

에어로솔 입자의 정밀입경분포 측정을 위한 물분자 클러스터 이온의 질량예측

Mass Prediction of Various Water Cluster Ions for an Accurate Measurement of Aerosol Particle Size Distribution

정종환 · 이혜문¹⁾ · 송동근²⁾ · 김태오*

금오공과대학교 환경공학과,

¹⁾한국기계연구원 부설 재료연구소 분말재료연구부,

²⁾한국기계연구원 환경기계연구본부

(2007년 11월 28일 접수, 2007년 11월 30일 채택)

Jong Hwan Jung, Hye Moon Lee¹⁾, Dong Keun Song²⁾ and Tae Oh Kim*

School of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

¹⁾*Department of Powder Materials, Korea Institute of Materials Science*

²⁾*Eco-Machinery Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials*

(Received 28 November 2007, accepted 30 November 2007)

Abstract

For an accurate measurement of aerosol particle size distribution using a differential mobility analyser (DMA), a new calculation process, capable of predicting the masses for the various kinds of water cluster ions generated from a bipolar ionizer, was prepared by improving the previous process. The masses for the 5 kinds of positive and negative water cluster ions produced from a SMAC ionizer were predicted by the improved calculation process. The aerosol particle charging ratios calculated by applying the predicted ion masses to particle charging equations were in good accordance with the experimentally measured ones, indicating that the improved calculation process are more reasonable than the previous one in a mass prediction of bipolar water cluster ions.

Key words : Water cluster ions, Ion electrical mobility, Ion mass, Particle charging ratio

1. 서 론

대기 중에 존재하는 입자상 오염물질의 정확한 측정을 위해서는 입자의 거동을 효과적으로 제어할 수

있는 기술이 필요하다. 일반적인 입자 거동제어는 입자에 작용하는 외력을 효과적으로 제어함으로써 이루어진다. 그러나 입자에 작용하는 외력은 중력, 원심력, 관성력, 정전기력 등 매우 다양하기 때문에 입자의 특성 및 제어목적에 맞게 적절한 외력을 선택하는 것은 매우 중요하다.

대기 중 입자상 오염물질의 입경분포는 주로 im-

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)54-478-7634, E-mail : tokim@kumoh.ac.kr

NOMENCLATURE

a	particle radius	n_T	number concentration of total particle
c_{ion}	thermal velocity of ion	$\left(= \sum_{p=-1}^{\infty} n_p \right)$	
D_{ion}	diffusion coefficient of ion	n_0	number concentration of uncharged particle
p	number of elementary units of charge	r_i^{\pm}	the ratio of ion concentration in the i -th bin to the total ion concentration
Z_i	ion electrical mobility	N	ion number concentration
λ_{ion}	mean free path of ion	n_d	number of the types of the cluster ions present in a charging space
ϕ	electric potential by ion and particle	n_p^{\pm}/n_T	positively charged and negatively charged fractions
ξ	striking probability of ion and particle	m_i^{\pm}	ion mass in the i -th bin
κ	Boltzmann's constant ($= 1.3086 \times 10^{-23}$)		
η	combination probability between ion and particle		
n_p	number concentration of particles carrying p elementary charges		

pactor 타입의 장비에 의해 측정되어 왔다. 그러나 impactor 타입의 장비로는 나노미터 크기를 지니는 입자상 오염물질의 측정이 불가능할 뿐만 아니라 측정을 위한 입경분급범위가 너무 넓어 대상 입자 각각에 대한 정확한 크기 측정 또한 불가능하다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 DMA (differential mobility analyzer)와 FCE (faraday cup electrometer) 또는 CNC (condensation nucleus counter)를 하나의 시스템으로 만들어 놓은 DMA-FCE 또는 -CNC 시스템이 개발되었으며 입자상 오염물질의 측정을 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다 (Shimada *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2005).

