

ATR-FTIR による NO_x 還元剤 AdBlue (AUS32) の定量および化学的同定

Agilent Cary 630 FTIR による容易かつ高速で信頼性の高い液体測定



著者

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

概要

Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計は、市販の AdBlue を分析するためのシンプルで使いやすい機器です。今回の調査では、ISO 22241-2 標準で指定されているように、市販の AdBlue を同定するために、1 回反射型ダイヤモンド ATR アタッチメント付き Cary 630 FTIR を使用しました。調査を拡張し、Agilent MicroLab Quant アプリケーションを使用して作成される直線の検量線を使用して市販の AdBlue 中の尿素を定量しました。この FTIR ベースの定量は、Agilent MicroLab FTIR ソフトウェアを使用し、AdBlue 中の尿素含有量をルーチン定量するための ISO 22241-2 メソッドのより簡単で経済的な代替方法を提供します。

はじめに

AdBlue は高純度の尿素の 32.5 % w/w 水溶液の商標名で、品質仕様は ISO 22241 規格で定められています。AdBlue は、米国では DEF (ディーゼル排気液)、ブラジルでは ARLA32 と通常呼ばれており、欧州以外では技術的名称として AUS32 と呼ばれています。慣用名はさまざまですが、この物質は同一仕様を満たすことが必ず要求されます。AdBlue は、選択還元触媒 (SCR) を搭載したディーゼルエンジンで走行する車両に使用されます。実際には、AdBlue がディーゼルエンジンの排気ガスに噴射され、環境破壊の原因となる有毒な酸化窒素 (NOx) の排出を低減します。このプロセス中、AdBlue は SCR 触媒コンバータの上流の排気管に注入されます。熱によって、尿素はアンモニアに分解され、有害な NOx ガスは選択的触媒還元を受けて窒素ガスと水蒸気を形成します (図 1)。¹

需要が高い AdBlue は現在、AdBlue の重要な成分である精製尿素の不足に直面しています。AdBlue の需要の高まりは、世界的な、特に欧州での、燃料基準の厳格化の結果として生じています。このため、ISO 22241 規格で指定されている要件に確実に適合するには、AdBlue の同定、品質、化学的特性を測定することが重要です。ISO 22241-2、Annex J で、FTIR 分光分析は尿素濃度が 10 % w/w を超える AdBlue の同定の分析手法として指定されています。ISO 22241-2 規格では、AdBlue 中の尿素含有量を定量するために燃焼メソッド (Annex B) と屈折率メソッド (Annex C) も指定しています。しかし、これらの定量メソッド

の適用には時間がかかったり、化学薬品、ラボ機器、経験豊富な担当者が必要となったりする可能性があります。このアプリケーションノートでは、ルーチン定量用のより簡単で経済的な代替法として FTIR 分光分析を調査しています。

FTIR 分光分析は、短時間で容易に実装される手法で、サンプルの同定と定量の両方の情報を提供します。FTIR 分析は、最少のサンプル量しか必要とせず、多くの場合、サンプル前処理や消耗品は必要とされません。光が尿素水溶液 (AdBlue) 中を通過するときに、赤外線が

吸収され、同定を可能にする特徴のあるピークを有するスペクトルを生成します。市販の AdBlue サンプルで収集された FTIR スペクトルは、32.5 % w/w 標準尿素水溶液と比較され、短時間で簡単に同定されます。

ダイヤモンド減衰全反射 (ATR) サンプリングモジュールを取り付けた Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計は、市販の AdBlue の分析に最適です (図 2)。世界最小のベンチトップ FTIR 分光光度計の Cary 630 FTIR は、超小型設計で、堅牢性、柔軟性、高い性能を兼ね備えており、ルーチン分析に最適です。

