한국대기환경학회 2005 추계학술대회 논문집
Proceeding of the 40th Meeting of KOSAE(2005)
Korean Society for Atmospheric Environment

4A5) Low-Z particle EPMA를 이용한 mineral dust와 해염입자의 질산염, 황산염 입자 생성에 대한 직접적인 측정 결과

Direct Observation of Nitrate and Sulfate Formations from Mineral Dust and Sea-salts Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis

황희진 · 김혜경[1] · 노철언
인하대학교 화학과, [1]인하대학교 기초과학연구소

1. 서 론

대기입자의 물리적, 화학적 특성 규명은 지구 대기 환경 분야에서 매우 중요하다. 대기입자는 태양으로부터 오는 빛 에너지를 직접 반사시키거나 혹은 구름의 응축핵으로 작용하여 구름 형성을 도움으로써 간접적으로 태양 빛 에너지를 반사시키면서 지구온난화의 진행을 감쇄시킨다는 사실이 잘 알려져 있다. 온실기체의 지구온난화 기여도는 구체적으로 잘 알려져 있는 반면에 대기입자의 역 기여도에 대한 추정치는 불확실성이 높다. 그 이유는 온실기체의 발생량, 대기 중 반응, 수명 등에 대한 정확한 과학적 데이터는 축적되어 있으나, 대기입자의 특성에 대하여는 아직 잘 파악하고 있지 못하기 때문이다. 대기입자의 지구온난화에 대한 역 기여도의 정확한 추정은 대기입자의 대기 중에서의 반응을 확실히 이해함으로써 가능하게 된다. 이러한 까닭으로 에어로졸 입자들의 물리화학적 특성변화 연구에 대한 관심이 증가하고 있다. 본 발표에서는 low-Z particle electron probe X-ray microanalysis (EPMA) 단일입자 분석법을 이용하여 mineral dust와 해염입자가 대기 중에서 SO_x, NO_x와 같은 가스상 오염 물질들과 화학반응하여 생성되는 질산염, 황산염 입자를 직접적으로 관찰, 분석한 결과를 보이고자 한다.

2. 연구 방법

대기 입자 시료 채취는 황사가 발생했던 2002년 11월 11일 강원도 춘천시 소재의 한림대학교 이공학관 옥상(해발 195m)에서 행하였다. 시료 채취는 7단의 May cascade impactor를 사용하였다. cascade impactor 각 단의 채취 cut-off 입경은 유속 20 L/min에서 6단은 0.5 ㎛, 5단은 1 ㎛, 4단은 2 ㎛, 3단은 4 ㎛, 2단은 8 ㎛, 1단은 16 ㎛이다. 황사 입자의 단일입자분석은 한국기초과학지원연구원 춘천센터의 Hitachi사 SEM S-3500N과 Oxford사 ultra-thin window EDX 검출기를 사용하여 개개 입자의 X-ray 스펙트럼을 얻었다. 검출기의 분해능은 Mn-K_α X-ray에 대해서 133 eV이다. 각 입자의 X-ray 스펙트럼은 EMAX software로 기록하였고 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였다. 시료 분석 시에 전자빔의 가속 전압은 10 keV, 1 nA의 beam current, 10초의 X-ray data acquisition time을 사용하였다. 개개 입자로부터 얻은 X-ray 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-ray 세기를 구하고, X-ray 세기 데이터로부터 Monte Carlo 계산법을 이용하여 개개입자에 존재하는 각 원소의 농도를 구한 후 expert system을 이용하여 개개 입자의 화학종을 정량적으로 분석, 분류하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 황사는 봄철에 발생하나 매우 이례적으로 2002년에는 11월에 가을 황사가 발생하였다. 이는 황사보고 이래 1991년 11월 이후 두 번째로 기록되는 가을 황사였으며 그 발원지는 고비와 내몽골 사막이었다. 본 연구자들은 2000-2002년에 발생한 황사 입자를 분석하여 그 결과를 보고한 바 있다 (Ro et al. 2005; Hwang and Ro, 2005). 이 연구의 목적 중 하나는 황사가 발생하여 우리나라로 장거리 이동하는 동안 황사 입자들이 어떠한 화학적 변화를 겪게 되는지 밝히는 것이었다. 황사 입자의 분석 결과,

