

PIXE 분석에 의한 대기 에어로졸의 원소분석 — 표준시료의 작성 및 정량화 —

PIXE Analysis of Aerosol Particles

— Preparation of Standard Samples and Calibration Test —

崔 琴 纂

동아대학교 환경공학과
(원고접수: 1991. 5. 14)

Kum-Chan Choi

Dept. of Environmental Eng., Dong-A University
(Received 14, May 1991)

Abstract

Particle Induce X-Ray Emission (PIXE) analysis is one of the most useful methods which can determine the elemental concentration of aerosol particles in nano-gram range. The main purpose of this paper is to establish the measurement system and the procedure of PIXE analysis. The standard samples were prepared to calibrate the PIXE analysis by three different techniques. The linear relationships between the peak counts from PIXE spectra and the mass density from RBS spectra were obtained for each standardized element under the applied measurement geometry and conditions. The sensitivity curves for PIXE analysis were determined from these relationships.

1. 서 론

大氣에어로졸입자의 舉動이나 발생원별에 대한 汚染寄與 해석(Miller *et al.*, 1972) 등에 있어서는 대기 에어로졸입자의 化學組成에 관한 정보를 필요로 한다. 더욱이 時間分解能이 높은 정보의 취득에 의하여 발생원에 대한 보다 정도가 높은 해석(CHOI, 1989; Kasahara *et al.*, 1990)이 가능하게 된다. 時間分解能이 높은 정보를 얻기 위해서는 가능한 적은량의 시료로서 많은 화학조성분석을 실시하는 것이 요구되어진다. 이와같은 목적에 부합가능한 분석법의 하나로서 PIXE(Particle Induced X-Ray Emission) 분석법(Johansson *et al.*, 1990)이 이용되고 있다. 이 PIXE 분석법은 분석상에 있어 기존의 기기분석에 비해 다음의 몇가지 장점을 지닌다. ① $\mu\text{g}\sim\text{mg}$ 정도의 미량의 시료에 대하여 ng 정

도의 미량원소의 분석이 가능하다는 점 ② 시료에 대한 비파괴분석이 가능한 점 ③ 다원소동시분석이 가능하다는 등의 장점을 지닌다. PIXE 분석은 이와 같은 多元素同時分析을 토대로 다량의 데이터 처리할 수 있다는 점에서 대기 에어로졸의 발생원에 대한 動態를 파악하는데 유용한 수단으로 응용될 수 있다.

본 연구에서는 PIXE 분석법에 의한 대기 에어로졸입자의 화학적 조성의 분석에서 분석의 루틴화를 준비하는 예비적인 단계로서 단일 금속들로 구성된 표준시료를 제작하여 정량화하는 방법에 대하여 검토하였다.

2. 실 험

2.1 표준시료의 제작

정량분석을 위한 표준시료의 제작방법은 진공중

착법과 赤外線가열·여과포집법 등으로 검토하였고, 또 정성분석을 위한 표준시료의 제작은 표준용액의 溶液蒸發法으로 각각의 시료를 제작하였다.

PIXE 분석에 이용되는 표준시료의 조건으로서는 목적원소의 질량두께가 얇고, 균일한 것이 요구된다. 또 표준시료는 自己支持型의 형태가 理想的이라고 할 수 있지만 위의 조건을 만족하는 것이 어렵고, 분석상 支持材(Backing Materials)을 필요로 한다.

표준시료를 진공증착법에 의해 제작하는 경우에 支持材로서는 진공증착시에 고열에 견딜 수 있는 것과 불순물이 적고 제동방사 X선의 발생이 적은 것이 좋다. 본 연구에서는 高純度의 카본판을 이용하였다. 진공증착에 의한 표준시료의 제작에 있어서는 금속원소의 물리적인 특성이나 특성 X선의 에너지를 고려하여 K- α 선용 표준시료로서 Al, Cr, Co, Cu, Zn, Se의 6개 원소를 사용하고, L- α 선용 표준시료로서 Te, Ce, Pb를 선정하였다. 표 1에는 진공증착법에 의해 제작된 58개의 표준시료에 대한 분석결과를 나타내었다. 이 표에는 Al외 9개 원소에 대한 시료의 두께, 感度 등을 표시하고 있다.

실제의 필터시료에 가까운 표준시료로서 적외선 가열·여과포집법으로 시료를 제작하였다. 표준시료의 원소로서는 沸點, 融點 등을 고려하여 Zn, Pb를 선정하였다. 支持材로서 사용되는 필터로는 대기 에어로졸 입자의 샘플링에 잘 이용되는 Millipore 및 Nuclepore Filter를 이용하였다.

