

## 다원소 동시분석법 PIXE법의 정량성 평가

박정호 · 최금찬\*

진주산업대학교 환경공학과

\*동아대학교 환경공학과

(1997. 5. 10. 접수)

## Evaluation of Quantitative Results of PIXE Analysis

Jeong-Ho Park, Kum-Chan Choi\*

Department of Environmental Engineering, Chinju National University, Chilam-dong, Chinju, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Hadan-dong, Saha-ku, Pusan, Korea

(Received May. 10, 1997)

**요약 :** PIXE 분석법의 검량선 작성을 위해 단일 원소 및 S, Cl 원소의 화학종별 표준시료 용액을 사용하였다. 회석된 표준용액 시료는 non-hole nucleopore film 위에서 전조시켜 검량용 시료를 작성하였다. 표준시료 중 Ca, Cr, Co, Cu, Se, Sr의 6원소의 경우 분석치가 이론치에 거의 일치하는 것으로 나타났다. 또한 PIXE 분석시 시료의 질량 두께는 특성 X선의 시료 자체에 의한 흡수손실 등을 고려하여 질량 두께가  $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$  이하로 작성하는 것이 좋다.

**Abstract :** The standard samples for the calibration of PIXE analysis were prepared using the single element standard samples and sulfur and chlorine compounds. The diluted standard solutions were dropped on the non-hole nucleopore film and dried. Standard sample of six elements of Ca, Cr, Co, Cu, Se and Sr had close agreement between the measurement and theoretical values. According to the theoretical study about the effects of thick samples on the accuracy of the PIXE analysis, the reduction of X-ray yields in the thick sample can not be neglected for the sample thicker than  $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

**Key words :** PIXE analysis, Standard sample, Calibration of PIXE, Effects of thick sample.

### 1. 서 론

환경오염 문제는 과거 국지적인 공해문제로만 인식되어 왔으나, 최근에는 지구온난화, 오존층 파괴, 산성비 피해 등 그 대상 범위가 점차 광역적으로 확대되고 있으며, 특히 대기 환경문제에 있어 환경오염을 일으키는 인자로서는 가스상 및 입자상 물질이 있다. 대기오염에 관한 환경개선, 보전을 위해서는 이러한 가스

상 및 입자상 물질의 대기 중 물리·화학적 성상 및 거동 파악이 중요하며, 그것도 시간적 해석 능력이 빠른 정보의 형태로 얻어져야만 대기환경에 미치는 영향을 보다 상세히 평가할 수 있게 된다.<sup>1,2</sup>

예를 들면, 대기 중 입자상 물질의 실태 파악이나 제거기구를 설명하기 위해서는 특히 입자상 물질의 화학적 성분 조성에 관한 정보가 필요하다. 그러나 대기 중 입자상 물질의 농도는 극히 적은 양이므로 보통의 화

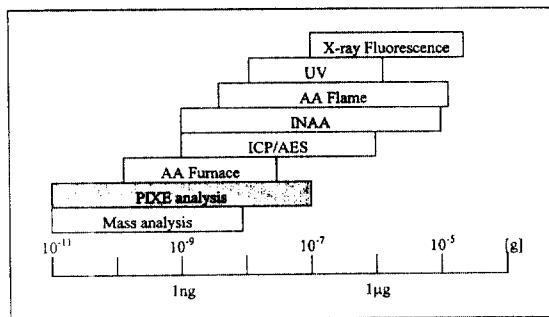


Fig. 1. Detection limit of various microanalysis.

학분석법에서는 화학적 성분 조성을 알기 위해 장시간의 시료 채취가 필요로 하게 되며, 결국 평균화된 농도와 거동 등의 정보밖에 얻을 수 없게 된다. 따라서 환경에 미치는 영향을 상세히 평가하기 위해서는 미량 시료로서 분석이 가능한 분석법이 요구된다.<sup>3,4</sup>

Fig. 1은 대기 입자상 물질의 화학성분 분석에 적용 가능한 분석법과 검출감도를 표시한 것으로, 본 연구에서는 그 중 분석감도가 가장 높은 것 중의 하나인 PIXE(Particle Induced X-ray Emission)법에 주목하였다. 1970년 Johansson 등<sup>5</sup>에 의해 제안된 PIXE 분석법은 초미량 다원소 동시분석법으로 특성 X선을 이용한 다른 분석법에 비해 매우 높은 감도를 가지고 있으며, 특히 대기 입자상 물질의 화학성상 및 거동 연구에 있어서는 Johansson<sup>6</sup>, Valkovic<sup>7</sup>, Koltay<sup>8</sup> 등에 의해 PIXE 분석법의 적용이 활발히 진행되어 왔다.

그러나 분석감도가 매우 높아 미량시료의 분석을 가능하게 하는 PIXE 분석법은 오히려 시료의 질량두께에 따른 시료 자체의 특성 X선 흡수 등 질량두께와 X선 흡수율과의 관계의 보정이 필요로<sup>9</sup> 하나 이에 따른 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 PIXE 분석 시 시료의 질량두께나 분석 대상 원소의 화학종에 따른 정량 특성의 검토를 위해 단일 원소 및 화학종에 따라서 휘발성질이 강한 S, Cl의 표준시료를 작성하고 이를 대안 PIXE법의 검량분석 결과에 대해 보고한다.

