을 일으킨다. 또한, 기존의 원자 방출 분광 원리에 따라 특징적인 방출 선을 수집하고 방출 피크를 분석하여 존재하는 물질을 식별한다. 스파크 유도 분광법은 소형 크기의 장비가 가능하고 비교 광학 분광기 설정보다 필요한 구성 요소가 적음에도 단일 펄스 100mJ ND : YAG 레이저와 비교하였을 때, 일반적인 레이저 유도 플라즈마 부피 0.003cm³ 보다 스파크 방법으로는 0.07cm³ 정도의 부피가 발생하며 상당히 크다[4].

SIBS의 실질적인 장점에도 불구하고 이 분야의 연구는 LIBS에 비해 매우 적다. Letty et al. 저자의 최근 연구에서[5], SIBS는 연료 농도 측정을 위해 향상된 신호 대 소음 비율을 제공하는 것으로 입증되었으며 LIBS는 낮은 배경 배출로 인해 더 높은 정확도를 제공하였다. LIBS와 SIBS의 비교는 또한 토양의 공기 중 미립자와 중금속 오염을 측정하기 위해 수행되었다[6]. Kammermann et al. 저자[7] 또한 엔진 연구에서 연료-공기 당량 비율과 메탄 분석의 수소 농축 수준을 얻기 위해 SIBS를 사용했다. LIBS와 SIBS의 비교를 위해 토양의 수은 측정 연구도 수행되었다. 그 결과로 LIBS는 더 높은 농도에서 최적의 활성이 되지만 SIBS는 더 낮은 수은 농도에서 더 나은 성능을 발휘하는 것으로 나타났다[8].

산업 응용 분야에서 분석 감도와 검출 한계를 향상하게 시키기 위해 스파크 지원 레이저 분해 분광법(SA-LIBS)이라는 결합된 방법이 진행되기도 하였다[9,10]. LIBS는 여러 산업 분야에서 원소 분석에 널리 적용되었지만 플라즈마 입자 상호 작용의 복잡한 특성과 낮은 여기로 인한 낮은 분석 감도 및 신호로 인한 매트릭스 효과와 같은 몇 가지 알려진 단점들이 있다. 강한 노이즈 배경환경에서의 여기 과정의 낮은 효율 또한 레이저 유도 플라즈마에서 알려진 다른 단점이다[11]. SA-LIBS는 이중 펄스 여기[12], 공간 제한[13], 자기 제한[14] 및 글로우 방전 여기[15]와 같은 LIBS의 분석 감도를 개선하기 위한 접근법 중 하나이다. 납과 알루미늄의 검출 한계가 LIBS에서 SA-LIBS로 3배 이상 향상되었음을 다른 연구에서 볼 수 있었다[16].

SIBS의 단점은 벌크 샘플에 전기 스파크를 수동으로 배치하는 것이 어렵다는 점이다. 물리적 접촉의 부족은 시료 표면 파괴에 필요한 전기장의 형성을 방해한다. 또한, 플라즈마 불이 샘플을 침식시킬 수 있을 만큼 강한 플라즈마를 생성하지 않는 한 비전도성 샘플에는 거의 활용할 수 없다[17]. SIBS의 이러한 단점 때문에 벌크 고체 샘플 분석하는데 필요한 두 전극을 최적화하는 연구가 필요하였다. 그러므로 고체 샘플 분석에 대한 SIBS 설정을 최적화하기 위해 전극 모양, 재료 변경 및 두 전극 사이의 다른 거리 설정과 같은 다양한 실험이 테스트 되었다.

이 작업의 목적은 (i) 원자 방출 선을 기반으로 플라즈마를 특성화하고, (ii) 이전에 수행된 적이 없는 잠재적인 행성 기원의 벌크 물질 샘플을 대상으로 개선된 SIBS를 수행하고, (iii) 신호 감도 및 강도 범위에 있어서 LIBS와 SIBS를 비교하며, (iv) 다양한 전극 위치 및 재료에 걸쳐 방출 스펙트럼을 공간적으로 해결하여 최적화된 SIBS 장치를 고안하고, (v) 극한 우주 환경에서 SIBS를 사용할 가능성을 조사하기 위함이다.

II. 스파크 유도 분광법 분석 원리 및 방법

2.1 암석 샘플 구성

Table 1에 나열된 것과 같이 화학적 전처리 없이 총 16개의 순수 암석 샘플들을 분석했다. 이 연구를 위해 사용된 암석 광물들은 지구에서 주로 존재하는 광물이며 화성에도 존재할 가능성이 크므로 선택되었다[18,19]. 각 암석 샘플들의 부피는 약 4cm × 4cm × 4cm이며 순수 암석 샘플들로만 구성되어 있다. 대부분의 선행 SIBS 연구들은 고체 물질 분석에 분말 또는 펠렛 샘플들을 사용하였다[20,21]. [22]에서는 SIBS에 의한 펠렛 샘플을 실험하였을 때 상대 표준 편차 (RSD)가 가장 작다는 것을 보여주었다. 그러

