

ICP-OES による尿素水溶液 (AUS 32) ディーゼル排気液中の微量元素の測定

ISO22241-2 規格に準拠した Agilent 5800 ラディアルビュー ICP-OES メソッドの利用



著者

Gaurav Kapadnis
Prasenjit Kar
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

世界中の多くの街や都市における環境大気質の低下は、健康上の大きな懸念事項です。この問題にはさまざまな要因がありますが、汚染物質の最大の発生源の 1 つは道路輸送での排ガスです。インド全土の自動車からの排出量を削減するために、インド政府は 2020 年 4 月 1 日に新しい基準を導入し施行する予定です (1)。既存の BS-IV 基準に代わる BharatStage VI (BS-VI) 基準は、欧州諸国の多くすでに採用されている Euro VI 基準に則したものです。

ディーゼルエンジンからの排出物、特に窒素酸化物 (NOx) を削減するために、選択的触媒還元 (SCR) および排気ガス再循環 (EGR) 技術が使用されています。SCR では、排気ガスを処理し、有害な汚染物質、特に二酸化窒素 (NO₂) を除去するために、AUS 32 (尿素水溶液) としても知られる高品質のディーゼル排気液 (DEF) が必要とされます。AUS 32 は、32.5 % の高純度尿素水溶液になります。専用の車載タンクに保管されます。AUS 32 は燃料のようにエンジンに供給されることはありませんが、排気ガス中に噴射され、化学反応により NOx が無害な窒素と水に変換されます。

ドイツ自動車工業会 (Verband der Automobilindustrie、VDA) の登録商標である「AdBlue」は、最もよく知られた AUS 32 ディーゼル排気液です (2)。VDA は、AdBlue の商標使用を希望する AUS 32 のメーカーにはすべて使用許諾を出しています。しかし、AdBlue の品質を維持するには、使用許諾を受けたメーカーは必ず ISO 22241 規格 (3、4) に従う必要があります。ISO 22241 ガイドラインは、AUS 32 がエンジンメーカーまたは政府規制によって指定された要件を満たすことを求めています。ISO-22241-1 品質要件に基づく AUS 32 の元素不純物の最大許容濃度を表 1 に示します (3)。AUS 32 の微量元素含有量を測定するための ISO22241-2 試験メソッドでは、ICP-OES が使用されます (4)。

表 1. ISO-22241 品質要件に準拠した AUS 32 の元素不純物の仕様

仕様	最大濃度 (mg/kg)
リン酸 (PO_4)	0.5
カルシウム	0.5
鉄	0.5
銅	0.2
亜鉛	0.2
クロム	0.2
ニッケル	0.2
アルミニウム	0.5
マグネシウム	0.5
ナトリウム	0.5
カリウム	0.5

多忙な QC/QA 試験ラボにおいて、製造品質基準に適切に対応するには、分析ワークフローの生産性の最大化が重要です。元素分析の効率に優れた Agilent 5800 ICP-OES は、IntelliQuant などの革新技術を活用することで、サンプルに関する詳細情報を提供し、正確な結果を迅速にもたらします。IntelliQuant は、サンプルを測定するごとに全波長範囲をスキャンし、そのデータからサンプルに含まれる最大 70 種類の元素の概略濃度を計算します。IntelliQuant が提供する追加情報により、サンプルや標準を再測定することなく、高品質の結果を一回の測定で得られます (5)。

5800 ICP-OES は、一連のセンサとスマートなアーリーメンテナンス フィードバック (EMF) 機能を活用して、問題を発生前に特定することで、機器の稼働時間を最大化し、分析性能を保ちます。EMF は、測定されたサンプルの数や、プラズマが稼働している時間など、特定のパラメータが条件を満たしたときにメンテナンスを促すなどの使い方もできます。機器性能はさまざまなサンプルマトリックスの影響を受けるため、EMF をサンプルタイプ別に設定して、複雑なサンプルを測定する際には機器のメンテナンスを実行する頻度を上げることができます。実際の機器性能を追跡することにより、分析担当者の都合に合わせてメンテナンスをスケジュールすることができます。図 1 に示すように、色分けシステムを用いれば、直ちに実行しなければならないメンテナンス (赤) と、優先度の低いメンテナンス (緑) がわかります。