## 2. PIXE 분석법

### 2. 1. PIXE법의 특성 및 장치 구성

PIXE 분석법은 가속된 양자나 이온이 시료 중의 원자에 충돌하면 원소마다의 고유한 에너지를 가진 특성

X선이 방출되고, 그 에너지와 강도를 측정함으로써 시료 중의 원소를 정성·정량분석할 수 있다. PIXE법은 다른 특성 X선을 이용한 분석법에 비해 특성 X선의 발생 단면적이 크고 제동 X선에 의한 백그라운드가 적기 때문에 고감도의 분석이 가능하고, 미량의 시료 분석에 적합하다. 또한 PIXE 분석법은 분석상에 있어 기존의 분석법에 비해 1)  $\mu\text{g}$  정도의 미량시료에 대해서 ng 정도의 미량분석이 가능하고, 2) 다원소의 동시 분석이 가능하고 분석시간이 보통 10분 이내로 다량의 시료처리에 적합하며, 3) 시료의 비파괴분석이 가능하다는 장점을 가지고 있다.<sup>3,6</sup>

본 연구의 PIXE 분석에서는 일본 경도대학 원자핵 공학 교실에 설치되어 있는 이온빔 분석장치를 사용하였다. 이온빔 분석장치에는 이온빔 발생을 위해 가속기, 원소분석을 위한 PIXE 분석 시스템, 그리고 시료의 질량두께 측정을 위한 RBS(Rutherford Back-scattering Spectroscopy) 분석 시스템으로 구성되어 있다.

이온빔의 발생은 최대 4.0MeV의 에너지 발생이 가능한 Tandem형의 가속기를 사용하였으며, 효과적인 분석을 위해 진공 챔버 안에 장착된 시료에 2.0MeV proton beam의 비교적 낮은 에너지를 입사시켰다.<sup>6</sup> 특성 X선의 검출은 측정 입체각을 크게 취하는 것이 가능하고, 그 결과 측정감도를 높이기 위해 진공 챔버 안에 장착되어 있는 Si(Li)형 X선 검출기(ORTEC, Model 980134-457)를 사용하였으며, 검출기와 시료 사이에는 적절한 X선의 흡수체(absorber)인 두께 39.3 $\mu\text{m}$ 의 mylar film(#40)을 삽입하여 분석 대상 원소들의 전체적인 측정감도를 높였다. 또한 검출된 특성 X선 에너지의 전기신호는 증폭 후 주파수 분석장치인 MCA(Multi-Channel Analysis, Seiko, Model 7800)에 의해 스펙트럼으로 표시되며 스펙트럼 분포는 다시 대응하는 칸넬로 분리되고 에너지의 강도는 각 칸넬의 카운트수로 접속된 컴퓨터에 저장된다.

Fig. 2는 0~15keV의 특성 X선 에너지와 칸넬 0~1024 Ch와의 관계를 나타낸 것이다. MCA에서는 데이터의 분석능력이나 데이터 처리시간 등을 고려하여 1024 Ch로 분할하였으며, 특성 X선의 에너지가 가장 작은 Al의 경우 1.48keV에 해당한다. 그리고 언어진 에너지 스펙트럼 분포는 PIXE 해석 프로그램에 의해 각 원소의 질량두께 및 시료 중 농도를 계산하였다.

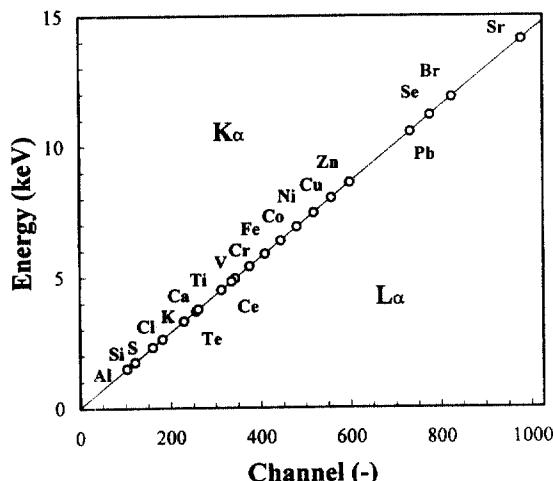


Fig. 2. Calibration curve between channel of MCA and X-ray energy.

## 2.2. 표준시료의 제작

PIXE 분석에 이용되는 표준시료의 조건으로서는 화학적으로 안정하고 장시간 동안 이온빔을 반복, 연속 입사해도 안정한 것이 필요로 하며<sup>10</sup>, PIXE 분석은 감도가 매우 높아 미량 시료의 분석이 가능하기 때문에 시료의 질량 두께가 넓고, 균일한 것이 요구된다.<sup>3,9</sup> 본 연구에서는 PIXE 분석용 혼합 표준시료로서 원소마다의 특성 X선 에너지를 고려하여 원자흡광분석용 표준 시료액 K, V, Mn, Ni, Zn, Pb의 6원소를 포함한 혼합 표준시료 Std-A와 Ca, Cr, Co, Cu, Se, Sr의 6원소를 포함한 혼합 표준시료 Std-B를 만들고 산란 X선의 영향이나 불순물의 함유량이 적은 고순도의 카본판 위에 떨어뜨린 후 전조시켜 고체상태의 표준시료를 제작하였다. 특히, 혼합 표준시료 Std-A, Std-B는 MCA

의 채널과 특성 X선의 에너지와의 관계를 나타내는 데 사용된다.

