

## Cuantificación e identificación química del agente de reducción de NOx AdBlue (AUS32) mediante ATR-FTIR

El espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 permite realizar mediciones de líquidos sencillas, rápidas y fiables



### Autores

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

### Resumen

El espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 es un instrumento sencillo y fácil de usar para el análisis de AdBlue comercial. En este estudio, se usó un espectrómetro FTIR Cary 630 equipado con el módulo ATR de diamante de reflexión única para la identificación de AdBlue comercial, tal y como se especifica en la norma ISO 22241-2. El estudio se amplió para cuantificar la urea en AdBlue comercial utilizando una curva de calibración lineal creada con la aplicación Agilent MicroLab Quant. Esta cuantificación basada en FTIR proporciona una alternativa más sencilla y económica a los métodos ISO 22241-2 para cuantificaciones de rutina del contenido en urea de AdBlue mediante el software Agilent MicroLab FTIR.

## Introducción

AdBlue es el nombre comercial de la disolución acuosa de urea al 32,5 % p/p de elevada pureza, cuyas especificaciones de calidad están reguladas por la norma ISO 22241. También se conoce como DEF (Diesel Exhaust Fluid) en los EE. UU., como ARLA32 en Brasil y con el nombre técnico AUS32 fuera de Europa. Independientemente de su nombre, siempre es necesario que la sustancia cumpla con las mismas especificaciones. AdBlue se emplea en vehículos con motor diésel, donde se ha implantado la reducción catalítica selectiva (SCR). En la práctica, se inyecta AdBlue en las emisiones del escape de un motor diésel para reducir las emisiones nocivas de óxidos de nitrógeno (NOx), que son perjudiciales para el medio ambiente. Durante este proceso, se inyecta AdBlue en el tubo de escape, por encima del convertor catalítico SCR. A consecuencia del calor, la urea se descompone en amoníaco y los gases NOx nocivos se someten a la reducción catalítica selectiva para formar gas nitrógeno y vapor de agua (Figura 1).<sup>1</sup>

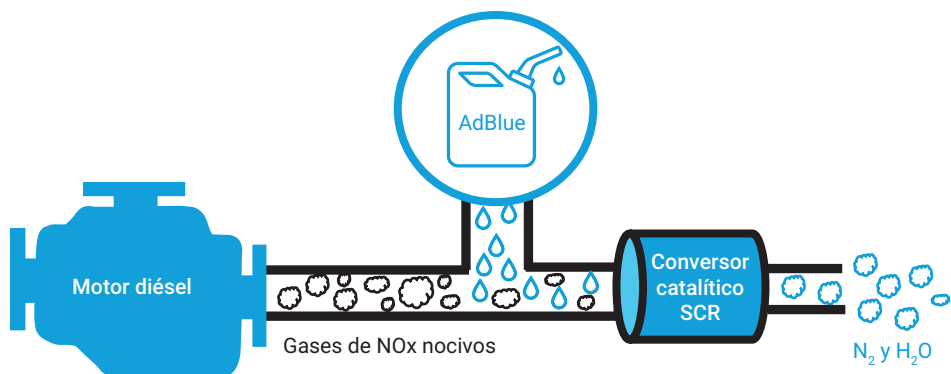
AdBlue tiene una elevada demanda y en la actualidad se enfrenta a la escasez de urea refinada, su principal ingrediente. El incremento en la demanda de AdBlue se debe a la presencia de normativas internacionales más estrictas con respecto a los combustibles, especialmente en Europa. En consecuencia, es importante determinar la identidad, la calidad y las características químicas de AdBlue para garantizar que satisface los requisitos que se especifican en la norma ISO 22241. En la norma ISO 22241-2, Anexo J, se recoge la espectroscopia FTIR como la técnica analítica para la identificación de AdBlue, con una concentración de urea superior a 10 % p/p. La norma ISO 22241-2 también especifica un método de combustión (Anexo B) y un método de índice de refracción (Anexo C) para la cuantificación del contenido en urea de AdBlue. Sin embargo, la aplicación de estos métodos de cuantificación puede

llevar mucho tiempo y requiere productos químicos, equipo de laboratorio y personal con experiencia. En esta nota de aplicación se estudia la espectroscopia FTIR como alternativa más sencilla y económica para las cuantificaciones de rutina.

