

요소와 암모니움 카바메이트 수용액의 FTIR 분석

변 홍 식

계명대학교 공과대학 공업화학과
(1994년 3월 2일 접수, 1994년 5월 23일 채택)

FTIR Analysis of the Aqueous Solutions of Urea and Ammonium Carbamate(AC)

Hong-Sik Byun

Dept. of Ind. Chem., College of Eng., Keimyung Univ., Taegu 705-701, Korea
(Received March 2, 1994, Accepted May 23, 1994)

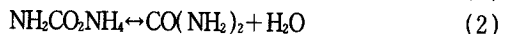
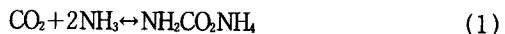
요 약 : FTIR을 이용하여 암모니움 카바메이트와 요소의 혼합액은 물론, 각각의 농도를 분석하는 방법을 연구하였다. 본 연구에서는 15% w/v 암모니아 용액을 용매로 이용하여 암모니움 카바메이트 수용액에서 발생하는 ammonium bicarbonate의 생성을 억제하였으며, 평형위치에 대한 오차를 1% 미만으로 유지하였다. 1600cm^{-1} 에서의 N-H bending에 의한 요소 흡수 피크와 1405cm^{-1} 에서의 symmetric carboxylate ion stretch에 의한 암모니움 카바메이트 흡수 피크를 이용하여 보정 그래프를 그린 후 농도 계산식을 만들었다. 농도 측정값에 대한 오차는 암모니움 카바메이트에 대하여 $\pm 0.1\%$ w/v이었으며, 요소에 대하여 $\pm 0.3\%$ w/v이었다.

Abstract: A method to analyse the concentration of mixture (AC/urea) and the concentration of urea or AC alone was developed. In this study, the decomposition of AC solution to ammonium bicarbonate was suppressed by using of 15 % w/v ammonia as a solvent, and the error of equilibrium point was maintained less than 1%. Strong peaks at 1600cm^{-1} for urea and at 1405cm^{-1} for AC, corresponding to the N-H bending and symmetric carboxylate ion stretch, were used to construct calibration graph and equations for the measurement of concentration. The errors of calculated concentration were $\pm 0.1\%$ w/v for AC and $\pm 0.3\%$ w/v for urea.

1. 서 론

Bazarov 요소 합성공정[1]을 이용하여 여러 가지 평형 모델을 만들기 위한 노력이 있어 왔다[2-4]. Bazarov 요소 합성공정은 아주 간단한 반응이면서도 아직까지 그 반응 mechanism은 확실히 이해되지 않고 있다. 반응의 온도, 압력과 조성에 대한 서로의 의존성이 복잡할 뿐 아니라, 반응이 여러 단계를 거쳐 성립하므로 반응을 이해하는데 어려움이 따른다. 예를 들면, Inoue는 다음 반응과 같이 2단계 반응을 제

안하였으며[5], 그 중간물질로 암모니움 카바메이트가 생성되고 카바메이트는 서서히 요소와 물로 분해되는 반응 메커니즘을 토대로 평형 모델을 만들었다.

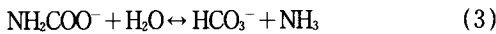


이와 같이 요소 합성 공정에서는 중간물질인 암모니움 카바메이트의 합성이 필연적이며, 또한 암모니움 카바메이트가 전체반응의 평형을 조절함으로써 암모니움 카바메이트의 분석에 대한 연구가 주목을 받

기 시작하였다.

과거에 시도된 암모늄 카바메이트 용액의 분석은 Laser Raman을 이용한 것이나, 이 방법은 용액의 분석 피크 중 표준 피크를 정하는데 많은 어려움이 있으며, 카바메이트와 혼합되어 있는 암모니아와 요소의 피크를 분리하는데 특별한 기술이 요구되고 있다[6, 7]. 따라서 현재까지 간편하고 손쉬운 방법의 암모늄 카바메이트 분석방법은 알려져 있지 않으며, 전체 CO₂의 분석을 포함하고 있는 간접적인 방법만이 일반적인 방법으로 알려져 있을 뿐이다.