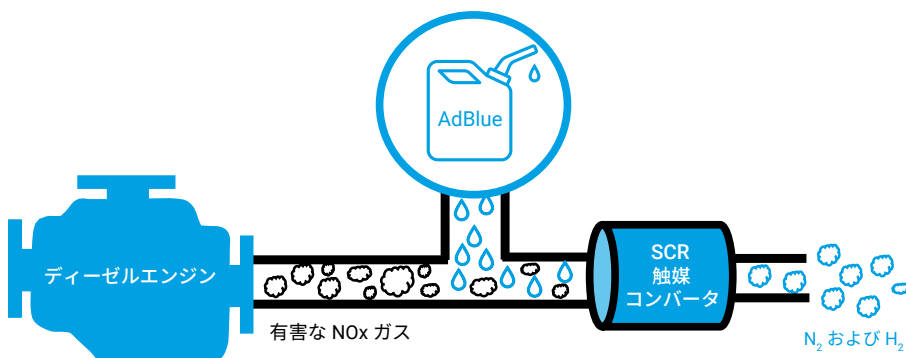


図 1. AdBlue は、選択的触媒還元技術と組み合わせることで、有害な NOx ガスを窒素ガスと水蒸気に分解します。



図 2. ダイヤモンド減衰全反射サンプリングモジュールを取り付けた Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計

Cary 630 FTIR は、ユーザーによる調整なしに、サンプルモジュールによってすぐに再構成できます。簡単に使用できるように、Agilent MicroLab ソフトウェアが、分析ワークフロー全体を通じて直観的にユーザーをナビゲートし、わかりやすい画像付きでステップごとのガイダンスを提供します。このソフトウェアはメソッドベースの手法を用いて、同定と定量のためのメソッドの設定も可能にします。結果は、カスタマイズされた限度値を基に色分けされ、迅速かつ直感的にデータを確認できるように、理解しやすいフォーマットで表示されます (図 3)。

実験方法

装置構成

この調査では、Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計に 1 回反射型ダイヤモンド ATR アタッチメントを組み合わせて使用しました。少量のサンプルを ATR 結晶上に配置し、Agilent MicroLab ソフトウェア、バージョン 5.7 を使用してデータ取り込みを行いました。パラメータは、表 1 に示すように選択しました (1 回の分析のたびにその前に ATR 結晶を蒸留水で洗浄しました)。

表 1. Agilent Cary 630 FTIR-ATR モジュールの実験パラメータ

パラメータ	設定値
スペクトル範囲	4,000 ~ 650* cm^{-1}
バックグラウンドのスキャン回数	16
サンプルのスキャン回数	256
スペクトル分解能	4* cm^{-1}

* ISO -22241 で指定

試薬と実験方法

パート A : 市販の AdBlue の同定

標準 32.5 % w/w 尿素水溶液の準備: 蒸留水に 3.25 g の尿素結晶 (CAS 57-13-6) を完全に溶解して、10 mL 計量フラスコに 32.5 % w/w 標準尿素水溶液を調製しました。

分析用のサンプル:

- 内部調製された 32.5 % w/w の濃度の尿素水溶液を使用しました。
- 地域のガソリンスタンドで市販の AdBlue サンプルを購入しました。

パート B : 市販の AdBlue 中の尿素の定量

標準サンプルの準備: 10 種類の濃度が既知 (10、15、20、25、30、35、40、45、50、60 % w/w) の尿素の標準サンプル (CAS 57-13-6) を適切な希釈により 10 mL 計量フラスコで調製しました。これらの標準サンプルを使用して、Agilent MicroLab ソフトウェアスイートの MicroLab Quant アプリケーションを使用して作成した直線の検量線で定量メソッドを作成しました。

コントロールサンプル: 定量メソッドを評価するために、適切な量の尿素結晶を蒸留水で完全に溶解して濃度が既知の (6、12、29、33、43 % w/w) の 5 種類の尿素 (CAS 57-13-6) サンプルを 10 mL 計量フラスコにコントロールとして調製しました。

分析用のサンプル:

- パート A で調製した 32.5 % w/w の標準尿素水溶液を使用しました。
- 地域のガソリンスタンドで市販の AdBlue サンプルを購入しました。



図 3. Agilent MicroLab ソフトウェアは取り付けられているサンプリングモジュールを自動的に認識して正しいパラメータを適用します。ソフトウェアが、わかりやすい画像を使用して、分析ワークフロー全体を通じてユーザーを手順ごとにガイドします。色分けされた結果は、データ取り込み後にすぐにレポートされ、短時間で直感的にデータを確認できます。