La espectroscopia FTIR es una técnica rápida y que se implementa de forma sencilla para proporcionar información tanto de la identidad como de la cantidad de una muestra. Para llevar a cabo el análisis FTIR solo se precisa un volumen de muestra mínimo y, en la mayor parte de los casos, no se necesita preparación de muestras ni consumibles. Cuando se transmite la luz a través de una disolución de urea (AdBlue),

la luz infrarroja se absorbe y produce un espectro con picos característicos que permiten su identificación. Los espectros FTIR recogidos de las muestras comerciales de AdBlue se comparan con la solución de patrón de urea al 32,5 % p/p para conseguir que la identificación sea rápida y sencilla.

El espectrómetro FTIR Agilent Cary 630, equipado con un módulo de muestreo de reflectancia total atenuada (ATR) es adecuado para analizar AdBlue comercial (Figura 2). FTIR Cary 630 es el espectrómetro FTIR de sobremesa más pequeño del mundo y combina la solidez, la flexibilidad, el alto rendimiento y un diseño ultracompacto que lo



**Figura 1.** AdBlue, junto con la tecnología de reducción catalítica selectiva, convierte los gases NOx nocivos en gas nitrógeno y vapor de agua.



**Figura 2.** Espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 con el módulo de muestreo de reflectancia total atenuada de diamante acoplado.

hacen idóneo para el análisis de rutina. FTIR Cary 630 se puede reconfigurar rápidamente con un módulo de muestreo, sin precisar alineación por parte del usuario. Para facilitar su uso, el software Agilent MicroLab ofrece instrucciones paso a paso con imágenes ilustrativas que facilitan una navegación intuitiva de los usuarios por todo el flujo de trabajo analítico. El software emplea un enfoque basado en el método que permite la configuración de métodos para la identificación, así como para la cuantificación. Los resultados se muestran en un formato sencillo de comprender, codificados por colores en función de unos límites personalizables, lo que hace que la revisión de datos sea rápida e intuitiva (Figura 3).

## Experimento

### Instrumentos

En este estudio se ha empleado el espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 equipado con un módulo ATR de diamante de reflexión única. Se colocó un pequeño volumen de muestra en el cristal de ATR; la adquisición de datos se efectuó con el software Agilent MicroLab, versión 5.7. Se seleccionaron los parámetros tal y como se muestra en la Tabla 1 (se limpió el cristal de ATR con agua destilada antes de cada análisis).

**Tabla 1.** Parámetros experimentales para el espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 con módulo ATR.

Parámetros	Ajuste
Rango espectral	4.000 a 650* $\text{cm}^{-1}$
Barridos del fondo	16
Barridos de la muestra	256
Resolución espectral	4* $\text{cm}^{-1}$

\* Especificado en ISO-22241

### Materiales y métodos

#### Parte A: Determinación de la identidad de AdBlue comercial

##### Preparación de la solución de patrón de urea al 32,5 % p/p:

Se preparó la solución de patrón de urea al 32,5 % p/p en un matraz volumétrico de 10 ml disolviendo en su totalidad 3,25 g de cristales de urea (CAS 57-13-6) en agua destilada.

##### Muestras para el análisis:

- Se utilizó una solución de urea preparada internamente con una concentración del 32,5 %.
- Se adquirió una muestra de AdBlue comercial en una gasolinera local.

#### Parte B: Cuantificación de urea en AdBlue comercial

**Preparación de muestras de patrón:** Se prepararon diez muestras de patrón de urea (CAS 57-13-6) con concentraciones conocidas (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60 % p/p) en matraces volumétricos de 10 ml, con las diluciones adecuadas. Se emplearon estas muestras de patrón para crear un método de cuantificación con una curva de calibración lineal creada con la aplicación MicroLab Quant, que se incluye dentro del paquete de software Agilent MicroLab.

