

## ICP-OES를 사용한 요소 수용액(AUS 32) 디젤 배기 유체 내 극미량 원소 측정

ISO 22241-2 표준에 따른 Agilent 5800 Radial View  
ICP-OES 분석법 사용



### 저자

Gaurav Kapadnis  
Prasenjit Kar  
Agilent Technologies, Inc.

### 서론

전 세계 많은 마을과 도시의 열악한 대기질은 건강상의 중대한 문제입니다. 육로 운송에서 배출되는 배기 가스는 오염물질의 가장 큰 원인 중 하나입니다. 자동차 배기 가스를 줄이기 위해 인도 전역에서 정부는 2020년 4월 1일 새로운 표준을 도입하고 시행합니다(1). 기존 BS-IV 규범을 대체하는 Bharat Stage VI(BS-VI) 표준은 여러 유럽 국가에서 이미 채택한 Euro VI 표준과 일치합니다.

디젤 엔진에서 배출된 배기 가스, 특히 질소산화물(NOx)을 줄이기 위해, 선택적 촉매 환원(SCR) 및 배기 가스 재순환(EGR) 기술이 사용됩니다. SCR은 배기 가스를 처리하고 유해 오염 물질, 특히 이산화질소(NO<sub>2</sub>)를 제거하기 위해 AUS 32(요소 수용액)라고도 하는 고품질 디젤 배기 유체(DEF)를 필요로 합니다. AUS 32는 물 내 32.5%의 고순도 요소 수용액으로 구성되며, 자동차 내 자체 탱크에 저장됩니다. 연료와 달리, AUS 32는 엔진에 유입되지 않고 배기 가스의 유체로 주입되며, 그 화학 반응이 NOx를 무해한 질소와 물로 변환시킵니다.

독일 자동차 제조업체 협회(Verband der Automobilindustrie, VDA)가 등록한 품명 “AdBlue”는 가장 잘 알려진 AUS 32 디젤 배기 유체입니다(2). VDA는 AdBlue라는 품명을 사용하기 원하는 모든 AUS 32 제조업체에 라이선스를 발급합니다. 그러나 AdBlue의 품질을 유지하려면 모든 라이선스가 ISO 22241 표준을 준수해야 합니다(3, 4). 또한 ISO 22241 가이드라인은 AUS 32 제품이 엔진 제조업체 또는 정부 규제가 지정한 요구 사항을 준수하도록 합니다. ISO-22241-1 품질 요구 사항에 따른 AUS 32 내 원소 불순물의 최대 허용 농도는 표 1에 주어져 있습니다(3). AUS 32의 극미량 원소 함량 측정을 위한 ISO 22241-2 시험 분석법은 ICP-OES를 사용합니다(4).

표 1. ISO-22241 품질 요구 사항에 따른 AUS 32의 원소 불순물 사양.

사양	최대 농도(mg/kg)
인산염( $PO_4$ )	0.5
칼슘	0.5
철	0.5
구리	0.2
아연	0.2
크로뮴	0.2
니켈	0.2
알루미늄	0.5
마그네슘	0.5
소듐	0.5
포타슘	0.5

제조 품질 표준을 가장 잘 지원하기 위해서는 업무량이 많은 QC/QA 시험 실험실이 분석 워크플로의 생산성을 극대화하는 것이 중요합니다. Agilent 5800 ICP-OES는 효율적인 원소 분석을 위해 IntelliQuant와 같은 기반 기술을 사용하여 시료에 대한 자세한 정보를 제공하고 한 번에 올바른 결과를 얻습니다. IntelliQuant는 각 시료를 측정할 때 전체 파장 범위에서 데이터를 수집한 다음, 데이터를 통해 시료 내 최대 70종 원소의 대략적인 농도를 계산합니다. IntelliQuant에서 제공하는 추가 정보를 통해 시료 또는 표준물질을 재측정할 필요 없이 고품질 결과를 한번에 생성합니다(5).

