Proceedings of the Annual Joint Conference,
Petrological Society of Korea and Mineralogical Society of Korea
The International Conference of the 10th Anniversary of Petrological Society of Korea,

X-선 광전자분광기 및 자기공명분광기를 이용한 광물의 특성분석

원미숙, 윤장희
한국기초과학지원연구원 부산분소(mswon@mail.kbsi.re.kr)

1. 서론

광물의 특성분석 시 ICP-AES, ICP-MS, IC, XRF, XRD, SEM등 많은 분석용 장비들이 사용되고 있다. 이러한 분석 장비들은 광물의 정량 및 정성, 그리고 표면형상의 측정을 목적으로 사용되고 있으며 연구자들에게 잘 알려진 장비들이다. 앞에서 나열한 장비들 중 대부분의 정량용 분석장비들은 Be, B, C, N, O등의 원소분석에 어려움이 있으나, X-ray photoelectron spectrometer(XPS)을 사용하는 경우 저원자량 원소들의 측정이 가능하다는 장점을 가진다. 또한, 최근에 많은 연구자들이 관심을 가지는 광물의 원적외선효과를 예측하는 경우 핵자기공명분광기(NMR)와 전자상자성공명분광기(EPR)등의 자기공명분광기를 이용할 수 있으며, 를 대표적으로 들 수 있다. 그러므로 광물의 특성분석용 장비로서 XPS, NMR, 및 EPR에 대한 원리 및 응용에 대하여 소개하고자 한다.

2. 본론

◦ X선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

XPS는 시료의 표면으로부터 100 Å(10층 이내의 단원자 층)의 깊이에 관한 정보를 얻을 수 있는 표면민감성 분석장비로, 에너지원인 단색화 Al-Kα(monochromated Al-Kα)선과 반구형 에너지 분석기(hemispherical energy analyzer)를 사용하므로써 고분해능(0.45 eV)의 광전자 스펙트럼을 얻을 수 있어 증기압이 낮은 고체물질의 표면 원소에 대한 화학적 결합 상태 및 정성분석을 정확히 할 수 있다. 일반적으로 광물의 정량분석은 XRF나 ICR/AES, ICP/MS 등을 사용하지만 낮은 원자량의 원소인 경우 측정이 불가능한 단점을 가지고 있다. XPS를 사용하는 경우, 정량의 정확도가 떨어지는 단점을 가지기는 하나, Li, Be, B, C, N, O등 기존의 분석장비로는 검출이 불가능하거나 어려운 원소들에 대한 정보를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 전처리가 필요치 않은 장점을 가지므로 XRF, ICP/AES, ICP/MS 등의 장비와 병행하여 사용하는 경우 상호보완적인 분석 결과를 얻을 수 있다. 그 외 XPS로 얻을 수 있는 분석 정보로는 비전도성 물질의 결합에너지(binding energy)에 대한 정보, 시료 표면으로부터 방출되는 전자들의 표면영상 정보(XPS imaging)등을 들 수 있다.

◦ NMR(Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

광물의 원적외선효과 측정에 17O nmr을 사용할 수 있다. 물이 원적외선 효과를 받게되면, 물의 cluster가 작아져서 많은 양을 섭취하는 경우에도 인체에 대한 흡수효과가 뛰어난 것으로 알려져 있다. 현재까지 물의 cluster의 크기를 측정하는 절대적인 방법은 없으나, ^{17}O NMR spectrum의 반치폭을 비교하여 물의 cluster의 상대적인 크기를 알 수 있다. 이러한 방법의 원리는 물분자 집단에서 나타나는 동적평형 상태의 거동이 물분자 집단의 크기에 따라 조금씩 다르다는 점에서 착안한 것으로, 다음의 식(1)으로부터 물분자 집단의 크기와 ^{17}O NMR spectra 의 상관관계를 추정할 수 있다.

$$n^{1/2} = 1/(\pi T2) \quad \cdots\cdots \quad 식(1)$$

$n^{1/2}$: 반치폭(伴値幅), T_2 : spin-spin relaxation time

즉, 물은 분자간 수소결합을 형성하여 cluster라고 부르는 동적 평형상태의 물분자 집단을 형성한다. 물분자 집단의 크기가 작으면 물분자 집단의 크기가 큰 경우에 비해서 상대적으로 집단의 운동이 빨라지고 T2 (spin-spin relaxation time)는 길어져서 피크의 반치폭(n1/2)은 작아지게 된다. 이상의 관계로부터 반치폭이 큰 물은 물분자 집단이 크고, 반치폭이 작은 물은 물분자 집단이 작다는 결론을 얻을 수 있었다. 원적외선 효과의 측정은 일정량의 물에 광물을 넣어 혼합, 여과한 후 물의 ^{17}O nmr spectrum을 얻어 반치폭의 변화로부터 물의 cluster 변화를 확인하게 된다.

◦ ESR(Electron Spin Resonance Spectroscopy)

전자상자성공명분광법은 짝짓지 않은 전자를 가진(상자성) 물질이 자기장 내에 존재할 때 전자의 에너지 분리가 일어나게 되고 전자의 스핀 상태에 따라 더 많은 전자들이 낮은 에너지 상태에 놓이게 된다. 이러한 상태에서 마이크로파 영역의 에너지를 조사하게되면 낮은 에너지에 놓인 전자들이 공명에너지를 흡수하여 높은 에너지 상태로 이동하게 된다. 이 에너지를 자기장 변화에 따라 측정하므로써 상자성의 유무와 세기를 측정할 수 있다. 그러므로 짝짓지 않은 전자를 가지는 radical을 발생하는 광물질의 특성분석에 ESR을 사용할 수 있게 된다.

3. 결론

연구자들이 분석장비의 응용 범위를 넓힐 수 있도록 광물의 특성분석에 적용할 수 있도록 XPS, NMR, 및 EPR을 이용한 광물의 정량 및 정성, 그리고 특성 분석에 대하여 소개하였다. 이러한 분석장비들은 광물의 특성분석에 일반적으로 사용되지 않고 있으나 활용 용도에 따라 흥미로운 결론을 얻을 수도 있을 것이라 생각된다.

4. 참고문헌

일본화학회 제 59회 춘계연회강연요지집, 수환경학회지 15(2), 98-102, 1992.