結果と考察

パート A：市販の AdBlue の同定

MicroLab ソフトウェアでは、分かりやすい画像が用いられ操作しやすい設計となっており、分析ワークフロー全体を通じてユーザーをガイドします。AdBlue 水溶液のルーチン同定用の FTIR メソッドは、ISO 22241-2 規格で指定されているように、MicroLab ソフトウェアで作成しました。32.5 % w/w 標準尿素サンプルの FTIR スペクトルを新しいスペクトル

ライブラリに追加して、AdBlue 同定メソッドを作成しました。このメソッドを使用し、市販の AdBlue サンプルの FTIR スペクトルをリファレンスサンプルのスペクトルと比較します。データ取り込みの後、ソフトウェアで自動的にライブラリ比較を実行し、各サンプルのヒットクオリティインデックス (HQI) を自動的に計算します。HQI は、測定したスペクトルとライブラリ内のリファレンススペクトルがどの程度一致するかを示します。このため、HQI は合格/不合格基準に使用できます。ユーザー

は色分けのしきい値を設定でき、ソフトウェアが自動的に色分けを適用します。これにより、スペクトルから外れたサンプルを容易に判断し特定できます。高い信頼性で同定されたサンプルは緑色で表示され、低い信頼性で同定されたサンプルは赤色で表示されます。

前述で作成した AdBlue 同定メソッドを試験するために、内部調製された 32.5 % w/w 尿素水溶液と市販の AdBlue 水溶液を分析しました。データ取り込み後に、ソフトウェアは自動的に類似性検索アルゴリズムを適用して