5800 ICP-OES는 일련의 센서와 스마트 유지보수 사전점검 피드백(EMF) 기능을 함께 사용하여 문제가 발생하기 전에 문제를 식별함으로써 기기의 가동 시간을 극대화하고 분석 성능을 유지합니다. 또한 EMF는 측정된 시료 수 또는 플라즈마가 켜진 시간과 같은 특정 파라미터가 충족된 후 유지보수 메시지를 표시하는 데에도 사용할 수 있습니다. 기기 성능은 각기 다른 시료 매트릭스의 영향을 받기 때문에, 특정 시료 유형에 대해 EMF를 설정할 수 있어 복잡한 시료를 측정할 때 기기 유지보수를 더 자주 수행할 수 있습니다. 실제 기기 성능을 추적함으로써 분석자가 편리한 때에 유지보수를 예약할 수 있습니다. 색상 코딩 시스템은 그림 1에 나타난 것과 같이, 어떤 활동을 즉시 수행해야 하는지(빨간색), 어떤 활동이 우선순위가 낮은지(초록색) 보여줍니다.

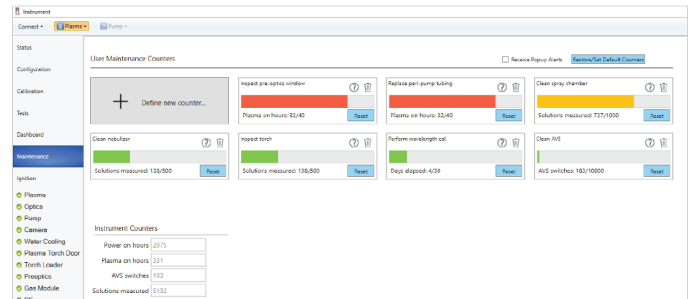


그림 1. EMF 시스템은 중요한 기기 파라미터를 모니터링하여 최적의 분석 성능을 유지하고 시료 재측정을 줄입니다.

본 연구에서는 ISO-22241 표준 테스트 분석법에 따라 AUS 32 디젤 배기 가스를 분석하기 위해 Agilent 5800 radial view (RV) ICP-OES를 사용했습니다.

## 실험 기기

Agilent 5800 동시 RV ICP-OES는 높은 수준의 총 용존 고형물 (TDS)에 대한 그 내성 때문에 분석에 사용되었습니다. 시료 도입 시스템은 더블 패스 유리 사이클론 스프레이 챔버, OneNeb 시리즈 2 Nebulizer, 1.8mm i.d. 인젝터 토치로 구성되었습니다. Agilent SPS 4 자동 시료 주입기는 ICP-OES로 시료를 빠르게 자동으로 전달하기 위해 사용되었습니다. 5800은 27MHz에서 작동하는 고체상 RF(SSRF) 시스템을 사용하여 높은 TDS 시료 측정에서 우수한 장기 분석 안전성을 갖는 견고한 플라즈마를 생성합니다. 고속(1MHz) VistaChip III CCD 검출기는 빠른 예열, 빠른 분석 시간 및 높은 감도를 지원합니다. 또한 여러 검출기 또는 슬릿의 필요 없이 단일 입구 슬릿에서 167~785nm의 전체 파장 범위를 동시에 측정합니다. 기기 작동 조건은 표 2에 나열되어 있습니다.

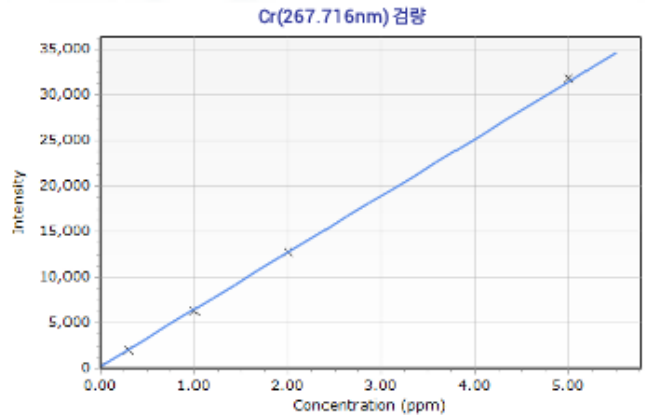
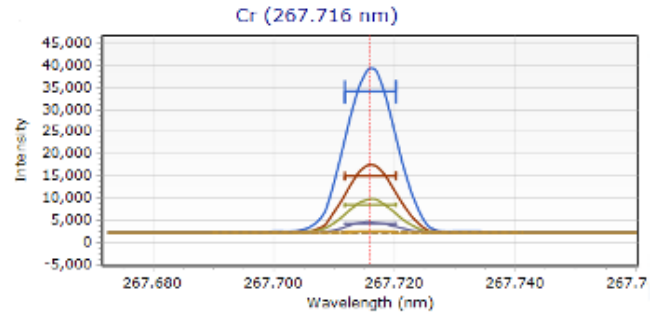
표 2. Agilent 5800 RV ICP-OES 기기 및 분석법 파라미터.