Table 1. Chemical information and representative peaks of mineral samples

Samples	Molecular information	Atomic information
Aragonite	CaCO ₃	Ca (393.37, 396.85, 422.67, 646.26 nm), C (283.67, 283.76 nm), O (777.298 nm)
Azurite	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Cu (219.22, 324.754, 327.396 nm), C (283.67, 283.76 m), O (777.298 nm), H (656.3 nm)
Barite	BaSO ₄	Ba (455.403, 553.548 nm), S (55.38, 543.28, 757.89, 762.97, 831.46 nm), O (777.298 nm)
Copper	Cu	Cu (219.22, 324.754, 327.396 nm)
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	Ca (393.37, 396.85, 422.67, 646.26 nm), Mg (285.213, 279.55 nm), C (283.67, 283.76 nm), O (777.298 nm)
Emerald	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	Be (234.86, 313.04, 313.10 nm), Al (281.61, 396.15, 466.30 nm), Si (221.09, 221.67, 251.61, 288.159 nm), O (777.298 nm)
Fusion Silicone	Si(SiO ₂)	Si (221.09, 221.67, 251.61, 288.159 nm), O (777.298 nm)
Graphite	C	C (283.67, 283.76 nm)
Gypsum Crystal	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Ca (393.37, 396.85, 422.67, 646.26 nm), S (545.38, 543.28, 757.89, 762.97, 831.46 nm), O (777.298 nm), H (656.3 nm)
Halite	NaCl	Na (309.27, 328.56, 588.99, 589.59 nm), Cl (479.45, 489.67, 542.32 nm)
Hornblende	(Ca, Na) ₂ -3(Mg, FeAl) ₅ (Al, Si) ₆	Ca (393.37, 396.85, 422.67, 646.26 nm), Na (309.27, 328.56, 588.99, 589.59 nm), Mg (285.213, 279.55 nm), Fe (238.2, 239.56, 248.32 nm), Al (281.61, 396.15, 466.30 nm), Si (221.09, 221.67, 251.61, 288.159 nm)
Olivine	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	Mg (285.213, 279.55 nm), Fe (238.2, 239.56, 248.32 nm), Si (221.09, 221.67, 251.61, 288.159 nm), O (777.298 nm)
Pyrite	FeS ₂	Fe (238.2, 239.56, 248.32 nm), S (545.38, 543.28, 757.89, 762.97, 831.46 nm)
Sulfur	S	S (545.38, 543.28, 757.89, 762.97, 831.46 nm)
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Mg (285.213, 279.55 nm), Si (221.09, 221.67, 251.61, 288.159 nm), O (777.298 nm), H (656.3 nm)
Vanadinite	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	Pb (220.35, 280.19, 405.78 nm), V (290.88, 292.40, 309.31, 310.22, 311.07 nm), O (777.298 nm), Cl (479.45, 489.67, 542.32 nm)

나 이 연구에서는 실제 환경에서 SIBS 시스템을 구축하기 위해 추가 연구를 위해 SIBS 및 LIBS 모두에 순수한 벌크 샘플을 사용했다. Table 2에서는 SIBS 연구에서 있어 대상 샘플 설정을 비교한다. 각 유형에 대한 설명은 Sec. 2.2.2에 있다.

유형 I은 원래 자동차 엔진에 사용되는 점화 플러그를 사용한다. 이것은 SIBS 연구에서 기체를 테스트하는 데 자주 사용된다.

Type II는 Type I의 스파크 플러그를 두 개의 긴 전극으로 대체하여 시료 표면에서 스파크의 위치를 최적화한 방법이다.

유형 III는 SIBS 및 LIBS(레이저 유도 분해 분광법)를 모두 구현하는 SA-LIBS다.

Type IV는 크기가 15cm x 15cm x 4cm인 소형 SIBS로, Type II의 펄스 발생기는 플라즈마의 크기와 주파수를 제어하기 위한 마이크로 제어 장치로 대체되었다.

2.2 장비 및 작동

2.2.1 실험 셋업

본 연구를 위해 맞춤형 SIBS 시스템이 조립되었다. 1.0 mm 직경의 두 개의 순수 텅스텐 원통형 막대가 전극 분리 및 전극 팁의 위치를 유연하게 조정하기 위해 제작된 샘플 홀더에 장착되었다. 전극은 3mm 간격으로 배치되었다. 고전압 DC 모듈 (UltraVolt 6C24-P30, 6kV, 90mA) 및 고전압 커패시터 (HVCAP DMS HV 커패시터, 0.1μF, 30000Vdc)가 15cm × 15cm × 4cm 크기의 소형 SIBS 장치에 구축되었다. 맞춤형 소형 장치는 고전압 스파크 설비, AC-DC 컨버터 및 세 가지 특정 기능 내에서 펄스 발생기를 대체하는 마이크로 제어 장치 (Arduino BLE)로 구성되었다. 전압 강도, 스파크 방전 시간 및 트리거 신호. SIBS 및 LIBS 실험 설정의 간단한 개략도가 Fig. 1에 나와 있다. SIBS에 대한 분석 결과를 비교하기