정성분석을 위하여 복합원소로 구성되어 있는 표준시료의 제작에 있어서는 溶液蒸發法(Yoshikazu and Tsunehiko, 1986)을 이용하였다. 이 방법은 既知의 농도를 가지는 몇가지 원소를 혼합한 용액에 필터를 잠기게 한 뒤 증발 건조시켜 완성하였다. 이들 복합원소를 포함하는 표준시료에 대한 분석결과

에서는 각 원소에 대한 특성 X선의 스펙트럼이 상호 干涉·방해하지 않도록 고려할 필요가 있으며, 이 분석에서는 Ca, Cr, Co, Cu, Se, Sr 및 K, Sr, Mn, Ni, Zn, Pb의 6개 원소를 포함한 2가지 분류의 시료를 제작하였다.

2.2 PIXE 분석

PIXE 분석법에서는 가속된 이온이나 하전입자를 시료에 조사할 때 발생하는 특성 X선의 에너지 및 강도를 측정하는 것에 의해 에어로졸중에 포함되어 있는 원소의 同定 또는 정량을 하는 수법이다. PIXE 분석법은 같은 종류의 분석법에 비하여 특성 X선의 발생단면적이 크고, 制動 X선에 의한 백그라운드値가 적기때문에 高感度의 분석이 가능하며 미량시료의 분석에 적당하다.

본 연구에서는 이온의 가속에 최고전압 4 MV, 최대이온전류 200 μ A의 성능을 가지는 京都大學 工學部 原子核工學教室의 Van de Graff형 가속기(Model No. VI-40)를 이용하였다. PIXE 분석에서의 표준시료로서는 시료단위면적당의 질량(이하, 질량두께)을 구할 필요가 있다. 본 연구에서는 이 질량두께는 入射에너지가 1.55 MeV의 α 입자에 의한 러더포드後方散亂分析(Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS)법(Chu *et al.*, 1978)에 의해 측정하였다.

한편 PIXE 분석에서는 입사에너지가 1.55 MeV, 2.00 MeV의 Proton Beam을 진공중에서 대기압중으로 유도하여(이하 외부도출 H⁺ Beam이라고 함) 측정하였다. 또 RBS 측정에서는 α 입자(0.39 MeV/核子)에 의한 PIXE 측정도 병행하여 실시하였다.

Table 1. Analytical results of standard samples produced by vacuum deposition method.

Element	Atomic number	Atomic weight	Thickness (μ g/cm ²)	Sensitivity*		(line)	Number of samples
				H ⁺	α -beam		
Al	13	27.0	0.08~ 3.20	170	99	(K)	5
Cr	24	52.0	0.65~ 4.33	2000	18	(K _a)	5
Co	27	58.9	0.83~ 7.47	700	6.3	(K _a)	7
Cu	29	63.6	0.18~ 4.88	450	3.2	(K _a)	8
Zn	30	65.4	12.2~170	260	2.0	(K _a)	7
Se	34	79.0	8.58~ 46.3	77	0.4	(K _a)	5
Te	52	127.6	2.56~ 25.4	1400	45	(L _a)	7
Ce	58	140.1	0.48~ 6.34	870	20	(L _a)	7
Pb	82	207.2	4.09~ 43.7	40	0.44	(L _a)	7

*for 1.55 MeV : unit = count·cm²· μ C⁻¹· μ g⁻¹

2.3 α 입자에 의한 RBS-PIXE 분석

덕트내에서 입사한 α 입자를 입사방향에 대하여 45°의 각도를 가지는 Carbon Plate 판에 부착한 시료에 충돌시켜 後方 135° 방향에 산란한 α 입자를 반도체 검출기, SSD에 의해 검출하였다. 한편, 시료로부터 발생한 X선은 90° 방향에 설정한 Si(Li) 검출기에 의해 검출하였다.

2.4 外部導出 H⁺ Beam에 의한 PIXE 분석

外部導出 Beam법에 의한 PIXE 분석은(Khan *et al.*, 1979; Williams, 1984) 電荷의 축적 등에 의한 制動放射 X선을 억제하고, 시료의 과열에 의한 휘발성 성분의 증발을 막고 실험의 자유도가 높아진다는 등의 잇점이 있다. 덕트에서 입사한 Proton Beam을 도출 foil을 통해서 대기압중으로 유도하고, 입사방향에 대하여 45°의 각도를 가지는 시료에 조사하였다. 이때 발생한 X선은 90° 방향에 있는 Si(Li) 검출기로 검출하였다. 도출 foil은 Beam에 대한 耐久性이 크고 더욱이 Beam의 에너지 減衰가 적은 것이 실험경험상 바람직하였다. 본 실험에서는 電荷의 축적을 방지하기 위하여 양면에 카본을 증착한 Mylar 膜을 사용하였다.