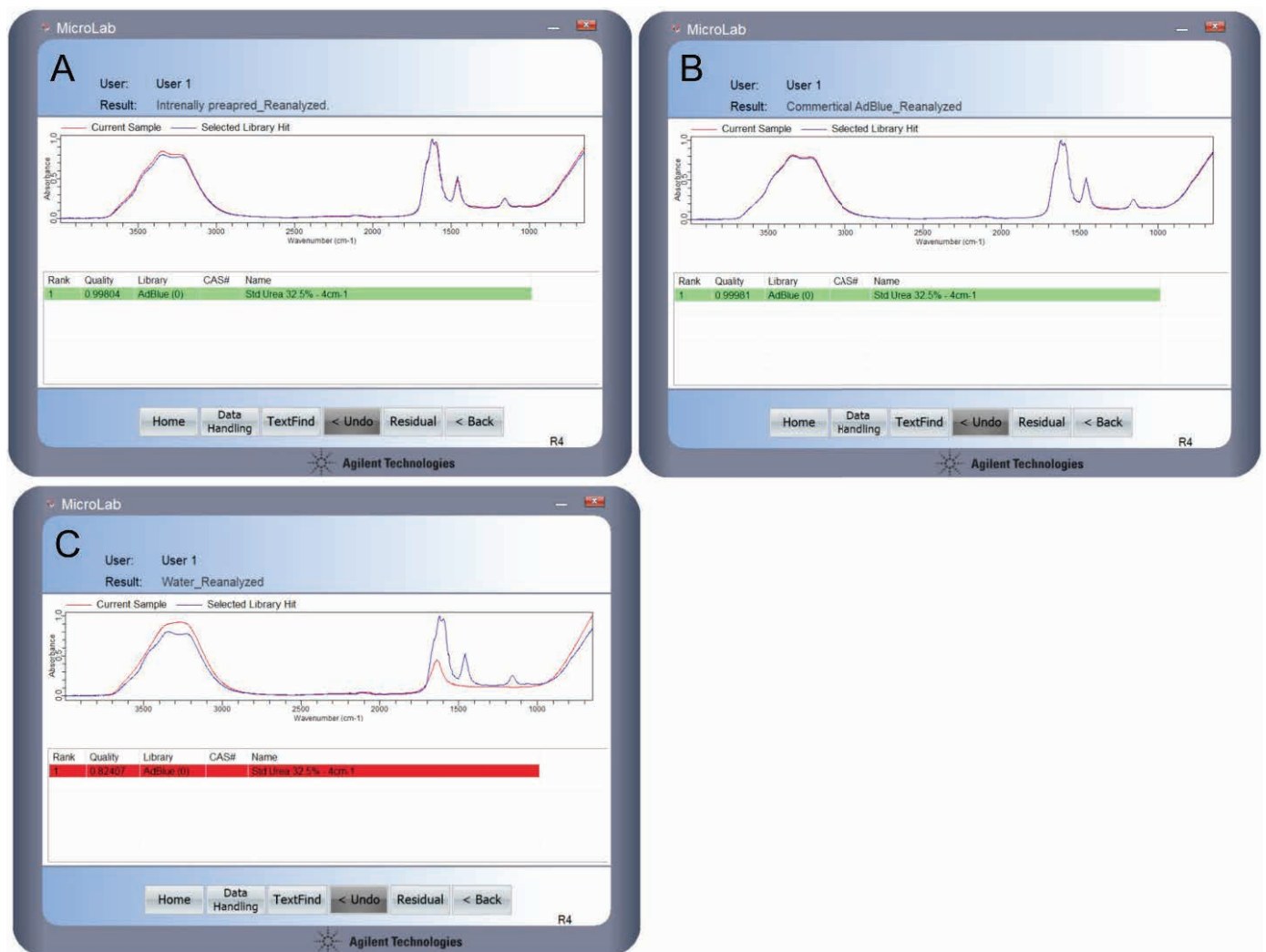


図 4. 市販の AdBlue サンプルを高信頼性で同定するためのルーチン定性メソッド。(A) 内部調製された 32.5 % w/w 尿素サンプル、(B) 市販の AdBlue サンプル、(C) 水の色分けされた結果レポート。色分けにより、結果を容易に判定し、操作ミスリスクを低減します。

同定結果を提供しました。図 4A および 4B に示されるように、ソフトウェアによって HQI が 0.99804 と 0.9998 (1 は最高の理論値) のサンプルは適切に同定され、それぞれ緑色に色分けされた結果で示されています。一方、水の FTIR スペクトルの分析では、赤色に色分けされた結果が HQI を 0.82407 と表示し、スペクトルの不整合が明らかでした (図 4C)。これらの結果は、ダイヤモンド ATR アタッチメント付きの Cary 630 FTIR が、ISO 2224-2 (Annex J) 規格で指定されているように、市販の AdBlue を自動的に同定するための高速で容易なメソッドを提供できることを示します。

パート B：市販の AdBlue 中の尿素的定量

ISO 22241-2 規格によると、燃焼メソッドと屈折率メソッドの両方が AdBlue の尿素濃度の測定に使用できます。しかし、これらのメソッドを適用すると、ルーチン分析としては時間がかかる可能性があります。さらに、これらのメソッドには認証標準物質、ラボ機器、経験豊富なスタッフが必要で、尿素濃度が 30 ~ 35 % w/w の範囲での分析にのみ適用されます。したがって、市販の AdBlue の尿素含有量をルーチン分析するための代替メソッドを検証することが重要です。² このアプリケーションノートでは、ルーチン定量のための ISO 22241 メソッドのより簡単で経済的な代替メソッドとして FTIR 分光分析について説明します。

定量モデルの作成 (検量線)

MicroLab Quant アプリケーションを使用して直線の検量線を作成しました。定量モデルの作成について手順ごとに解説したアジレントの指示シート「Alcohol level determination in hand sanitizers by FTIR」(5994-2827EN) を参照してください。濃度が既知 (10、15、20、25、30、35、40、45、50、60 % w/w) の 10 種類の尿素標準サンプルの FTIR スペクトルを収集しました。1,157 cm^{-1} の位置にある尿素の特徴のあるピークを使用し、そのピーク面積値より検量線を生成しました。図 5 に示すように、濃度の関数としてのピーク面積値のプロットは、定量モデルが優れた直線性を有することを示し、相関係数は $R = 0.99934$ と

なります。このモデルは、サンプルを分析するために「AdBlue Quantification」として保存しました。新たに作成した AdBlue 定量化メソッドを評価しました。評価には、1) MicroLab Quant アプリケーションを使用して計算された標準誤差の合計、および 2) 再現性の調査を基にした精度測定を使用しました。²

定量化モデルの評価

定量化モデルは作成が完了すると、MicroLab Quant アプリケーションでさらに評価することができます。評価するには、**モデルの評価**タブにある**クロス検証**機能または**個別セット**機能を使用する 2 つの方法があります (図 5)。

