

PA41) Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis를 이용한 황사 입자의 특성 분석 Characterization of Asian Dust Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis

황희진·노철언·김혜경*

한림대학교 화학과, *한림대학교 자연과학연구소

1. 서 론

대기 중 부유 입자상물질(에어로졸)은 지구 대기 환경과 기후, 그리고 인체 건강에 영향을 미치는 까닭에, 에어로졸을 효과적으로 분석하는 방법을 개발하는 연구는 매우 중요하다. 특히 한국과 일본에서는 매년 봄 중국에서 발원하여 동북부 아시아로 이동하는 황사(Asian Dust) 현상이 매우 중요한 관심 대상이다. 이것은 황사 입자가 중국의 공업 단지인 중국 북동부를 거쳐오면서, 황산염이나 질산염, 해염 입자와 반응하여 한국이나 일본, 태평양으로 이동시킬 수 있다는 점에서 중요하게 여겨진다. 최근 개발된 새로운 단일입자 분석법(Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis, 이하 low-Z EPMA라 함)^{[1][2]}을 황사 입자 분석에 적용하게 되면 장거리 이동 중 황사 입자의 화학 변화에 대한 정보를 제공할 것으로 기대하고 있다. 새로운 분석방법은 주사형 전자현미경에 ultrathin window를 장착한 EDX 검출기를 사용하고, -193℃의 액체 질소 온도에서 시료를 분석하는 것으로써 황산염과 질산염 화합물의 미세 입자들을 분석할 수 있다.

2. 연구 방법

이번 분석에 사용된 시료는 총 4개로써 시료 채취는 황사가 발생했던 2000년 3월 7일과 4월 7일, 그리고 2001년 3월 22일과 5월 17일에 행하였다. 채취 장소는 강원도 춘천시 소재의 한림대학교 이공학관 옥상(해발 195m)이었다. 시료 채취는 공기 역학적 등가경에 따라 입자상 물질을 채취하기 위해 6단의 May cascade impactor를 사용하였다. cascade impactor의 각 단의 채취 cut-off 입경은 유속 20ℓ/min에서 6단은 0.5 μ m, 5단은 1 μ m, 4단은 2 μ m, 3단은 4 μ m, 2단은 8 μ m, 1단은 16 μ m이다. 각 입자의 X-ray 데이터 측정에는 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX 검출기를 장착한 JEOL Superprobe 733 SEM을 사용하였다. 검출기의 분해능은 Mn-K α X-ray에 대해서 150eV이고, 스펙트럼은 CANBERRA S100 multichannel analyser로 기록하였다. 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였다. 또 10kV의 가속전압^[1]과 1nA의 beam current, 10초의 X-ray data acquisition time을 사용하였다. 개개 입자로부터 얻은 X-선 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-선 세기를 구하고, X-선 세기데이터로부터 Monte Carlo 계산법^[1]을 이용하여 개개입자에 존재하는 각 원소의 농도를 구했다. 이로부터 개개 입자의 화학 조성에 대한 정량 분석이 가능하다.

3. 결과 및 고찰

2000년도와 2001년 각각 2번씩, 총 4개의 황사 입자 시료를 low-Z EPMA 방법으로 분석한 결과 대기 중의 NO_x, SO_x, 해염 입자와 반응을 일으킨 것으로 사료되는 황사 개개 입자들을 확인할 수 있었다. 2000년도 시료 2가지에서의 주된 화학종은 aluminosilicate로써 토양 기원의 화학종들이고, (Na,Mg)(CO₃,NO₃,SO₄)가 혼재된 입자들이 미세 영역에서 발견되었다. 그리고 2001년도 시료 2가지에서의 주된 화학종은 2000년도와 같았으나 K를 많이 포함한 aluminosilicate 입자들이 많이 발견된 점이 달랐다. 그 중의 한 예로 2001년 5월 17일 황사 입자를 분석한 결과를 그림1에 보였다. stage 6을 제외한 모든 단에서 가장 많이 볼 수 있는 화학종은 aluminosilicate로써(그림에서는 AlSi로 표현함) stage 1에서 68.4%, stage 2에서 65.0%, stage 3에서 59.8%, stage 4에서 49.7%, stage 5에서 34.5%를 차지한다. 여기에는 Na, Mg, K, Ca, Fe 등의 원소들이 미량 포함되어 있었다. 앞에서 언급한 바와 같이, K가 포함된 AlSi의 양이 전체 화학종의 17.9%로 매우 많이 발견되었다는 것이 특이하다. 이것은 AlSi 전체양의 37%에 해당하는 것이다. 1999년 4월 6일에 발생한 황사를 분석한 결과에서는 K를 포함하는 AlSi이 많