DMA-FCE 또는 -CNC 시스템을 이용한 에어로솔 입자의 정확한 입경분포 측정을 위해서는 가능한 정확한 입자 하전율을 예측하는 것이 중요하다 (Lee *et al.*, 2005). 입자의 하전은 물분자 클러스터 이온과 입자의 확산충돌에 의해 주로 이루어지며, 이러한 확산충돌에 의해 발생되는 입자하전율은 Fuchs (1963)에 의해 개발된 하전이론식과 Marlow and Brock (1975)에 의해 소개된 평형 하전식에 의해 예측될 수 있다. Fuchs의 하전이론식을 이용하여 이온과 입자의 충돌학률을 구하기 위해서는 이온의 전기이동도와 질량이 매우 중요한 변수로 작용을 한다. 기존의 연구자들은 입자의 하전율 예측을 위해 대표적인 한 종류의 이온에 해당하는 전기이동도와 질량을

Fuchs 하전식에 대입하여 이온과 입자간의 충돌학률을 구하고 그 충돌학률을 평형 하전식에 적용하여 입자의 하전율을 계산했다. 그러나 입자가 존재하는 공간 내에는 다양한 종류의 물분자 클러스터 이온이 존재하므로 대표적인 이온에 대해서만 전기이동도와 질량을 고려하는 방법은 합리적이라 보기 어려워, Lee *et al.* (2005)은 다양한 종류의 이온 전기이동도를 고려할 수 있는 혼합 이온 입자 평형 하전식을 개발하였다. 그러나 개발된 계산식을 이용한 입자 하전율 예측에는 다양한 종류의 이온에 대한 전기이동도가 고려되었으나 상압에서 이온 질량 측정이 불가능하다는 이유로 기존 연구자들이 수행했던 방법과 같이 대표 이온에 대한 질량만이 고려되었다.

합리적인 입자하전율 예측을 위해서는 측정을 통한 이온의 질량 파악이 필요하다. 그러나 이온의 질량을 상압조건에서 직접 측정할 수 있는 방법은 존재하지 않아 실험이 가능한 이온의 전기이동도 그리고 하전율 측정을 통해 간접적으로 이온의 질량을 조사하는 방법을 주로 사용하였다 (Kwon *et al.*, 2006; Reischl *et al.*, 1996). 즉, 측정된 이온의 전기이동도와 입의의 질량을 Fuchs의 하전이론식에 적용하여 얻은 입자 하전율을 실험을 통해 측정한 하전율과 비교하는 과정을 되풀이하여 실험값과의 차이가 최소가 될 때 Fuchs 하전식에 사용된 이온의 질량이 입자의 하전에 이용된 이온의 실제 질량값이라 결정하는 방법

이다. 그러나 이러한 방법 또한 현재까지는 하나의 대표적인 이온에 대해서만 고려되었다. 그러므로 본 연구에서는 기존의 이온 질량 결정법을 개선하여 입자와 동일 공간에 존재하는 모든 종류의 물분자를 러스터 이온 각각에 대한 질량을 예측할 수 있는 시 행 오차법을 이용한 계산과정을 개발하였으며, 실험을 통해 측정된 이온의 전기이동도와 개발된 계산과정을 통해 결정된 이온 질량을 Fuchs 하전이론식에 적용하여 각각의 이온과 입자의 충돌확률을 구하고

Lee et al. (2005)에 의해 개발된 혼합이온 입자 평형 하전식에 계산된 충돌확률 적용하여 예측된 입자 하전율을 실제 측정된 입자 하전율과 비교하여 개발된 계산방법을 평가하였다.