외부도출 H⁺ Beam에 의한 실험에서는 실험의 간편성을 꾀하기 위해 공기중으로 직접 導出하는 경우가 많다. 그러나, 공기중으로 직접 導出할 경우에는 공기중에 존재하는 Ar에 의한 peak가 Cl, K, Ca 등에 의한 peak와 重疊되어 분석의 방해가 된다. 따라서, 본 연구에서도 Cl, K, Ca 등도 분석대상원소에 포함되었으므로 target box 내에 N₂ 가스를 흘려서 공기를 밀어내고 N₂의 분위기에서 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 RBS법에 의한 표준시료의 질량두께의 측정

진공증착법에 의해 제작한 표준시료의 RBS 스펙트럼의 예를 그림 1에 나타내었다. 이 스펙트럼은 Cu 시료에 대하여 측정된 것이며 스펙트럼 중에는 텅스텐(W)의 peak도 보인다. 이것은 진공증착時에 장치내부의 텅스텐 재질로 된 시료지지대에서 증발하여 증착된 것이다. 단, 여기서 이용한 표준시료에 대하여는 어느쪽도 이 텅스텐의 peak가 분석상 문제가 되지 않았다.

3.2 PIXE 분석에 의한 표준시료의 측정

그림 1의 Cu 표준시료에 대응하는 PIXE 스펙트럼을 一例로서 그림 2에 나타내었다. 이 스펙트럼은

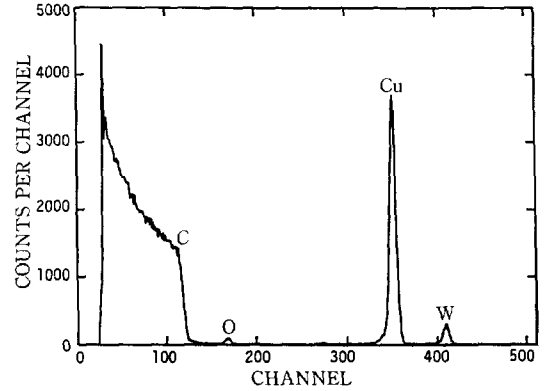


Fig. 1. RBS spectra for Cu standard sample by vacuum deposition. The alpha-particle energy was 1.55 MeV and accumulated charge was 200 μ C.

입사에너지가 1.55 MeV의 外部導出 H⁺ Beam에 대하여 얻어진 것이다. 그림 2에서는 각기 제작된 9개의 표준시료의 K- α 선 및 L- α 선의 중심 peak channel도 나타나 있다. 또, 그림 2 중에는 고순도 카본판 중의 불순물 Si, S, Cl, K, Ca 및 Fe의 peak도 보이지만 표준시료에 대하여는 표준시료 중에 포함된 원소의 농도의 peak가 크므로 이들 불순물의 특성 X선에 의한 干涉이 문제가 되는 경우는 없었다.

PIXE 스펙트럼 중의 K- α 선 또는 L- α 선의 peak 면적을 Beam 照射量 1 μ C 당으로 환산하고 RBS법에서 구한 질량두께의 關數로서 그림 3 a) b)에 나타내었다. 그림 3 a)는 K- α 선에 대한 Al, Cr, Co, Cu,

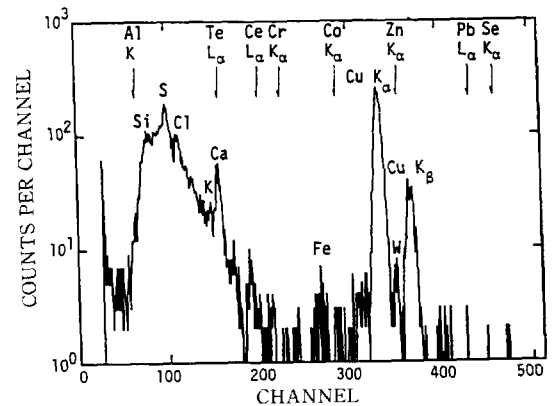


Fig. 2. PIXE spectra of Cu standard sample by vacuum deposition. 1.55 MeV external proton beam was used and accumulated charge was 1.0 μ C.