암모늄 카바메이트는 상온 상압에서 암모니아와 CO₂로 쉽게 분해되므로 용매증발에 의한 분석이 불가능하게 된다. 또한 수용액에서 불안정하여 다음과 같이 ammonium bicarbonate와 평형을 이루게 된다.



이 반응의 평형상수는 25°C에서 0.45mol/kg이었다 [8].

본 연구에서는 15% 암모니아 수용액을 준비하여 평형의 위치를 왼쪽으로 움직여 bicarbonate의 생성을 억제하였으며, FTIR 분광계(Attenuated Total Reflectance mode)를 이용하여 암모늄 카바메이트 수용액 및 암모늄 카바메이트와 요소의 혼합용액의 분석을 가능케 하였다. 이 방법은 지금까지 시도되지 않은 방법으로써, 요소 합성 중 혼합용액에서 카바메이트와 요소를 간단하게 분석할 수 있는 방법이며, 암모늄 카바메이트 수용액이나 또는 암모늄 카바메이트와 요소 혼합액 모두를 분석할 수 있도록 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

요소는 BDH에서 제공된 AR grade를 사용하였으며 세 번 증류된 물을 이용하여 암모니아 수용액을 만들었다. 액체 암모니아에 CO₂를 통과시켜 암모늄 카바메이트를 준비하였으며, 25% 암모니아를 희석하여 15% 암모니아 수용액을 만들었다.

2.2. 분광계

Mattson Instrument사의 FTIR 분광계와 Spectra Tech사의 "The Circle, Cylindrical Internal Reflectance Accessory"를 이용하여 암모늄 카바메이트

를 분석하였다.

2.3. Spectra 측정

암모늄 카바메이트 용액은 15% 암모니아 수용액을 이용하여 만들었으며, 암모늄 카바메이트/bicarbonate가 평형에 도달하도록 약 5시간 상온에서 방치하였다. Spectra는 그 후 측정하였으며, 용매 peak를 삭제하기 위하여 순수한 15% 암모니아 수용액의 spectrum을 기준으로 이용하였다. 요소는 물과 15% 암모니아 수용액에서 수일간 안정하므로 실험에서의 큰 주의를 필요하지 않았다.

2.4. 암모늄 카바메이트 수용액의 안정화

서론에 있는 식 (3)에서와 같이 암모늄 카바메이트 수용액은 불안정하여 bicarbonate와 평형을 이루게 된다. 본 연구에서는 수용액에 암모니아를 첨가하여 bicarbonate의 생성을 억제하였다. 암모늄 카바메이트의 용매로써 15% w/v 암모니아 용액을 이용하여 평형을 조절하였다. 25°C에서 약 4%의 카바메이트가 bicarbonate의 형태로 암모니아 용액에 존재하였다. 약 4~5시간 후에 평형에 도달하였으며, bicarbonate가 천천히 CO₂로 분해되어 공기 중으로 증발됨에 따라 지속적인 암모늄 카바메이트의 손실 또한 알 수 있었다. 그후 용액은 약 1~2일 동안 상온에서 안정된 상태를 보여 주었다. 이와 같이 평형에서 암모늄 카바메이트의 4%가 bicarbonate로 전환하였으며 그 양이 적은 관계로 평형위치의 재현성에 대한 예려는 고려하지 않았다. 평형위치에 대한 예러를 1% 미만으로 하기 위해서는 용액에서의 암모니아 농도의 범위를 ±3% w/v 이내로 정확하게 측정하여야 한다. 즉 요소의 농도를 ±1% w/v 범위 내로 측정하기 위해서 용액 내의 암모니아 농도와 용매의 농도를 0.12% w/v 이내로 동일하게 유지하여야 한다.