2. 연구 방법

그림 1은 동일 공간에 입자와 함께 존재하는 다양

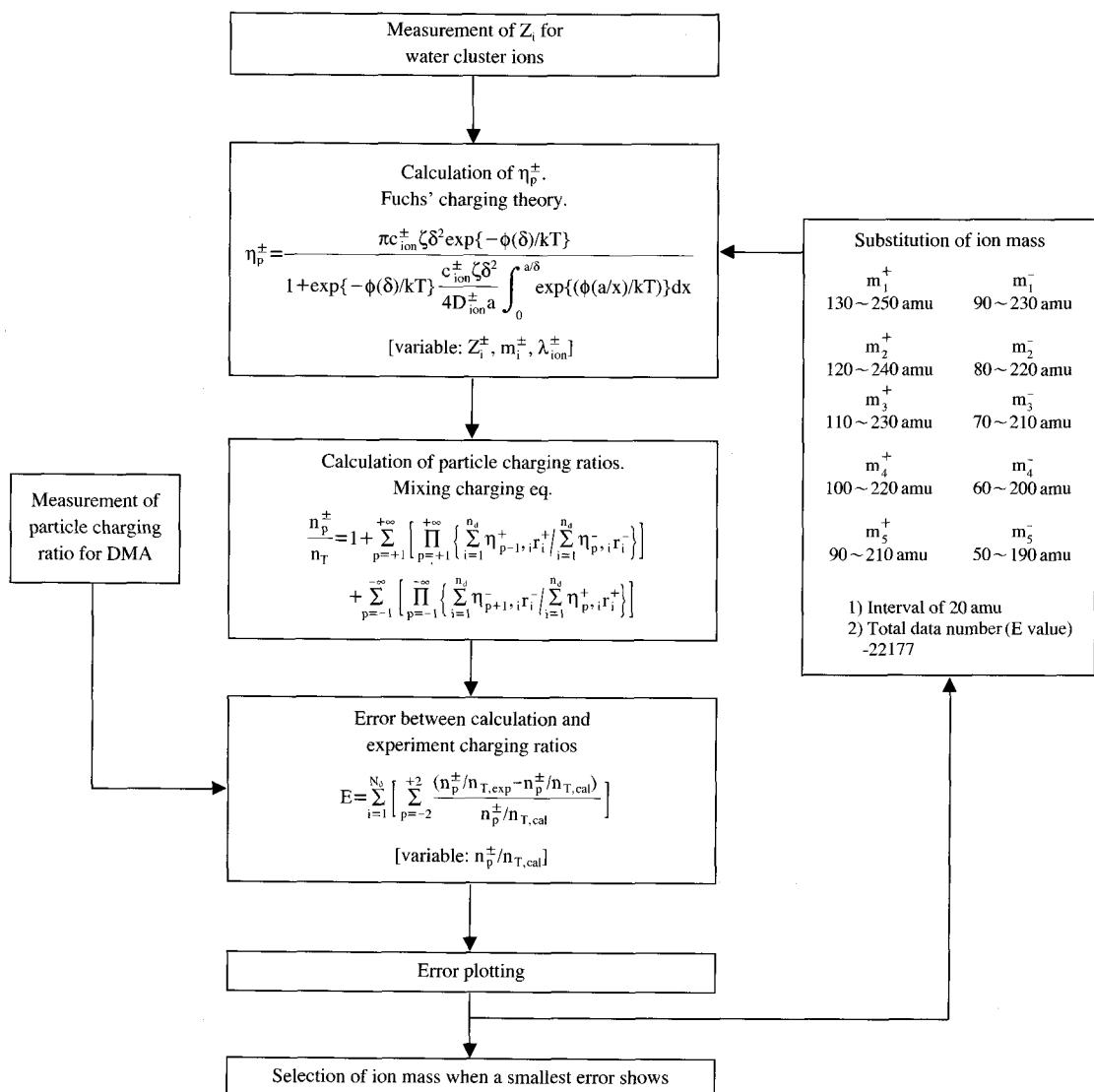


Fig. 1. Flow chart for mass calculation of ions generated from a bipolar ionizer.

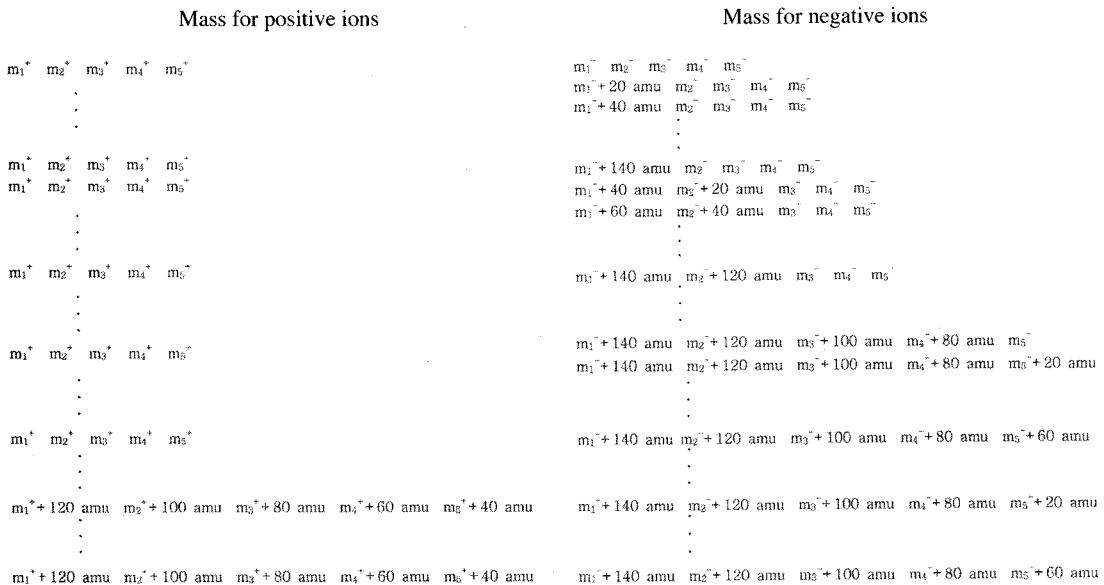


Fig. 2. Way for determination of ion mass data cluster.