파라미터	설정
판독 시간(초)	3
반복 횟수	3
시료 흡입 지연(초)	12
안정화 시간(초)	10
린스 시간(초)	15
펌프 속도(rpm)	12
고속 펌프(rpm)	80
RF 파워(kW)	1.40
Aux 유속(L/분)	1.0
플라즈마 유속(L/분)	12.0
Nebulizer 유속(L/분)	0.7
관측 모드	Radial
관측 높이(mm)	8
시료 펌프 튜브	흰색/흰색
폐기물 펌프 튜브	파란색/파란색
백그라운드 보정	Fitted

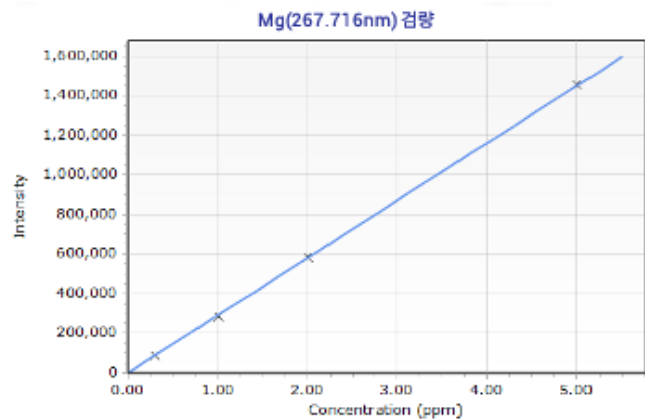
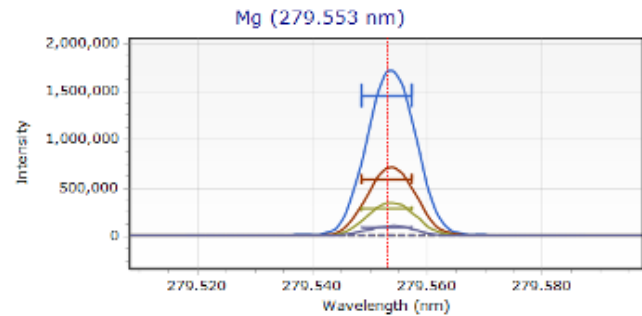
### 시료 및 검량 표준물질 제조

Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Zn의 작업 검량 표준물질은 ICP-OES가 지정한 ISO 22241-2 표준 전처리 절차에 따라 요소 매트릭스에서 전처리하였습니다. 검량 블랭크 및 표준물질을 전처리하기 위해 애질런트 다원소 표준물질과 인에 대한 단일 원소 표준물질이 사용되었습니다. 표준물질은 5%의 HNO<sub>3</sub> 산성화된 1:1로 희석된 32.5% 요소 수용액에서 0.3~5ppm으로 전처리하였습니다. 이트륨(10ppm)은 블랭크와 표준물질의 내부 표준물질(ISTD)로서 추가되었습니다. 모든 분석물질과 파장에 대하여 선형 검량을 실시하였으며, 검량 계수는 표 3에 나타난 바와 같이 0.999를 초과하였습니다. Cr 및 Mg에 대한 강도 중첩 그래프와 검량선은 그림 2에 나타냈습니다.

AUS 32 시료는 복인도 고객으로부터 제공 받았습니다. Radial 플라즈마 구성의 보다 견고한 플라즈마 조건으로 인해 ISO 22241-2에 명시된 더 높은 염 함유량으로 시료를 전처리했습니다. 시료의 약 50g을 100mL 부피 플라스크에 담았습니다. 시료에 물 30mL를 첨가하고 질산 5mL를 첨가했습니다. 이트륨(10ppm) ISTD를 시료에 추가했습니다. 이 용액은 초순수(UPW, Milli-Q 18.2 MΩ.cm)를 사용하여 최대 100mL까지 혼합하였습니다. 0.3 및 0.5mg/kg에서 Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Zn으로 두 개 로트의 스파이킹 시료를 전처리했습니다.



