

PS19 (MA30) Ultrathin Window EPMA를 이용한 황사입자의 특성 분석 Characterization of Asian Dust Using Ultrathin Window EPMA

노 철언, 오 근영, 김 혜경, 전 영신¹⁾, R. Van Grieken²⁾

한림대학교 화학과, ¹⁾기상연구소 응용기상연구실, ²⁾Antwerp 대학 화학과

1. 서 론

최근에 개발된 ultrathin window를 장착한 electron probe X-ray microanalysis(EPMA) 분석법(Ro et. al., 1999; Osan et. al., 1999; Szaloki et. al., 1999)은 종래의 통상적인 EPMA 방법으로는 분석하기 어려웠던 탄소, 질소, 산소 등의 원소를 정량적으로 분석할 수 있는 가능성을 제시하였다. 개개 입자의 형태와 크기 뿐 아니라 화학조성에 대한 정보를 제공하는 EPMA 분석법은 대기 중 개개 입자에 대한 생성, 이동, 반응 및 소멸에 관한 자세한 정보를 제공하기 때문에 지난 20여 년간 이 분석법을 사용하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만 종래의 EPMA 분석법은 나트륨보다 낮은 원자번호를 가진 원소를 분석하지 못하고 따라서 대기 환경에서 중요한 역할을 하는 입자들에 대한 분석에 애로점이 있다. 예를 들면, 유기입자나 암모늄, 황산염, 질산염 입자들에 대한 단일입자분석은 탄소, 질소, 산소 원소에 대한 분석이 가능해야 한다.

최근에 개발된 EPMA 분석법은 개개 입자 중 탄소, 질소, 산소 등의 원소까지도 정량적으로 분석할 수 있기 때문에, 개개 입자의 화학 조성에 관한 자세한 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 새로운 EPMA 분석법을 이용하여 기존에는 직접 확인할 수 없었던 개개 황사 입자의 화학적 조성에 대한 분석을 행하였다.

2. 연구방법

황사 입자는 1999년 4월 4일 황하 상류 부근(38~48N, 100~115E)의 건조 지대에서 발원하여, 4월 5일 서울 상공까지 이동, 흩비(土雨)의 형태로 지상에 침적되었다. 강수시간은 4월 5일 16시 45분부터 4월 6일 00시 50분까지로 총 15mm의 강수량을 기록(기상청, 일기상통계표, 1999)하였으며, 이 때의 강수를 기상연구소(서울시 동작구 소재)에서 채취하였다. 이 때 채취한 시료에서 빗물이 증발하고 남은 황사 입자를 분석에 이용하였으므로, 물에 녹지않는 불용성 황사 입자가 분석되었고, 이 황사 입자와 비교하기 위하여 기상연구소의 지상 토양 입자도 채취하였다. 그리하여 황사 입자 500개와 토양 입자 300개(입자의 크기가 불규칙하여 막자 사발로 곱게 갈아서 사용함)를 분석에 이용하였다.

사용 기기는 OXFORD사의 ultra-thin window energy dispersive detector를 장착한 JEOL 733 electron probe micro-analyser로, 데이터 측정 시 사용한 전자빔의 에너지는 10kV, 전류는 0.5nA이고 개개 입자마다 10초동안 X-ray data를 측정하였다. 전자빔에 의한 개개 입자의 손상을 최소화하고 진공하에서 휘발하기 쉬운 화학종의 입자들을 분석하기 위하여 데이터 측정 중에는 시료의 온도를 액체 질소를 사용하여 -193 °C로 유지하였다.

개개 입자로부터 얻은 X-선 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-선 세기를 구하고, X-선 세기 데이터로부터 Monte Carlo 계산법을 이용하여 개개 입자에 존재하는 각 원소의 농도를 구할 수 있었다. 이로부터 개개 입자의 화학 조성에 대한 정량 분석이 가능한데, 이 분석법의 정확도는 10% 이내이다(Ro et. al., 1999; Osan et. al., 1999).