그리고 단일 표준시료는  $K\alpha$ 선용으로 Cr, Co, Cu, Zn, Se의 5원소를,  $L\alpha$ 선용으로 Te, Ce, Pb의 3원소를 각각 진공증착법에 의해 카본판 위에 증착시켜 표준시료를 제작하였으며, 단일 표준시료는 PIXE 스펙트럼 해석시 감도를 구하기 위해 이용된다.

## 2.3. 측정 감도 곡선의 결정

PIXE 분석의 감도는 어떤 원소의 질량 두께 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )에 대한 X선 흡수율(단위 입사 전기량 당 피크 수, count/ $\mu\text{C}$ )을 의미하는데, 본 연구에서는 제작된 표준시료의 질량 두께를 RBS법에 의해 측정 하였으며<sup>11</sup>, Cr 등 8개 원소의 단일 표준시료에 대한 시료의 질량 두께, 감도 등의 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 질량 두께와 PIXE 피크 면적과의 사이에는 양호한 직선 관계가 존재하지만 질량 두께가 어느 정도 이상으로 두꺼워지면 입사 에너지의 감쇄에 의해 질량 두께와 특성 X선의 피크 면적과의 사이에는 단순한 직선 관계가 얻어질 수 없게 된다.<sup>10</sup> 한편, PIXE 분석의 정량 방법에는 표준시료를 이용해서 얻어진 각 원소의 감도 곡선 데이터를 기초로 다른 원소를 구하는 것이 가능하다.

한편, 표준시료에 관한  $K\alpha$ ,  $L\alpha$ 선에 관한 감도 곡선의 예를 Fig. 3에 나타내었다. 원자번호가 작은 저에너지 영역에서는 감도가 급격히 감소하고 있었다. 이러한 현상은 경원소에서 발생하는 X선(soft X-ray)은 검출기에 도달하기 전에 흡수되기 때문이라 생각되며, 또한 전체적으로 측정 감도를 높이기 위해 시료와 Si (Li) 검출기 사이에 삽입한 absorber에 의해 흡수된

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

Element	Atomic number	Thickness ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Sensitivity [(count/ $\mu\text{C}$ ) / ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )]		Line	Number of samples
			2.0MeV $\text{H}^+$ beam			
Cr	24	0.65~4.33	5256±260		$K\alpha$	5
Co	27	0.83~7.47	2580±161		$K\alpha$	7
Cu	29	0.18~4.88	1478±32		$K\alpha$	8
Zn	30	12.2~170	1234±119		$K\alpha$	7
Se	34	8.58~46.3	365±13		$K\alpha$	5
Te	52	2.56~25.4	3184±437		$L\alpha$	7
Ce	58	0.48~6.34	2231±115		$L\alpha$	7
Pb	82	4.09~43.7	154±7		$L\alpha$	7

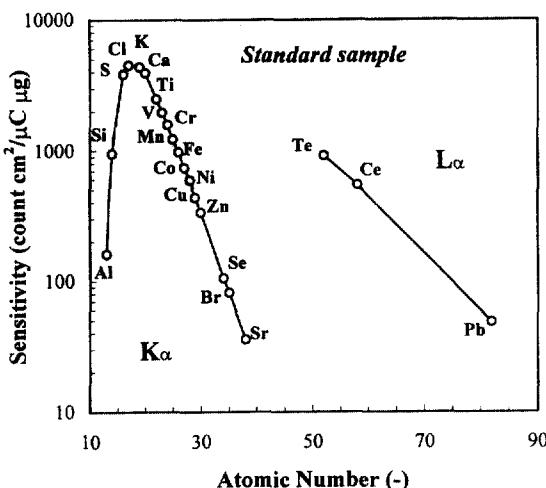


Fig. 3. Sensitivity curve of  $K_{\alpha}$  and  $L_{\alpha}$  X-ray used 2.0 MeV- $H^+$  beam.

효과도 생각할 수 있다. 감도 곡선은 실험 조건에 의존하기 때문에 매 실험 조건을 될 수 있는 한 동일하게 하여 감도 곡선이 변하지 않도록 할 수 있지만 본 연구에서는 분석 감도를 높이기 위해 매 실험시 표준시료를 이용하여 그에 대한 감도 곡선을 구하였다.

본 연구의 PIXE 분석에서는 경원소의 분석감도 저하에 따른 분석 제한, 그리고 실제 환경 중의 주요 구성 원소를 고려하여 Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb의 15개 원소를 분석 대상으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 혼합 표준시료에 의한 정량성 평가

본 연구에서는 PIXE 분석법의 정량분석을 평가하기 위해 PIXE 스펙트럼의 피크가 서로 겹치지 않도록 혼합 표준시료 Std-A와 혼합 표준시료 Std-B로 각각 제조하고 Table 2에 나타낸 것과 같이 10~1000배로 회석하여 농도별에 따른 검량용 시료를 만들었다. 각 회석용액은 마이크로 피펫으로 다른 재질에 비해 불순물의 함유량이 적고 적당한 강도를 가지는 non-hole nucleopore film 위에 정확히 20 $\mu$ L 떨어뜨린 후 적외선 램프로 건조시켜 Std-A, Std-B의 농도별에 따른 각각 12개의 고체용 시료를 만들었다.