Intensity = 6242.98640096 \* Concentration + 230.55940783  
상관 계수 : 0.99997



Intensity = 290228.80443359 \* Concentration + 2266.14522900  
상관 계수 : 0.99997

그림 2. Cr 267.716nm(상단) 및 Mg 279.553nm(하단)에 대한 강도 중첩 그래프 및 검량선.

## 결과 및 토의

### 분석법 검출 한계(MDL)

표 3의 분석법 검출 한계(MDL)는 UPW에서 1:1로 희석한 블랭크 AUS 32 용액의 10회 반복 측정에서 얻은 3시그마를 기반으로 하였습니다. MDL은 ISO 22241-1 표준에 명시된 최대 농도 수준보다 훨씬 낮습니다(표 1).

표 3. 분석법 검출 한계 및 검량 상관 계수.

원소	파장(nm)	MDL(mg/kg)	상관 계수
Al	396.152	0.0204	0.99998
Ca	396.847	0.0020	0.99999
Cr	267.716	0.0034	0.99997
Cu	327.395	0.0053	0.99996
Fe	259.940	0.0019	0.99997
K	766.491	0.0263	0.99990
Mg	279.553	0.0004	0.99997
Na	589.592	0.0136	0.99995
Ni	231.604	0.0032	0.99996
P	213.618	0.0107	0.99986
Zn	213.857	0.0012	0.99995

### 시료 분석

모든 극미량 원소는 5800 RV ICP-OES를 사용하여 AUS 32 시료에서 측정되었습니다. 표 4에 주어진 결과가 나타내듯이 시료에는 원소 불순물이 없었습니다. 모든 측정된 농도는 MDL 미만이었습니다.

표 4. AUS 32 시료에 대한 회수율 결과는 두 개의 농도 수준에서 스파이킹했습니다.

원소 및 파장(nm)	측정된 시료 농도 (mg/kg)	스파이킹된 농도 (mg/kg)	측정된 스파이킹된 농도(mg/kg)	회수율 (%)	스파이킹된 농도 (mg/kg)	측정된 스파이킹된 농도(mg/kg)	회수율 (%)
Al 396.152	<MDL	0.300	0.308	103	0.500	0.506	101
Ca 396.847	<MDL	0.300	0.292	97	0.500	0.498	100
Cr 267.716	<MDL	0.300	0.302	101	0.500	0.502	100
Cu 327.395	<MDL	0.300	0.298	99	0.500	0.490	98
Fe 259.940	<MDL	0.300	0.302	101	0.500	0.500	100
K 766.491	<MDL	0.300	0.326	109	0.500	0.512	102
Mg 279.553	<MDL	0.300	0.300	100	0.500	0.496	99
Na 589.592	<MDL	0.300	0.310	103	0.500	0.514	103
Ni 231.604	<MDL	0.300	0.300	100	0.500	0.500	100
P 213.618	<MDL	0.300	0.306	102	0.500	0.502	100
Zn 213.857	<MDL	0.300	0.300	100	0.500	0.494	99

스파이킹된 AUS 32 시료(0.3mg/kg 및 0.5mg/kg으로 스파이킹) 또한 분석되었습니다. 모든 스파이크 회수율은 표 4에 나타낸 바와 같이 90~110% 사이였으며, 이는 이 분석법으로 이러한 농도의 원소를 우수한 정확성으로 분석할 수 있음을 나타냅니다.

### 장기 안정성 데이터

AUS 32를 0.5mg/kg에서 스파이킹한 용액을 분석하여 장기 안정성 테스트를 4시간 동안 수행하였습니다. 표 5에 나타낸 바와 같이 모든 원소에 대한 상대 표준 편차 백분율(% RSD)은 2% 미만이었습니다. 결과는 연장된 분석 시간에 걸쳐 분석법의 견고성과 정밀성을 보여줍니다. 5800 RV ICP-OES 및 SSRF 시스템의 수직 관측 방식의 플라즈마는 AUS 32와 같은 높은 TDS 시료를 손쉽게 처리합니다.