**Muestras de control:** Para evaluar el método de cuantificación, se prepararon cinco muestras de urea (CAS 57-13-6) con concentraciones conocidas (6, 12, 29, 33 y 43 % p/p) como control en matraces volumétricos de 10 ml, disolviendo en su totalidad las cantidades adecuadas de cristales de urea en agua destilada.

##### Muestras para el análisis:

- Se empleó la solución del patrón de urea al 32,5 % p/p preparada en la Parte A.
- Se adquirió una muestra de AdBlue comercial en una gasolinera local.



**Figura 3.** El software Agilent MicroLab reconoce automáticamente el módulo de muestreo acoplado y aplica los parámetros correctos. El software acompaña al usuario, paso a paso, por el flujo de trabajo analítico mediante imágenes con instrucciones. Gracias a los resultados, que se codifican con colores y se notifican directamente tras la adquisición de datos, la revisión de datos resulta rápida e intuitiva.

## Resultados y comentarios

### Parte A: Determinación de la identidad de AdBlue comercial

El software MicroLab guía a los usuarios durante todo el flujo de trabajo analítico mediante imágenes indicativas y un diseño sencillo de usar. En el software MicroLab, se creó un método FTIR para la identificación de rutina de las soluciones de AdBlue, según lo especificado en la norma ISO 22241-2. El método de identificación de AdBlue se creó añadiendo el espectro FTIR de la muestra de patrón de urea al 32,5 % p/p a una nueva biblioteca espectral.

Con este método, se compararon los espectros FTIR de las muestras comerciales de AdBlue con la muestra de referencia. Tras la adquisición de datos, el software lleva a cabo automáticamente la comparación con la biblioteca y calcula automáticamente el índice de calidad de la coincidencia (HQI) de cada muestra. El HQI indica el grado de coincidencia entre el espectro medido y el de referencia en la biblioteca. Por lo tanto, el HQI se puede utilizar como criterio de aceptación o de rechazo. Los usuarios pueden definir umbrales que están codificados por colores y el software aplicará automáticamente esta codificación.

Esto permite interpretar e identificar con facilidad las muestras situadas fuera del espectro. Las muestras que se identifican con un alto nivel de confianza se muestran en verde, mientras que las muestras que se identifican con un nivel de confianza bajo se muestran en rojo.

Para probar el método de identificación de AdBlue creado anteriormente, se analizaron la solución de urea al 32,5 % p/p preparada internamente y una solución de AdBlue comercial. Tras la adquisición de datos, el software aplicó automáticamente el algoritmo de búsqueda por similitud y proporcionó los resultados de identificación.

