

ATR-FTIR을 사용하여 NOx Reduction Agent AdBlue(AUS32) 정량 및 화학물질 식별

쉽고 빠르게 신뢰할 수 있는 액체 측정을 수행하는 데 유용한 Agilent Cary 630 FTIR



저자

Geethika Weragoda,
Wesam Alwan,
Fabian Zieschang
Agilent Technologies, Inc.

개요

Agilent Cary 630 FTIR 분광기는 상업용 AdBlue를 간단하고 쉽게 분석하는 데 사용할 수 있는 기기입니다. 이 연구에서는 단일 반사 다이아몬드 ATR 모듈이 장착된 Cary 630 FTIR을 ISO 22241-2 표준에 따라 상업용 AdBlue를 식별하는 데 사용했습니다. 한발 더 나아가 이 연구에서는 Agilent MicroLab Quant 애플리케이션을 사용해 구성된 선형 검량선을 사용하여 상업용 AdBlue에 함유된 요소를 정량했습니다. 이 FTIR 기반 정량은 일상적인 AdBlue의 요소 함량 정량을 위한 ISO 22241-2 분석법 대신 사용할 수 있는 쉽고 경제적인 대안으로 Agilent MicroLab FTIR 소프트웨어를 사용합니다.

서론

AdBlue는 순도가 높은 32.5% w/w 요소 수용액의 품명으로, 품질 사양은 ISO 22241 표준의 규제를 받습니다. 미국에서는 DFE(디젤 배기 유체), 브라질에서는 ARLA32, 유럽 외 지역에서는 기술명 AUS32로도 알려져 있습니다. 명칭과 관계없이 이 물질은 항상 동일한 사양을 충족해야 합니다. AdBlue는 선택적 촉매 환원(SCR)이 이루어지는 디젤 엔진을 장착한 차량에서 사용됩니다. 실질적으로는 AdBlue를 디젤 엔진 배기가스 배출물에 주입해 환경을 훼손하는 유해한 산화질소(NOx)의 배출을 줄입니다. 이 과정에서 AdBlue가 SCR 촉매 변환기의 배기관 업스트림에 주입됩니다. 열로 인해 요소가 암모니아로 분해되고 유해한 NOx 가스가 선택적 촉매 환원 과정을 거치면서 질소 가스 및 수증기가 배출됩니다(그림 1).¹

AdBlue는 수요가 높고 현재 AdBlue의 핵심 성분인 정제 요소가 부족한 상황입니다. AdBlue의 수요 증가와 더불어 특히 유럽에서 국제 연료 표준이 더 까다로워졌습니다. 따라서 AdBlue가 ISO 22241 표준에 명시된 요구 사항을 충족하는지 알아보기 위해 AdBlue 식별, 품질, 화학적 특성을 확인하는 것이 중요합니다. ISO 22241-2, Annex J에 따르면, FTIR 분광기는 요소 농도가 10% w/w보다 클 때 AdBlue 식별을 위한 분석 기법으로 규정되어 있습니다. ISO 22241-2

표준에는 AdBlue의 요소 함량 정량을 위한 연소 분석법(Annex B) 및 굴절을 분석법(Annex C)도 규정되어 있습니다. 그러나 이러한 정량 분석법을 적용하는 데는 많은 시간이 걸리고, 화학물질, 실험 기기, 경험이 풍부한 직원이 필요합니다. 이 응용 자료에서는 일상적 정량을 위한 쉽고 경제적인 대안으로 FTIR 분광기를 살펴봅니다.

FTIR 분광기는 빠르고 쉽게 구현할 수 있는 기법으로 시료 식별 및 정량 정보를 모두 제공합니다. FTIR 분석에는 최소한의 시료량만 필요하므로 대부분의 경우 시료

전처리 및 소모품이 필요하지 않습니다. 빛이 요소 수용액(AdBlue)을 통과할 때 적외선이 흡수되고 식별을 가능하게 하는 특징적인 피크를 가진 스펙트럼이 생깁니다. 상업용 AdBlue 시료에 대해 수집한 FTIR 스펙트럼을 32.5% w/w 표준 요소 수용액과 비교해 빠르고 쉽게 식별할 수 있습니다.