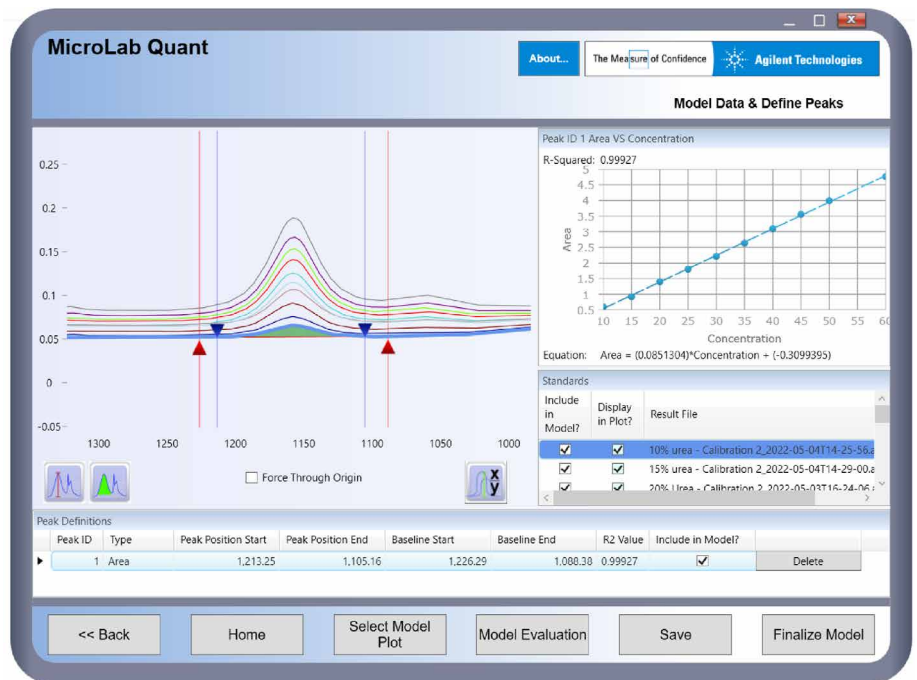


図 5. 1,213.25 cm^{-1} から 1,105.16 cm^{-1} までの間のピーク面積を使用して、ATR-FTIR のスペクトル応答の直線性を評価しました。検量線および相関係数の計算は、ソフトウェアで自動的に実行されます。

クロス検証: この機能では、検量線を作成するために使用した標準サンプルの濃度を予測しました。図 6 に示すように、予測された濃度は高い真度を有し、標準誤差の合計は 0.18 です。

個別セットの評価: この機能では、既知の尿素濃度 (6、12、29、33、43 % w/w) のコントロールサンプルを使用して AdBlue 定量モデルを評価しました。これらのサンプルの FTIR スペクトルを収集し、**ファイルの追加...** ボタンをクリックして該当するデータファイルを追加しました。その後、サンプル濃度が表に入力されました。**予測** ボタンをクリックすることによって、予測された濃度とこれに関連付けられる誤差合計が自動的に取得されました。図 7 に示すように、AdBlue 定量モデルは 0.19 の標準誤差の合計でコントロールサンプルの濃度を正確に予測しました。