Zn, Se의 6개 원소에 대한 측정결과를 나타낸 것이고, 그림 3 b)는 L- α 선에 대한 Te, Ce, Pb의 3개 원소에 대한 측정결과를 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 RBS에 의한 질량두께와 PIXE peak 면적과의 사이에는 양호한 직선관계가 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나, 질량두께가 어느정도 이상으로 두껍게 되면 入射 입자의 에너지 減衰에 의한 특성 X선 발생단면적의 감소와 발생된 특성 X선의 시료자신에 의한 흡수효과가 크게 작용하여 질량두께와 특성 X선의 peak 면적과의 사이에는 단순한 직선관계가

얻어질 수 없게 된다.

3.3 PIXE 분석상의 원소별 측정감도의 결정

질량두께와 PIXE peak 면적과의 직선관계에 대한 기틀기는 각 원소에 대한 PIXE 분석에서의 感度 C와 동일한 의미를 지닌다. 질량두께는 RBS법에 의해 구할 수 있으며, 이외의 원소의 감도는 표준시료와 측정자료를 근거로 실험정수를 구하여 특성 X선의 발생단면적, 특성 X선의 포괄적투과율, 특성 X선에 대한 검출기의 검출효율, 검출기의 입체각 등에서 계산할 수 있다. 예를 들어, RBS법에 의한 散亂 단면적은 入射된 입자와 標의 원자핵간의 작용하는 쿨롱력에 의한 것이라고 가정하면, 散亂微分 단면적은 식 3.1에 의하여 구할 수 있으며 실험적으로도 확립된 식이다.

$$\frac{d\sigma_r}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_s \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{(\cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta})^2}{M_2 \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (3.1)$$

여기서, E_s : 산란전적 입사에너지

M_1 : 입사입자의 질량

M_2 : 표적원자핵의 질량

θ : 산란각

Z_1, Z_2 : 원자번호이다.

본 연구에서 이용한 실험조건, 幾何學的인 配置하에서 얻어진 원자번호 13~34 (Al~Se)에 대하여 구

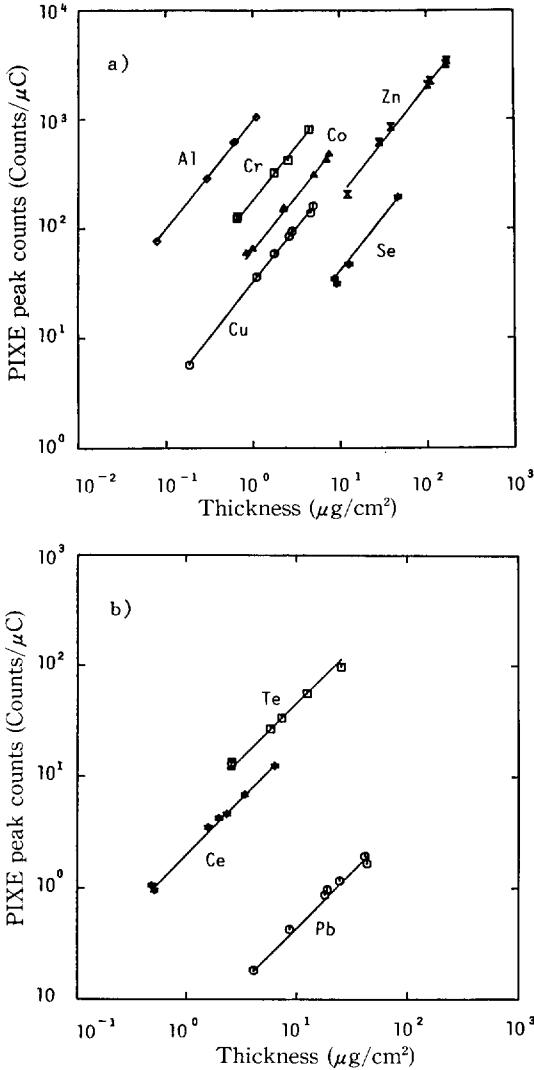


Fig. 3. Calibration for PIXE analysis under 1.55 MeV external proton beam. a) K α -line b) L α -line.