PIXE 분석 조건은 이온 범으로 2.0MeV proton beam, 흡수체로 39.3 $\mu$ m의 mylar film을 사용하였으며, Fig. 4에 나타낸 것처럼 Std-A, Std-B의 PIXE 스펙트럼으로부터 분석된 농도는 그 회석률로부터 계산된 후 이론적 질량농도에 대한 값으로 Fig. 5에 나타냈다. 한편, 표준용액 안에 포함되어 있는 대상 원소의 피크 이외에 Fe, Br의 피크는 nucleopore film의 백그라운드 농도이며, S(Std-A), Cl, K(Std-B)의 피크는 표준용액의 용매 물질 속에 있는 농도이다. 또한, K에서부터 Zn 사이에는 각 원소의  $K_{\alpha}$ 선에 대한 대상 원소보다 작은 원소의  $K_{\beta}$ 선으로 인한 피크의 중첩현상이 일어나므로, 본 연구에서는 어떤 원소의  $K_{\alpha}$ 선에 대한 피크의 카운트 수를 기초로  $K_{\beta}$ 의 카운트 수를 계산한 뒤 보정하였다. 실험적으로 얻어진 질량농도와 이론적 질량농도와의 사이에는 Std-A 중의 Pb를 제외하고 거의 일치하는 경향을 보여 주고 있다. 특히 Std-B의 6 원소에 대해서는 거의 분석치와 이론치가 잘 일치하고 있

Table 2. Preparation of multi-elements standard sample

	Element	Reagent	Solvent	Concentration	Sampled volume	Dilution rate
Std-A	K	KCl	H <sub>2</sub> O	1000(ppm)	10(mL)	
	V	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	0.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		3	
	Mn	MnCl <sub>2</sub>	0.1N HNO <sub>3</sub>		3	10, 20, 50, 100,
	Ni	Ni	0.1N HNO <sub>3</sub>		3	200, 1000
	Zn	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1N HNO <sub>3</sub>		4	
	Pb	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1N HNO <sub>3</sub>		10	
Std-B	Ca	CaCO <sub>3</sub>	1N HCl	1000(ppm)	10(mL)	
	Cr	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.015N HNO <sub>3</sub>		3	
	Co	Co	0.1N HNO <sub>3</sub>		3	10, 20, 50, 100,
	Cu	CuSO <sub>4</sub>	0.1N HNO <sub>3</sub>		3	200, 1000
	Se	Se	1N HCl		4	
	Sr	SrCO <sub>3</sub>	0.15N HCl		10	

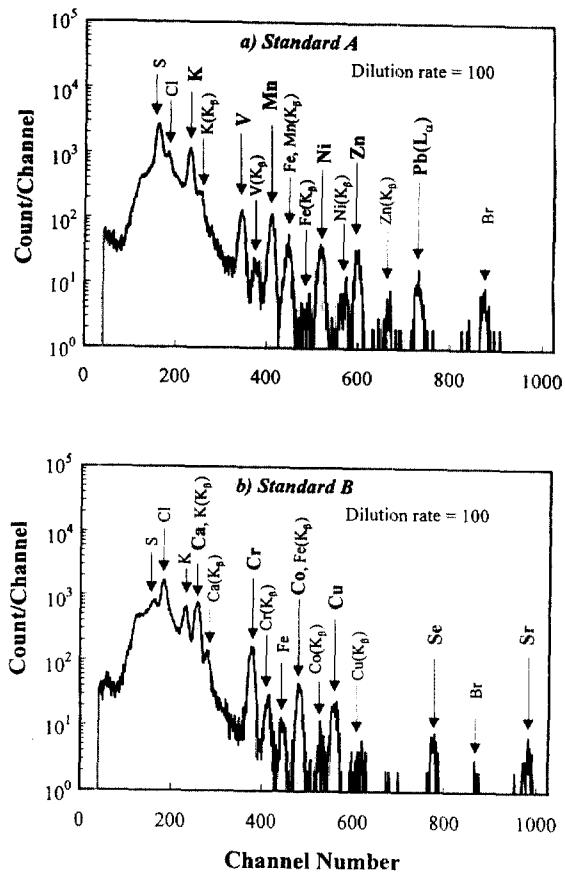


Fig. 4. Example of PIXE spectra of standard samples.

a) Standard A b) Standard B

었다. 단, Std-A 중의 K, Std-B 중의 Ca 등 원자번호가 낮은 원소의 경우 고농도 영역에서는 분석치가 이론치보다 작고 그 차이는 농도가 높을수록 커지는 경향을 나타냈다. 이것은 시료의 질량 두께가 두꺼워질 수록 시료 자체에 의해서 이온 범이 감쇄되고, 특성 X선이 시료 자체에 의한 자기 흡수가 쉽게 일어나기 때문에 분석치가 이론치보다 과소평가된 것이라 생각된다.