각각의 황사는 다른 특징을 가지고 있었으며 이 중 2001년 5월 17일과 2002년 11월 11일의 황사 입자들이 장거리 이동 중 광범위하게 반응하였음을 확인할 수 있었다. 따라서 더 자세한 화학적, 형태학적 정보를 얻기 위해 2002년 11월 11일 황사 시료에서 3단 (cut-off 입경: 4 ㎛) 시료를 택하여 수동으로 총 178개의 입자를 측정, 분석하였는데 이 중 반응한 입자가 81개였다. 이들의 대부분은 $CaCO_3$ (54개)와 해염 (26개) 입자들의 화학 반응으로 생성된 것임을 확인할 수 있었다. 대표적인 secondary electron image를 그림 1에 보였다. 그림 1의 secondary electron image로부터 어떤 입자가 반응한 입자인지 매우 쉽게 파악할 수 있다. 반응한 입자는 원자번호가 작은 원소를 함유하기 때문에 수집 기질로 사용된 Ag와 큰 명도차를 보이게 되고, 이로 인해 어두운 그늘을 가진 입자는 반응한 입자임을 알 수 있다.

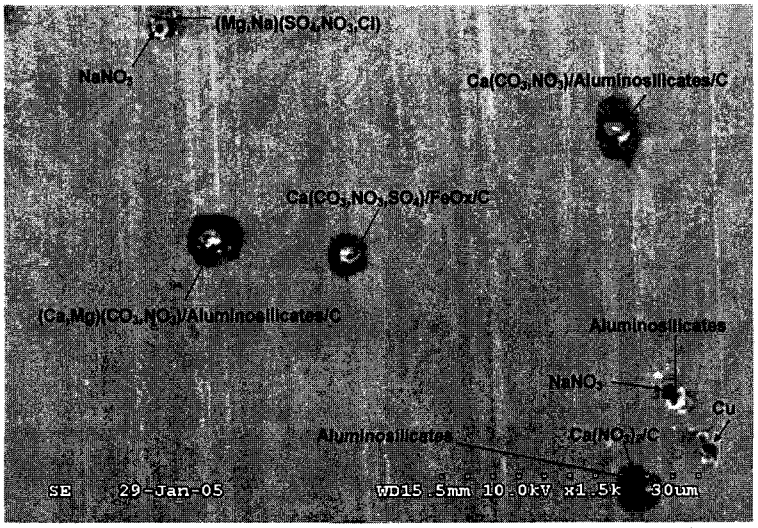

Fig. 1. An exemplar secondary electron image on which chemical species of individual particles are denoted.

그림 1에서 보는 바와 같이 $CaCO_3$ 입자의 대부분은 NO_x와 반응이 일어나 $Ca(CO_3,NO_3)$ 입자로써 존재하였으며, 54개의 반응한 $CaCO_3$ 입자 중 하나만이 $CaSO_4$ 입자로 반응이 진행되어 있었고, 14개의 $CaSO_4$를 포함하고 있는 반응한 입자는 동시에 질산염과 혼재되어 있었다. 또한 몇몇 반응한 $CaCO_3$ 입자들의 중심부에는 aluminosilicates, Fe oxide 등과 같이 반응하지 않는 광물들로 이루어져 있고, 입자의 바깥 부분은 반응한 $CaCO_3$ 화학종으로 존재하는 것이 관찰되었다. 해염 입자는 $NaNO_3$ 입자, $NaNO_3$와 $Mg(NO_3)_2$가 internal mixture로 혼재되어 있는 입자들로 관찰되었다. 그리고 Mg, Cl과 같은 다른 원소들이 전혀 없는 $NaNO_3$ 입자는 secondary electron image를 통해, 그들이 포집되기 전에 대기 중에서 액적 상태의 해염 입자들이 $NaNO_3$ 입자로 재결정화가 일어났음을 알 수 있다. $NaNO_3$ 입자는 주위에 어두운 부분이 없이 전체가 모두 밝게 보였기 때문이다. 만약 액적 상태로 수집되었다가 재결정화가 일어난 것이라면 입자 주위에 어두운 부분이 있었을 것이다. 그러나 $NaNO_3$와 $Mg(NO_3)_2$가 내부적으로 혼재되어 있는 입자들의 경우는 주위에 어두운 부분이 있는 것으로 보아 액적 상태로 포집되었다가 Ag 기판 위에서 재결정화가 일어난 것임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

Hwang, H., and C.-U., Ro (2005) Single-particle characterization of four aerosol samples collected in ChunCheon, Korea, during Asian Dust storm events in 2002, Journal of Geophysical

Research, in press.

Ro, C.-U., H.J., Hwang, H., Kim, Y.S., Chun, R., Van Grieken (2005) Single-Particle Characterization of Four "Asian Dust" Samples Collected in Korea, Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis, Environmental Science and Technology, 39, 1409-1419.