한 종류의 이온질량을 예측하기 위해 수행했던 연구 과정과 방법을 보여준다. 입자와 이온의 충돌확률 계산에 필요한 이온의 전기이동도는 Kwon *et al.* (2006)이 SMAC bipolar ionizer에서 발생한 이온을 고성능 differential mobility analyser (DMA)로 측정한 결과를 사용하였다. 충돌확률 계산을 위해 필요한 또 하나의 변수인 이온의 질량은 기존의 연구자들이 사용했던 이온의 질량범위 내에서 Kwon *et al.* (2006)에 의해 측정된 5종류의 음이온 및 양이온 각각에 대한 질량을 임의로 결정하고 Fuchs 하전 이론식에 대입하여 입자와 대상 이온과의 충돌확률을 구하였다. 그림 1에서 보여주듯이 이온 질량 대입을 위해서 5종류의 양이온 및 음이온의 질량범위를 다음과 같은 가정 하에 결정하였다. 1) 전기이동도가 큰 이온은 작은 이온보다 항상 질량값이 작다. 2) 각각의 데이터 군은 전기이동도가 작은 이온부터 20 amu 간격으로 증가하며 결정된다. 데이터 결정방법은 그림 2에 나타난 바와 같이 양이온은 질량범위 중 최소값으로 고정하고 음이온은 질량 범위내에서 가장 작은 전기이동도를 지닌 이온부터 20 amu씩 증가시켜 데이터 군을 만들어내는 방법을 이용하였다. 이러한 방법으로 최적 질량값을 구하기 위해 만들어낸 데이터군의

수는 총 22,177개로 각각의 데이터군에 해당하는 입자와 이온의 충돌확률을 구하였으며 Lee *et al.* (2005)에 의해 개발된 혼합 입자 평형 하전식 (1~3)에 각각의 충돌확률을 대입하여 입자의 하전율을 계산하였다. 계산결과는 Kwon *et al.* (2006)의 계산 및 실험 결과인 200 nm 이하의 입자 하전율과 비교하였으며, 비교방법은 식(4)와 같이 계산결과와 실험결과의 오차(E)를 계산하는 방법을 이용하였다. 이러한 계산은 각각 5종류의 음 및 양이온에 해당하는 질량범위내의 값이 모두 적용될 때까지 반복 수행됐다. 수행 결과는 서로 비교하여 오차가 가장 작은 이온 질량 데이터 군을 중심으로 일정 이온의 질량 범위를 초기보다 좁게 설정하고 그 범위를 5 amu 및 1 amu 간격으로 같은 계산을 반복 수행하였으며, 이러한 계산과정을 통해 오차율이 가장 작게 나타난 데이터 군의 질량값을 Kwon *et al.* (2006)이 사용했던 SMAC bipolar ionizer에서 발생한 각각 5종류의 음이온 및 양이온의 합리적인 질량값이라 판단하였다.

$$\frac{d n_0}{dt} = \sum_{i=1}^{n_0} \eta_{+,i}^- n_{i+1}^- r_i^- N^- - \sum_{i=1}^{n_0} \eta_{0,i}^- n_0 r_i^- N^{-1} \\ + \sum_{i=1}^{n_0} \eta_{+,i}^+ n_{i-1}^+ r_i^+ N^+ - \sum_{i=1}^{n_0} \eta_{0,i}^+ n_0 r_i^+ N^+ \quad (1)$$

Table 1. Electrical mobility for the bipolar ions generated from SMAC ionizer and ratios of specific ion to total ion concentrations.