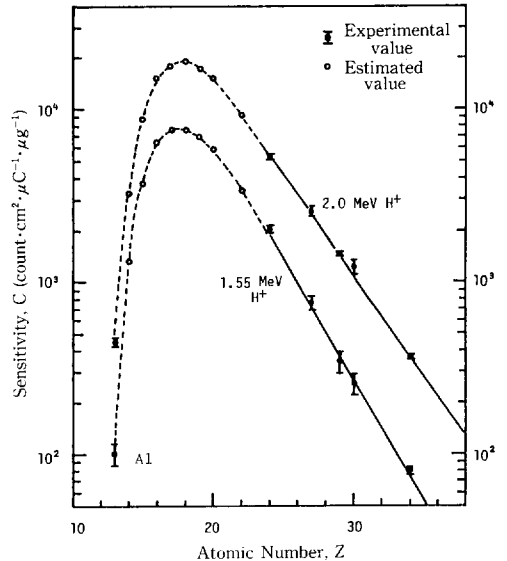


Fig. 4. Sensitivity curve for PIXE analysis under 1.55 and 2.00 MeV external proton beam.

한 K- α 선의 感度曲線을 그림 4에 나타내었다. 이 감도곡선은 입사에너지는 1.55 MeV와 2.00 MeV의 2 조건하에서 각각 얻어진 것이다. 그림중에서 원자 번호 13인 Al의 감도가 극단적으로 작지만 이것은 시료와 Si(Li) 檢出器間에 존재하는 15 mm의 질소가스층, 6 μ m Mylar 膜, 2 mm의 공기층에 의한 X선의 減衰效果가 큰 것 등에 원인이 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PIXE 분석법에 의한 에어로졸입자의 화학적 조성분석의 루틴화를 위하여 支持材로서 카본판을 이용하여, 眞空蒸着法 및 赤外線加熱여과 포집법에 의해 표준시료의 제작을 試圖하였다. 본 연구에서는 다음의 몇가지와 같은 결론을 내릴 수 있었으며, 문제점도 나타났다.

1. PIXE 분석에 의해 얻어진 스펙트럼은 양호하였으며, 카본판 중에 포함된 불순물인 Si, S, Cl, K, Ca, Fe 등의 피크도 나타났으나 분석상 문제가 되지 않았다.

2. RBS에 의해 측정된 質量두께와 PIXE의 피크 면적간에는 양호한 직선관계가 존재하는 것으로 나타났다으며, 質量두께는 경험적으로 어느정도 이상의 두께에서는 발생된 특성 X과 시료자체에 의한 吸收의 효과가 무시할 수 없게 되어 양호한 직선관계를 얻을 수 없다.

3. 표준시료에서 원소의 感度は 특성 X선의 발생 단면적, 특성 X선의 포괄적 透過率, 검출기의 검출 효율, 검출기의 立體角 등에 의해 영향을 받으며, 본 실험에서는 제작된 표준시료에 대한 양호한 感度を 얻을 수 있었다.

4. 표준시료의 제작을 위한 더욱 高純度의 金屬種이 필요하며, 眞空蒸着 등에 기술적인 시료의 작성

에 어려움이 수반된다.

5. 검출기의 검출감도를 높이기 위해서는 照射빔의 調整, 시료의 특성 X선의 감지위치, 측정챔버의 개량 등이 더욱 요구된다.

참 고 문 헌

- M.S. Miller, S.K. Friedlander and G.M. Hidy (1972) Journal of Colloid Interface Science., 39, 165 — 176.
- M. Kasahara, K.C. Choi and K. Takahashi (1990) Source Contribution of Atmospheric Aerosols in Japan by Chemical Mass Balance Method, Atmos. Environ., Vol. 24A, No. 3, 457 — 466.
- Choi, K.C. (1989) Identification and Apportionment of Release Sources of Particulate Air Pollutants. Doctoral Thesis, Kyoto University (in Japanese).
- T.B. Johansson, R. Akselsson and J.A.E. Johansson (1970) X-Ray Analysis: elemental trace analysis at the 10^{-12} g level, Nucl. Instr. Meth., 84, 141 — 143.
- Hashimoto Yoshikazu and Ootshi Tsunehiko (1986) INAA and PIXE Analysis, Kyouritsu Pub.
- Wei-Kan Chu, J.W. Mayer and Marc-A. Nicolet (1978) Backscattering Spectroscopy, Academic Press, New York.
- A.H. Khan, M. Khaliqzaman, M. Husain, M. Abdullah and A.A. Katosons (1979) Elemental analysis of liquids by external beam PIXE down to ppb level, *ibid*, 165, 253 — 259.
- E.T. Williams (1984) PIXE analysis with external beam: System and Applications, Nucl. Instr., Meth., B3, 211 — 219.