한편, Pb의 경우 다른 시료 중의 용매에 포함되어 있는 S, Cl과의 반응으로 생각되는 고체 덩어리 상태의 백색 침전( $PbS$ ,  $PbCl_2$ )이 나타나 이로 인한 시료 질량의 두께 증가로 이론치가 분석치보다 약 30% 적게 나타났다. 그러나 별도로 Pb만의 단일 시료를 만들어 PIXE 분석한 결과 분석치가 이론치와 거의 일치하는 결과를 얻었다.<sup>12</sup>

### 3.2. Cl, S 원소의 화학종에 따른 정량 특성

PIXE 분석시 non-hole nucleopore film 위에서 일정량의 시료를 떨어뜨린 후 적외선 램프로 전조시켜 측정하는 방법에서는 원소의 화학종에 따른 휘발성질에 의해 분석치가 실제의 농도보다 과소평가될 가능성이 있다. 특히, 황산이나 염산은 증기압이 상당히 높기 때문에 전조 단계에서나 PIXE 분석시 전공상태에 의해 일부가 기화 혹은 승화해 버리기 쉽고 황산염이나 염소화합물 등 증기압이 비교적 높은 물질도 시료의 화학형태에 의해 범의 조사로부터 생기는 열에 의해 영향을 받을 가능성도 있다.<sup>13</sup> 여기서는 황산염 수용액 및 염소화합물의 화학종에 따른 검량 특성을 알아보기 위해 Cl의 화학종으로는  $HCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaCl$ , S의 화학종으로는  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ 의 각 3종류의 표준시료로부터 회석 건조 후 고체용 분석 시료를 만들고 정량분석하였다. 본 연구에서 검토한 각각의 화학종은 특히 대기 에어로졸 입자나 빗물 중에서 Cl, S의 대부분 농도가 그와 같은 형태로 존재하고 있다.<sup>14</sup>

각 표준 농도의 회석률로부터 구한 이론적 질량농도에 대한 PIXE 분석 농도를 Fig. 6에 나타냈다. 또한 분석시료 작성시 적외선 램프(Lamp)와 자연건조(Dry) 방법에 의해 시료를 준비하고 그에 따른 각각의 분석 농도도 나타냈으며,  $CuSO_4$ 의 경우 S와 동시에  $Cu$ 가 PIXE 분석에 의해 정량되기 때문에 동시에 나타내었다.

적외선 램프에 의해 작성된 Cl, S를 함유한 각 3종류의 시료 중  $NaCl$ ,  $CuSO_4$ 는 분석치와 이론치 사이에는 잘 일치하고 있었다. 또한,  $NH_4Cl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ 는 시료의 농도가 높을수록 분석치가 이론치보다 점점 작아지는 경향을 나타냈다. 이것은 혼합 표준시료의 분석 결과와 마찬가지로 질량 두께에 따른 특성 X선의 시료 자체의 흡수에 의한 손실 영향이 점점 커져서 나타난 결과로 생각된다. 그러나 실제 빗물 등의 환경 시료에서 S, Cl 원소의 각 화학종별 농도 범위는 시료의 조절 방법에 따라 다르지만 보통  $5\mu g/mL$  이하의 경우가 대부분임을 고려할 때 저농도에서의 이러한 화학종에 대한 PIXE 분석에는 큰 문제점이 없을 것으로 생각된다. 한편, 증발성이 높은  $HCl$ 의 경우 액체 시료를 전조시켜 고형화하여 분석할 경우 실제 농도보다 과소평가될 우려가 있는 등 증발성이 강한 시료의 경우 PIXE 분석용 시료의 작성 방법에 대한 재검토가 요구된다.