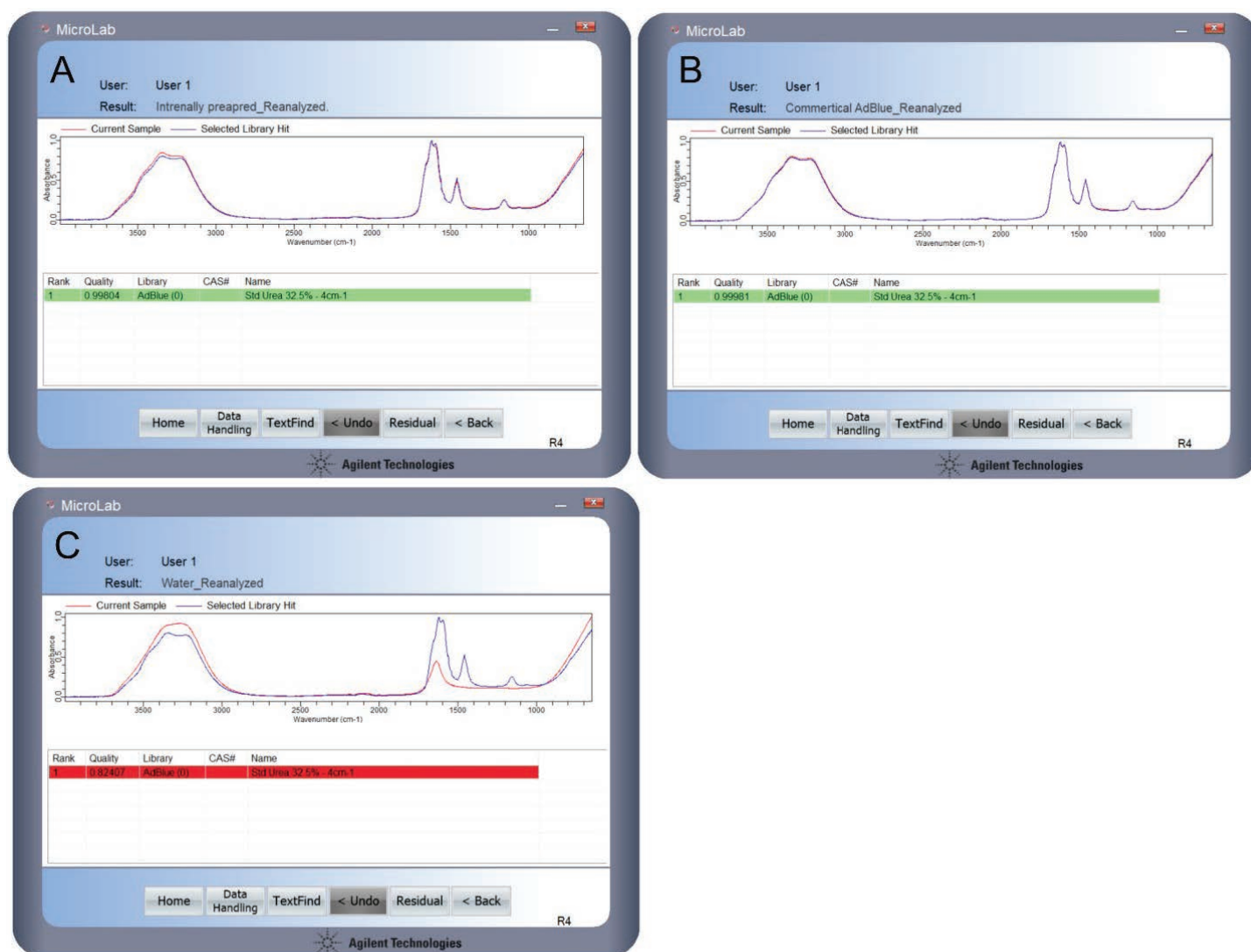


Figura 4. Método cualitativo de rutina para la identificación de muestras de AdBlue con un elevado grado de confianza. Los resultados codificados por colores notifican (A) una muestra de urea al 32,5 % preparada internamente, (B) una muestra de AdBlue comercial y (C) agua. La codificación por colores facilita la interpretación de los resultados y reduce el riesgo de error por parte del operador.

Como se muestra en las Figuras 4A y 4B, el software identificó correctamente las muestras con un HQI de 0,99804 y 0,9998 (siendo 1 el valor teórico más alto), respectivamente, con resultados en verde. Cuando se analizó un espectro FTIR de agua, un resultado en rojo mostró un HQI de 0,82407, lo que confirmó la ausencia de coincidencia espectral (Figura 4C). Estos resultados demuestran que el sistema FTIR Cary 630 con un módulo ATR de diamante proporciona un método rápido y sencillo para la identificación automática de AdBlue comercial, según se especifica en la norma ISO 2224-2 (Anexo J).

