

Quantificazione e identificazione chimica dell'agente di riduzione di NOx AdBlue (AUS32) mediante ATR-FTIR

I vantaggi del sistema FTIR Agilent Cary 630 per eseguire misurazioni di liquidi in modo semplice, rapido e affidabile



Autori

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

Abstract

Lo spettrometro FTIR Agilent Cary 630 è uno strumento semplice e di facile utilizzo per l'analisi del prodotto commerciale AdBlue. In questo studio, un sistema FTIR Cary 630 equipaggiato con modulo ATR in diamante a riflessione singola è stato usato per identificare il prodotto commerciale AdBlue, come specificato nello standard ISO 22241-2. Lo studio è stato esteso alla quantificazione dell'urea nel prodotto commerciale AdBlue utilizzando una curva di calibrazione lineare costruita usando l'applicazione Agilent MicroLab Quant. Questa quantificazione basata su FTIR offre un'alternativa più semplice ed economica rispetto ai metodi ISO 22241-2 per quantificazioni di routine del contenuto di urea in AdBlue utilizzando il software Agilent MicroLab FTIR.

Introduzione

AdBlue è il nome commerciale della soluzione acquosa ad alta purezza di urea al 32,5% in peso, le cui specifiche di qualità sono regolate dallo standard ISO 22241. È noto anche come DEF (Diesel Exhaust Fluid, liquido per scarico diesel) negli USA, ARLA32 in Brasile e con il nome tecnico AUS32 al di fuori dell'Europa. Indipendentemente dal nome che assume, le specifiche che questa sostanza deve soddisfare sono le stesse. AdBlue viene usato nei veicoli dotati di motore diesel in cui è implementata la riduzione catalitica selettiva (SCR, selective catalyst reduction). In pratica, AdBlue viene iniettato nelle emissioni di scarico di un motore ad alimentazione diesel per ridurre le emissioni nocive di ossido di azoto (NOx), dannose per l'ambiente. Durante questo processo, AdBlue viene iniettato nel tubo di scarico a monte del convertitore catalitico SCR. Per effetto del calore, l'urea si decompone in ammoniaca e i gas NOx nocivi subiscono una riduzione catalitica selettiva formando azoto gassoso e vapore acqueo (Figura 1).¹

AdBlue è molto richiesto e attualmente si trova ad affrontare una carenza di urea raffinata, che ne è il componente fondamentale. L'aumento della domanda di AdBlue è avvenuto a seguito di standard globali più severi per i combustibili, in particolare in Europa. È pertanto importante determinare l'identità, la qualità e le caratteristiche chimiche di AdBlue per garantire che soddisfi i requisiti specificati negli standard ISO 22241. Nello standard ISO 22241-2, Allegato J, la spettroscopia FTIR viene specificata come la tecnica analitica per l'identificazione di AdBlue con una concentrazione di urea superiore al 10% in peso. Lo standard ISO 22241-2 specifica anche un metodo a combustione (Allegato B) e un metodo che usa l'indice di rifrazione (Allegato C) per quantificare il contenuto di urea in AdBlue.

L'applicazione di questi metodi di quantificazione può tuttavia essere dispendiosa in termini di tempo e richiede l'impiego di prodotti chimici, apparecchiature di laboratorio e personale esperto. In questa nota applicativa si indaga l'impiego della spettroscopia FTIR come alternativa più semplice ed economica per le quantificazioni di routine.

La spettroscopia FTIR è una tecnica rapida e di facile implementazione che fornisce sia informazioni di identità che quantitative di un campione. L'analisi FTIR richiede solamente un volume di campione minimo e nella maggior parte dei casi non vi è necessità di alcuna preparazione del campione e di alcun prodotto di consumo. Quando la luce viene trasmessa attraverso una

soluzione di urea (AdBlue), la luce infrarossa viene assorbita e produce uno spettro con picchi caratteristici che consente l'identificazione. Gli spettri FTIR acquisiti da campioni del prodotto commerciale AdBlue vengono confrontati con la soluzione standard di urea al 32,5% in peso per un'identificazione semplice e rapida.