2.5. Spectra 분석

암모늄 카바메이트와 요소용액을 분석하기 위하여 암모늄 카바메이트의 표준용액과 15% 암모니아 수용액의 요소용액을 이용하여 보정(calibration) 그래프를 작성하여 피크에 대한 자료를 만들었다. 우선 1800cm⁻¹에 있는 피크를 제로로 베이스라인을 설정한 후, 1405cm⁻¹와 1600cm⁻¹에서 흡수 피크를 측정하였다. 측정된 피크들은 요소와 암모늄 카바메

이트 혼합액의 분석을 위하여 각각의 보정계수로 사용하였다.

1405cm⁻¹의 피크는 대칭성 카르복실레이트 이온 (symmetric carboxylate ion stretch)에 의한 것으로, bicarbonate에 의한 영향을 다른 피크에 비해 적게 받고 있다. 그 이유는 bicarbonate에 있는 카르복실레이트 이온이 암모니움 카바메이트에서와 마찬가지로 1405cm⁻¹에서 흡수 피크가 나타나기 때문이다. 따라서 암모니움 카바메이트에 의한 흡수 피크의 감소는 bicarbonate에 의해 어느 정도 보충되어진다고 설명할 수 있다. 1600cm⁻¹에 있는 요소 피크는 N-H bending에 의한 것으로 가장 큰 피크이며, 다른 피크들에 의한 영향을 적게 받고 있다. 그러나 물의 피크 (O-H stretch)가 그 부근에 넓게 겹쳐져 있으며, 암모니움 카바메이트에 있어서는 N-H bending에 의한 피크가 요소에 비해 상대적으로 약하게 나타나고 있으므로(Fig. 2와 Fig. 3) 암모니움 카바메이트보다 요소의 spectra에서 1600cm⁻¹ 피크 분석에 어려움이 따를 수 있다.

3. 결과와 고찰

보정 그래프에 대한 데이터는 Table 1에 있으며, Fig. 1은 농도에 따른 흡수 피크의 보정 그래프이다.

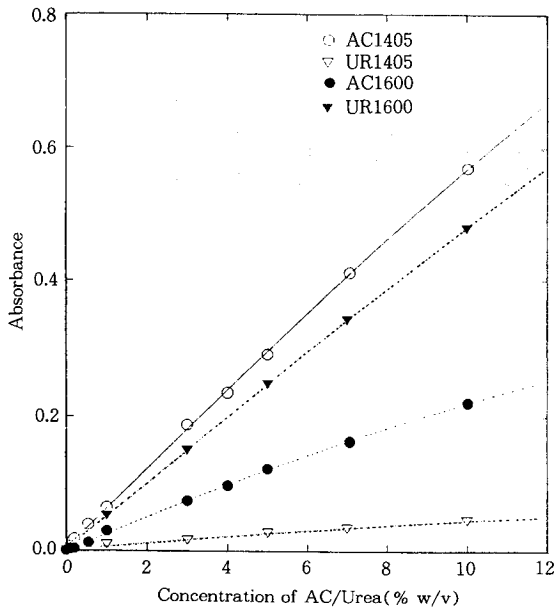


Fig. 1. Calibration graph for ammonium carbamate and urea.

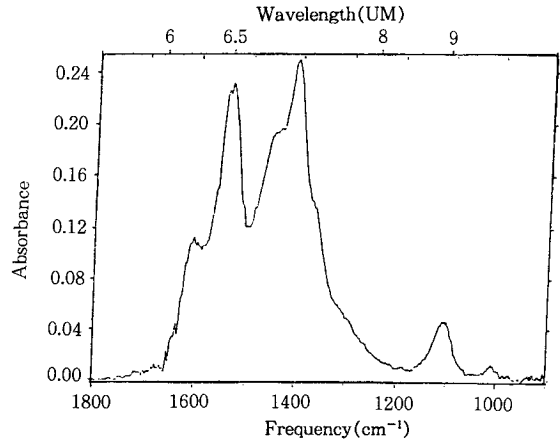


Fig. 2. FTIR spectrum of ammonium carbamate(5 % w/v solution).