SMAC	Mobility [cm ² /V/sec]		Portion [-]	
	+	-	+	-
I ₁	0.75	0.93	0.07	0.01
I ₂	0.95	1.18	0.48	0.08
I ₃	1.22	1.53	0.19	0.08
I ₄	1.47	2.01	0.12	0.77
I ₅	1.71	2.30	0.14	0.06

$$\frac{d_{n_p}}{dt} = \sum_{i=1}^{n_d} \eta_{p+1,i}^- n_{p+1} r_i^- N^- - \sum_{i=1}^{n_d} \eta_{p,i}^- n_p r_i^- N^{-1} + \sum_{i=1}^{n_d} \eta_{p-1,i}^+ n_{p-1} r_i^+ N^+ - \sum_{i=1}^{n_d} \eta_{p,i}^+ n_p r_i^+ N^+ \quad (2)$$

$$\Sigma = 1 + \sum_{p=+1}^{+\infty} \left[\prod_{p=+1}^{+\infty} \left(\sum_{i=1}^{n_d} \eta_{p-1,i}^+ r_i^+ / \sum_{i=1}^{n_d} \eta_{p,i}^- r_i^- \right) \right] + \sum_{p=-1}^{-\infty} \left[\prod_{p=-1}^{-\infty} \left(\sum_{i=1}^{n_d} \eta_{p+1,i}^- r_i^- / \sum_{i=1}^{n_d} \eta_{p,i}^+ r_i^+ \right) \right] \quad (3)$$

$$E = \sum_{i=1}^{n_d} \left[\sum_{p=-2}^{+2} \frac{(n_p^\pm / n_{T,exp}) - (n_p^\pm / n_{T,cal})}{n_p^\pm / n_{T,cal}} \right] \quad (4)$$

표 1은 Kwon *et al.* (2006)이 고성능 DMA를 이용하여 측정한 SMAC에서 발생된 물분자 클러스터 이온의 전기이동도(Z_i) 및 각각의 이온에 대한 농도비(r_i^\pm)를 보여주고 있으며, 표 2, 3, 4는 최적의 이온 질량값 결정을 위해 계산에 사용된 SMAC 발생 이온의 질량범위를 각각 20 amu, 5 amu, 1 amu 간격으로 나누어 계산에 사용된 데이터군을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 토의

그림 3은 고성능 DMA로 측정된 SMAC 발생 이온의 전기이동도와 질량 범위를 20 amu 간격으로 나눈 데이터군을 Fuchs 하전식과 혼합 이온 입자 하전식에 적용하여 계산된 200 nm 이하의 미세입자에 대한 하전율과 실험을 통해 측정된 입자 하전율간의 차이를 오차율로 나타내어 그래프화한 결과이다. 결과에서 보듯이 20 amu 간격으로 나뉘어진 이온의 질량 데이터군으로 계산된 결과 중 최적의 데이터 군에 대한 입자 하전율은 실험을 통하여 측정된 하전

Table 2. Mass range for bipolar ions generated from a SMAC ionizer (interval of 20 amu).

	Positive ion mass range [amu]			Negative ion mass range [amu]			
	Min.	Max.	Interval	Min.	Max.	Interval	
m _{i1} ⁺	130	250	20	m _{i1} ⁻	90	230	20
m _{i2} ⁺	120	240	20	m _{i2} ⁻	80	220	20
m _{i3} ⁺	110	230	20	m _{i3} ⁻	70	210	20
m _{i4} ⁺	100	220	20	m _{i4} ⁻	60	200	20
m _{i5} ⁺	90	210	20	m _{i5} ⁻	50	190	20

Table 3. Ion mass range optimized by the first calculation (interval of 5 amu).

	Positive ion mass range [amu]			Negative ion mass range [amu]			
	Min.	Max.	Interval	Min.	Max.	Interval	
m _{i1} ⁺	230	250	5	m _{i1} ⁻	210	245	5
m _{i2} ⁺	220	245	5	m _{i2} ⁻	200	240	5
m _{i3} ⁺	210	240	5	m _{i3} ⁻	190	235	5
m _{i4} ⁺	200	235	5	m _{i4} ⁻	180	230	5
m _{i5} ⁺	70	230	5	m _{i5} ⁻	50	225	5

Table 4. Ion mass range optimized by the second calculation (interval of 1 amu).