Table 2. Comparison of samples and setup in the SIBS analysis

Reference	Target sample / Size	Experimental setup
Kammermann et al. [7]	Methane/air mixtures (aerosol)	Spark plug (Type I)
Hunter et al. [4]	Airborne particulates and solid samples / Powder	Spark plug (Type I).
Strungaram et al. [8]	Soil / Powder	SIBS (Type II)
Yao et al. [20]	Particles with different carbon contents / Powder	SIBS (Type II)
Taefi et al. [21]	Cement / Powder	SIBS (Type II)
Liu et al. [23]	Metals / Small-sized scrap	SA-SIBS (Type III)
Present setup	16 pure rock minerals / Bulk material - practical size	SIBS (Type IV)

위해 LIBS 실험은 Q-switched Nd : YAG 레이저 (Surelite II, Continuum Inc.) 및 RT-250Ec-CCD 카메라로 구축되었다. (Applied Spectra Inc.). 두 분광법 모두에서 플라즈마 신호는 두 개의 전극과 나란히 배치된 광섬유로 포착되어 ICCD 카메라(iStar, Andor) 및 6 채널 CCD 카메라(RT250-Ec)와 결합된 분광계 (Michelle 5000, Andor)로 전송된다. Applied Spectra Inc.)는 198~1050 nm의 파장 범위에서 플라즈마를 검출한다.

ICCD와 CCD의 게이트 폭은 1ms로 고정되었고 두 방법 모두 지연 시간은 1μs로 설정되었다. 각 샘플에 대해 SIBS 및 LIBS 실험 모두에 대해 평균 100 발이 표면에 발사되었다. SIBS 제거율은 처음 20 회의 스파크 샷에서 거의 일정했으며, 크레이터 깊이는 약 0.3mm이고 LIBS는 100 샷과 0.09mm이다. 신호 강도에 대한 절제 분화구 효과로 인해 절제 초점 위치가 SIBS 및 LIBS의 경우 각각 10 샷당 밀리미터 그리고 30 샷당 0.1mm 이내로 이동했다. 두 실험에 대한 평균 신호 데이터의 경우 모든 계산에서 이상치 점 데이터가 제외되었다. 또한, 검량선을 위해 방해석 표본에서 특정 30개의 축적 스펙트럼을 수집했다. 추가로, SIBS와 LIBS 같은 플라즈마 발광분광법의 경우에는 비교적 다른 분광법에 비해 강한 플라즈마 신호로 인해 촬영조건의 영향을 덜 받으므로 별다른 환경조건 없이 분광 실험이 진행되었다.

2.2.2 소형 SIBS 장비 셋업

Sec. 2.2.1에서는 이 실험을 위해 맞춤형 컴팩트 SIBS 설정이 수행되었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 세 가지보고 된 유형의 SIBS가 있다. 유형 I은 원래 자동차 엔진에 사용된 점화 플러그를 사용한다. 이것은 SIBS 연구에서 기체 성분을 테스트하는 데 자주 사용된다. 타입 II는 스파크 플러그를 두 개의 긴 전극으로 대체하여 시료 표면에서 스파크의 위치를 최적화한다. 유형 III는 SIBS와 LIBS를 모두 구현하는 SA-LIBS다. Type IV는 크기가 15cm x 15cm x 4cm로 컴팩트함이 두드러지는 현재 SIBS 설정이다. 기존의 펄스 발생기는 플라즈마의 크기와 주파수를 제어

