

# PS14(MA) EPXMA 단일입자분석법에서 Low-Z 원소 분석을 위한 Monte Carlo 계산 프로그램의 개발

## Evaluation of a Monte Carlo Calculation Program for the Determination of Low-Z Elements In Individual Environmental Particles Using EPXMA

오근영·노철언

한림대학교 화학과

### 1. 서 론

Electron probe X-ray microanalysis (EPXMA) 분석방법에 의한 대기 중 개개 입자의 분석은 각 입자의 형태와 크기, 그리고 화학 조성에 대한 정보를 동시에 제공하기 때문에, 대기 입자의 생성, 반응, 이동과 소멸에 대해서 전량분석에 의한 것보다 자세한 정보를 얻을 수 있다. 하지만 대기 중 환경 오염의 문제에 중요한 역할을 하는 황산염, 질산염, 유기 에어로졸, 검댕 등의 입자는 탄소, 질소, 산소와 같은 low-Z 원소를 포함하고 있고, 따라서 이러한 입자를 분석하기 위해서는 low-Z 원소를 분석하는 것이 긴요함에도 불구하고, 지금까지 EPXMA를 이용한 단일입자분석법은 Na 보다 낮은 원자번호를 가진 원소들을 분석할 수 없었다. 그 이유는, 종래의 X-선 검출기는 low-Z 원소에서 방출되는 X-선을 충분한 세기로 검출하지 못하였기 때문이다. 최근에는 개량된 X-선 검출기의 사용에 의하여 low-Z 원소에서 나오는 특정 X-선을 분석할 수 있게 되었다. 하지만 low-Z 원소의 X-선까지 포함하는 X-선 스펙트럼을 개개 입자로부터 얻은 후에 이로부터 화학조성을 알아내기 위해서는, 미세 입자의 형태와 크기가 X-선 발생에 미치는 효과(geometric effect)와 생성된 X-선이 입자 내에서 흡수되어 감소하는 효과(absorption effect)를 보정할 수 있어야 한다. 특히 low-Z 원소에서 생성되는 X-선은 그 에너지가 작기 때문에  $\mu\text{m}$  크기의 입자일지라도 입자 내에서 상당량의 X-선이 흡수되어 감소된다. 이러한 효과를 보정하기 위하여 최근에 Monte Carlo 계산법이 개발되었다(Chul-Un Ro 등, 1999). 본 연구자는 Monte Carlo 계산법을 이용하여 X-선 스펙트럼으로부터 화학 조성을 얻는 PC용의 Window 프로그램을 개발하여, 정확도를 평가하였고 이를 도시 대기 중의 에어로졸 분석에 응용하였다.

### 2. 연구방법

Monte Carlo 계산 알고리즘은 Hovington 등(1997)에 의해 개발된 것을 본 연구에 맞게 수정하였다. 이 계산 방법은 single scattering Monte Carlo 계산법으로 전자빔이 개개 입자에 투입되면 각각의 전자는 탄성 산란이나 비탄성 산란을 하면서 입자 내에서 진행 방향을 바꾸기도 하고 에너지를 잃기도 하다가 입자의 화학원소 종류에 따라 고유한 X-선을 방출하는 과정을 모의(simulation)한다. 또한 생성된 X-선이 입자 밖으로 방출되어 검출기에서 관측되기까지의 과정도 계산한다. 최종 결과로 특정한 크기와 형태, 그리고 화학 조성을 가진 개개 입자로부터 모의 X-선 스펙트럼을 얻을 수 있다.

EPXMA의 단일입자분석법은 측정된 개개 입자의 X-선 스펙트럼으로부터 화학 조성을 구하는 것이다. 본 연구에서 개발한 프로그램은 Microsoft사의 Visual C++ compiler로 작성되었고, Monte Carlo 계산법을 이용하여 대기 입자의 X-선 스펙트럼으로부터 화학 조성을 구하는 것으로, 반복(iteration) 알고리즘을 사용하여 이를 구현하였다. 측정된 X-선 세기로부터 화학 조성을 추정하여 그 값을 처음의 input data로 사용하였다. 입자의 크기와 형태, 분석 조건도 input data로 주어진다. Monte Carlo 계산 결과로 모의 X-선 세기를 얻게 되는데, 실제의 X-선 세기와 비교한다. 그 값의 차이가 크면 실제 X-선의 세기와 모의 X-선 세기의 비를 처음의 화학 조성 값에 곱해주어 새로운 화학 조성 값을 구한다. 새로운 화학 조성 값은 그 다음 Monte Carlo 계산의 input data로 사용되고, 이러한 반복 계산은 모의 X-선의 세기 값이 실제 값과 같아지거나 계산을 반복하더라도 결과가 일정할 때 멈추게 된다. 일반적으로 4~5회의 반복 계산 뒤에 최종 화학 조성을 구할 수 있었다.

