한국대기환경학회 2008 춘계학술대회 논문집
Proceeding of the 46th Meeting of KOSAE(2008)
Korean Society for Atmospheric Environment

PA45) 대기 중 입자상물질의 실시간 원소분석을 위한 레이저유도 플라즈마 분광분석장치의 개발

Development of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS) for Determination of Elemental Composition of Atmospheric Aerosols in Real Time

조강남 · 곽지현 · 박기홍
광주과학기술원 환경공학과

1. 서 론

대기 중의 입자상 물질은 지구에 도달하는 태양빛을 흡수·산란시켜 복사평형에 영향을 주며 구름형성의 응결핵으로 작용하는 등 지구기후변화에 간접적 영향을 준다. 또한 대기에서 일어나는 여러 가지 화학적 반응에 주요한 변수로 작용하여 대기질에 영향을 주며 시정거리의 악화와 호흡에 의한 인체위해성 등 우리 삶의 다양한 영향을 주고 있다고 하겠다. 이러한 대기 중 입자상 물질에 대한 관련 규제로는 PM_{10}의 질량기준과 필터포집 후 기기분석을 통한 여러 중금속의 대기 중 질량농도측정 등이 시행되고 있다. 이러한 측정방법들은 단순히 질량을 기준으로 하는 규제이며, 또한 24시간 지체된 대기 정보를 제공해주고 있어 급변하는 대기 중 입자상물질의 특성을 정확히 파악하기 어려우며 입자상 물질에 의한 대기오염정도의 시간적 변화를 알기 어려운 실정이다. 따라서, 대기 오염의 정확한 관측과 함께 변화가 다양한 대기의 기후현상을 이해하기 위해서는 대기 중 입자상 물질에 대한 실시간 모니터링이 필요하다고 하겠다.

이런 목적에 부합하는 기술로서 레이저유도 플라즈마 분광분석(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)기술이 대기 중 입자상 물질에 대한 실시간 모니터링의 하나의 대안이 될 수 있다. LIBS란 고에너지의 레이저를 이용하여 대상 시료를 포함하는 고온의 플라즈마를 생성시키고, 이로부터 방출되는 원소 고유의 방출선을 분광 분석함으로써 시료의 화학적 원소 성분을 측정하는 기술이다. 기·액·고체상의 어떤 시료에도 적용이 가능하며 거의 모든 원소에 대한 분석이 가능하다. 또한 분석을 위한 시료 전처리가 거의 필요치 않고 샘플량이 수 ug에 지나지 않아, 일정량 이상의 시료량을 충족시키기 위해 24시간 필터포집을 기초로 하는 측정기술에 비해 시간분해능을 크게 향상시킬 수 있어 다양한 물질이 존재하는 대기 중의 입자상 물질의 화학적 원소성분의 실시간 모니터링에 적합하다고 하겠다.

2. 연구 방법

에어로졸 분석을 위해 본 연구에서 개발한 LIBS 장치의 특징은 입자의 크기나 수농도(Number concentration, #/cm^3)에 따라 호환이 가능한 에어로졸 도입시스템을 적용한 것이다. 마이크론입자와 고 수농도의 에어로졸의 경우 시스공기 집속노즐(sheathed aerosol focusing nozzle(Cheng, 2003))을 사용하였고, 나노입자입자나 저 수농도의 에어로졸의 경우에 적합하도록 공기역학적 집중렌즈(aerodynamic focusing lens system(Wang et al., 2006))를 설계하여 적용하였다. 플라즈마형성에 의한 시료성분의 전도에너지원으로 사용되는 플라즈마의 생성을 위해 650mJ/pulse의 고에너지를 발생시킬 수 있는 Q-switched Nd:YAG 레이저(Surelite II-10(1064nm, 10Hz), Continuum Inc., USA)를 사용하였으며, 플라즈마로부터 발생되는 200-980nm의 광대역의 빛을 분석할 수 있는 분광계(LIBS2000+, Ocean Optics, USA)를 적용하여 다양한 원소의 동시 다분석이 가능하도록 구성하였다. 또한, 구축한 LIBS 시스템의 성능평가용 에어로졸 발생을 위해 atomizer(TSI model 9302, USA), MF-2(MF-2, SIBATA, JP)를 사용하였다. 그림 1은 sheathed aerosol focusing nozzle이 적용된 sampling chamber를 포함하는 전체 LIBS 실험 시스템의 개략도와 실제 구성한 LIBS 시스템의 사진이다.