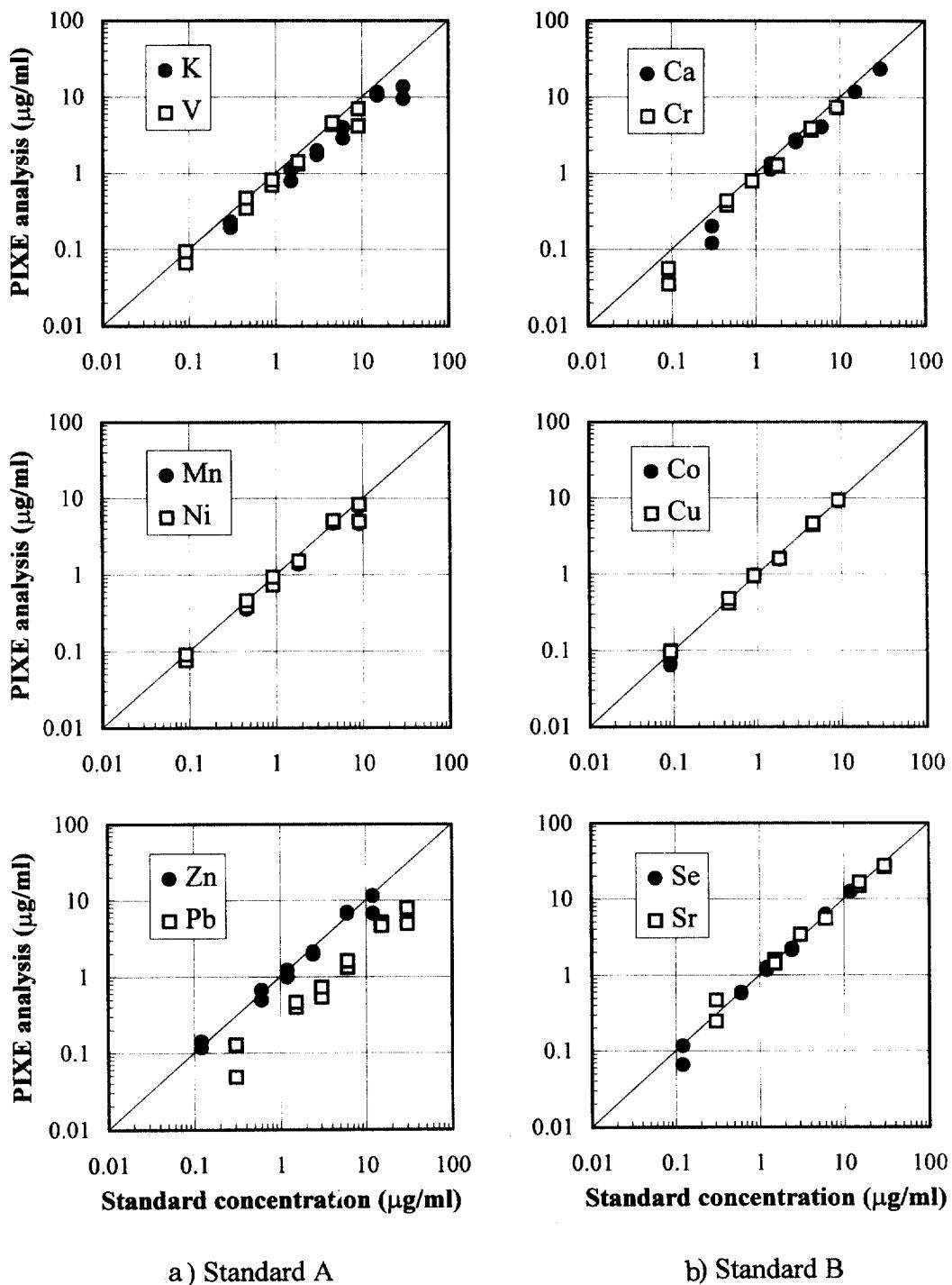


Fig. 5. Comparison of elemental concentration between theoretical and experimental values.