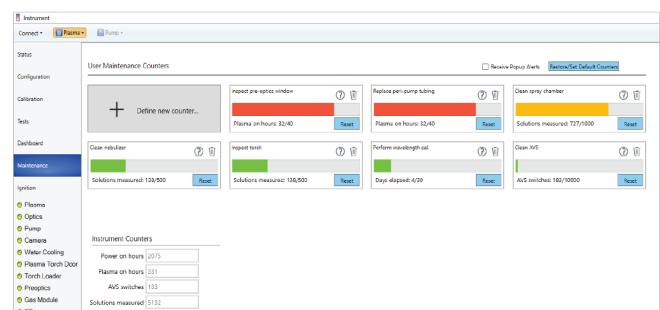


図 1. EMF システムにより、重要な機器パラメータが監視されます。この情報をもとに、分析性能を最適な状態に保ち、サンプルの再測定を低減できます。

本調査では、Agilent 5800 ラディアルビュー (RV) ICP-OES を使用して、ISO-22241 試験方法に従って AUS 32 ディーゼル排気液を分析しました。

実験方法

装置構成

Agilent 5800 RV ICP-OES は、高レベルの総溶解固形分 (TDS) に対する耐性を備えているため、この装置を分析に使用しました。サンプル導入システムには、ダブルパスガラス製サイクロニックスプレーチャンバー、OneNeb シリーズ 2 ネブライザ、および内径 1.8 mm インジェクタートーチという構成を用いました。ICP-OES へのサンプルの送液には、Agilent SPS 4 オートサンプラーを使用しました。5800 は、27 MHz で動作するソリッドステート RF (SSRF) システムを使用して、堅牢なプラズマを生成し、高 TDS サンプルの測定において長時間にわたる優れた分析安定性を実現します。高速 (1 MHz) VistaChip III CCD 検出器により、高速ウォームアップ、高速分析時間、高感度が可能になります。また、複数の検出器やスリットを必要とせずに、単一の入射スリットから 167 ~ 785 nm の全波長範囲を同時に測定します。使用した装置の操作条件を表 2 に示します。

表 2. Agilent 5800 RV ICP-OES の装置およびメソッドパラメータ

パラメータ	設定値
読み取り時間 (秒)	3
繰り返し回数	3
サンプル取り込み遅延時間 (秒)	12
安定化時間 (秒)	10
リヌス時間 (秒)	15
ポンプスピード (rpm)	12
高速ポンプ (rpm)	80
RF 出力 (kW)	1.4
補助流量 (L/min)	1.0
プラズマ流量 (L/min)	12.0
ネブライザ流量 (L/min)	0.7
測光モード	ラディアル
測光高さ (mm)	8
サンプルポンプチューブ	白/白
廃液ポンプチューブ	青/青
バックグラウンド補正	フィッティング

サンプルおよび標準液の調製

Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Na、Ni、P、Zn の標準液は、ICP-OES 用に指定された ISO22241-2 標準調製手順に従って尿素マトリックスで調製しました。キャリブレーションブランクと標準の調製には、アジレントの多元素標準液とリンの単元素標準液を使用しました。標準は、5 % HNO₃ で酸性化し、0.3 ~ 5 ppm を 32.5 % 尿素水溶液で 1:1 で調製しました。イットリウム (10 ppm) を、内部標準 (ISTD) としてブランクと標準に添加しました。表 3 に示すように、すべての分析対象物と波長について、検量線相関係数が 0.999 以上の直線性に優れた検量線が得られました。Cr と Mg のスペクトルの重ね書きと検量線を図 2 に示します。

AUS 32 サンプルは、北インドの顧客から入手しました。ラディアルプラズマ構成はプラズマ条件がより堅牢であるため、ISO 22241-2 で指定されているように、より高濃度の塩でサンプルを調製しました。約 50 g のサンプルを計量し、100 mL のメスフラスコに入れました。サンプルに水 30 mL を加え、続いて硝酸 5 mL を加えました。イットリウム (10 ppm) ISTD をサンプルに添加しました。超純水 (UPW、Milli-Q18.2 MΩ·cm) で溶液を 100 mL にメスアップし、よく混合しました。サンプルに Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Na、Ni、P、および Zn を 0.3 および 0.5 mg/kg でスパイクして、2 ロットのスパイクサンプルを調製しました。