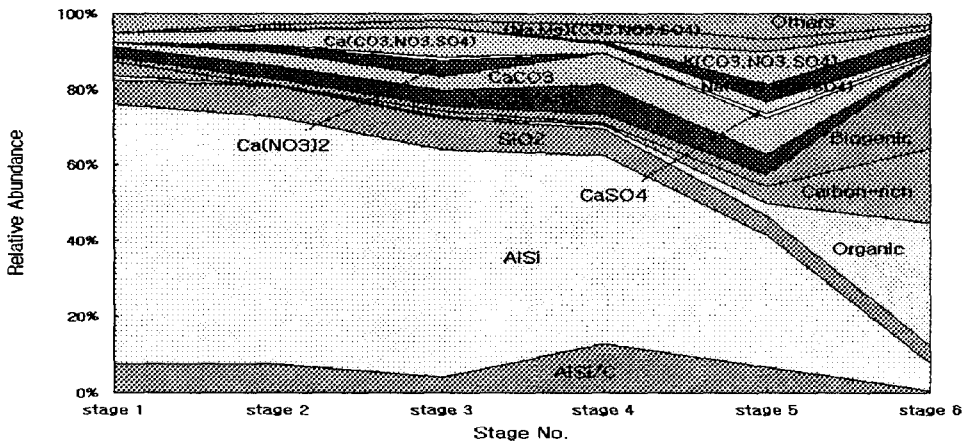


Fig. 1. 황사의 입경별 화학종 분포도

이 발견되지 않은 점에서^[3] 두개의 황사 시료는 서로 다른 발생지를 가질 것으로 사료되며 이에 대한 확인이 필요하다. stage 6에서는 유기입자(organic), 탄소입자(carbon-rich), 생물학적 기원 입자(biogenic)들이 주종을 이루었다.

한편 국지적 토양입자에서는 발견되지 않았던 CaCO_3 입자가 발견되었고,^[3] 이와 함께 $\text{Ca(NO}_3)_2$, CaSO_4 , 그리고 CaCO_3 - $\text{Ca(NO}_3)_2$ - CaSO_4 가 혼재된 입자들이 발견되었다. 이것은 황사가 장거리를 이동하는 동안 CaCO_3 가 대기 중 NO_x , SO_x 와 반응이 일어난 것으로 판단된다. 이 결과는 황사입자가 대기 중에서 NO_x , SO_x 와 반응한다는 사실을 직접적으로 증명한 분석 결과이다. 또한, $(\text{Na,Mg})(\text{NO}_3,\text{SO}_4)$ 가 포함된 입자가 발견되었다. 이것은 그 기원이 해염 입자라고 볼 수 있겠다. 바닷물이 바람에 의해 포말을 생성하면서 대기 중으로 액적 상태로 유입된 해염 입자가 대기 중에 부유하는 동안 물이 증발하게 되면 NaCl 과 같은 입자상 물질이 된다. 해염 입자의 주성분은 NaCl 로 알려져 있으나 바닷물에는 Mg 이온도 존재하고 Na 이온에 비하여 atomic fraction으로 12.6 % ($\text{Mg}/\text{Na} = 0.126$)가 존재하는 것이 알려져 있다. low-Z EPMA분석법은 해염 입자의 Na 와 Mg 의 비율을 정량적으로 분석할 수 있기 때문에 Na 와 Mg 의 비율을 분석하면 NaCl 입자가 바다에서 발생한 것인지 인위적으로 발생된 것인지 명확히 밝힐 수 있다. 분석한 시료에서는 이와 같은 NaCl , NaNO_3 , 등 해양 기원의 입자들과, 해염 입자와 NO_x , SO_x 가 반응을 한 $(\text{Na,Mg})(\text{NO}_3,\text{SO}_4)$ 와 같은 입자가 2001년 5월 17일 시료에서 전체 화학종의 약 12%를 차지함을 확인 할 수 있었다. 이와 같이 ultra-thin window EDX 검출기를 사용한 low-Z EPMA 방법은 개개 황사 입자의 화학적 조성에 대해서 자세한 정보를 제공할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. K가 포함된 aluminosilicate입자와 CaCO_3 입자들, 그리고 이들이 NO_x , SO_x 와 반응을 일으켜 생긴 화학종들 하나 하나를 분명하게 확인할 수 있으며, 황사가 한반도로 유입될 때 황해를 지나면서 해염 입자와 반응을 일으킨다는 사실도 분석 결과를 통해 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Ro, C.-U., J. Osan, and R. Van Grieken (1999) Analytical Chemistry, Vol. 71, pp. 1521~1528
- [2] Ro, C.-U., J. Osan, I. Szaloki, K.-Y. Oh, H.-K. Kim and R. Van Grieken (2000) Environ. Sci. Technol., Vol. 34, pp. 3023~3030
- [3] Ro, C.-U., K.-Y. Oh, H.-K. Kim, J. Osan, J. de Hoog and R. Van Grieken (2001) Atmos. Environ., Vol. 35, pp. 4995~5005