다이아몬드 감쇠 전반사(ATR) 샘플링 모듈이 장착된 Agilent Cary 630 FTIR 분광기는 상업용 AdBlue를 분석하는 데 적합합니다(그림 2). 세계에서 가장 작은 벤치탑 FTIR 분광기인 Cary 630 FTIR은 초소형 디자인에 견고함, 유연성, 고성능을

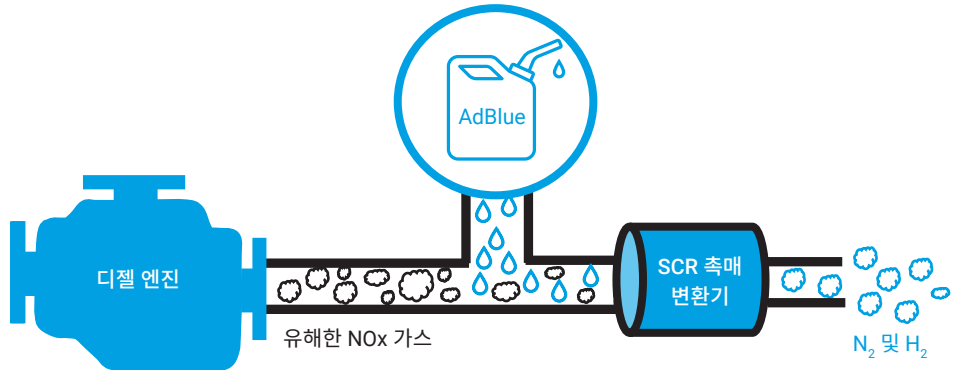


그림 1. AdBlue는 선택적 촉매 환원 기술을 통해 유해한 NOx 가스를 질소 가스 및 수증기로 분해합니다.



그림 2. 다이아몬드 감쇠 전반사 샘플링 모듈이 장착된 Agilent Cary 630 FTIR 분광기.

결합해 일상적인 분석에 적합합니다. Cary 630 FTIR은 사용자 정렬이 필요하지 않은 시료 모듈을 사용해 빠르게 재구성할 수 있습니다. Agilent MicroLab 소프트웨어의 안내용 그림과 단계별 설명은 사용자가 전체 분석 워크플로를 직관적으로 탐색할 수 있도록 하므로 시스템 사용이 더 쉬워집니다. 이 소프트웨어는 정량뿐만 아니라 식별을 위한 분석법 설정을 가능하게 하는 분석법 기반 접근법을 사용합니다. 결과는 이해하기 쉬운 형식으로 표시되고, 맞춤화 가능한 한계값을 기반으로 결과를 색상 코딩하기 때문에 데이터 검토가 빠르고 직관적입니다 (그림 3).

실험

기기

이 연구에서는 단일 반사 다이아몬드 ATR 모듈이 장착된 Agilent Cary 630 FTIR 분광기를 사용했습니다. 적은 양의 시료를 ATR 크리스탈 위에 올려놓고, Agilent MicroLab 소프트웨어, 버전 5.7을 사용해 데이터를 수집했습니다. 선택한 파라미터는 표 1에 표시되어 있습니다(각 분석 전에 증류수를 사용해 ATR 크리스탈을 세척했습니다).

표 1. Agilent Cary 630 FTIR-ATR 모듈에 대한 실험 파라미터.

파라미터	설정
스펙트럼 범위	4,000~650*cm ⁻¹
백그라운드 스캔	16
시료 스캔	256
스펙트럼 분해능	4*cm ⁻¹

* ISO-22241에 명시

재료 및 분석법

파트 A: 상업용 AdBlue 식별

표준 32.5% w/w 요소 수용액 준비:

32.5% w/w 표준 요소 수용액은 3.25g의 요소 크리스탈(CAS 57-13-6)을 증류수에 완전히 용해하여 10mL의 메스 플라스크에 준비했습니다.

분석용 시료:

- 내부에서 준비한 농도 32.5% w/w의 요소 수용액을 사용했습니다
- 상업용 AdBlue 시료는 현지 주유소에서 구매했습니다

파트 B: 상업용 AdBlue의 요소 정량

표준 시료 준비: 알려진 농도(10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60% w/w)의 10개 표준 요소 시료(CAS 57-13-6)를 적절한 희석을 통해 10mL 메스 플라스크에 준비했습니다. 이러한 표준 시료는 Agilent MicroLab 소프트웨어 제품군에 포함되어 있는 MicroLab Quant 애플리케이션을 사용해 구성된 선형 검량선으로 정량 분석법을 만드는 데 사용했습니다.

