

G-4 SEM/EDX를 이용한 디젤자동차의 개별분진에 관한 연구

A Study on Individual Diesel Particles by SEM/EDX

김혜진, 김수환, 김동술, *이종태

경희대학교 환경학과 및 환경연구센터, *국립환경연구원 자동차공해연구소

I. 서론

대기오염물질 중 입자상 물질은 인체 및 심미적 영향과 관련하여 각종 악영향을 준다. 대기질에 관한 효율적인 관리정책을 세우기 위해 입자상 오염물질의 성분, 오염원 및 이동에 관한 연구가 필요하다. 특히 개별입자의 분류에 기초한 수용모델은 오염원 확인은 큰 해상력을 갖는다 (Kim and Hopke, 1988). 이 과정에서 각 입자들을 순수군집 (homogeneous class)으로 분류하는 작업이 중요하다. 따라서, 개별입자에 대한 수용모델을 개발할 때 입자의 분류는 가장 중요한 첫번째 단계이다 (Xie and Hopke, 1994). 미세분진의 원소분석을 수행하기 위한 SEM/EDX 시스템의 분석력은 개별입자를 화학적으로 특성화하고, 해당입자들을 오염원에 따라 정량적으로 분석할 수 있는 유용한 기구이다. SEM/EDX 시스템에서, 입자의 크기, 모양 및 화학적 조성 등의 분석도 짧은 시간내에 수행할 수 있다.

디젤자동차는 주로 경유를 연료로 사용하여 압축착화에 의해 연소를 하므로 매연과 질소산화물을 다량 배출하게 된다. 특히 디젤자동차의 연소 특징인 고비점의 연료사용과 저온에서 연소되는 특성 때문에 소위 HC 중 입자상 배출이 많은데, 미연소된 탄소부분에 여러종류의 고비점 탄화수소가 흡착 또는 응축이 되고, 아울러 여러 종류의 금속, 수분 및 황산염이 부착되어 형성된다고 보고되고 있다. 본 연구에서는 디젤 자동차의 개별분진을 SEM/EDX로 분석하고, 여기서 얻은 물리적 변수 (직경, 프랙탈 차원)와 화학적 변수 (무기 원소의 농도)를 이용하여 오염원 분류표를 작성하고자 한다.

II. 영상분석에 관한 이론적 고찰

SEM에서 얻은 영상자료를 분석할 때, 입자의 형상과 크기는 대기에서의 체류시간, radiation, 및 반응에 대한 기본 자료이기 때문에, 이 물리적 정보는 매우 중요한 의미를 갖는다. 최근 분진 형상학에서 응용되고 있는 프랙탈 이론은 입자의 형상을 설명하는 체계적 이론이다 (Nyeki and Colbeck, 1995).

프랙탈 표면은 수학적으로 한정되지 않은 면적을 갖는다. 이 표면은 불규칙한 표면에 의해 둘러싸인 투영 면적보다는 크다. 또한, 측정 척도가 미세할 수록 증가하게 된다. 프랙탈 차원은 측정된 면적 대 측정기구의 크기를 log-log 축에 직선으로 도식할 때, 직선의 기울기가 된다 (Russ, 1995). 실제 표면의 프랙탈을 직접 측정하는 것은 비실용적이지만 (Russ, 1990), 표면적을 측정하기 위해 표면에 반복적으로 덮어주는 삼각형과 같은 (마치 한 물체의 둘레 길이를 측정하는 선처럼) 최소 구조적 요소를 사용하는 것은 이론적으로 가능하다.

프랙탈 표면의 영상은 빛의 산란에 의해서 또는 SEM의 이차전자에 의해 생성된다. 위치에 따른 밝기의 변화는 동일한 수학적 관련성을 갖는다는 의미로서, Hurst 계수법이나 rescaled range 분석법은 영상의 프랙탈 차원을 계산하는 효율적 방법이 될 수 있다. 이 방법은 영상의 가로선 점들의 밝기의 (혹은 세로) 최대 차이를 거리의 함수로써 표시한, 즉, log-log 축에 나타낸 결과의 직선 기울기는 영상의 프랙탈 차원과 직접 비례한다 (Russ, 1995).