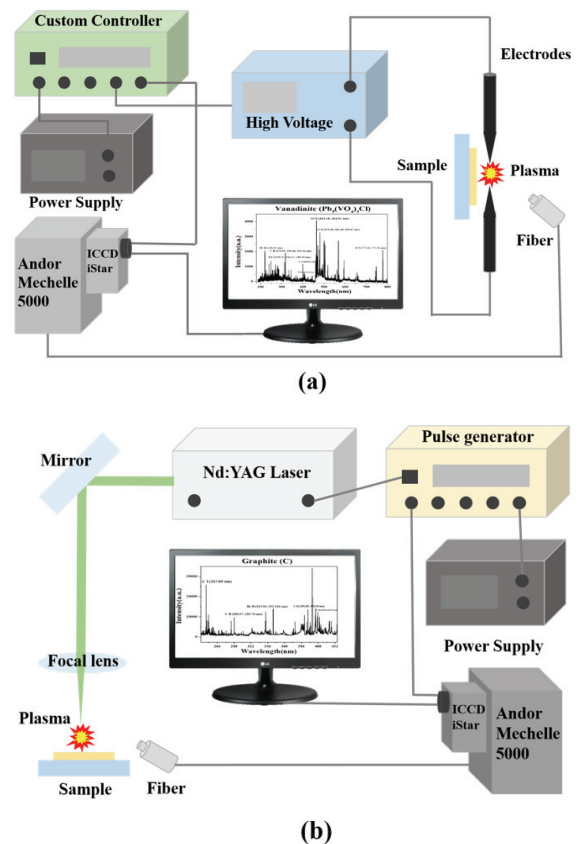


Fig. 1. Simple schematics for (a) compact SIBS and (b) conventional LIBS

하고 ICCD 시스템과 호환되는 소형 마이크로 제어 장치로 대체되었다. Fig. 2는 MCU를 사용하여 커패시터 충전 시간이 지난 후 전기 신호를 전송하여 ICCD 카메라의 게이트 온-오프를 제어하는 방법을 보여준다. 또한 컴퓨터와 SIBS 컨트롤러 간의 유선 어댑터를 대체하기 위해 무선 MCU 유형이 선택되었다. 공간을 절약하기 위해 컴팩트 한 크기의 부품이 만들어졌다. 상대적으로 이것은 장비 탑재 하중을 줄이고 미래의 행성 탐사를 위해 로버의 공적을 늘리는 데 있어 주요 이점으로 입증되었다.

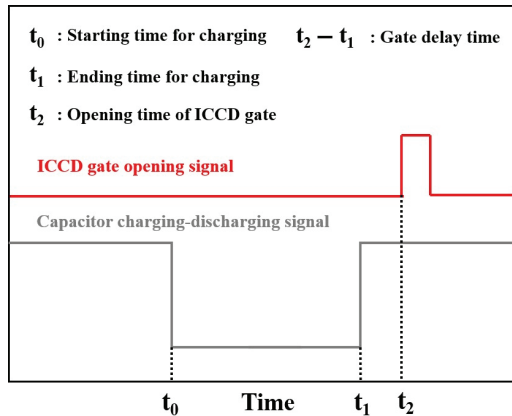


Fig. 2. Time flow chart of the electrical signal for the compact-sized MCU algorithm

2.3 실험 결과

앞서 언급했듯이, 부피가 큰 물질을 감지하기 위해 SIBS를 사용하는 주된 결함은 전극의 정확한 위치 지정이 어렵다는 것이다. 따라서 이러한 복잡성으로 인해 SIBS 방법을 추가로 개발하기 위한 선행 연구가 시작되었다[24]. 전극 배치의 기계적 어려움과 관계없이 실험은 엄청난 스파크 생성으로 인해 성공적으로 입증되었다. 고에너지 스파크는 샘플링 세기 및 감도에 영향을 미치는 강력한 플라즈마 생성을 보장한다. 반대로, 이 고에너지 스파크는 방출 신호 캡처의 효율성에 부정적인 영향을 미칠 수가 있는 높은 입계 수준의 플라즈마 연속체를 역으로 자극할 수 있다. 각 샘플에 대해 적절한 게이트 폭과 지연 시간을 설정하면 전체 스펙트럼 범위에서 플라즈마 연속체의 영향을 줄일 수 있다. Fig. 3은 대량의 플라즈마 형성의 결과로 지속적인 플라즈마 연속체의 진행을 보여준다.

대량의 플라즈마 형성으로 인해 공기 입자가 산소, 질소 및 수소로 분해되어 테스트 샘플에 화학 물질이 없음에도 불구하고 방출 선으로 표시된다. 공기 입자의 분해는 플라즈마 전압이 공기 입자의 파괴 전압을 초과함에 따라 유전 강도가 약화하여 발생한다. 따라서 공기의 화학적 조성에 해당하는 방출 선, 즉 N II (746.831 nm), O I (777.417 nm), O II (464.181 nm) 및 H I (656.285 nm)는 무시되었다.

SIBS와 LIBS의 방출 스펙트럼을 비교하기 위해 표 1에 나열된 샘플을 분석했다. Fig. 4에 표시된 두 방법 모두 고체상 분광법을 수행하는 데 유용했으며 펄스 에너지는 SIBS 및 LIBS에 대해 각각 2J 및 50mJ로 고정되었다. SIBS의 신호 강도는 에너지 생산량이 더 많아서 LIBS보다 상당히 높았다[4]. 1ms 및 1μs에서 동일한 게이트 폭과 지연 시간으로 서로 다른 플라즈마 연속체 결과가 생성되었다. 그 결과, SIBS (빨간색)의 방출 선은 더 정확하고 명확하게 반사되는 반면 LIBS (네이비 색상)의 결과는 플라즈마 연속체 활동의 영향을 받았다. 따라서, 스파크 유도