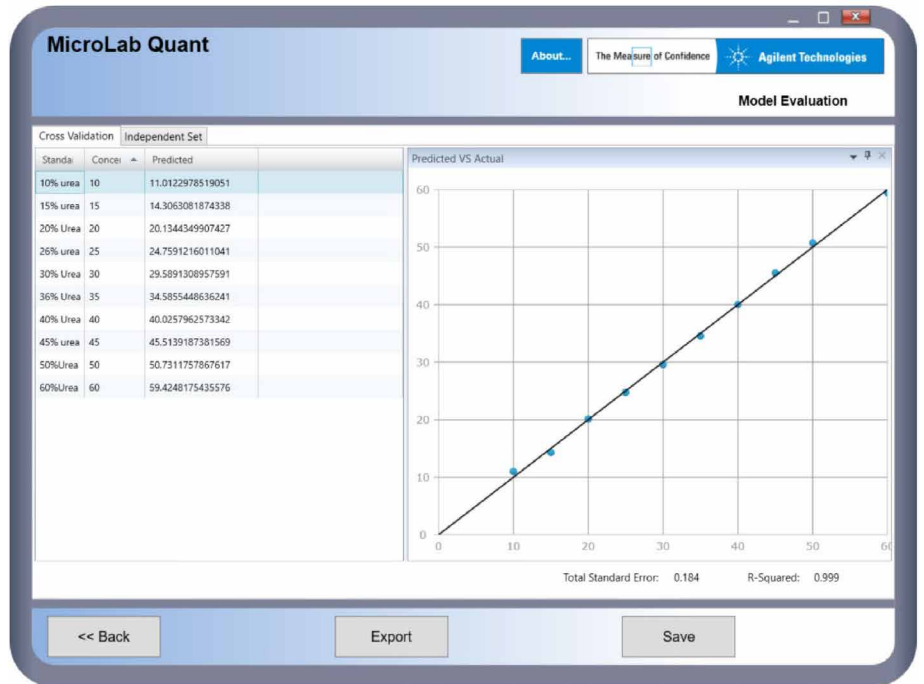


図 6. AdBlue 定量モデルのクロス検証。Agilent MicroLab Quant アプリケーション内で使用可能なクロス検証機能を使用して自動的に計算が実行されました。

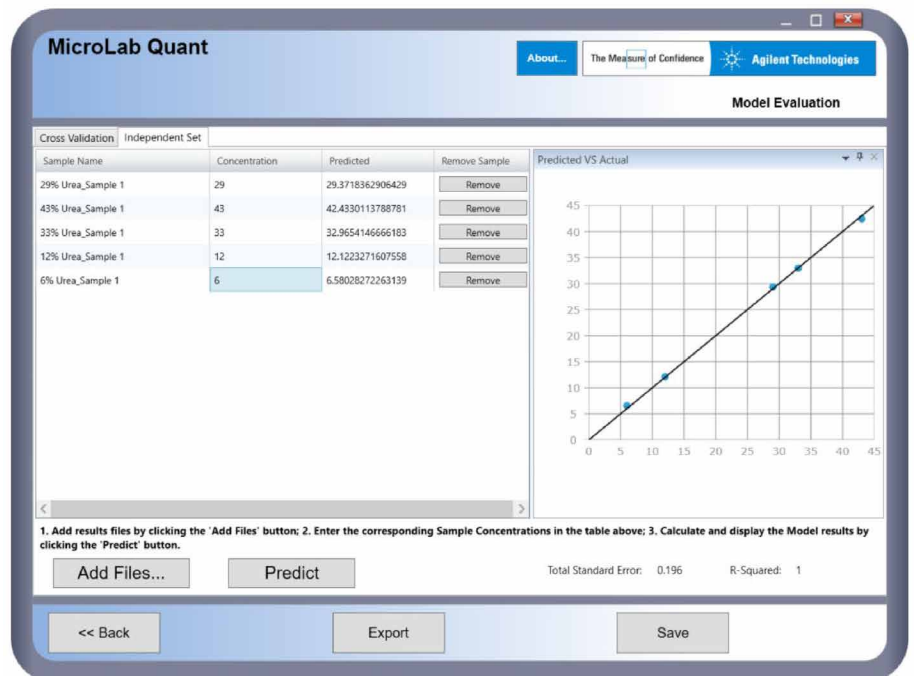


図 7. MicroLab Quant アプリケーション内で使用可能な個別セット機能を使用して AdBlue 定量モデルを評価しました。

測定の精度と真度

測定の精度と真度は、Fojtikova, P.ら²によって概説された手順に従って、32.5 % w/w 標準尿素サンプルを使用して評価しました。真度はサンプル中の分析対象物の理論量の回収率として表され、精度は再現性として相対標準偏差によって表されます。32.5 % w/w 標準尿素サンプルは 6 分割され、分割されたそれぞれを AdBlue 定量メソッドを使用して分析しました（それぞれの分析の前には、ATR 結晶を蒸留水で洗浄しました）。表 2 に示すように、1 回反射型ダイヤモンド ATR モジュール付き Cary 630 FTIR は、濃度測定において優れた精度を示し、標準偏差はわずか 0.3 % で真度は > 99 % でした。

