

PA43) Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis를 이용한 제주도 고산에서의 입자상물질의 단일 입자 분석 Single Particle Characterization of Aerosols at Cheju Island, Korea, Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis

안용훈, 노철연, 김혜경⁽¹⁾

한림대학교 화학과, ⁽¹⁾한림대학교 자연과학연구소

1. 서 론

Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment (ACE-Asia) Project의 1차 집중 관측기간 중에 2001년 4월 4일부터 일주일 동안 제주도 고산에서 채취한 시료에 대하여 low-Z electron probe X-ray microanalysis (low-Z EPMA)를 이용한 입자상물질의 단일 입자 분석을 수행하였다.

시료채취 장소인 제주도는 대기 중 입자상물질에 대한 대륙과 해양의 영향을 연구하는데 이상적인 장소이다. 왜냐하면 제주도는 한반도, 중국대륙, 일본, 그리고 황해로 둘러 쌓여있어서 대륙간의 영향을 많이 받지만 그 자체가 청정지역이라 측정결과의 해석이 용이하기 때문이다.

최근 개발된 low-Z EPMA기술을 이용한 단일 입자 분석법은 ultra-thin window energy dispersive X-ray spectrometer (EDX)를 이용하여 C, N, O 와 같은 대기 환경분야에 중요한 low-Z 원소를 정량적으로 분석할 수 있다. 또한 이 방법은 대기 중 개개 입자에 대한 화학 조성을 정량적으로 분석할 수 있으므로 개개 입자의 화학종을 파악할 수 있기 때문에 대기 중 입자상 물질의 발생원, 이동, 반응, 소멸에 관한 자세한 정보를 제공할 수 있다. 따라서 본 연구의 결과로 제주도 입자상 물질에 대한 자세한 정보를 얻을 것으로 기대한다.^[1]

2. 연구 방법

시료채취는 공기 역학적 입경에 따라 입자상 물질을 포집하기 위해 7단의 May cascade impactor를 사용하였고 2001년 4월 4일부터 10일까지 제주도 북제주군 한경면 수월봉 (126°10' E, 33°17' N)으로 약 70m 높이의 절벽에서 바다로부터 10m정도 들어온 곳에 있는 콘테이너 박스 부근에서 측정하였다. May cascade impactor의 cut-off diameter는 유속 20L/min에서 1단은 16 μ m, 2단은 8 μ m, 3단은 4 μ m, 4단은 2 μ m, 5단은 1 μ m, 6단은 0.5 μ m, 7단은 0.25 μ m이다. 일반적인 포집 시간은 6단이 1분, 각 단으로 올라 갈수록 시간이 증가하여 1단에서는 3시간 정도이다.

측정은 Oxford Link ATW ultra-thin window EDX 검출기를 사용한 JEOL 733 electron probe micro-analyser를 사용하여 수행하였다. EDX 검출기의 분해능은 Mn-K α X-ray에 대해서 150 eV이고 각 입자에 대한 X-ray 스펙트럼은 CANBERRA S100 multichannel analyser를 사용하여 얻었다. 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였고 data 측정시 사용한 전자빔의 에너지는 10 kV, 전자빔의 전류는 1.0 nA이고, 개개 입자마다 10초 동안 X-ray data를 얻었다. 전자빔에 의한 개개 입자의 손상을 최소화하고 진공하에서 휘발하기 쉬운 화학종의 입자들을 분석하기 위하여 시료의 온도를 -193°C로 유지하였다. 각각 입자들의 크기는 back scattered electron image를 통하여 알 수 있었다. 각 입자들 화학 원소의 순수한 X-ray 세기는 AXIL 프로그램을 사용한 비선형 최소자승법에 의하여 구하였다. 개개 입자로부터 얻은 X-ray 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-ray 세기를 구하고, X-ray 세기 data로부터 Monte Carlo calculation을 이용하여 개개입자에 존재하는 각 원소의 농도를 구할 수 있다. 이로부터 개개입자의 화학조성에 대한 정량 분석이 가능한데, 이 분석법의 정확도는 10% 이내이다.^{[2][3]}