a) Cl standard samples b) S standard samples

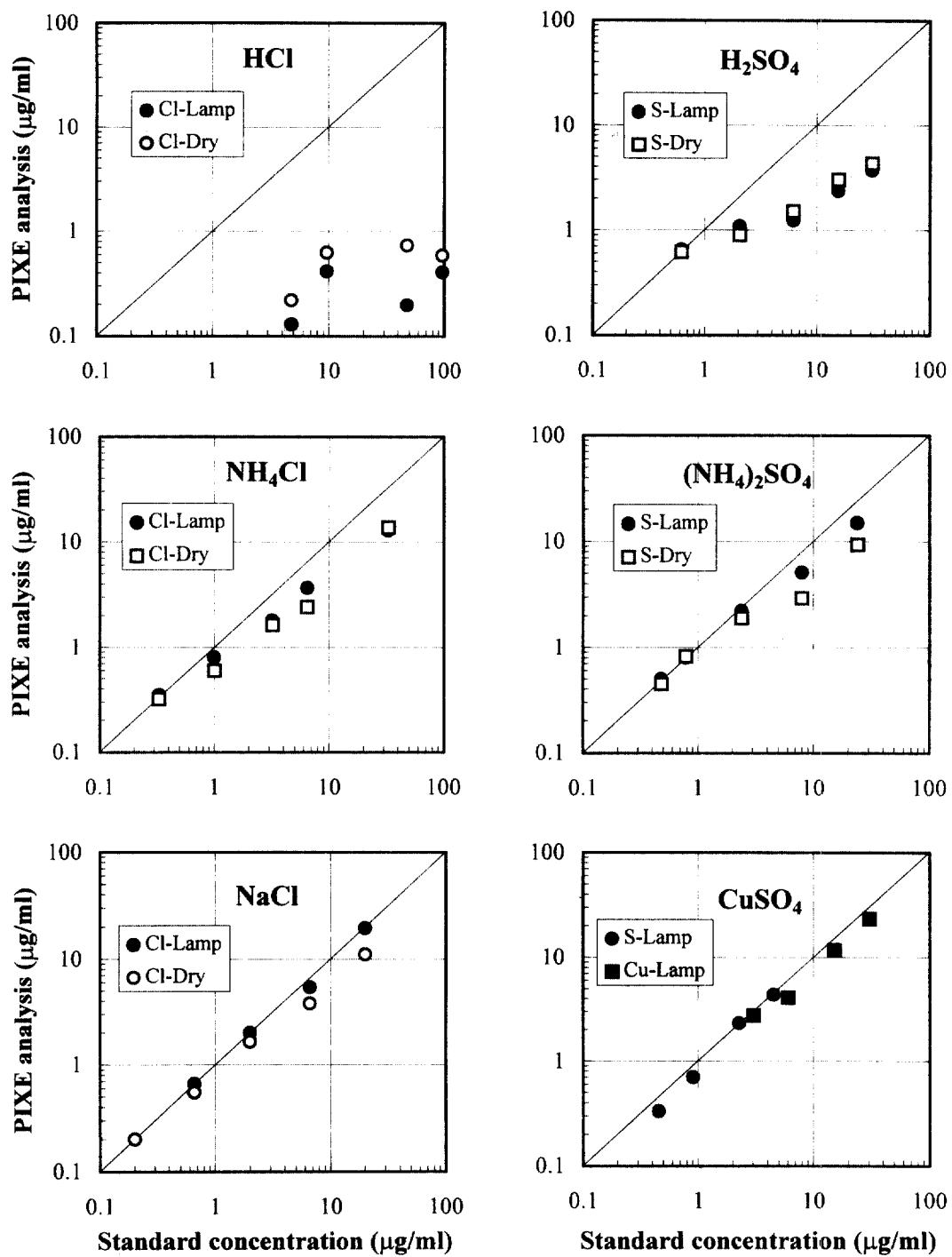


Fig. 6. Comparison of measured with theoretical concentration of Cl and S element in standard samples.

### 3.3. 질량 두께에 따른 정량 특성

일반적인 화학성분 분석법에서는 분석의 감도나 정도는 시료의 양이 많을수록 좋고 시료의 양이 적으면 분석시간을 길게 하든지 전류를 높여 조사 전기량을 크게 할 필요가 있으나, PIXE 분석법에 있어서 적당량 이상의 시료량에 대해서는 시료 자체에 의한 특성 X선 흡수손실이 증가하기 때문에 실제 농도보다 과소 평가가 될 우려가 있다.<sup>15</sup>

Fig. 7에는 K, Cu, Sr의 질량두께에 의한 특성 X선의 이론적 흡수 감소율을 나타내었다. 질량두께에 대한 특성 X선의 감소율은 시료의 두께가  $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$  이하에서는 Sr의 경우 약 3% 이하이지만 K 등 경원소 일수록 감소율은 더욱 더 큰 것으로 나타났다. 따라서 질량두께가  $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 를 넘을 경우 X선의 발생 단면적의 감소나 특성 X선의 자기흡수 등에 의해 과소평가될 우려가 있으므로 PIXE 분석용 시료로서는 적당한 질량두께, 또한 균일한 상태로 시료를 채취해야만 효율적인 분석이<sup>3</sup> 가능할 것으로 생각된다.

한편, Std-A, Std-B에서 가장 높은 농도에서의 질량두께는  $300\sim600\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 추정되며, 이러한 표준시료에 의한 적합한 검량선 작성은 위해서는 1000ppm의 표준시료 농도에 대해 최소 1/100배로 회석 후 분석시료를 작성할 필요가 있는 것으로 생각된다.

### 3.4. 대기 에어로졸 입자의 시료 제조

대기 에어로졸 입자의 기하학적 입경 범위는

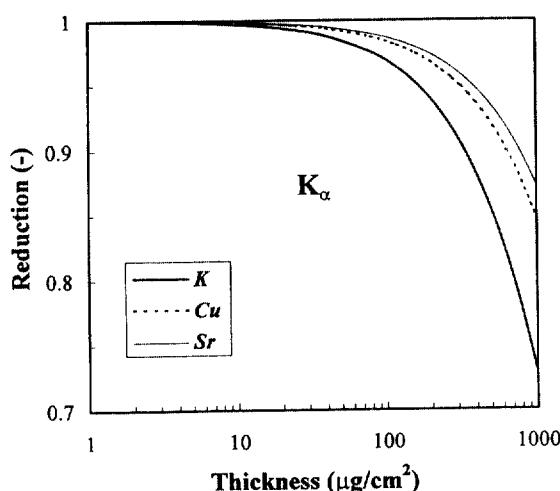


Fig. 7. Effects of mass thickness of K, Cu and Sr on total degradation of X-ray yield.

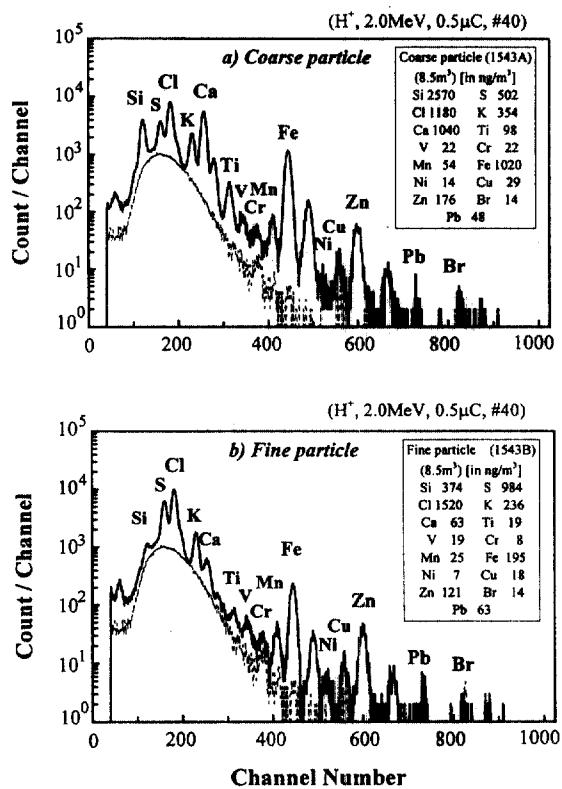


Fig. 8. PIXE spectra and analytical results of atmospheric aerosols.  
(sampling period : 1993. 10. 23 10:00-16:00)