	Positive ion mass range [amu]			Negative ion mass range [amu]			
	Min.	Max.	Interval	Min.	Max.	Interval	
m _{i1} ⁺	245	250	1	m _{i1} ⁻	240	247	1
m _{i2} ⁺	240	247	1	m _{i2} ⁻	235	242	1
m _{i3} ⁺	235	242	1	m _{i3} ⁻	230	237	1
m _{i4} ⁺	230	237	1	m _{i4} ⁻	225	232	1
m _{i5} ⁺	75	82	1	m _{i5} ⁻	70	77	1

율과 7.22의 오차를 보였다. 이온의 질량에 측정을 위해 이온의 질량범위를 임의로 정하고 그 범위를 20 amu 간격으로만 나누어 계산을 수행하는 방법은 이온 질량 데이터 사이의 차이가 너무 커서 심각한 오차를 유발할 수 있으므로 질량 간격을 줄여가며 결정된 이온의 질량데이터를 이용하여 입자하전율을 계산하고 그 결과를 실험적으로 측정된 입자하전율과 비교할 필요가 있다.

본 연구에서는 1차 수행했던 20 amu 간격의 계산 결과에 의해 최적화된 이온의 질량을 중심으로 전과 후 각각 500개의 데이터군을 계산 대상의 이온 질량 범위로 정하고 그 범위를 다시 5 amu 간격으로 나누

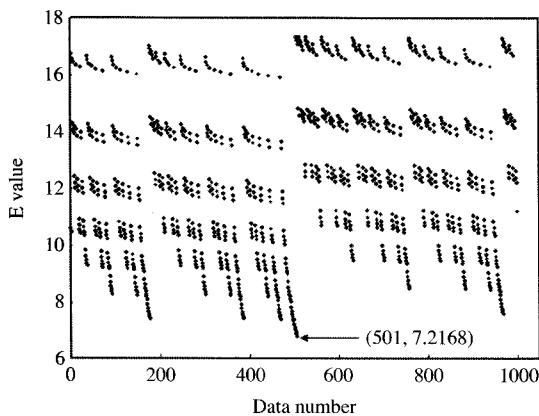


Fig. 3. E values for determined ion mass data clusters divided by 20 amu.

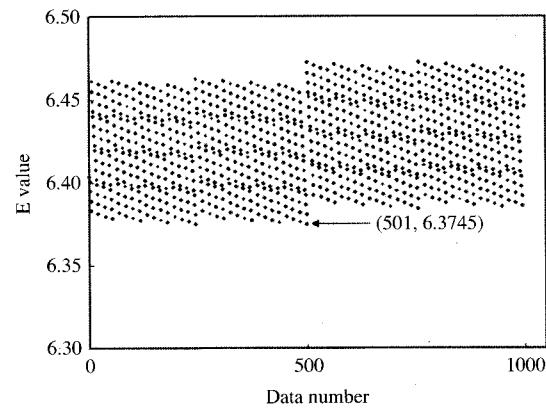


Fig. 5. E values for determined ion mass data clusters divided by 1 amu.

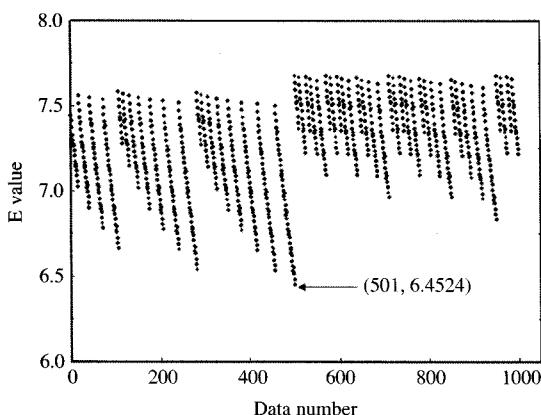


Fig. 4. E values for determined ion mass data clusters divided by 5 amu.

어 계산을 수행하였으며, 이러한 과정은 1 amu 간격에 대해서도 수행되었다. 그림 4와 5는 각각 5 amu와 1 amu 간격으로 결정된 이온의 질량 데이터군을 대상으로 수행된 입자하전율 계산결과와 실험결과의 오차를 보여준다. 결과에서 보듯이 이온의 질량범위가 각각 5 amu와 1 amu 간격으로 나뉘어졌을 때의 최적 이온 질량값으로 계산된 입자 하전율과 측정 하전율과의 오차는 각각 6.45 그리고 6.38로 20 amu 간격으로 나뉘었을 때의 결과에 비해 감소된 오차값을 보였다. 이는 20 amu 간격으로 계산이 수행되어 결정된 이온 질량데이터에 비해 5 amu 이하의 간격으로 나누어 결정된 이온의 질량 데이터를 이용할

Table 5. The optimized masses for water cluster ions generated from SMAC bipolar ionizer.