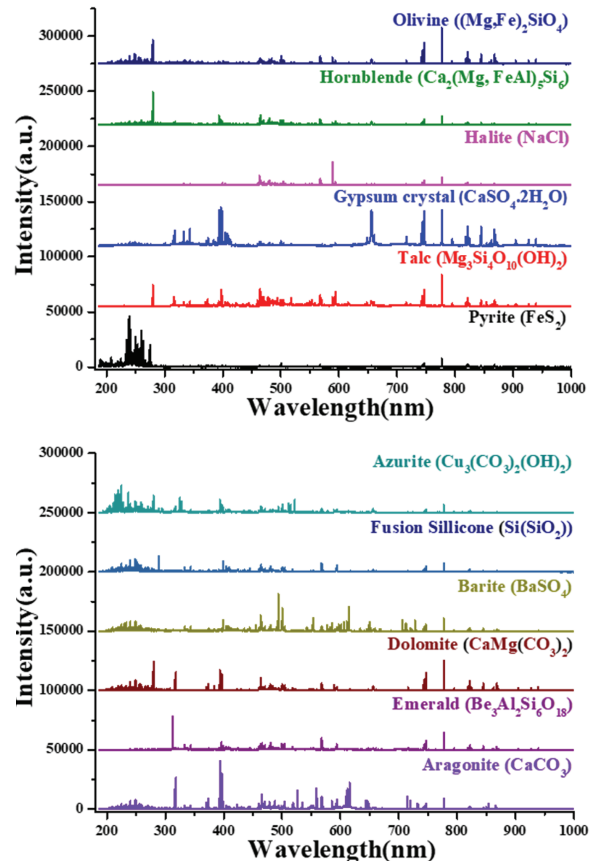


Fig. 3. SIBS emission spectrum of the tested rock samples

플라즈마는 강력한 플라즈마 생산으로 인해 레이저 유도 플라즈마와 달리 시료를 더 활발하게 여기시킬 수 있다고 추론할 수 있다.

Figure 4에서 볼 수 있듯이 SIBS는 LIBS보다 높은 강도의 피크로 훨씬 쉽게 금속 원소의 방출 범위 (220~400 nm)를 포착했다. 이것은 SIBS 기술이 예들 들어 spark-OES에서와 같이 80년대 철강 생산 과정에서 유사한 샘플의 대량 분석에 적합한 것으로 알려져 있음을 설명한다. 정량 분석을 위해 두 방법의 신호 대 잡음비(SNR)는 표준 편차(SD)에 대한 순 원자 방출 선 강도의 비율로 계산되었다. Aragonite 샘플에서 Ca II (393.366 nm) 라인의 SNR을 계산 인덱스로 설정했다.

Figure 5에서 볼 수 있듯이 LIBS에서 Ca II (393.366 nm) 라인의 SNR은 SIBS의 1.5배였으며, 이는 신호가 LIBS에서 더 민감하다는 것을 의미한다. LIBS의 원거리 레이저와 달리 고체 샘플에서 SIBS의 전극을 사용하는 것의 단점 중 하나인 일관되지 않은 지정위치 때문이다. SIBS (54.0777) 및 LIBS (86.4442) 각 SNR은 일반적으로 정량적 샘플링의 최소 수준으로 설정되는 SNR 30을 초과한다.

검출 정밀도를 결정하는 방법의 하나는 검출 한계 (LOD)를 얻는 것이다. LOD 데이터를 분석하기 전에

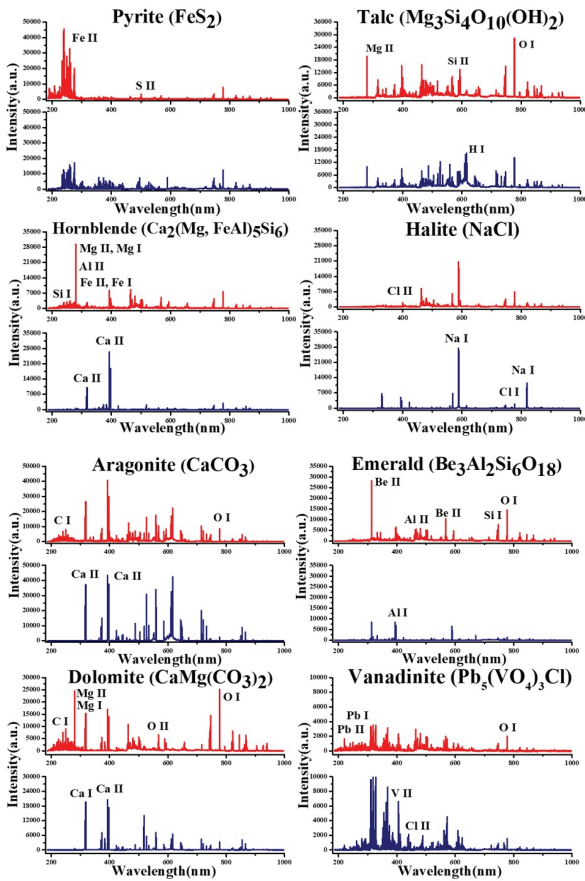


Fig. 4. Emission spectrum of the tested rock sample by both methods (SIBS : red coloured, LIBS : navy coloured)

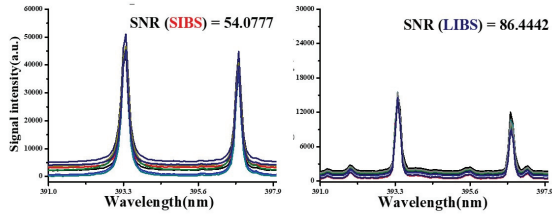


Fig. 5. SIBS and LIBS spectra of SNR at CaCO3 concentration

원자 중의 상위 수준에서 하위 수준으로의 전환에 해당하는 신호 강도를 식별해야 하며 이는 식으로 표현할 수 있다. Eq. (1):

$$I = FN_a^I A_{ul} \frac{g_u}{U_a} \exp\left(\frac{-E_u}{K_B T}\right) \quad (1)$$

$$LOD = \frac{3\sigma_b}{S} \quad (2)$$

I는 신호의 세기를 의미하며, F는 실험적 상수, N은 원자의 밀도, A는 원자 껍질 내의 transition 가능성이다. g는 위의 전자껍질에서의 퇴보 U는 온도에 의한

