

**PA42) Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis를
이용한 불균일 NaCl-Na₂SO₄ 입자의 분석
Characterization of Heterogeneous NaCl-Na₂SO₄
Particles Using Low-Z Electron Probe X-ray
Microanalysis**

구희준 · 안용훈 · 김혜경¹⁾ · 노철연

한림대학교 화학과, ¹⁾한림대학교 자연과학연구소

1. 서 론

대기 중의 황산염 입자는 인체 건강에 좋지 않은 영향을 미칠 뿐 아니라, 지구에 유입되는 빛을 산란시키고 구름을 생성하는 핵으로 작용함으로써 직·간접적으로 햇빛을 차단하여 전지구적 기후 변화에 상당한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 황산염 입자는 대기 중 SO₂의 산화에 의해 주로 생성되는데, 지금까지의 대기 모델을 활용한 연구에 의하면 대기 중의 SO₂의 양에 비해 황산염의 양은 과소 평가되고 있다. 이는 대기 중 황산염의 생성에 대한 대기 화학 반응기전이 제대로 파악되지 않아서 global scale의 예측이 불확실하기 때문이다. 최근에 해염입자를 매개로 하는 황산염의 생성기전이 보고되었는데^[1], 해염입자와 SO₂의 반응에 의한 황산염의 생성 반응은 OH radical에 의해서 증진되어, 이로부터 생성된 황산염입자는 응축에 의해 생성된 황산염보다 입자의 크기가 상대적으로 크기 때문에 침착에 의해 대기 중에서 제거되는 속도가 빨라서 대기 중에 부유하는 황산염의 양이 대기 모델에서 예측하는 것보다 작게 측정된다고 주장하였다.

해염입자를 매개로 기체상 황산화물이 반응하는 동안에 입자의 내부는 NaCl이고 표면은 Na₂SO₄인 입자가 생성되는데 이러한 불균일한 대기 입자의 내부와 표면을 구성하는 각각의 화학종의 분석이 가능하면 대기화학 반응을 직접적으로 규명할 수 있게 된다. 지금까지 C, N, O 등의 low-Z 원소들을 정량 분석할 수 있는 low-Z electron probe X-ray microanalysis (low-Z EPMA) 방법이 개발되어 대기입자 분석에 이용되어 왔는데, 본 연구에서는 전자빔의 에너지를 변화시키는 low-Z EPMA 분석방법을 적용하여 NaCl-Na₂SO₄ 불균일 입자의 분석 방법을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법 및 data처리

입자의 내부는 NaCl이고 표면은 Na₂SO₄인 불균일 입자의 제조를 위하여 NaCl과 황산 기체와의 반응을 시도하였다. sample 제조는 유리 슬라이드에 기질로 Al foil을 붙인 후, 이 Al foil 위에 10 μ m 이하의 NaCl 입자를 풍치지 않게 흩뿌린 후, 유리 샬레에 진한 황산용액을 담고 뚜껑에 NaCl이 붙어있는 슬라이드를 테이프로 고정시켜 덮어서 놓았다. 실온에서의 황산의 증기압이 낮기 때문에 NaCl과 황산용액의 거리를 3-5mm로 유지하였다. NaCl이 황산기체에 노출된 시간을 12시간 간격으로 sample을 제조하였다.

개개 입자의 X-ray 스펙트럼의 측정은 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectrometry) 검출기를 장착한 Hidachi S-3500N SEM (Scanning Electron Microscope)을 사용하였고, 검출기의 분해능은 Mn-K α X-ray에 대해 133 eV이고 개개 입자의 X-선 스펙트럼은 EMAX로 기록하였다. 측정은 5, 10, 15, 20kV의 4가지 다른 가속전압 하에서 이루어졌고 beam current는 1.0 nA 이었으며 각각의 입자에 대해 20초의 X-ray data acquisition time을 적용하였다. 입자를 구성하는 각 원소의 X-ray 세기의 비율은 입자의 형상이나 입자의 크기에 의존하므로 본 연구에서는 각 노출시간마다 입자의 크기가 1~3 μ m 사이인 입자 5~10개의 X-ray data를 얻어 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