대조 시료: 정량 분석법을 평가하기 위해 알려진 농도(6, 12, 29, 33, 43% w/w)의 5개 요소(CAS 57-13-6) 시료를 대조 시료로 10mL 메스 플라스크에 준비했습니다. 적절한 양의 요소 크리스탈을 증류수에 완전히 용해하는 방법을 사용했습니다.

분석용 시료:

- 파트 A에서 준비한 표준 32.5% w/w 요소 수용액을 사용했습니다
- 상업용 AdBlue 시료는 현지 주유소에서 구매했습니다

1

분석 시작

2

그림 중심의
소프트웨어 지침 준수

3

색상으로 구분된
실용적 결과 즉시 수신

그림 3. Agilent MicroLab 소프트웨어는 장착된 샘플링 모듈을 자동으로 인식해 정확한 파라미터를 적용합니다. 소프트웨어는 안내용 그림을 사용해 사용자에게 분석 워크플로를 단계별로 안내합니다. 데이터 수집 후 바로 보고되는 색상 코드화된 결과가 데이터 검토를 빠르고 직관적으로 만들어 줍니다.

결과 및 토의

파트 A: 상업용 AdBlue 식별

안내용 그림과 탐색하기 쉬운 디자인을 제공하는 MicroLab 소프트웨어에서 전체 분석 워크플로를 안내에 따라 진행할 수 있습니다. ISO 22241-2 표준에 명시된 대로 MicroLab 소프트웨어에서 일상적인 AdBlue 용액 식별을 위한 FTIR 분석법을 만들었습니다. 32.5% w/w 표준 요소 시료의 FTIR 스펙트럼을 새로운 스펙트럼

라이브러리에 추가해 AdBlue 식별 분석법을 만들었습니다. 이 분석법을 사용해 상업용 AdBlue 시료의 FTIR 스펙트럼을 참조 시료와 비교했습니다. 데이터 수집 후 소프트웨어에서 라이브러리 비교를 자동으로 수행하고, 각 시료에 대한 Hit Quality Index(HQI)를 자동으로 계산합니다. HQI는 측정된 스펙트럼이 라이브러리의 기준 스펙트럼과 얼마나 잘 일치하는지를 나타냅니다. HQI는 통과/실패 기준으로 사용할 수 있습니다. 사용자는 색상 코드

임계값을 설정할 수 있고 소프트웨어는 색상 코드를 자동 적용합니다. 이를 통해 스펙트럼에서 시료를 쉽게 해석하고 식별할 수 있습니다. 식별한 시료 중에서 신뢰도가 높은 시료는 녹색으로 표시되지만, 신뢰도가 낮은 시료는 빨간색으로 표시됩니다.

위에서 만든 AdBlue 식별 분석법을 테스트하기 위해 내부에서 준비한 32.5% w/w 요소 수용액과 상업용 AdBlue 수용액을 분석했습니다. 데이터 수집 후 소프트웨어에서 유사성 검색