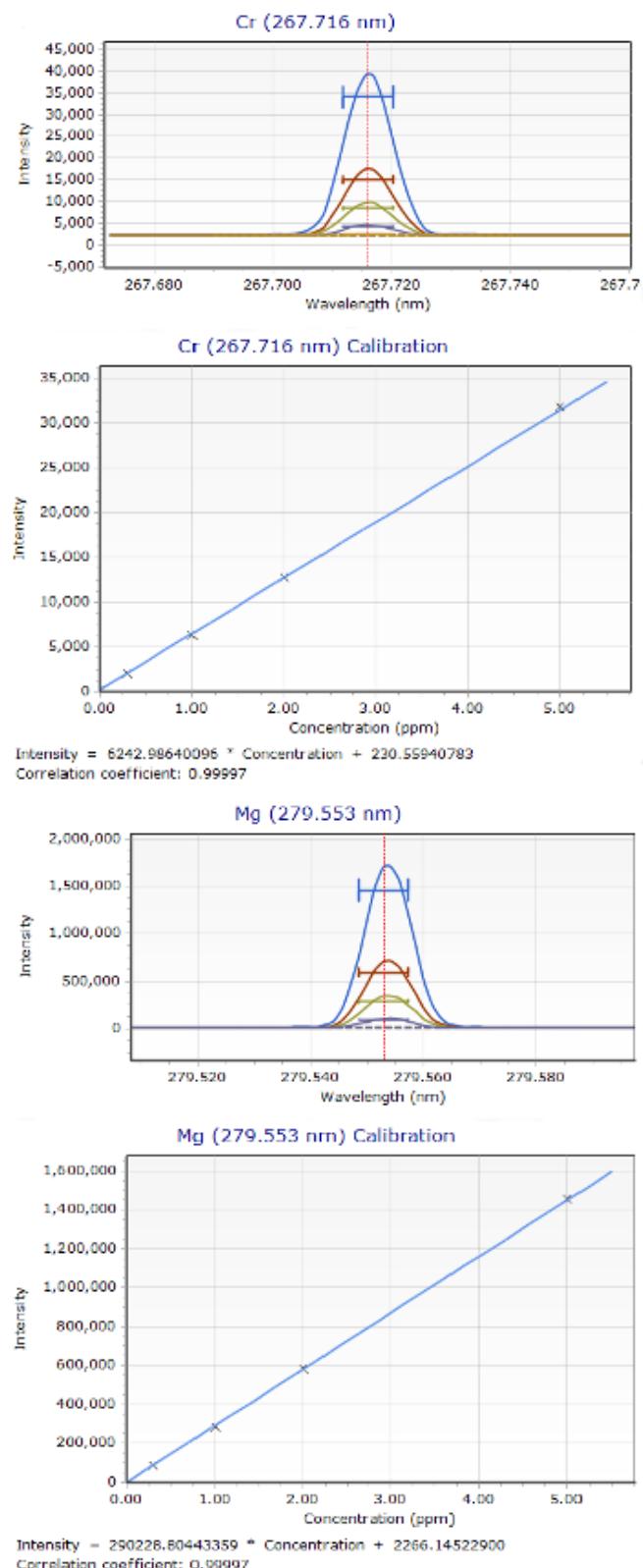


図 2. Cr 267.716 nm (上) と Mg 279.553 nm (下) のスペクトルの重ね書きと検量線

結果と考察

メソッド検出限界 (MDL)

表 3 に示すメソッド検出限界 (MDL) は、UPW で 1:1 に希釈したブランクの AUS 32 溶液を 10 回繰り返し測定した値の 3 シグマに基づいたものです。この MDL は、ISO 22241-1 規格で指定されている最大濃度レベル（表 1）を大幅に下回っています。

表 3. メソッド検出限界と検量線相関係数

元素	波長 (nm)	MDL (mg/kg)	相関係数
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