### Parte B: Cuantificación de urea en AdBlue comercial

De acuerdo con la norma ISO 22241-2, se pueden usar tanto el método de combustión como el método de índice de refracción para determinar el contenido en urea de AdBlue. Sin embargo, la aplicación de estos métodos puede llevar mucho tiempo para el análisis de rutina. Además, estos métodos requieren un material de referencia certificado, equipo de laboratorio y personal experimentado y solo se pueden aplicar para la determinación del contenido de urea en el intervalo del 30 al 35 % p/p. Por lo tanto, es importante evaluar métodos alternativos para el análisis de rutina del contenido en urea de AdBlue comercial.<sup>2</sup> En esta nota de aplicación se estudia la espectroscopia FTIR como alternativa más sencilla y económica a los métodos ISO 22241 para las cuantificaciones de rutina.

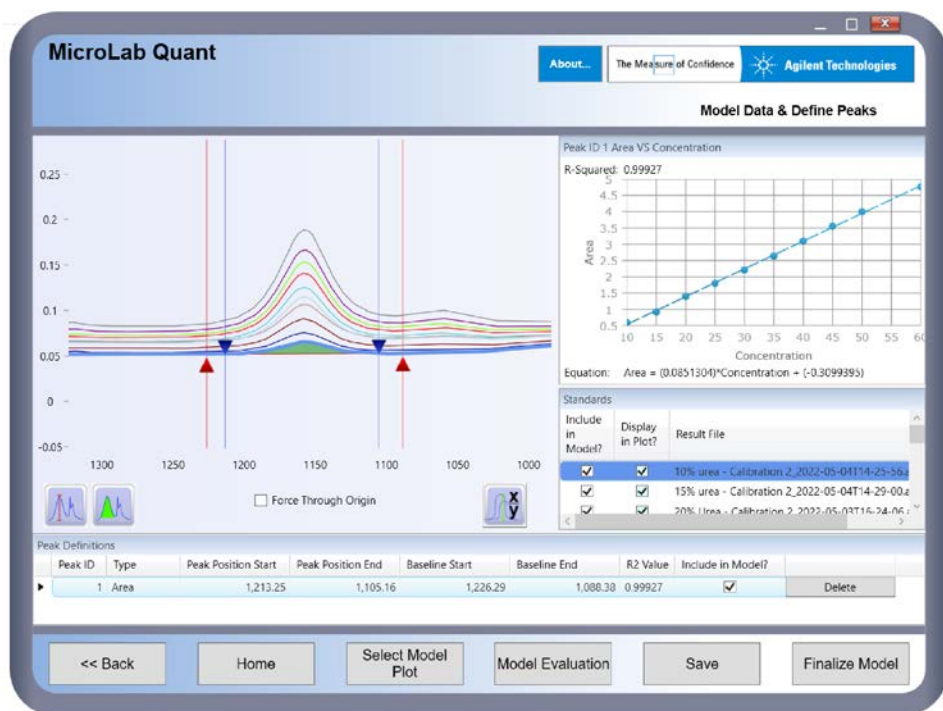
### Creación de un modelo de cuantificación (curva de calibración)

Se empleó la aplicación MicroLab Quant para crear una curva de calibración lineal. Consulte la ficha de instrucciones de Agilent «Alcohol level determination in hand sanitizers by FTIR» (5994-2827EN) para obtener instrucciones paso a paso sobre la creación de un modelo de cuantificación. Se recopilaron los espectros FTIR de diez muestras de patrón de urea con concentraciones conocidas (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60 % p/p). Se empleó el pico característico de la urea, situado a  $1.157\text{ cm}^{-1}$  para desarrollar la curva de calibración, utilizando el área bajo la curva. Como se muestra en la Figura 5, la gráfica del área de pico como función de la concentración indica que el modelo de cuantificación posee una

excelente linealidad, con un coeficiente de correlación  $R = 0,99934$ . Se guardó este modelo como «Cuantificación de AdBlue» para analizar las muestras. Se evaluó el método de cuantificación de AdBlue recién creado mediante: 1) errores estándar totales, calculados con la aplicación MicroLab Quant, y 2) medidas de precisión basadas en los estudios de reproducibilidad.<sup>2</sup>

### Evaluación del modelo de cuantificación

Una vez creado el modelo de cuantificación, puede seguir evaluándose dentro de la aplicación MicroLab Quant. Se puede hacer de dos formas: utilizando las funciones **Cross Validation** (Validación cruzada) o **Independent Set** (Conjunto independiente) en la pestaña **Model Evaluation** (Evaluación del modelo) (Figura 5).