프랙탈 한 모임의 픽셀 I의 차원 D는 아래와 같은 관계가 성립된다.

$$I = N r^D \quad (\text{식 1})$$

여기서, 영상 I는 기본 형태의 중복되지 않는 사본 N으로 분해된다. 각각은 실제로부터 r의 인자에 의해 범위가 설정된다. (식 1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{\log N}{\log \left(\frac{1}{r} \right)} \quad (\text{식 2})$$

이때, N과 r사이에 log-log 관계가 있으며, 만약 log(N)이 log(r)과 도면에 도식될 때, 해당 기울기가 D인 직선이 된다. Hurst 계수법은 이 관계를 이용한 근사법이다 (Parker, 1996).

III. 연구 방법

3.1 실험 방법

본 실험에서는 디젤트럭 (적재량 1톤)을 사시동력계 (DC-80, Clayton사) 상에서 CVS 75모드, 고속, 저속 모드로, 여지 (Teflon membrane filter; 직경 47 mm, pore size 0.2 μm; Gelman Science Co.)가 5~10 ng cm⁻²의 입자 질량 부하를 가지도록 입자상 불질을 포집하였다.

포집된 시료는 전처리 과정으로 전도성 물질인 Au로 코팅을 시킨 후, SEM (U.K., Leica Co. Cambridge Stereoscan 440)으로 영상분석을 하였고, 작동조건은 가속전압 20 kV, working distance 는 25 mm 이었다. 영상분석시 한 화소가 차지하는 면적을 통일하기 위해 전체분석에서 배율은 9,000 배로 고정시켰다. SEM과 연결된 EDX에서 개별입자의 화학적 정보를 얻을 수 있었다.

3.2 분진의 물리적 분석

분진의 물리적 변수는 영상분석으로써 얻을 수 있는데, 영상분석은 TIFF 파일 형식으로 전체 영상을 저장하여 256 grey level을 bi-level로 파일 변환을 수행한 후, 분진 입자의 면적이 차지하는 총 화소수에 한 화소 당 면적을 곱하여 분진 입자의 면적을 산출하였다. 입자의 광학직경(optical diameter)은 입자를 구형이라고 가정하고 산출된 면적에 입각하여 계산하였다. 또한 프렉탈 차원은 Hurst 계수법을 이용하여 계산하였다.

3.3 분진의 물리화학적 분석

EDX에서 나온 화학적 변수로는 Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br, Pb 등을 선정하였다. 변수 선정 후, 한 원소 값이 총 X-ray count의 제곱근의 두 배보다 작을 경우 noise로 결정하고 제외시켰다. 새로운 오염원 분류표를 만드는 과정 중 가장 중요한 것은 개별입자를 새로운 입자군으로 만들기 위해 유사한 입자군을 만드는 것이다. 입자군 분류 이전에 변수를 정규분포화시키기 위해 로그변환을 하였고, 군집분석으로 응집위계분석을 수행하여 개별입자를 유사한 입자군으로 분류한 후 대표값을 선정하였으며, 개별입자의 밀도를 산출하였다.

광학적 직경과 밀도를 이용하여 산출한 자료를 이용하여 공기역학적 직경(aerodynamic diameter)을 구하였다. 입자를 구형이라 가정하고 공기역학적직경으로 부피를 구한 후 여기에 밀도를 곱하여 개별입자의 질량을 계산하였으며, 최종 입자군에 대한 질량분율을 구하였다.

참고문헌

- Kim, D. and P.K. Hopke (1988) Classification of individual particles based on computer-controlled electron microscopy data, *Aerosol Science and Technology* 9:133-151.
- Nyeki, S. and I. Colbeck (1995) Fractal dimension analysis of single, in-situ, restructured carbonaceous aggregates, *Aerosol Science and Technology* 23:109-120.
- Parker, J.R. (1996) *Algorithms for Image Processing and Computer Vision*, Wiley Comp.
- Russ, J.C. (1990) *Computer-Assisted Microscopy, The Measurement and Analysis of Images*, Plenum Press., New York and London.
- Russ, J. C. (1995) *The Image Processing Handbook*, 2nd Ed., CRC Press.
- Xie, Y. and P.K. Hopke (1994) Use of chain code histogram method to quantify airborne particle shapes, *Aerosol Science and Technology* 21:210-218.