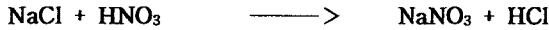
3. 결과 및 고찰

low-Z EPMA를 이용하여 일주일동안 제주도 고산의 입자상 물질을 분석한 결과, 해염 입자가 대기중에서 반응한 결과물인 (Na,Mg)NO₃형태의 입자들이 많이 발견된 것에 비하여 순수한 해염 입자인 (Na,Mg)Cl형태의 입자들은 소수만 발견되었다.

low-Z EPMA 방법을 이용하면 입자상 물질의 화학적 특성에 대한 자세한 정보를 얻을 수 있는데, 일 예로 2001년 4월 6일에 채취한 시료를 분석한 결과를 그림 1에 보였다.

2001년 4월 6일에 채취한 시료는 총 1559개의 입자를 분석하였는데 시료전체 입자 중 가장 많이 발견된 화학종은 해염에서 파생된 Mg가 포함되어있는 NaNO₃ ((Na,Mg)NO₃로 그림 1에 표기됨)로, 총 1559개의 데이터 중 538개(34.5%)가 발견되었고 그 다음으로 aluminosilicate입자가 178개(11.4%), NaNO₃ 입자가 134개(8.6%)가 관찰되었다. 전체적으로 해염에서 파생되어 대기중에서 반응한 Mg가 포함되어있는 NaNO₃와 Mg가 포함되지 않은 NaNO₃는 총 672개(43.1%)가 발견된대 비해 반응되지 않은 순수한 해염 입자인 Mg가 포함된 NaCl ((Na,Mg)Cl/O로 그림 1에 표기됨)은 단지 총 1559개의 데이터 중 27개(1.7%)만이 발견되었다.

(Na,Mg)NO₃입자는 해염 입자가 대기 중 HNO₃와 다음과 같은 반응으로 생성된 것임을 알 수 있다.



aluminosilicate입자는 aluminium oxide와 silicon oxide가 주성분으로 그림 1에서 보는바와 같이 조대 입자 영역(stages 1, 2, 3)에서 많이 발견되었다. aluminosilicate입자의 경우 K, Na, Fe, Ca, Mg 등 원소들이 함께 발견되는데 여기에서는 그러한 다양한 종류의 aluminosilicate를 모두 하나의 화학종으로 분류하였다

인위적으로 발생하는(NH₄)₂SO₄는 미세영역(stage 5, 6)으로 갈수록 상당량 발견되었다.

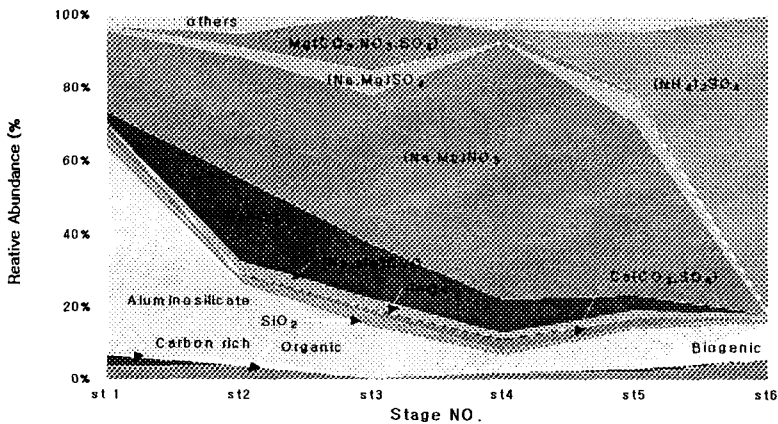


Figure 1. Relative abundance of each chemical species in Kosan sample (April 6, 2001).

참 고 문 헌

- [1] Ro, C.-U., J. Osan and Van Grieken, R (1999) Anal. Chem. Vol. 71, 1521-1528.
- [2] Ro, C.-U., K.-Y. Oh, H. Kim, J. Osan, J. de Hoog, and R. Van Grieken (2001) Atmos. Environ. Vol. 35, 4995-5005.
- [3] Ro, C.-U., K.-Y. Oh, H. Kim, Y.-P. Kim, C.-B. Lee, K.-H. Kim, C.-H. Kang, J. Osan, J. de Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2001) Environ. Sci. Technol. Vol, 35, 4487-4494.