**Figura 5.** Se empleó el área de pico entre  $1.213,25\text{ cm}^{-1}$  y  $1.105,16\text{ cm}^{-1}$  para evaluar la linealidad de la respuesta espectral de FTIR-ATR. Los cálculos de la curva de calibración y del coeficiente de correlación se realizaron automáticamente en el software.

**Validación cruzada:** Esta función sirve para predecir las concentraciones de las muestras de patrón que se han usado para crear la curva de calibración. Como se muestra en la Figura 6, la predicción de las concentraciones tiene un gran nivel de exactitud, con un error estándar total de 0,18.

**Validación de conjunto independiente:**

Esta función sirve para evaluar el modelo de cuantificación de AdBlue usando muestras de control con concentraciones de urea conocidas (6, 12, 29, 33 y 43 % p/p). Se recogieron los espectros FTIR de estas muestras y se añadieron los archivos de datos correspondiente haciendo clic en el botón **Add Files** (Añadir archivos). A continuación se introdujo la concentración de la muestra en la tabla. Haciendo clic en el botón **Predict** (Predecir), se obtuvieron automáticamente las predicciones sobre las concentraciones y el error asociado total. Como se muestra en la Figura 7, el modelo de cuantificación de AdBlue predijo con exactitud las concentraciones de las muestras de control con un error estándar total de 0,19.

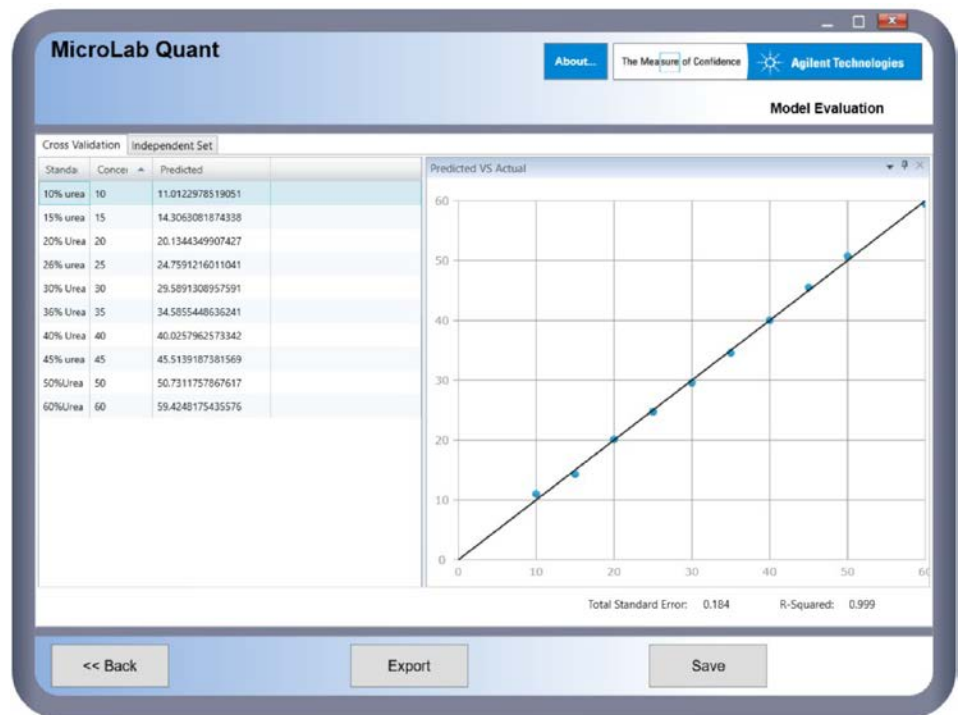


Figura 6. Validación cruzada del modelo de cuantificación de AdBlue. Los cálculos se llevaron a cabo automáticamente con la función de validación cruzada que se encuentra disponible dentro de la aplicación Agilent MicroLab Quant.