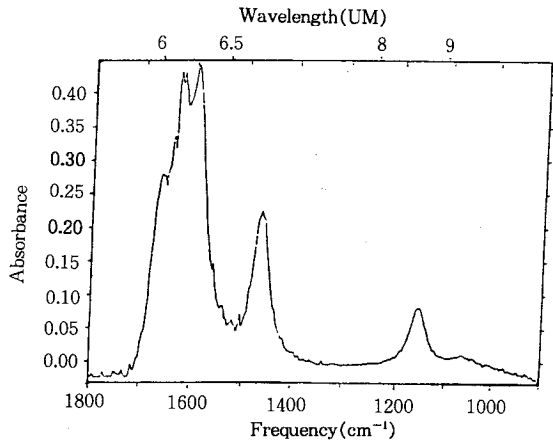


Fig. 3. FTIR spectrum of urea(10% w/v solution).

보정 그래프로부터 작성된 수식은 다음과 같다.

$$C_{AC} = 16.0422A_{1405} + 2.8409A_{1600}^2 \quad (4)$$

$$C_{UR} = 19.4839A_{1600} + 3.04997A_{1405}^2 \quad (5)$$

$$A_{AC1600} = 2.676 \times 10^{-2}C_{AC} - 4.806 \times 10^{-4}C_{AC}^2 \quad (6)$$

$$A_{UR1405} = 6.352 \times 10^{-3}C_{UR} - 1.671 \times 10^{-4}C_{UR}^2 \quad (7)$$

여기서 C_{AC}=암모니움 카바메이트의 농도, C_{UR}=요소의 농도, A_{AC1600}=1600cm⁻¹에서 암모니움 카바메이트에 의한 흡수 피크, A_{UR1405}=1405cm⁻¹에서 요소에 의한 흡수 피크, A₁₄₀₅=1405cm⁻¹에서의 흡수 피크, A₁₆₀₀=1600cm⁻¹에서의 흡수 피크.

보정 그래프로써 작성된 수식을 이용하여 실제 용액의 분석을 위한 데이터를 계산해 낼 수 있다. 순수한 암모니움 카바메이트나 요소의 경우에는 1405cm⁻¹,

Table 1. Absorbance Vs Concentration Data from Calibration Spectra.

Concentration of Mixture (AC/urea, % w/v)		Absorbance at 1405cm ⁻¹	Absorbance at 1600cm ⁻¹	Calculated Concen- tration(% w/v)	Error
AC	0.1	0.0063	0.0020	0.10	0.00
	0.2	0.0180	0.0030	0.29	+0.09
	0.55	0.0401	0.0126	0.65	+0.10
	1.00	0.0657	0.0305	1.07	+0.07
	3.00	0.1878	0.0754	3.11	+0.11
	4.00	0.2347	0.0985	3.92	-0.08
	5.00	0.2908	0.1233	4.91	-0.09
	7.07	0.4113	0.1638	7.08	+0.01
Urea	0.10	0.0004	0.0048	0.09	-0.01
	1.00	0.0100	0.0526	1.03	+0.03
	3.00	0.0168	0.1502	2.99	-0.01
	5.00	0.0280	0.2462	4.98	-0.02
	7.00	0.0349	0.3416	7.01	+0.01
	10.00	0.0474	0.47752	10.00	0.00

Table 2. Calculation of the Concentration of Mixture(Ammonium Carbamate/Urea)

Sample No.	Concentration of Mixture (AC/urea)	Concentration of AC(% w/v)			Concentration of Urea (% w/v)		
		Analysis	Calculation	Error	Analysis	Calculation	Error
1	0.05	0.24	0.19	-0.05	4.75	4.59	-0.16
2	0.10	0.51	0.52	+0.01	5.01	4.89	-0.12
3	0.30	1.22	1.24	+0.02	3.76	3.48	-0.28
4	1.00	0.99	1.01	+0.02	1.03	1.00	-0.03
5	3.00	3.73	3.68	-0.05	1.28	1.07	-0.21
6	10.00	5.03	4.96	-0.07	0.50	0.25	-0.25