함수다. 선의 방출 강도 I는 Eq. (1) 플라즈마가 광학적으로 얇고 LTE(Local Thermodynamic Equilibrium) 조건에서 Boltzmann 분포를 따른다고 가정한다. 또한, 각 플라즈마의 온도와 밀도가 동일한 시료와 대기 조건에서 일정한 조건에서 신호 강도는 원소 농도에 비례한다.

LOD는 검출할 수 있고 식에서 계산할 수 있는 물질의 가장 낮은 양이다. Eq. (2), 여기서 σ 는 저농도의 표준편차이고 S는 교정 선의 기울기이다. 즉, 한 방법의 LOD가 다른 방법보다 작으면 다른 방법보다 더 정확하게 검출할 수 있다는 의미다. 방해석 표본이 사용되었고 Ca II (393.366 nm) 라인은 두 가지 방법으로 교정 곡선을 보여주기 위해 선택되었다.

Figure 6은 SIBS에서 LIBS까지 칼슘 (393.366 nm)의 검량선을 비교하였다. 칼슘의 질량 농도가 1000에서 5000ppm으로 증가함에 따라 신호 강도도 그에 따라 증가했다.

Table 3은 LIBS의 R2 값이 SIBS보다 높지만 RSD가 더 낮음을 보여준다. 이는 고체 샘플에 대한 SIBS의 일관되지 않은 성능 때문이다. SIBS의 R2 값

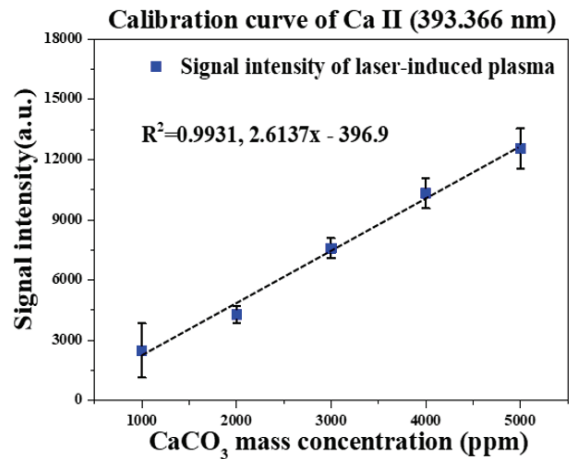
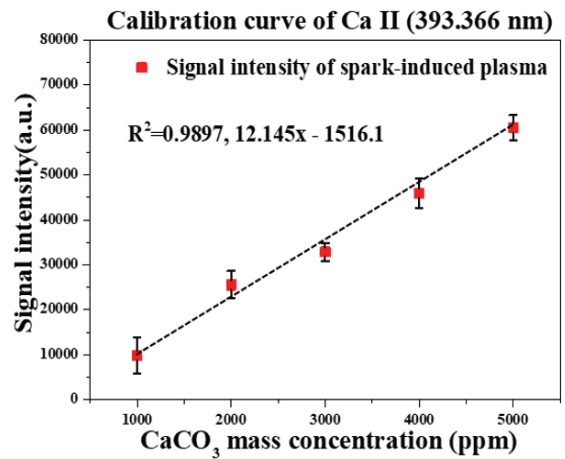


Fig. 6. CaII (393.366 nm) line calibration curve for SIBS and LIBS

Table 3. Comparison of SIBS and LIBS for Ca line intensity

Technique	R2 value	RSD(%)	LOD
SIBS	0.9897	2.9869	20 ppm
LIBS	0.9931	1.1568	78 ppm

(0.9897)은 LIBS (0.9931)보다 낮지만 정량적 SIBS에 의해 도출된 기울기는 LIBS보다 6배 더 높은 것으로 나타났다. 기울기 값은 식에서 볼 수 있듯이 LOD 값과 역 관계를 갖는다. Eq. (2), LOD는 SIBS 및 LIBS에서 각각 20ppm 및 78ppm이다. LOD 값이 낮으면 더 작은 입자를 검출할 수 있다. 따라서 낮은 LOD를 생성하는 SIBS는 낮은 농도 분석에서 더 높은 감도와 정확도를 갖는다.