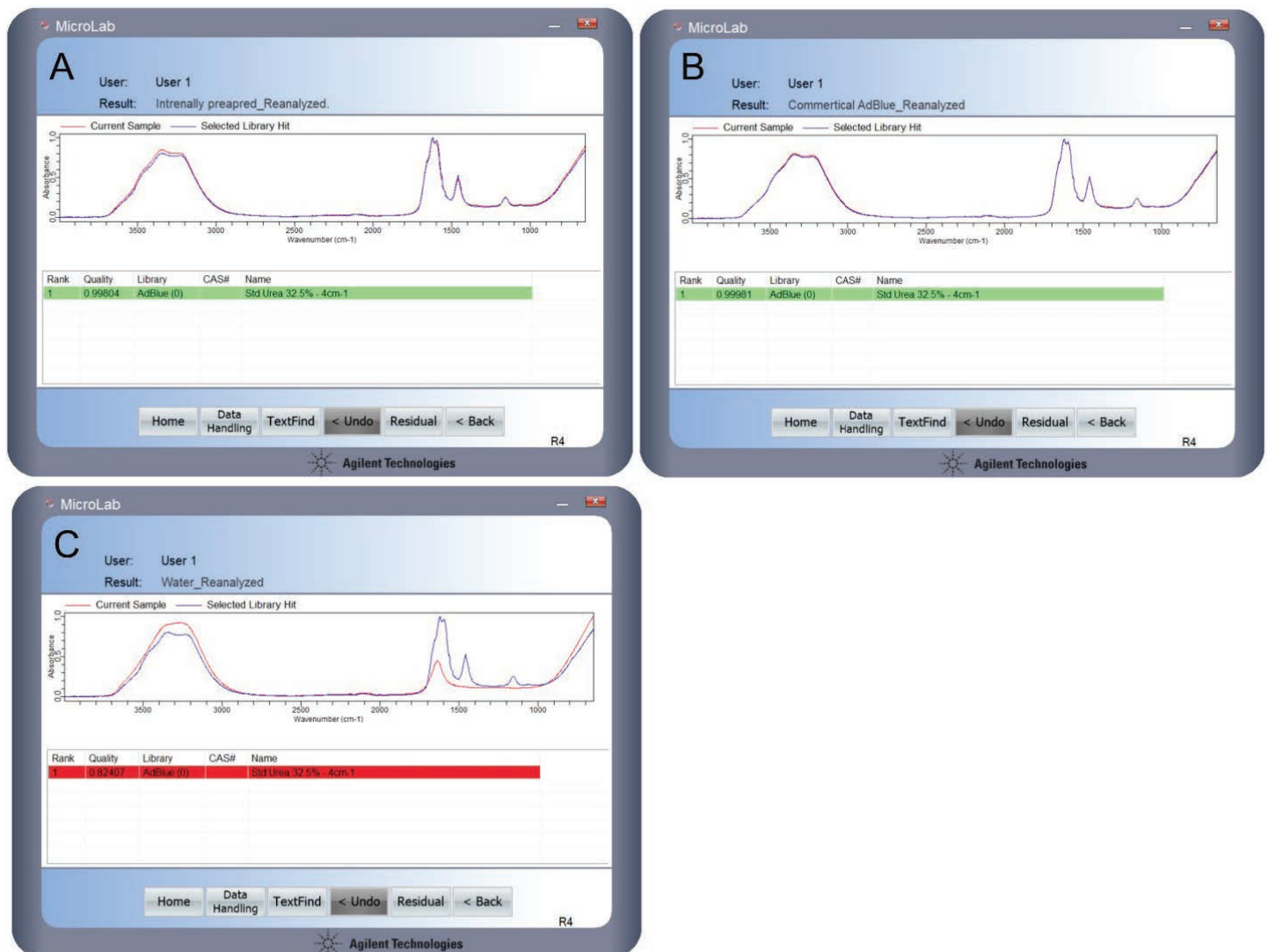


그림 4. 상업용 AdBlue 시료를 식별하기 위한 신뢰도가 높은 일상적 정성 분석법. 색상 코드화된 결과 보고 (A) 내부에서 준비한 32.5% w/w 요소 시료, (B) 상업용 AdBlue 시료, (C) 물. 색상 코드 덕분에 결과 해석이 쉽고 작업자로 인한 오류 위험이 감소합니다.

알고리즘을 자동으로 적용하고 식별 결과를 제공했습니다. 그림 4A 및 4B에서 확인할 수 있는 것처럼, 소프트웨어는 HQI가 각각 0.99804 및 0.9998(1이 가장 높은 이론값)로 결과 색상 코드가 녹색인 시료를 정확하게 식별했습니다. 물의 FTIR 스펙트럼 분석 시 빨간색 색상 코드 결과에서 HQI가 0.82407로 나타나 스펙트럼 불일치를 확인했습니다(그림 4C). 이러한 결과는 다이아몬드 ATR 모듈을 장착한 Cary 630 FTIR이 ISO 2224-2 (Annex J) 표준에 명시된 대로 상업용 AdBlue를 자동으로 식별할 수 있는 빠르고 쉬운 분석법을 제공한다는 점을 보여줍니다.