サンプル分析

AUS 32 サンプル中の微量元素はすべて、5800 RV ICP-OES を用いて測定しました。表 4 の結果が示すように、サンプルには元素不純物は含まれていませんでした。測定された濃度はすべて MDL を下回りました。

表 4. 2 つの濃度レベルでスパイクされた AUS 32 サンプルの回収率の結果

元素と波長 (nm)	サンプル濃度の測定値 (mg/kg)	スパイク濃度 (mg/kg)	スパイク濃度の測定値 (mg/kg)	回収率 (%)	スパイク濃度 (mg/kg)	スパイク濃度の測定値 (mg/kg)	回収率 (%)
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

スパイクされた AUS 32 サンプル (0.3 および 0.5 mg/kg でスパイク) の分析も実施しました。表 4 に示すように、すべてのスパイク回収率は 90 ~ 110 % でした。この結果は、このメソッドでこれらの濃度の元素を高い精度で分析できることを示しています。

長期安定性データ

長期安定性試験は、4 時間かけて 0.5 mg/kg をスパイクした AUS 32 溶液を分析することにより実施しました。表 5 に示すように、すべての元素の相対標準偏差 (%RSD) は 2 % 未満でした。この結果は、長時間の分析におけるこのメソッドの堅牢性と精度を示しています。5800 RV ICP-OES および SSRF システムのラディアルビュー垂直配置トーチは、AUS 32 などの高 TDS サンプルを簡単に処理できます。

サンプル分析時間

SPS 4 オートサンプラを装着した 5800 RV ICP-OES を使用した場合、サンプル間の分析時間はすべての元素でわずか 52 秒でした。5800 のこの高速分析時間と低ガス消費量は、高速 VistaChip III CCD 検出器などのさまざまな技術によるものです。検出器は、他の同時検出器のように長波長と低波長を別々に分けて測定し連続した測定値にまとめるのではなく、すべての波長を同時に読み取ります。トーチガス流量だけでなく、ICP-OES へのガス流量をすべて考慮すると、アルゴンの総消費量はサンプルあたり 12 L 未満でした。

表 5. 4 時間にわたって分析した AUS 32 スパイクサンプルの長期安定性の結果
(% RSD)

元素	波長	% 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

結論

Agilent 5800 RV ICP-OES と SPS4 オートサンプラを用いて、ISO22241 規格に従い AUS 32 ディーゼル排気液中の元素不純物をすべて測定しました。ISO22241-2 で指定されたラディアルビュー ICP-OES のサンプル前処理方法に従い、すべての元素の MDL は、ISO22241-1 規格で指定された最大濃度レベルを大幅に下回る結果が得られました。0.3 および 0.5 mg/kg でスパイクされた AUS 32 サンプルのスパイク回収試験結果から、このメソッドの優れた精度が実証されました。5800 RV ICP-OES の垂直プラズマと堅牢な 27 MHz SSRF システムは、AUS 32 に 0.5 mg/kg でスパイクしたすべての元素で 2 % 未満の %RSD を実現し、優れた安定性を示しました。

多忙なルーチンラボは、機器性能の最大化、運用コストの削減、計画外のダウンタイムの最小化を必要としており、5800 ICP-OES によって複数の利点を得られます。分析実行時間がわずか 52 秒に短縮されたということは、アルゴンの必要量の合計をサンプルあたり 12 L 未満まで低減できることを意味します。また EMF 機能により、分析担当者は不具合に対処するために分析を中断することなく、計画的、効率的、予防的にメンテナンス作業を管理できます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カストマー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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, April 14, 2020

5994-1873JAJP

DE 9708101852

AUS 32 NOx 還元剤の品質管理は、世界中の都市部の大気汚染を改善するため不可欠です。AdBlue の商標を使用を希望する AUS 32 のメーカーにとって、信頼性が高く、堅牢で、高速な QC も重要です。AUS 32 サンプルで測定された元素の中で、ISO22241-1 規格で指定された最大濃度レベルを超えて測定された元素はありませんでした。

参考文献

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 ソフトウェア: サンプルの組成を知り、メソッド作成を簡素化, Agilent publication, 5994-1516JAJP