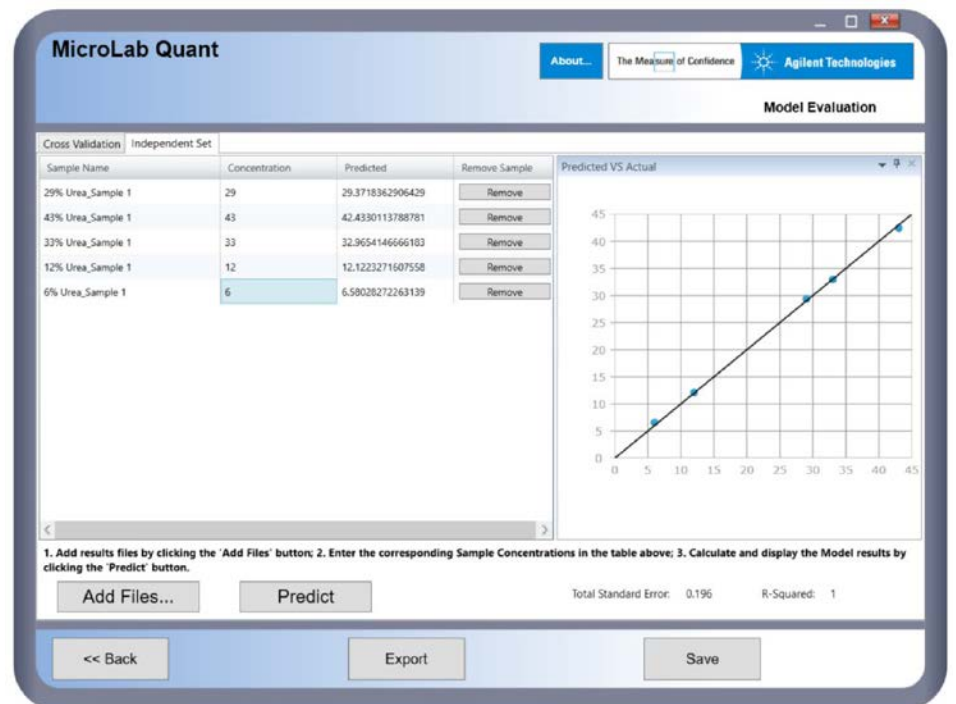


Figura 7. Evaluación del modelo de cuantificación de AdBlue mediante la función de conjunto independiente que se encuentra disponible dentro de la aplicación MicroLab Quant.

### Precisión y exactitud de la medición.

Se evaluaron la precisión y exactitud de la medición con la muestra de patrón de urea al 32,5 % p/p siguiendo el procedimiento descrito en Fojtikova, P. *et al.*<sup>2</sup> La exactitud se expresa como el porcentaje de recuperación de la cantidad teórica del analito en la muestra y la precisión, como reproducibilidad mediante la desviación estándar relativa. La muestra patrón de urea al 32,5 % p/p se dividió en seis porciones, que se analizaron una a una con el método de cuantificación de AdBlue (antes de cada análisis se limpió el cristal de ATR con agua destilada). Como se muestra en la Tabla 2, el sistema FTIR Cary 630 con el módulo ATR de diamante de reflexión única mostró una precisión excelente, con una desviación estándar de tan solo el 0,3 %, y una exactitud > 99 % en las medidas de concentración.

**Tabla 2.** Reproducibilidad en seis porciones de muestra de patrón de urea al 32,5 % p/p mediante FTIR Agilent Cary 630 con módulo ATR de diamante de reflexión única.