파트 B: 상업용 AdBlue의 요소 정량

ISO 22241-2 표준에 따르면, 연소 분석법 및 굴절률 분석법 모두 AdBlue의 요소 함량을 결정하는 데 사용할 수 있습니다. 그러나 이러한 분석법을 일상적인 분석에 적용하기에는 시간이 많이 걸립니다. 또한 이러한 분석법에는 인증표준물질, 실험 기기, 경험이 풍부한 직원이 필요하고, 이러한 분석법은 30~35% w/w 범위의 요소 함량을 확인하는 데만 사용할 수 있습니다. 따라서 상업용 AdBlue의 요소 함량을 일상적으로 분석할 수 있는 다른 분석법 대안을 평가해야 합니다.² 이 응용 자료에서는 일상적 정량을 위한 ISO 22241 분석법의 대안으로 더 쉽고 경제적인 FTIR 분광기를 살펴봅니다.

정량 모델 만들기(검량선)

MicroLab Quant 애플리케이션을 사용해 선형 검량선을 만들었습니다. 정량 모델 만들기(검량선)에 대한 단계별 지침은 애질런트 설명 시트 "FTIR에 의한 손 소독제의 알코올 농도 측정"(5994-2827EN)을 참조하세요. 알려진 농도(10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60% w/w)의 10개 표준 요소 시료 FTIR 스펙트럼을 수집했습니다. 1,157cm⁻¹에 위치한 요소의 특징적인 피크를 사용해 검량선을 만들었습니다(검량선 아래 면적 사용). 그림 5에서 확인할 수 있는 것처럼, 농도의 함수로 피크 면적을 사용한 그래프는 정량 모델의 직선성이 우수하고 상관 계수가 R = 0.99934임을 보여줍니다.

이 모델은 시료 분석을 위한 "AdBlue 정량"으로 저장했습니다. 새로 만든 AdBlue 정량 분석법은 다음을 사용해 평가했습니다. 1) MicroLab Quant 애플리케이션을 사용해 계산한 총 표준 오차, 2) 반복성 연구를 기반으로 한 정밀성 측정.²

정량 모델 계산

정량 모델을 만든 후 MicroLab Quant 애플리케이션 내에서 추가로 평가할 수 있습니다. 다음과 같은 두 가지 방법으로 평가할 수 있습니다. **Model Evaluation (모델 계산)** 탭(그림 5) 아래 **Cross Validation(교차 검증)** 또는 **Independent Set(독립 집합)** 기능.