	Ion mass [amu]				
	m_{i1}	m_{i2}	m_{i3}	m_{i4}	m_{i5}
Positive ion	250	244	239	234	79
Negative ion	247	242	237	232	77

때 보다 정확한 입자하전율을 예측할 수 있다는 것을 의미하는 결과이다.

본 연구를 통해 결정된 이온의 질량값이 정확한 입자 하전율을 예측하는 데 어느 정도 기여하는지 확인하기 위해 Kwon *et al.* (2006)이 측정한 200 nm 이하의 미세입자에 대한 하전율과 이온의 질량범위를 1 amu 간격으로 나누어 시행 오차과정을 거쳐 표 5와 같이 최적화된 이온의 질량값을 Fuchs의 하전 이론식과 Lee *et al.* (2005)에 의해 소개된 혼합이온 입자 하전식에 적용하여 계산된 하전율을 비교하였다.

그림 6은 측정된 하전율과 본 연구에서 시행 오차법에 의해 계산된 하전율을 비교한 그래프를 보여주는 것으로 100 nm보다 큰 서브마이크론 입자의 하전율에 있어서는 실측값과 계산값 사이에 약간의 오차가 발생하는 것을 확인 할 수 있으나 100 nm 이하의 미세입자에 대해서는 두 값이 비교적 잘 일치하는 결과를 볼 수 있었다. 임의의 이온 질량값 하나만을 사용했던 기존의 방법으로 Kwon *et al.* (2006)이 계산한 입자하전율과 본 연구를 통해 최적화된 이온

질량값으로 계산된 입자하전율을 비교하였다. 비교 방법은 그림 7과 같이 직경 33 nm 그리고 199 nm 미세 입자에 대한 음 및 양 하전율의 비(f_{-p}/f_{+p})를 이용하여 서로 비교하였다. 실험을 통하여 측정된 하전율의 비는 33 nm, 199 nm 입자에 대해 (f_{-1}/f_{+1})는 1.43, 1.60 그리고 (f_{-2}/f_{+2})는 1.33, 1.69로 나타났다. 이 값들을 기준으로 Kwon *et al.* (2006)과 본 연구의 결과를 비교한 결과 나노입자인 33 nm에 대해서는 두 가지 방법으로 결정된 1, 2가 입자 하전율의 비(f_{-p}/f_{+p}) 모두 실험값과 비교적 잘 일치하였으나, 100 nm보다 큰 서브마이크론 입자에 대해서는 기존의

방법으로 계산된 결과보다 본 연구에서 수행된 계산법에 의해 결정된 입자 하전율이 실험값과 가까운 결과를 보였다.

이러한 결과들은 아직까지 부족한 측정기술로 인해 이온 질량을 임의적으로 결정하여 사용했던 방법에 비해 본 연구를 통해 개발된 시행오차 계산과정을 거쳐 최적화된 이온 질량을 사용하는 방법이 실제 측정된 입자 하전율과의 오차를 줄일 수 있는 비교적 합리적인 방법임을 확인시켜 주는 결과라 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 입자상 물질과 동일 공간에 존재하면서 입자의 하전에 지대한 영향을 미치는 다양한 물분자 클러스터 이온의 특성 중 현재 기술로 측정이 불가능한 질량을 결정하는 방법으로 시행오차법을 활용한 수치계산법을 활용하였다. 시행오차법을 활용한 수치계산법으로 결정된 다양한 이온의 질량을 Fuchs의 하전이론 및 혼합 하전식에 적용하여 입자하전율을 계산하였으며 실험을 통하여 측정된 입자하전율과 비교함으로써 본 연구를 통해 개발된 이온 질량 결정을 위한 계산과정의 타당성을 검토하였다.

SMAC 발생 이온의 질량 예측을 위해 결정된 임의의 이온 질량 범위를 20 amu, 5 amu, 1 amu 간격으

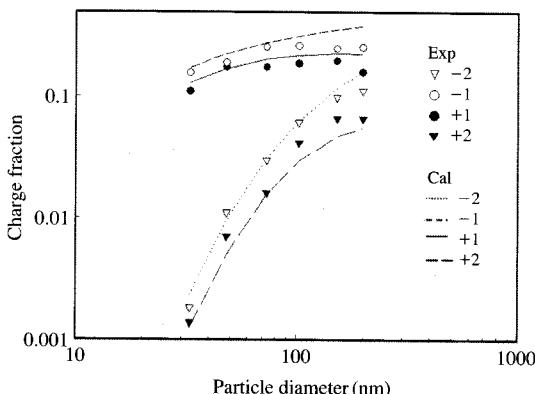


Fig. 6. Comparison of experimental and calculated particle charging ratios.