1600cm⁻¹에서 흡수 피크를 측정한 후 각각 수식 (4) 와 (5)에 대입하여 암모니움 카바메이트나 요소의 농도를 계산할 수 있다. 그러나 암모니움 카바메이트와 요소의 혼합용액의 경우에는 1405cm⁻¹와 1600cm⁻¹에서 흡수 피크를 측정한 후, 반복대입(iterative procedure)함으로써 조성의 농도를 계산한다. 첫째로 1405cm⁻¹에서의 흡수가 모두 암모니움 카바메이트에 의한 것으로 보면, 식 (4)에 의해 암모니움 카바메이트의 농도를 계산할 수 있으며, 계산된 암모니움 카바메이트의 농도를 식 (6)에 대입하여 1600cm⁻¹에서의 흡수 피크를 알 수 있다. 이 값을 실제 측정값으로부터 빼면 요소에 의한 흡수 피크, 즉 요소 농도의 근사값을 계산해 낼 수 있다. 요소 농도의 근사값을

식 (7)에 대입하면 1405cm⁻¹에서의 흡수 피크를 계산할 수 있으며, 이것을 다시 1405cm⁻¹에서의 실제 측정값에서 빼면 더욱 근접된 암모니움 카바메이트의 농도를 계산해 낼 수 있다. 암모니움 카바메이트나 요소의 농도 변화가 없을 때까지 위의 과정을 반복하여 암모니움 카바메이트와 요소 혼합용액의 농도 분석을 하였다.

Table 2는 보정 그래프를 이용하여 만들어진 수식들의 실제 사용 결과를 보여 주고 있다. 암모니움 카바메이트의 농도 측정이 요소의 경우보다 더 정밀한 것을 알 수 있다. 이것은 요소에 있는 물이 1600cm⁻¹ (O-H stretch)에서 방해할 하기 때문이다. 그러나 낮은 농도의 요소인 경우에는 용매를 기준 스펙트럼(back-

ground spectrum)으로 이용하여 그 오차를 줄일 수 있었다. 또한 분광기 내에서도 1600cm^{-1} 에서 수증기에 의한 흡수가 유발하여 높은 농도에서의 측정은 재현성이 거의 없었으며, 방해(noise)도 심하게 일어났다. 그 결과 농도 측정값에 대한 오차는 암모니움 카바메이트에 대하여 $\pm 0.1\%$ w/v이었으며, 요소에 대하여 $\pm 0.3\%$ w/v를 보여 주었다.

4. 결 론

FTIR을 이용하여 암모니움 카바메이트와 요소의 농도를 계산하는 방법이 제시되었으며, 보정그래프를 활용하여 만들어진 농도 계산식들은 암모니움 카바메이트와 요소 혼합액의 실제 농도계산에서 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 1600cm^{-1} 에서의 물에 의한 흡수때문에 요소의 경우보다 암모니움 카바메이트의 농도 계산이 더욱 정확하였다.

참고 문헌

1. A. I. Bazarov, *J. Prac. Chem.*, **2**, 283(1870).
2. D. M. Gorlovskii and V. I. Kucheryavyi, *Zhur. Prik. Khim.*, **53**, 2548(1980).
3. S. Inoue, K. Kanai, and E. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **45**, 1339(1972).
4. H. J. Krase and V. L. Gaddy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 3088(1930).
5. S. Inoue, K. Kanai, and E. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **45**, 1616(1951).
6. M. van Eck, J. P. J. van Dalen, and L. de Galan, *Analyst*, **108**, 485(1983).
7. M. van Eck, L. de Galan, and S. M. Lenkowitz, *Analyst*, **110**, 141(1985).
8. K. Kawazuishi and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1482(1987).
9. E. M. Pawllkowskl, J. Newman, and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **21**, 764(1982).