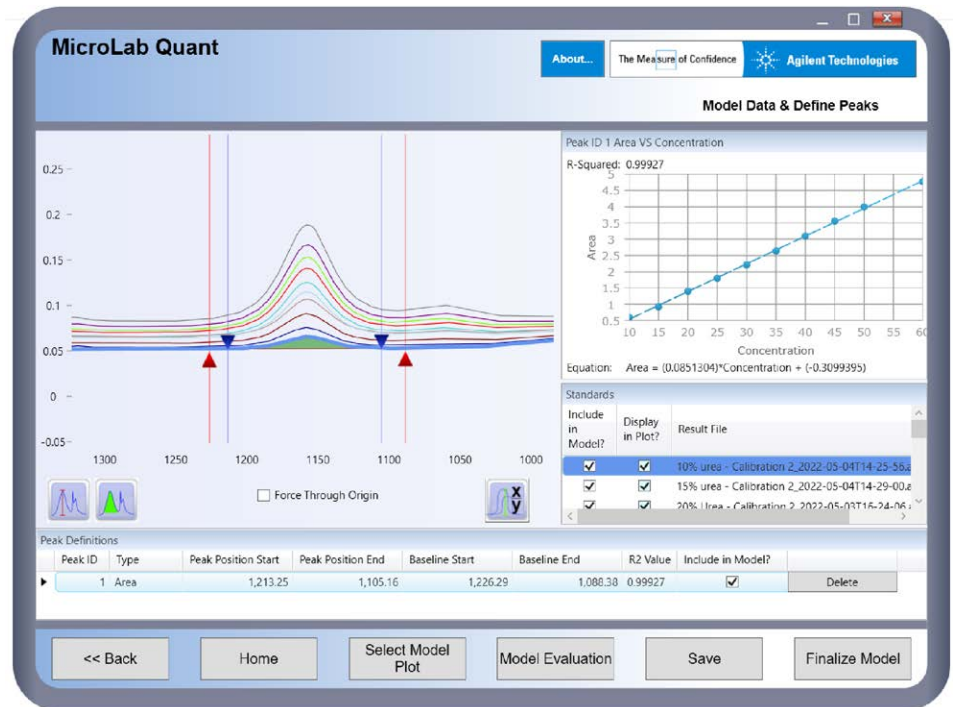


그림 5. ATR-FTIR 스펙트럼 응답의 직선성을 평가하기 위해 1,213.25cm⁻¹ 및 1,105.16cm⁻¹ 사이의 피크 면적을 사용했습니다. 소프트웨어에서 검량선 및 상관 계수 계산이 자동으로 수행됩니다.

Cross Validation(교차 검증): 이 기능은 검량선을 만드는 데 사용한 표준 시료의 농도를 예측하는 데 사용했습니다. 그림 6에서 확인할 수 있는 것처럼, 예측 농도의 정확도가 높고 총 표준 오차는 0.18입니다.

Independent set validation(독립 집합 검증): 이 기능은 알려진 요소 농도 (6, 12, 29, 33, 43% w/w)의 대조 시료를 사용해 AdBlue 정량 모델을 평가하는 데 사용했습니다. 이러한 시료의 FTIR 스펙트럼을 수집했고, **Add Files(파일 추가)** 버튼을 클릭해 해당 데이터 파일을 추가했습니다. 그런 다음 표에 시료 농도를 입력했습니다. **Predict(예측)** 버튼을 클릭해 예측 농도 및 총 관련 오차를 자동으로 얻었습니다. 그림 7에서 확인할 수 있는 것처럼, AdBlue 정량 모델은 대조 시료의 농도를 정확하게 예측했고, 총 표준 오차는 ± 0.19 였습니다.

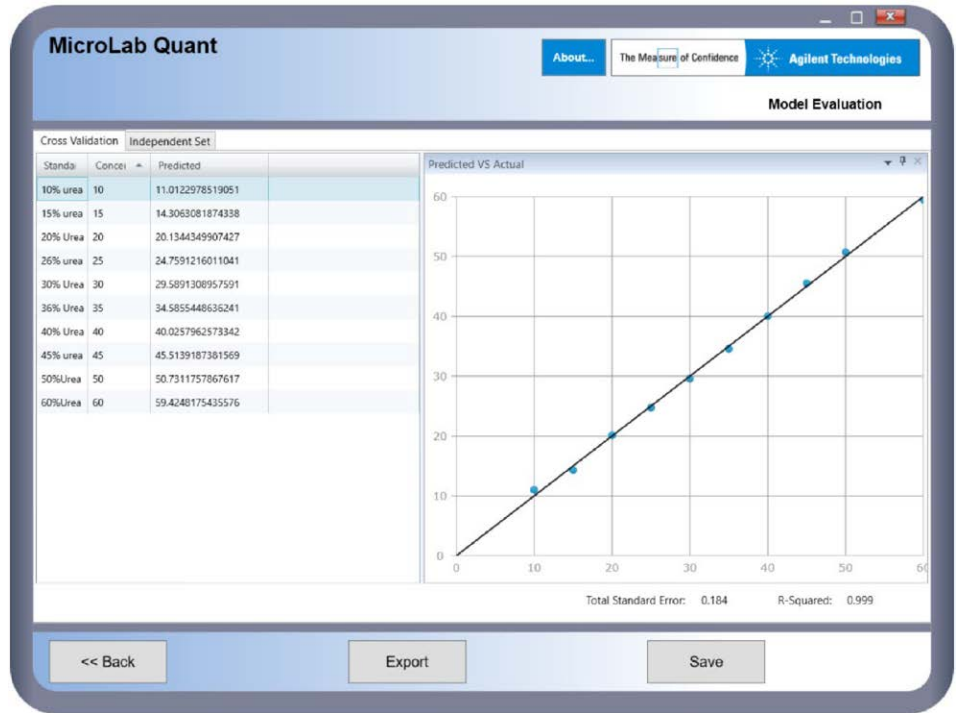


그림 6. AdBlue 정량 모델 교차 검증. Agilent MicroLab Quant 애플리케이션에서 사용할 수 있는 Cross Validation (교차 검증) 기능을 사용해 자동으로 계산했습니다.

