

## AC4) Ultra-thin Window EPMA를 이용한 $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ 혼성의 단일 입자 분석 Analysis of Heterogeneous $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ Single Particle using Ultra-thin Window EPMA

노철언 · 오근영 · R. Van Grieken<sup>1)</sup>

한림대학교 화학과, <sup>1)</sup>Department of Chemistry, University of Antwerp(UIA)

### 1. 서론

대기 중에 존재하는 화합물의 반응을 연구하는 것은 대기 오염 화합물의 이동이나 소멸, 환경에의 영향을 파악하기 위하여 중요하다. 특히 입자상 물질과 기체상 화합물과의 반응을 명확히 이해하는 것은 대기 오염물질의 거동을 파악하는데 매우 중요하다. 입자상 물질을 분석하는 방법 중에 EPMA(Electron Probe X-ray Microanalysis)를 이용한 단일 입자 분석법(Single Particle Analysis)은 개개 입자의 형상과 크기 그리고 화학 조성에 대한 정보를 동시에 제공하기 때문에 개개 입자의 생성, 이동, 반응성, 소멸 그리고 환경에의 영향에 대한 자세한 정보를 얻을 수 있다. 최근에 개발된 ultrathin window를 장착한 EPMA 분석법(Ro, et al., 1999; Ro, et al., 2000; Osan, et al., 2000; Szaloki, et al., 2000)은 종래의 통상적인 EPMA 방법으로는 분석하기 어려웠던 탄소, 질소, 산소 등의 원소를 정량적으로 분석할 수 있음을 보였다. 본 연구에서는 여기서 더 나아가 heterogeneous한 단일입자를 분석하는 방법을 개발하였다.  $\text{CaCO}_3$  입자와 기체상  $\text{H}_2\text{SO}_4$  화합물과의 반응에 의해 형성된 heterogeneous한 단일입자, 즉 입자 내부는  $\text{CaCO}_3$ 이고 입자 표면은  $\text{CaSO}_4$ 로 되어 있는 입자를 분석하고 그 결과를 보였다.

### 2. 연구 방법

Silicon wafer 위에 deposit한  $\text{CaCO}_3$  입자들을 48시간동안  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로 포화시킨 반응실에서 반응시켜서, 입자 내부는  $\text{CaCO}_3$ 이고 입자 표면은  $\text{CaSO}_4$ 로 되어 있는 heterogeneous한 입자들을 만들었다. 비록  $\text{CaSO}_4$  화학종의 표면 두께를 다른 분석방법으로 확인할 수는 없었으나 EPMA 측정으로부터 입자 내부는  $\text{CaCO}_3$ 이고 입자 표면은  $\text{CaSO}_4$ 로 되어있음을 확인할 수 있었다.

데이터 측정은 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX 검출기를 사용한 JEOL Superprobe 733 SEM(Scanning Electron Microscopy)를 사용하여 행하였다. 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였고 data 측정시 전자빔의 에너지를 5, 10, 15, 20kV로 변화시켜 각 입자를 분석함으로써 화학종의 heterogeneity를 분석할 수 있었다. 각각의 입자들의 모양과 크기는 높은 배율의 secondary electron image를 통하여 알 수 있었고 이때 측정한 모양과 크기는 Monte Carlo Calculation에 사용하였다. Monte Carlo Calculation으로부터  $\text{CaSO}_4$  화학종의 표면층 두께에 대한 정보를 얻으려고 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

두 개의 화학종이 서로 다른 영역에 혼성으로(heterogeneous) 존재하는 입자의 경우, 일차전자의 에너지를 변화시켜 데이터를 측정함으로써 개개 입자의 조성과 heterogeneity를 분석할 수 있다. 일차전자의 에너지가 커질수록 일차전자가 입자내로 침투하는 영역(electron penetration depth)이 커지고, 따라서 입자내에서 각 원소마다의 특정 X-선이 생성되는 영역(X-ray generation depth)도 커지게 된다. 일차전자의 에너지를 변화시켜 데이터를 얻음으로써, 낮은 에너지의 일차전자를 사용하는 경우 입자의 표면 영역에서 발생하는 X-선을 검출하고 높은 에너지의 일차전자를 사용하는 경우에는 입자 내부 영역에서 발생한 X-선을 상대적으로 더 많이 검출한다(Ro, et al., 1999).

하지만 각 원소의 특정 X-선은 입자내에서 발생하여 X-선 검출기로 검출되는 과정에서, 입자 그 자체에서, 그리고 검출기에서 X-선이 흡수되면서 X-선 세기가 약화된다. 이러한 흡수효과는 원소의 X-선마다 그 정도가 다르므로, 측정한 X-선의 세기로부터 원소의 양과, 그로부터 개개 입자에 존재하는 화학종을 분석하는 것, 또한 본 연구의 경우와 같이 두 개의 화학종이 heterogeneous하게 존재하는 경우,

입자 표면에 존재하는 화학종의 두께에 대한 정보를 얻는 것은 X-선 세기로부터 원소의 농도를 정량적으로 구하여야만 가능하다. 이러한 목적으로 Monte Carlo 방법을 새롭게 개선하여 데이터 처리를 하였다.