3. 결과 및 고찰

황사 입자와 토양 입자를 새로운 EPMA 방법으로 분석한 결과를 표1에 보였다. 수용액에 불용성인 황사 입자 중에 가장 많이 발견된 것은 aluminosilicate로써 500개의 입자 중에 61개(12.2%)를 차지한다. 반면에 토양 입자의 경우 가장 많이 존재하는 입자는 K 원소를 포함하고 있는 aluminosilicate이다(31.0%). 황사 입자와 토양 입자를 비교해 보면 aluminosilicate 입자들이 주된 화학종인 점에서는 유사

하지만, 황사 입자의 경우 K, Mg, Na, Fe 등이 포함된 다양한 종류의 aluminosilicate 입자가 존재하는 반면에 토양 입자의 경우 K를 포함한 aluminosilicate가 주된 화학종이고 상대적으로 aluminosilicate의 종류가 다양하지 않음을 알 수 있다. 또 다른 차이점으로는 황사 입자의 경우 SiO₂와 CaCO₃ 입자가 상대적으로 많이 존재하는 반면에 토양 입자의 경우 유기입자의 비율이 상대적으로 높았다.

새로운 EPMA 분석법을 적용하면 개개 입자가 두 가지 이상의 화학종으로 존재하는 경우(internal mixture) 그 화학종들을 규명할 수 있을 뿐 아니라, 최적의 경우에는 두 가지 이상의 화학종들의 상대적 농도도 분석할 수 있다. 황사 입자의 경우 두 가지 이상의 화학종으로 이루어진 개개 입자들에서 가장 많이 발견된 입자는 aluminosilicate와 탄소 화학종이 혼재하고 있는 입자이고(500개 중 96개), aluminosilicate와 CaCO₃ 화학종이 혼재하고 있는 입자들이 또한 존재하고 있다. 반면에 기상연구소 토양 입자의 경우 aluminosilicate와 탄소 화학종이 혼재하고 있는 입자만이 주로 발견되었다.

Table 1. Chemical Speciation of Individual Particles

Asian Dust (분석 입자 갯수: 500개)			토양 (분석 입자 갯수: 300개)		
	입자 수	in %		입자 수	in %
단일 화학종의 입자			단일 화학종의 입자		
aluminosilicate	61	12.2	aluminosilicate	20	6.7
K 포함 aluminosilicate	38	7.6	K 포함 aluminosilicate	93	31.0
K, Mg 포함 aluminosilicate	14	2.8	K, Fe 포함 aluminosilicate	9	3.0
K, Mg, Fe 포함 aluminosilicate	9	1.8	Mg, Fe 포함 aluminosilicate	4	1.3
Mg 포함 aluminosilicate	12	2.4			
Na 포함 aluminosilicate	14	2.8	Na 포함 aluminosilicate	4	1.3
Na, Mg 포함 aluminosilicate	13	2.6			
SiO ₂	26	5.2	SiO ₂	8	2.7
carbonaceous	42	8.4	carbonaceous	35	11.7
CaCO ₃	14	2.8	CaCO ₃	1	0.3
Internal Mixture 입자			Internal Mixture 입자		
aluminosilicate 와 carbonaceous 입자	96	19.2	aluminosilicate 와 carbonaceous 입자	78	26.0
aluminosilicate와 CaCO ₃ 입자	11	2.2			
합	350	70.0	합	252	84.0

참 고 문 헌

- Osan J., Szaloki I., Ro C.-U. and Van Grieken R.(1999) Light Element Analysis of Individual Microparticles Using Thin-Window EPMA: EMAS '99 6th European Workshop, European Micro Analysis Society, p.327, 1999.5.3.-7., Konstanz, Germany.
- Ro C.-U., Osan J. and Van Grieken R.(1999) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA: Anal. Chem., vol. 71, 1521-1528.
- Szaloki I., Osan J., Ro C.-U. and Van Grieken R.(1999) Quantitative Characterization of Individual Aerosol Particles by Thin-Window EPMA Combined with Iterative Simulation: Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXI, Turkish Chemical Society, 1999.9.5.-10., Ankara, Turkey.