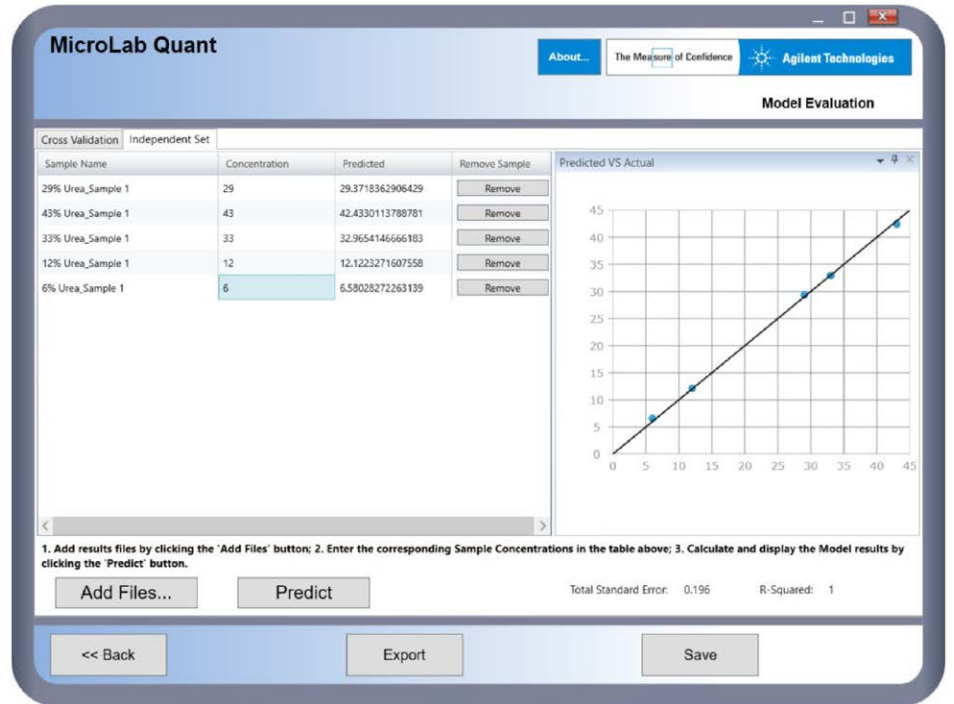


그림 7. MicroLab Quant 애플리케이션의 Independent Set(독립 집합) 기능을 사용한 AdBlue 정량 모델 평가입니다.

측정 정밀성 및 정확도

Fojtikova, P. et al.²에 명시된 절차에 따라 32.5% w/w 표준 요소 시료를 사용하여 측정 정밀성 및 정확도를 평가했습니다. 정확도는 시료에 포함된 분석물질의 이론적인 양 회수율로 나타내고, 정밀성은 상대 표준 편차 기준의 반복성으로 나타냅니다. 32.5% w/w 표준 요소 시료를 6개 부분으로 나누고, 각각을 AdBlue 정량 분석법을 사용해 분석했습니다(각 분석 전에 ATR 크리스탈을 증류수로 세척했습니다.). 표 2에서 확인할 수 있는 것처럼, 단일 반사 다이아몬드 ATR 모듈이 장착된 Cary 630 FTIR은 정밀성이 우수한 것으로 나타났고, 표준 편차는 0.3%, 농도 측정의 정확도는 99% 이상이었습니다.

표 2. 단일 반사 다이아몬드 ATR 모듈이 장착된 Agilent Cary 630 FTIR을 사용하여 6개 부분으로 나눈 32.5% w/w 표준 요소 시료에 대한 반복성.