### 시료 분석 시간

SPS 4 자동 시료 주입기가 장착된 5800 RV ICP-OES를 사용하는 모든 원소에 대해 시료 대 시료 분석 시간이 52초 밖에 걸리지 않았습니다. 5800의 빠른 분석 시간과 낮은 가스 소모량은 고속 VistaChip III CCD 검출기를 포함한 다양한 기술 덕분입니다. 검출기는 다른 동시 검출기처럼 높은 방출 파장과 낮은 방출 파장을 별도의 순차 측정으로 묶지 않고 모든 파장을 동시에 판독합니다. 토치 가스 유량뿐만 아니라 ICP-OES로 유입되는 모든 가스 유량을 고려할 때 총 아르곤 소모량은 시료 당 12L 미만이었습니다.

표 5. AUS 32 스파이킹된 시료를 4시간 동안 분석한 장기 안정성 결과(% RSD).

원소	파장	% RSD
Al	396.152	1.11
Ca	396.847	1.04
Cr	267.716	0.75
Cu	327.395	0.77
Fe	259.940	0.88
K	766.491	1.69
Mg	279.553	0.98
Na	589.592	1.41
Ni	231.604	0.36
P	213.618	1.12
Zn	213.857	0.98

## 결론

SPS 4 자동 시료 주입기가 장착된 Agilent 5800 RV ICP-OES는 ISO 22241 표준에 따라 AUS 32 디젤 배기 유체의 모든 원소 불순물을 측정하는 데 사용되었습니다. Radial View ICP-OES 분석법에 대해 ISO 22241-2에 명시된 시료 전처리 분석법에 따르면, 모든 원소의 MDL은 ISO 22241-1 표준에 명시된 최대 농도 수준보다 훨씬 낮았습니다. 분석법의 정확성은 0.3mg/kg, 0.5mg/kg으로 스파이킹한 AUS 32 시료의 우수한 스파이크 회수율 테스트 결과를 통해 입증되었습니다. 5800 RV ICP-OES의 수직형 플라즈마와 27MHz SSRF 시스템은 뛰어난 안정성을 보였으며, AUS 32에 0.5mg/kg으로 스파이킹된 모든 원소의 %RSD는 2% 미만이었습니다.

5800 ICP-OES는 기기 성능을 극대화하고, 운영 비용을 절감하며, 예기치 않은 가동 중단 시간을 최소화하도록 업무량이 많은 실험실에 여러 가지 이점을 제공합니다. 분석 시간이 52초 밖에 걸리지 않았고 시료당 총 12L 미만의 아르곤을 필요로 했습니다. 또한 EMF 기능을 통해 분석자는 분석을 중단하지 않고 모든 유지보수 작업을 계획적이고 효율적이며 예방적인 방법으로 관리할 수 있습니다.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE 9708101852

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2020  
2020년 4월 14일, 한국에서 인쇄  
5994-1873KO

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](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)

AUS 32 NOx 감소제의 품질관리는 전 세계 도시 지역의 대기질 개선을 위해 필수적입니다. 안정적이고 견고하며 신속한 QC는 AdBlue 품명을 사용하고자 하는 AUS 32 제조업체에게도 중요합니다. AUS 32 시료에서 측정된 어떤 원소도 ISO 22241-1 표준에 명시된 최대 농도 수준을 초과하지 않았습니다.

## 참고 문헌

1. Bharat Stage VI: Govt. Proposes BS VI Emission Norms For Quadricycles From April 1, 2020, <https://www.news18.com/news/auto/govt-proposes-bs-vi-emission-norms-for-quadricycles-from-april-1-2020-2437349.html>
2. Verband der Automobilindustrie, Information about VDA-trademark AdBlue, accessed March 2020, <https://www.vda.de/en/topics/innovation-and-technology/ad-blue/AdBlue-brand-list-and-licensees-list.html>
3. International Standard ISO 22241-1, Diesel engines — NOx reduction agent AUS 32 — Part 1: Quality requirements, accessed March 2020, <https://www.iso.org/standard/66408.html>
4. International Standard ISO 22241-2 Diesel engines—NOx reduction agent AUS 32—Part 2: Test methods, Second edition 2019-02, accessed March 2020, <https://www.iso.org/standard/66409.html>
5. Agilent IntelliQuant Software: For greater sample insight and simplified method development, Agilent publication, [5994-1516EN](https://www.agilent.com/chem/intellicompare/5994-1516EN)