<그림 1>에는 일차전자의 에너지를 5, 10, 20 kV로 바꾸어 가면서 얻은 X-선 스펙트럼을 보였다. C와 O 원소의 X-선 세기는 일차전자의 에너지가 변하더라도 비록 20 kV에서 가장 작은 세기를 보이지만, 큰 변이를 보이지 않고 있다. 하지만 S, Ca, Si 원소의 X-선 세기는 일차전자의 에너지가 커질수록 증가하고 있다. 따라서 일차전자의 에너지 변화에 따른 각 원소의 X-선 세기 데이터로부터는 단일입자의 heterogeneity에 대한 정보를 직접적으로 얻을 수 없다.

<그림 2>에는 수  $\mu\text{m}$  크기의 6개의  $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$  혼성 입자에 대하여,  $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$  화학종이 내부에 균일하게 존재하고 있다고 가정하고, 일차전자의 에너지 변화에 따른 각각의 원소별 농도(atomic fraction)를 Monte Carlo 계산으로 얻은 결과를 보였다. 만약  $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$  화학종이 입자에 균일하게 존재한다면 각 원소의 농도는 일차전자의 에너지에 변화하지 않고 일정해야 한다. 하지만 일차전자의 에너지가 증가할수록 C의 원소 농도는 증가하고 S 원소의 농도는 감소하고 있다. 이는  $\text{CaCO}_3$  화학종이 입자 내부에 존재하고  $\text{CaSO}_4$ 가 입자 표면에 존재한다는 것을 의미한다.

<그림 3>에는 전체 입경이 1.5  $\mu\text{m}$ 인  $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$  혼성입자에 대한 Monte Carlo 계산 결과를 보이고 있다. 전체 입경은 1.5  $\mu\text{m}$ 로 유지하면서  $\text{CaSO}_4$  표면층의 두께를 변화시켜가며, Monte Carlo로 계산한 X-선 세기 값과 측정된 X-선 세기 값과의 비율을 일차전자의 에너지가 5와 10 kV인 경우에 도시하였다. Ca와 O 원소의 비율은  $\text{CaSO}_4$  표면층의 두께가 변하더라도 거의 일정하게 유지되고 있고, 이는 Ca와 O 두 원소 모두 표면층과 입자 내부에 비슷하게 존재하고 있기 때문인 것으로 파악한다. C 원소의 경우  $\text{CaSO}_4$  표면층의 두께가 감소할수록 계산값이 증가하고 있고, S의 경우는 그 반대로 계산값이 감소하고 있다. 이는 C 원소가 입자 내부에 존재하고 S 원소는 표면에 존재하기 때문이다. 각 원소에 대하여 계산값과 측정값이 가장 근접하는 것은 5 kV인 경우 표면층의 두께가 75 nm인 경우였다. 일차전자의 에너지가 10, 15, 20 kV일 경우에 측정값과 계산값이 가장 근접하는 경우는 표면층의 두께가 각각 140, 120, 130 nm일 때이고, 모든 경우에 각 원소의 측정값과 계산값과의 차이는 20%이내이다. 비록 5 kV의 결과가 다른 값들과 차이를 보이고 있으나, 본 연구의 결과는 혼성의 단일입자를 준정량적으로 분석할 수 있음을 처음으로 보인 것이다. 하지만 본 연구 결과에서 나타난 계산값과 측정값의 차이에 대하여, 그 요인으로써  $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$  혼성 입자에서 두 화학종의 경계가 뚜렷하지 않을 가능성과, 표면층에  $\text{H}_2\text{SO}_4$  화학종이 존재할 가능성, 그리고 Monte Carlo 계산이 정확하지 않을 가능성이 있고, 이것에 대하여 더 연구가 진행되고 있다.

#### 참고 문헌

- Osan J., Szaloki I., Ro C.-U. and Van Grieken R.(2000) Light Element Analysis of Individual Microparticles Using Thin-Window EPMA : *Mikrochimica Acta*, vol. 132, pp. 349~355.
- Ro C.-U., Osan J. and Van Grieken R.(1999) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA : *Analytical Chemistry*, vol. 71, pp. 1521~1528.
- Ro C.-U., Osan J., Szaloki I., Oh K.-Y., Kim H. and Van Grieken R.(2000) Determination of Chemical Species in Individual Environmental Particles Using Ultra-thin Window EPMA : *Environmental Science & Technology*, vol. 34, pp. 3023 ~ 3030.
- Szaloki I., Osan J., Ro C.-U. and Van Grieken R.(2000) Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation : *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 55, pp. 1017~1030.

Figure 1. X-ray spectra for a spherical particle of 1.5  $\mu\text{m}$  diameter at the different primary electron energies.