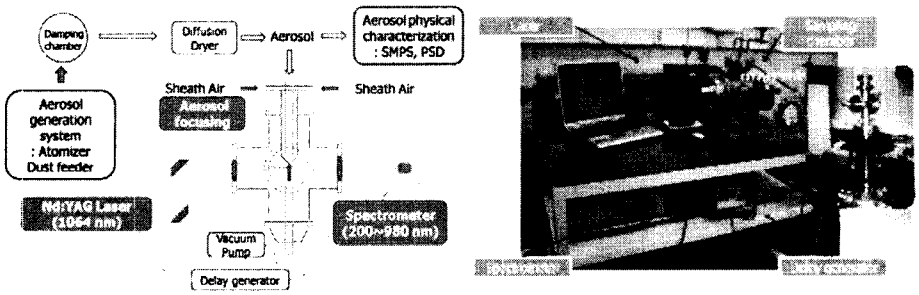
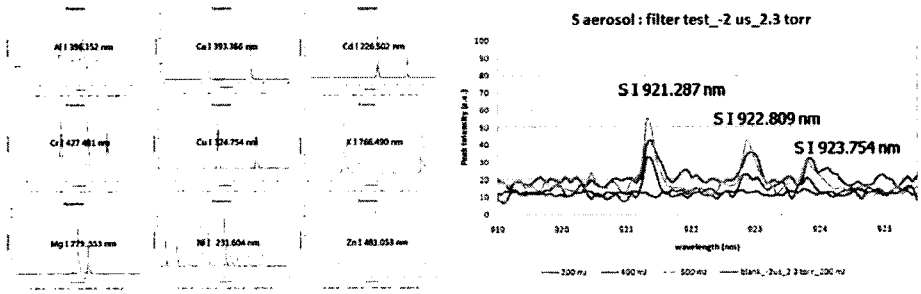


Fig. 1. Schematic of LIBS system for aerosol detection with convertible inlets(sheathed aerosol focusing nozzle & aerodynamic focusing lens) and the picture of developed LIBS system.

3. 결과 및 고찰

대기 모니터링의 적용을 위한 최적화과정으로서 실험실에서 제조한 표준입자들을 이용하여 구축한 LIBS 시스템의 성능을 평가하였다. 먼저, 고 수농도의 금속성분을 포함한 에어로졸의 측정을 위하여 시스공기집속노즐을 사용하였으며 Al, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Ni, Zn 등의 각 금속의 주 관측 파장의 peak를 그림 2의 (a)에 나타내었다. 또한 대기 중 입자 형성의 중요한 요소인 $(NH_4)_2SO_4$ 에어로졸의 분석을 위해 공기역학적 집중렌즈를 이용해 포집한 필터에서 측정한 S의 peak를 그림 2의 (b)에 나타내었다. 100mJ-500mJ의 범위에서 레이저의 펄스당 에너지를 변화시킴과 동시에 gate delay time, 샘플챔버 압력, carrier gas 등의 변화를 주어 원소별 최적조건을 찾았다. 따라서, 본 연구에서 구축한 LIBS 시스템은 대기 중의 입자상 물질의 실시간 화학원소 분석 기술로서 충분한 가능성이 있다고 사료된다. 특히, $(NH_4)_2SO_4$ 에어로졸을 10분동안 포집한 필터를 이용한 LIBS 측정분석은 추후 낮은 측정한계를 가진 원소나 대기 중 저농도 에어로졸의 단속적 정성 및 정량 분석의 가능성을 보여주고 있다. 하지만, 대기 중 에어로졸의 실제 적용을 위해서는 단분산 입자 등을 이용한 시스템의 분석능 평가 및 최적화와 함께 더 다양한 원소의 분석에 대한 추가적인 실험, 연구가 필요하다고 하겠다.



(a) (b)

Fig. 2. spectrum of (a) various metal aerosol and (b) ammonium sulfate aerosol.

참 고 문 헌

Meng-Dawn Cheng (2003) Field measurement comparison of aerosol metals using aerosol beam focused laser-induced plasma spectrometer and reference methods, Talanta, 61, 127-137.

Xiaoling Wang and Peter H. McMurry (2006) Instruction Manual for the Aerodynamic Lens Calculator, Aerosol Science & Technology, 40, 1-10.