- a) Coarse particle (particle size  $>2\mu\text{m}$ )
- b) Fine particle (particle size  $<2\mu\text{m}$ )
- a) Standard A
- b) Standard B

$10^{-3}\sim10^2\mu\text{m}$ 으로 생성, 소멸 과정에 의해 입경 약  $2\mu\text{m}$  전후를 중심으로 양측에 피크를 가지는 전형적인 이산형의 분포를 나타낸다.<sup>14,16</sup> 따라서 대기 에어로졸 입자의 효율적인 PIXE 분석을 위한 시료 채취 방법으로서는 에어로졸 입자의 입경 분포 특성이나 PIXE 분석상 균일하고 적당한 시료의 두께가 요구되는 등 최소한 입경  $2\mu\text{m}$  전후로 한 미세 입자와 조대 입자별로 분리 채취할 필요가 있다.

Fig. 8은 비교적 저오염지역의 도시 대기 중(일본 우지시)에서 6시간 동안 pore size 8.0,  $0.4\mu\text{m}$ 의 nucleopore filter를 직렬로 연결한 2단 여과 포집장치를 사용하여 대기 에어로졸 입자를 조대 입자와 미세 입자별로 채취하고 각각 2.0MeV proton beam에 의해 얻어진 PIXE 스펙트럼과 그 해석 결과를 나타낸 것이

다. 조대 입자층에서는 Si, Ca, Fe 등의 토양 기원의 원소가 미세 입자층에서는 S 성분 등 인위적 기원의 원소가 높은 농도로 나타남을 알 수 있으며, 결국 이러한 대기 에어로졸의 시료 채취방법과 이에 따른 PIXE 분석법에는 큰 문제가 없는 것으로 생각된다. 한편, 대기 에어로졸 입자의 PIXE 분석용 시료 작성시 시료는 균일하고 질량두께는  $10\sim100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 될 수 있는 한 최적 분석량을 고려하여  $50\sim100\mu\text{g}/\text{cm}^2$  의 두께로 채취하고 분석하는 것이 적당한 것으로 생각된다.<sup>15</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PIXE 분석시 시료의 질량두께나 분석 대상 원소의 화학종에 따른 정량성을 검토하기 위해 Std-A, Std-B, 그리고 S, Cl의 화학종에 따른 표준 시료를 작성하고 이에 의한 PIXE법의 검량분석 결과에 대해 다음과 같이 요약하였다.

- Std-A, Std-B에 의한 PIXE 분석의 검량 결과, 경원소의 경우 고농도 영역에서는 분석치가 이론치 보다 약간 낮은 농도를 나타내고 있으나 전반적으로는 분석치와 이론치는 거의 일치하는 경향을 보여 주고 있었다.
- Cl, S 원소를 함유한 시료 중 NaCl, CuSO<sub>4</sub>는 분석치와 이론치 사이에는 거의 일치하고 있으며, 특히 NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 저농도에서의 PIXE 분석에는 큰 문제가 없을 것으로 생각된다. 한편, 증발성이 높은 HCl의 경우 PIXE 분석용 시료의 제조에 대한 재검토가 요구된다.
- 대기 에어로졸 입자의 경우, 시료의 질량두께는 질량두께에 대한 특성 X선의 감소율 영향을 고려해서  $50\sim100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이 적당한 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

- G. M. Hidy, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **25**(3), 1106 (1975).
- M. Kasahara, 한국대기보전학회총회 학술요지집, 18 (1996).
- 笠原三紀夫, エアロゾル研究, **8**(2), 118(1993).
- J. H. Park, A Study on the physical and chemical characteristics and deposition process of atmospheric aerosols, Dr. Thesis, Kyoto University, 1996.
- T. B. Johansson, *Nucl. Instr. and Meth.*, **84**, 141 (1970).
- S. A. E. Johansson and J. L. Campbell, PIXE, pp. 200-244, John Wiley & Sons Ltd., 1988.
- V. Valkovic, X-ray Spectroscopy in Environmental Sciences, pp. 133-236, CRC Press, 1989.
- E. Koltay, *Int. J. PIXE*, **1**(1), 93(1990).
- M. Kasahara, K. Takahashi, M. Sakisaka and M. Tomita, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B75**, 136(1993).
- 최금찬, 대기보전학회지, **7**(2), 114(1991).
- W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, Backscattering Spectroscopy, Academic Press, New York, 1978.
- M. Kasahara, H. Ogiwara, K. Yamamoto, J. H. Park and K. Takahashi, *Int. J. PIXE*, **4**(2), 155 (1994).
- H. Shindohara, Evaluation of quantitative results of sulfur and chlorine compounds in liquid samples determined by PIXE method, Ms. Thesis, Kyoto University, 1996.
- K. T. Whitby, *Atmos. Environ.*, **12**(1), 135(1978).
- M. Kasahara, K. Yoshida and K. Takahashi, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B75**, 240(1993).
- M. Kasahara, J. H. Park and K. Yamamoto, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B109/110**, 471(1996).