Muestra (patrón de urea al 32,5 % p/p)	Concentración (% p/p)
Porción de muestra 1	31,9
Porción de muestra 2	32,5
Porción de muestra 3	32,7
Porción de muestra 4	32,3
Porción de muestra 5	32,9
Porción de muestra 6	32,4
Concentración promedio	32,5
Exactitud (%)	> 99 %
Precisión (% de desviación estándar)	0,3

### Análisis de las muestras de AdBlue comercial

Para el análisis se usaron una muestra de AdBlue comercial adquirida en una gasolinera local y la solución de patrón de urea al 32,5 % p/p. La concentración de urea de una muestra de AdBlue se define en la norma ISO 22241-2 como la media aritmética de las tres medidas, redondeadas al 0,1 % más próximo. Para mantener la coherencia con el método ISO, cada muestra se dividió en tres porciones y se recopilieron los espectros FTIR. Se analizó cada espectro FTIR mediante el método de cuantificación de AdBlue. Se obtuvieron resultados de elevada precisión para las concentraciones promedio de cada muestra. Las desviaciones estándar calculadas fueron del 0,4 % para la solución de patrón de urea al 32,5 % p/p y del 0,6 % para la muestra de AdBlue comercial (Tabla 3). Estos resultados sugieren que el software Agilent MicroLab proporciona una alternativa sencilla, exacta y económica para el análisis de rutina del contenido de urea en AdBlue comercial.

**Tabla 3.** Análisis de AdBlue comercial y de soluciones de urea al 32,5 % p/p preparadas internamente mediante el módulo ATR del espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 con el modelo de cuantificación de AdBlue creado a través de la aplicación MicroLab Quant.

Muestra	Concentración (% p/p)	Concentración promedio (% p/p)
Solución de patrón de urea al 32,5 % p/p	Porción de muestra 1	31,9
	Porción de muestra 2	32,5
	Porción de muestra 3	31,7
AdBlue comercial	Porción de muestra 1	32,9
	Porción de muestra 2	32,6
	Porción de muestra 3	31,8

### Un método alternativo rápido, exacto y sencillo para la cuantificación de AdBlue

La creación del modelo de cuantificación, que constó de 10 muestras de patrón, precisó aproximadamente 30 minutos. Se incluyó la limpieza del cristal, la recogida de un fondo, la recopilación de datos para 10 patrones (256 barridos por muestra) y la generación del correspondiente modelo de cuantificación. Una vez implementado el modelo de cuantificación en un método MicroLab para el análisis de rutina, el análisis de una muestra llevó aproximadamente 2,5 minutos, en los que se incluyó la limpieza del cristal, la recogida del fondo y la recopilación del espectro de la muestra (256 barridos por muestra). Sin embargo, la reducción del número de barridos por muestra permite un análisis más rápido y el aumento del número de muestras analizadas (p. ej., 128 barridos precisaron aproximadamente 1,5 minutos). El sistema FTIR Cary 630, con un módulo ATR de diamante de reflexión única, proporcionó un método alternativo rápido y fiable para la cuantificación del contenido en urea de AdBlue comercial, con un riesgo mínimo de error del operador.

## Conclusión

El espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 es un instrumento sencillo y fácil de usar para el análisis de AdBlue comercial. En esta nota de aplicación, se empleó el FTIR Cary 630 con un módulo ATR de diamante de reflexión única para crear un método rápido y sencillo para la identificación automática de AdBlue comercial, según se especifica en la norma ISO 22241-2. La espectroscopia FTIR es una alternativa más sencilla y económica a los métodos ISO 22241-2 para cuantificaciones de rutina del contenido en urea de AdBlue mediante el software Agilent MicroLab. El sistema FTIR Cary 630-ATR genera una curva de calibración muy lineal, con excelente reproducibilidad, lo que demuestra la eficacia del instrumento, del método y de los resultados analíticos.

## Referencias

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

DE69273453

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2022  
Impreso en EE. UU., 4 de agosto de 2022  
5994-5092ES