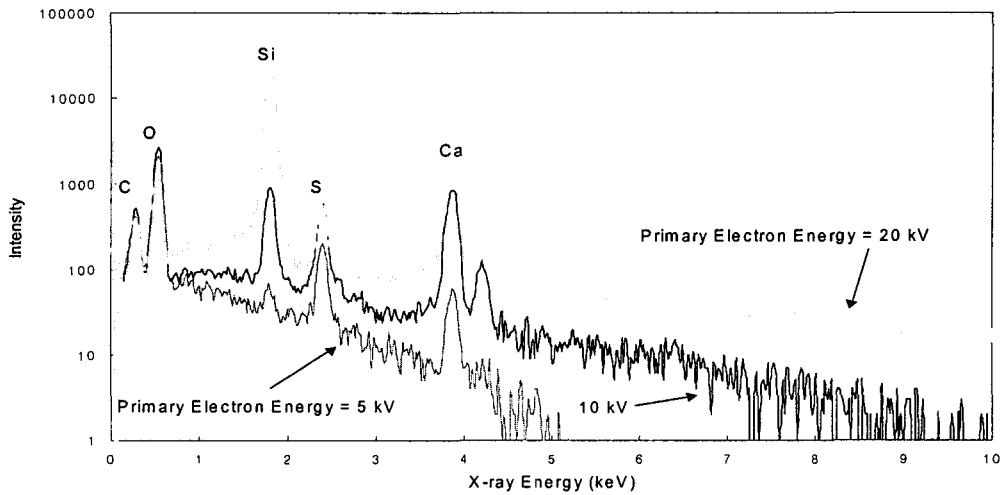


Figure 2. Calculated atomic fractions of each elements, normalized to a maximum, when  $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$  single particle is assumed homogeneous.

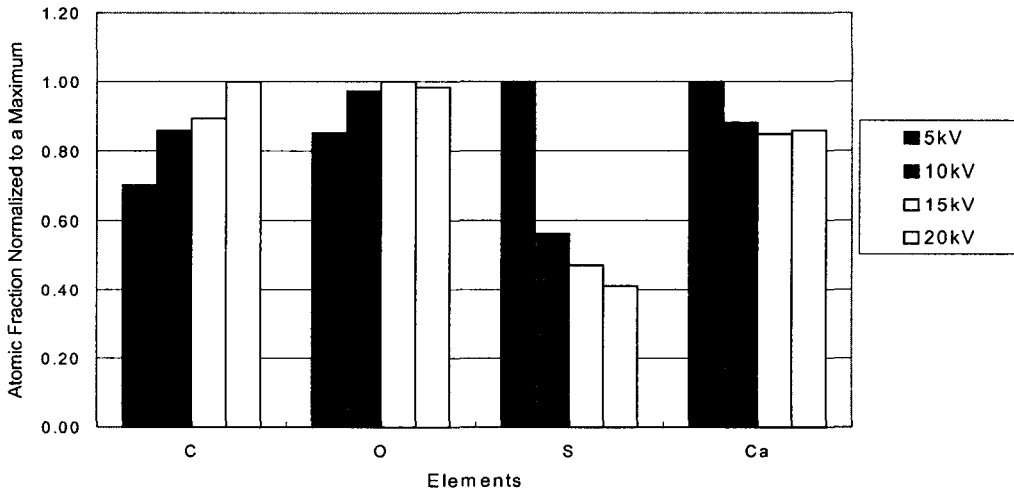
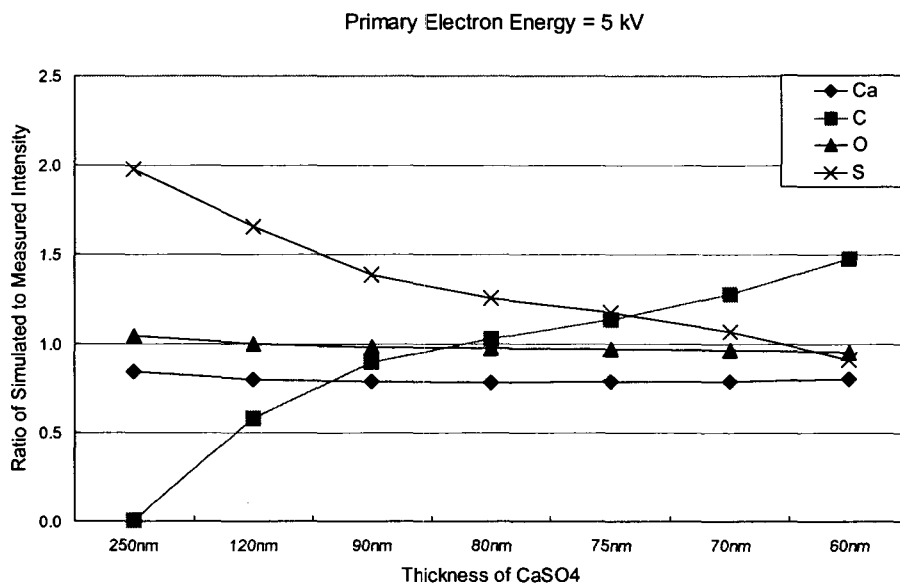


Figure 3. Ratios of simulated-to-measured X-ray intensities with the variation of the CaSO<sub>4</sub> surface thickness for a spherical CaCO<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> particle of 1.5 μm diameter (A) with 5 kV primary electron energy beam and (B) 10 kV.

(A)



(B)