현재 레이저 유도 분해 분광법은 화성 탐사에서 탐사선에서 사용되고 있다. Curiosity는 암석과 토양의 화학적 구성을 분석하기 위한 분광 도구로 ChemCam 장치를 가지고 있다. 최대 7미터의 원거리 범위를 갖는 이점으로 인해 레이저 유도 분광법이 널리 사용되었다. Maurice et al.[25]는 Curiosity에서 수집한 LIBS 데이터를 ChemCam 활동과 발견을 해석하는 속성으로 분석했다. 그들의 결과는 화성의 LIBS 신호가 지구상의 LIBS 신호보다 더 높은 신호 강도를 보였는데, 이는 Choi et al.[26]의 저압에서 LIBS 테스트를 통해 철저히 연구된 4.5 torr의 더 가벼운 압력 때문이다. 보고된 결과와 관련하여 다른 환경에서 SIBS에 의한 신호세기 향상 가능성도 높다. 논의한 바와 같이 SIBS는 몇 개의 부품만으로 더 강력한 신호를 제공하므로 간단한 전기 소스 입력만이 필요하다. 또한 신호 민감도 및 LOD 값은 두 방법의 비교 테스트 결과 LIBS보다 SIBS가 더 좋았다. LIBS의 주요 장점은 원거리 레이저 펄스를 사용한다는 것이다. 그러나 화성의 먼지 오염 수준으로 인해 이러한 이점은 무효화되었다. 이러한 먼지 간섭과 카메라 해상도의 한계는 ChemCam 원거리를 4m로 실질적으로 단축하는 데 영향을 미쳤다. 하지만 LIBS는 여전히 원격 제어 로버에 가장 최적화되고 편리한 응용 프로그램이다. 현재 우주 임무에서 SIBS가 선택되지 않았다는 사실은 다음과 같이 설명될 수 있다. (i) 논의된 바와 같이 SIBS의 전극은 자체 침식 문제로 인해 자주 교체되어야 한다. SIBS 재현성은 LIBS와 관련하여 구성 측면에서 더 낮다. (ii) SIBS는 패키징시 기계적 복잡성의 추가 문제를 필요로 하는 LIBS와 달리 면밀한 표면 분석이 필요하다. 그러나 SIBS가 부착된 로버 암이 확장되도록 설계되고 원거리 센서로 더 높은 정확도의 움직임을 가지며 최적의 전극 재료가 장착된 경우, 분광학에 대한 새로운 접근 방식으로 LIBS와 협력한 SIBS 구현은 미래 우주 탐사에 실현 가능한 개선을 제공할 것이다.

III. 결 론

본 연구는 미상의 벌크 샘플의 구성 성분을 실시간으로 감지하는 SIBS의 잠재성을 연구하였다. 방출선 피크, 신호 강도 및 LOD와 같은 실험적 지표를 LIBS의 지표와 비교했다. SIBS의 강한 에너지 스파크는 더 큰 플라즈마 볼륨을 생성하여 신호 강도를 높이고, 더 낮은 LOD는 SIBS가 LIBS보다 낮은 농도 샘플에 선호됨을 나타낸다. 또한, 문헌의 이전 작업과 비교할 때 크기를 최소로 줄이기 위해 최적의 SIBS 구성을 얻었다. 이것은 SIBS가 행성 임무를 위해 탐사선에 탑재될 수 있는 추가 이점이다. 저압 작업은 이번 우주탐사용 SIBS 연구로 포함되지 않았지만, 현재 작업은 소형 SIBS 장치를 통해 원격으로 환경의 알려지지 않은 광물에 대한 현장 분석을 수행하기 위한 세부 최적화 계획과 로드맵을 설명하였다.

후 기

본 연구는 서울대학교 정밀기계연구소와 연계된 중소기업기술정보진흥청의 지원을 받아 수행한 중소기업기술혁신개발사업(S2839656)의 연구결과입니다.

References

- 1) Miziolek, A. W., "Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications," Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- 2) Mussazzi, S. Z. and Perini, U. eds., *Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*, Springer, 2014, pp. 377~410.
- 3) Yang, J. H., Jun, H. M. and Yoh, J. J., "Double-pulse laser synchronization aimed at simultaneous detection of enhanced atomic and molecular signals at low pressure conditions," *Spectrochimica Acta Part B*, 157, 2019.
- 4) Huner, A. J. R., Piper, L. G. and Miziolek, A. W., "Spark-induced breakdown spectroscopy: a description of an electrically generated LIBS-like process for elemental analysis of airborne particulates and solid samples," Cambridge University Press 2006 pp. 585~614.
- 5) Letty, C., Pastore, A., Mastorakos, E., Balachandran, R. and Couris, S., "Comparison of electrical and laser spark emission spectroscopy for fuel concentration measurements," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 34, No. 3, 2010, pp. 338~345.
- 6) Hunter, A. J. R., Davis, S. J., Piper, L. G., Holtzclaw, K. W. and Fraser, M. E., "Spark-induced breakdown spectroscopy: a new technique for monitoring heavy metals," *Applied Spectroscopy*, Vol. 54, No. 4, 2000, pp. 575~582.