表 2. Agilent Cary 630 FTIR と 1 回反射型ダイヤモンド ATR アタッチメントを使用した、32.5 % w/w 標準尿素サンプルの分割された 6 つの部分の再現性。

サンプル (32.5% w/w 標準尿素)	濃度比 (% w/w)
サンプル部分 1	31.9
サンプル部分 2	32.5
サンプル部分 3	32.7
サンプル部分 4	32.3
サンプル部分 5	32.9
サンプル部分 6	32.4
平均濃度	32.5
真度 (%)	>99 %
精度 (標準偏差 %)	0.3

市販の AdBlue サンプルの分析

分析には、地域のガソリンスタンドで購入した市販の AdBlue サンプルと、32.5 % w/w 標準尿素水溶液を使用しました。AdBlue サンプルの尿素濃度は 3 回の測定の平均値を 0.1 % の位で四捨五入したものと、ISO 22241-2 規格で定義されています。ISO メソッドと一貫性を保つために、各サンプルを 3 分割して、FTIR スペクトルを収集しました。各 FTIR スペクトルは、AdBlue 定量メソッドを使用して分析しました。各サンプルの平均濃度について高精度な分析結果が得られました。計算された標準偏差は、32.5 % w/w 標準尿素水溶液では 0.4 %、市販の AdBlue サンプルでは 0.6 % でした（表 3）。これらの結果は、Agilent MicroLab ソフトウェアが、市販の AdBlue 中の尿素含有量のルーチン分析のための、簡単で、正確で、経済的な代替方法を提供することを示しています。

AdBlue 定量のための高速かつ正確でシンプルな代替メソッド

10 種類の標準サンプルで構成される定量モデルの作成には約 30 分必要でした。これには、結晶の洗浄、バックグラウンドの収集、10 種類の標準のデータの収集（1 サンプルあたり 256 スキャン）、および該当する定量モデルの生成が含まれました。MicroLab メソッドへの分析ルーチン用の定量モデルの実装が完了している場合、結晶の洗浄、バックグラウンドの収集、サンプルスペクトルの収集（1 サンプルあたり 256 スキャン）を含めて、1 サンプルの分析に約 2.5 分かかりました。しかし、1 サンプルあたりのスキャン数を減らすことで分析を高速化でき、サンプルスループットを向上できます（例えば、128 スキャンでは約 1.5 分必要です）。1 回反射型ダイヤモンド ATR アタッチメント付きの Cary 630 FTIR は、市販の AdBlue に含まれる尿素含有量を定量するための高速かつ信頼性の高い代替メソッドを提供し、オペレータの操作ミスを最小に低減します。

表 3. MicroLab Quant アプリケーションで作成した AdBlue 定量モデルとともに Agilent Cary 630 FTIR ATR モジュールを使用した、市販の AdBlue と内部調製された 32.5 % w/w 尿素水溶液の分析

サンプル		濃度 (% w/w)	平均濃度 (% w/w)
3.5 % w/w 標準尿素水溶液	サンプル部分 1	31.9	32.4 ± 0.4
	サンプル部分 2	32.5	
	サンプル部分 3	31.7	
市販の AdBlue	サンプル部分 1	32.9	32.4 ± 0.6
	サンプル部分 2	32.6	
	サンプル部分 3	31.8	

結論

Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計は、市販の AdBlue を分析するためのシンプルで使いやすい機器です。このアプリケーションノートでは、Cary 630 FTIR に 1 回反射型ダイヤモンド ATR アタッチメントを付けて使用して、ISO 22241-2 規格で指定されているように、市販の AdBlue を同定するための高速で簡単なメソッドを作成しました。FTIR 分光分析は、Agilent MicroLab ソフトウェアを使用し、AdBlue 中の尿素含有量のルーチン定量のためのより簡単で経済的な ISO 22241-2 の代替メソッドを提供します。Cary 630 FTIR-ATR は、再現性に優れた直線性の高い検量線を生成し、機器、メソッド、分析結果の有効性を実証します。

参考文献

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.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE69273453

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2022
Printed in Japan, August 4, 2022
5994-5092JAJP