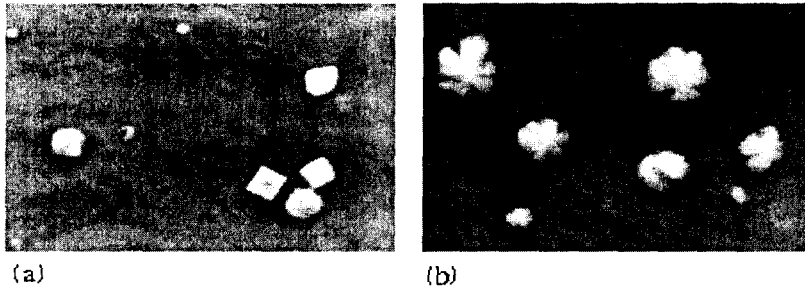


그림 1. H₂SO₄와 반응한 NaCl 입자들 (a) 36시간 (b) 84시간

그림 1은 NaCl을 황산 기체에 노출된 시간이 36시간 및 84 시간 경과한 입자의 SEM 이미지로서 반응의 진행에 따른 입자의 형상 변화를 알 수 있다. 입자의 크기는 1-3 μ m 이다. <그림 2>는 전자빔의 가속전압 5 kV와 15 kV에서 얻은 각 원소, 즉 O, Na, S, Cl의 X-ray 세기의 변화를 반응 시간에 따라 비교한 것이다. 가속전압 5, 10, 15, 20 kV에서 얻은 모든 결과가 <그림 2>에 보인 것과 같이 반응 시간이 경과함에 따라 황산염에 의한 O와 S의 세기는 48 시간에서 급격히 증가하고 NaCl에 포함된 Cl은 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 NaCl 입자가 황산 기체와 반응하여 Na₂SO₄가 생성됨을 알 수 있는데 이 반응은 본 연구의 조건에서는 36시간과 48시간 사이에 일어나는 것으로 생각된다. 앞으로 반응이 이루어지는 36-48 시간 사이에 반응 시간대를 조밀하게 하여 표면의 두께가 다른 불균일 입자를 제조하여 전자빔의 에너지를 변화시켜 얻은 X-ray 스펙트럼을 분석하고 Monte Carlo simulation을 이용하여 입자 표면의 조성 및 두께를 측정하려고 한다^[2].

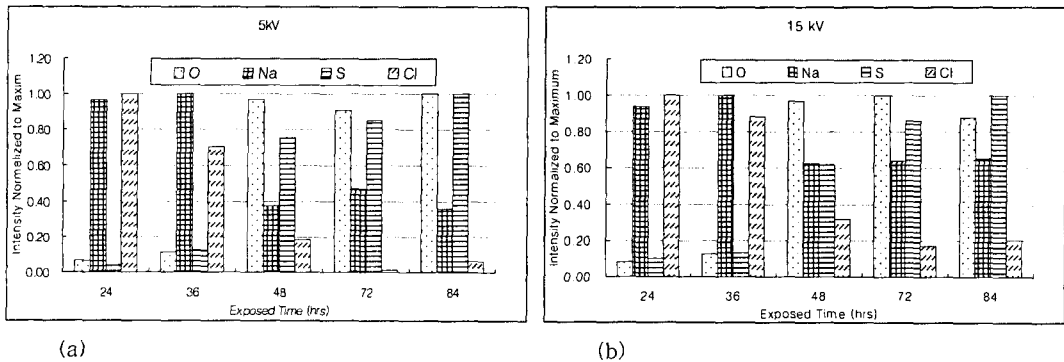


그림 2. 시간에 따른 각 원소의 intensity 비교 (a) 5kV (b) 15kV

참고 문헌

- Alexander Lasken, Daniel J. Gaspar, Weihong Wang, Sherri W. Hunt, James P. Cowin, Steven D. Colson, Barbara J. Finlayson-Pitts (2003) Reactions at Interfaces As a Source of Sulfate Formation in Sea-Salt Particles, *Science*, vol. 301, pp. 340-344.
- Chul-Un Ro, Keun-Young Oh, Janos Osan, Johan de Hoog, Anna Worobiec, and Rene Van Grieken (2001) Heterogeneity Assessment in Individual CaCO₃-CaSO₄ Particles Using Ultrathin Window Electron Probe X-ray Microanalysis, *Analytical Chemistry*, vol.73, pp. 4574-4583.