- 7) Kammermann, T., Kreutner, W., Trottmann, M., Merotto, L., Solitic, P. and Bleiner, D., "Spark-induced breakdown spectroscopy of methane/air and hydrogen-enriched methane/air mixtures at engine relevant conditions," *Spectrochimica Acta Part B*, 148, 2018, pp 152~164.
- 8) Srungaram, P. K., Ayyalasomayajula, K. K., Yueh, F. Y. and Singh, J. P., "Comparison of laser induced breakdown spectroscopy and spark induced breakdown spectroscopy for determination of mercury in soils," *Spectrochimica Acta Part B*, 87, 2013, pp. 108~113.
- 9) He, X. B., Chen, Y., Li, R. and Wang, F., "Femtosecond laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy and its application to the elemental analysis of aluminum alloys," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Issue 12, 2018.
- 10) Hassanimatin, M. M., Tavassoli, S. H., Nosrati, Y. and Safi, A., "A combination of electrical spark and laser-induced breakdown spectroscopy on a headed sample," *Physics of Plasmas*, Vol. 26, Issue 3, 2019, pp. 033~303.
- 11) Hahn, D. W. and Omenetto, N., "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community," *Applied Spectroscopy*, Vol. 64, Issue 12, 2010, pp. 333~366.
- 12) Scaffidi, J., Angel, S. M. and Cremers, D. A., "Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS," *Analytical Chemistry*, Vol. 78, 2006, pp. 24~32.
- 13) Popov, A. M., Colao, F. and Antoni, R., "Spatial confinement of laser-induced plasma to enhance LIBS sensitivity for trace elements determination in soils," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, 2010, pp. 837~848.
- 14) Dong, D. M., Jiao, L. Z., Du, X. F. and Zhao, C. J., "Ultrasensitive nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using a super-hydrophobic substrate coupled with magnetic confinement," *Chemical Communications*, 53, 2017, pp. 4546~4549.
- 15) Vega, C. G., Bordel, N., Pereira, R. and Sanz-Medel, A., "Evaluation of the temporal profiles and the analytical features of a laser ablation-pulsed glow discharge coupling for optical emission spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 121, 2016, pp. 47~54.
- 16) Wang, Y., Jiang, Y., He, X., Chen, Y. and Li, R., "Triggered parallel discharge in laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy and studied on its analytical performance for aluminum and brass sample," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 150, 2018, pp. 9~17.
- 17) Boumans, P. W., *Theory of Spectrochemical Excitation*, Springer, 1966.
- 18) Christensen, P. R., Bandfield, J. L. and Hamilton, V. E., "A thermal emission spectral library of rock-forming minerals," *Journal of geophysical research* 105, E4 2000.
- 19) Catling, D. C., "On Earth, as it is on Mars?," *Nature* 429, 2004, pp. 707~708.
- 20) Yao, S., Xu, J., Zhang, X. and Zhang, L., "Real-time measurement of constituents in solid materials using particle flow spark induced breakdown spectroscopy," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33, 2018, pp. 986~991.
- 21) Taefi, N., Khalaji, M. and Tavassoli, S. H., "Determination of elemental composition of cement powder by Spark induced breakdown spectroscopy," *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, Issue 7, 2010, pp. 1114~1119.
- 22) Rosenwasser, S., Asimellis, G., Bromley, B., Hazlett, R., Martin, J., Pearce, T. and Zigler, A., "Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 56, Issue 6, 2001, pp. 707~714.
- 23) Liu, P., Liu, J. M., Wu, D., Sun, L. Y., Hai, R. and Ding, H. B., "Study of spark discharge assisted to enhancement of laser-induced breakdown spectroscopic detection for metal materials," *Plasma Chem Plasma Process* 38, 2018, pp. 803~816.
- 24) Hunter, A. J. R., Wainner, R. T., Piper L. G. and Davis, S. J., "Rapid field screening of soils for heavy metals with spark induced breakdown spectroscopy," *Applied Optics*, Vol. 42, No. 12, 2003, pp. 2102~2109.
- 25) Maurice, S., Clegg, S. M., Wiens, R. C., Gasnault, O., Rapin, W., Forni, O., Cousin, A., Sautter, V., Mangold, N., Le Deit, L., Nachon, M., Anderson, R. B., Lanza, N. L., Fabre, C., Payre, V., Lasue, J., Meslin, P. Y., Leveill, R. J., Barraclough, B., Beck, L. P., Bender, S. C., Berger, G. J., Bridges, C., Bridges, N. T., Dromart, G. M., Dyar, D., Francis, R., Frydenvang, J., Gondet, B., Ehlmann, B. L., Herkenhoff, K. E., Johnson, J. R., Langevin, Y., Madsen, M. B., Melikechi, N., Lacour, J. L., Le Mouelic, S., Lewin, E. H., Newsom, E., Ollila, A. M., Pinet, P., Schroder, S., Sirven, J. B., Tokar, R. L., Toplis, M. J., d'Uston, C., Vanimanj, D. T. and Vasavapad, A. R., "ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars science Laboratory in Gale crater, Mars," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 2016, pp. 863~889.
- 26) Choi, S. J. and Yoh, J. J., "Laser-induced plasma peculiarity at low pressures from the elemental lifetime perspective," *Optics Express*, Vol. 19, No. 23, 2011, pp. 23097~23103.