Monte Carlo 계산법의 정확도를 알기 위하여 CaCO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, NaCl 등의 화학종을 입자형태로 Al foil에 채취하였다. EPXMA 분석기기로는 JEOL 733 Superprobe를 사용하였으며 EDS 검출기로는 Oxford사의 Link Super ATW인 ultra-thin window Si(Li) 검출기를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Monte Carlo 계산법의 정확도를 파악하기 위하여, CaCO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, NaCl 등의 개개 입자로부터 측정하여 얻은 X-선 스펙트럼에서 반복 계산에 의하여 화학 조성을 구하였다. 각 화학종마다 열개 이상의 입자들을 분석하였다. 표 1에 각 입자의 반복 계산에 의해서 구한 화학 조성과 실제 화학 조성의 비를 계산한 결과를 보였다. 대체로 두 값의 비는 0.8에서 1.1 사이의 값을 보이고 있으며 이 비의 상대표준편차는 10%이내임을 알 수 있다. 탄소의 경우 모의 X-선 세기 값이 실제값의 절반쯤 되는 데 이는 시료실에 언제나 존재하는 탄소 불순물의 영향으로 보인다.

Table 1. 반복 계산에 의해서 구한 화학 조성과 실제 화학 조성의 비 (괄호 안은 상대표준편차 임).

Composition	C K <sub>α</sub> 0.282 keV	N K <sub>α</sub> 0.392 keV	O K <sub>α</sub> 0.523 keV	Na K <sub>α</sub> 1.041 keV	Si K <sub>α</sub> 1.74 keV	Cl K <sub>α</sub> 2.622 keV	K K <sub>α</sub> 3.313 keV	Ca K <sub>α</sub> 3.691 keV	Fe K <sub>α</sub> 6.403 keV
NaCl				0.860 (9.7%)		1.040 (6.3%)			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.801 (5.3%)						1.074 (6.6%)
KNO <sub>3</sub>		1.073 (12.6%)	0.928 (9.3%)				0.922 (12.0%)		
CaCO <sub>3</sub>	0.517 (17.9%)		0.800 (24.5%)					1.085 (10.1%)	
SiO <sub>2</sub>			0.835 (9.0%)		0.920 (9.4%)				

도시의 대기 입자를 채취하여 측정된 X-선 스펙트럼에 Monte Carlo 반복 계산을 하여 각 입자의 화학 조성을 구하였다. 표 2는 입경이 5 μm인 구형 입자를 분석한 결과이다. 계산 결과 93%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 7%의 SiO<sub>2</sub> 조성을 가진 것으로 밝혀졌는데, 측정 X-선 세기를 보면 산소의 세기가 75%, 실리콘이 9%, 철이 16%로 X-선 세기만으로 화학 조성을 단순하게 추정할 수 없음을 알 수 있다.

Table 2. Monte Carlo 계산에 의한 대기 입자의 화학 조성 분석의 예.

입경 5 μm인 구형 입자				
원소	측정 X-선 세기	모의 X-선 세기	측정 X-선 세기와 모의 X-선 세기의 상대 차이	원소의 중량 조성
O	22,137	21,976	0.7%	24.4%
Si	2,748	2,715	1.2%	3.2%
Fe	4,704	4,641	1.3%	72.4%

### 참 고 문 헌

- C.-U. Ro, J. Osan, and R. Van Grieken (1999) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA, Analytical Chemistry, Vol. 71, p.1521  
 P. Hovington, D. Drouin, and R. Gauvin (1997) CASINO: A New Monte Carlo Code in C Language for Electron Beam Interaction. Part I: Description of the Program, Scanning, Vol. 19, p.1