시료 (32.5% w/w 표준 요소)	농도 (% w/w)
시료 부분 1	31.9
시료 부분 2	32.5
시료 부분 3	32.7
시료 부분 4	32.3
시료 부분 5	32.9
시료 부분 6	32.4
평균 농도	32.5
정확도(%)	>99%
정밀성(표준 편차 %)	0.3

상업용 AdBlue 시료 분석

상업용 AdBlue 시료는 현지 주유소에서 구매했고, 분석에 32.5% w/w 표준 요소 수용액을 사용했습니다. ISO 22241-2 표준에 따르면, AdBlue 시료의 요소 농도는 0.1% 근사값으로 반올림한 3회 측정값의 산술 평균으로 정의됩니다. ISO 분석법과 일치하도록 각 시료를 3개 부분으로 나누고, FTIR 스펙트럼을 수집했습니다. 각 FTIR 스펙트럼은 AdBlue 정량 분석법을 사용해 분석했습니다. 각 시료의 평균 농도에 대해 정확도 높은 결과를 얻었습니다. 32.5% w/w 표준 요소 수용액에 대해 계산된 표준 편차는 0.4%였고, 상업용 AdBlue 시료에 대해 계산된 표준 편차는 0.6%였습니다(표 3). 이러한 결과는 Agilent MicroLab 소프트웨어가 상업용 AdBlue에 함유된 요소 함량을 일상적으로 분석할 수 있는 쉽고 정확하면서도 경제적인 대안을 제공한다는 점을 보여줍니다.

표 3. MicroLab Quant 애플리케이션을 사용해 만든 AdBlue 정량 모델과 Agilent Cary 630 FTIR ATR 모듈을 함께 사용해 상업용 AdBlue 및 내부에서 준비한 32.5% w/w 요소 수용액 분석입니다.

시료	농도(% w/w)	평균 농도(% w/w)
32.5% w/w 표준 요소 수용액	시료 부분 1	31.9
	시료 부분 2	32.5
	시료 부분 3	31.7
		32.4 ± 0.4
상업용 AdBlue	시료 부분 1	32.9
	시료 부분 2	32.6
	시료 부분 3	31.8
		32.4 ± 0.6

AdBlue 정량을 위한 빠르고 정확하며, 간단한 분석법 대안

10개의 표준 시료로 구성된 정량 모델을 만드는 데 약 30분이 걸립니다. 여기에는 크리스탈 세척, 백그라운드 수집, 10개 표준물질에 대한 데이터 수집(시료당 256회 스캔) 및 해당 정량 모델 생성이 포함되었습니다. 일상적 분석을 위한 MicroLab 분석법으로 정량 모델을 구현한 후 시료 한 개를 분석하는 데 약 2.5분이 걸렸습니다. 여기에는 크리스탈 세척, 백그라운드 수집, 시료 스펙트럼 수집(시료당 256회 스캔)이 포함되었습니다. 그러나 시료당 스캔 횟수를 줄이면 분석 시간을 단축하고 시료 처리량을 늘릴 수 있습니다(예: 128회 스캔에 필요한 시간 약 1.5분). 단일 반사 다이아몬드 ATR 모듈이 장착된 Cary 630 FTIR은 상업용 AdBlue에 함유된 요소 함량을 정량하는 빠르고 신뢰할 수 있는 분석법 대안을 제공하고, 작업자로 인한 오류 위험을 최소화합니다.

결론

Agilent Cary 630 FTIR 분광기는 상업용 AdBlue를 간단하고 쉽게 분석하는 데 사용할 수 있는 기기입니다. 이 응용 자료에서는 단일 반사 다이아몬드 ATR 모듈이 장착된 Cary 630 FTIR을 ISO 22241-2 표준에 명시된 대로 상업용 AdBlue를 식별하기 위한 빠르고 쉬운 분석법을 만드는 데 사용했습니다. FTIR 분광기는 일상적인 AdBlue의 요소 함량 정량을 위한 ISO 22241-2 분석법 대신 사용할 수 있는 쉽고 더 경제적인 대안으로 Agilent MicroLab 소프트웨어를 사용합니다. Cary 630 FTIR-ATR은 반복성이 우수하고 직선성이 뛰어난 검량선을 생성하여 기기, 분석법, 분석 결과의 효과를 입증합니다.

참고 문헌

1. Foerter, D. C; Whiteman, C. S. Typical Installation Timelines for NOx Emissions Control Technologies on Industrial Sources. *Institute of Clean Air Companies (ICAC)* December 2006.
2. Fojtikova, P. *et al.* Tracking AdBlue Properties During Tests of Selective Catalytic Reduction (SCR) Systems - the Suitability of Various Analytical Methods for Urea Content Determination. *Int. J. Energy Res.* 2020, 44, 2549-2559.

www.agilent.com

DE69273453

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 8월 4일 한국에서 인쇄
5994-5092KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com