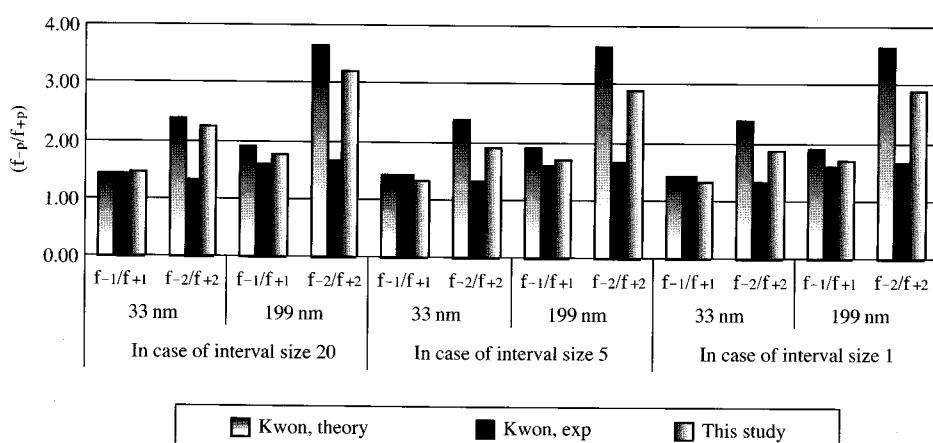


Fig. 7. Comparison of experimental and calculated particle charging ratios in terms of ratio of negatively to positively charged particles (f_{-p}/f_{+p}).

로 나누어 이온의 질량예측을 위한 수치계산을 수행한 결과 5 amu 이하의 간격으로 나뉜 이온의 최적 질량 테이터를 이용할 때 실험적으로 측정된 입자 하전율과의 편차가 최소화됨을 확인할 수 있었다. 또한 본 연구를 통해 개발된 시행오차 계산과정을 거쳐 최적화된 이온 질량을 통해 계산된 입자 하전율이 이온 질량을 임의적으로 결정하여 사용했던 기존의 방법에 의해 결정된 입자하전율에 비해 실측된 입자 하전율과의 오차가 작게 나타나 본 연구에서 사용된 시행오차 계산과정을 통해 최적화된 다양한 종류의 물분자 클러스터 이온 질량을 입자 하전율 예측에 사용하는 방법이 실제 입자 하전율을 보다 정확하게 모사할 수 있는 비교적 합리적인 방법임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2001년 금호공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문이며, 이에 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

Fuchs, N.A. (1963) On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere,

- Geofis. Pura Appl., 56, 185-193.
 Kwon, S.B., T. Fujimoto, Y. Kuga, H. Sakurai, and T. Seto (2005) Characteristics of aerosol charge distribution by surface-discharge microplasma aerosol charger, Aerosol Sci. Technol., 39, 987-1001.
 Lee, H.M., C.S. Kim, M. Shimada, and K. Okuyama (2005) Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft X-ray charger, J. Aerosol Sci., 36, 813-829.
 Lee, H.M., C.S. Kim, M. Shimada, and K. Okuyama (2005) Effects of mobility changes and distribution of bipolar ions on aerosol nanoparticle diffusion charging, J. Chemical Eng. Japan, 38, 486-496.
 Marlow, W.H. and J.R. Brock (1975) Calculations of bipolar charging of aerosols, J. Coll. Interface Sci., 51, 23-31.
 Reischl, G.P., J.M. Mäkelä, R. Karch, and J. Necid (1996) Bipolar charging of ultrafine particles in the size range below 10 nm, J. Aerosol. Sci., 27, 931-949.
 Shimada, M., H.M. Lee, C.S. Kim, H. Koyama, T. Myojo, and K. Okuyama (2005) Development of an LDMA-FCE system for the measurement of submicron aerosol particles, J. Chemical Eng. Japan, 38, 34-44.
 Song, D.K., H.M. Lee, H. Chang, S.S. Kim, M. Shimada, and K. Okuyama (2006) Performance evaluation of long differential mobility analyzer (LDMA) in measurements of nanoparticles, J. Aerosol Sci., 37, 598-615.