Lo spettrometro FTIR Agilent Cary 630, equipaggiato con modulo di campionamento a riflettanza totale attenuata (ATR, attenuated total reflection) in diamante, è perfettamente indicato per analizzare il prodotto commerciale AdBlue (Figura 2). Lo strumento FTIR Cary 630, in assoluto il più piccolo spettrometro FTIR da banco, combina robustezza, flessibilità e alte prestazioni in un

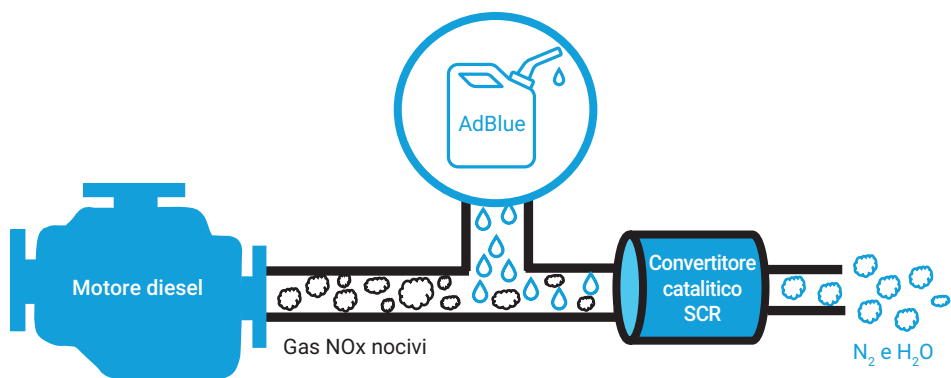


Figura 1. AdBlue, in combinazione con la tecnologia di riduzione catalitica selettiva, converte i gas NOx nocivi in azoto gassoso e vapore acqueo.



Figura 2. Lo spettrometro FTIR Agilent Cary 630 con il modulo di campionamento in diamante a riflettanza totale attenuata collegato.

design compatto, ideale per le analisi di routine. Lo spettrometro FTIR Cary 630 può essere riconfigurato rapidamente con un modulo di campionamento, senza bisogno di allineamento da parte dell'utilizzatore. Per semplificare l'uso, il software MicroLab Agilent offre istruzioni passo a passo con immagini esplicative che permettono di orientarsi facilmente attraverso l'intero flusso di lavoro analitico. Il software impiega un approccio basato su metodi che consente di configurare metodi per l'identificazione come anche per la quantificazione. I risultati vengono visualizzati in un formato facilmente comprensibile, con una codifica cromatica dei risultati in base a limiti personalizzabili, rendendo la revisione dei dati rapida e intuitiva (Figura 3).

Condizioni sperimentali

Strumentazione

In questo studio è stato utilizzato lo spettrometro FTIR Agilent Cary 630 equipaggiato con un modulo ATR in diamante a riflessione singola. Un piccolo volume di campione è stato collocato sul cristallo ATR e l'acquisizione dei dati è stata eseguita con il software Agilent MicroLab, versione 5.7. I parametri selezionati sono mostrati nella Tabella 1 (il cristallo ATR è stato pulito con acqua distillata prima di ciascuna analisi).

Tabella 1. Parametri sperimentali per il modulo FTIR/ATR Agilent Cary 630.

Parametri	Impostazione
Intervallo spettrale	4.000 - 650* cm^{-1}
Scansioni del fondo	16
Scansioni del campione	256
Risoluzione spettrale	4* cm^{-1}

* Specificato in ISO -22241

Materiali e metodi

Parte A: determinazione dell'identità del prodotto commerciale AdBlue

Preparazione della soluzione standard di urea al 32,5% in peso: la soluzione standard di urea al 32,5% in peso è stata preparata in un matraccio tarato da 10 mL dissolvendo completamente 3,25 g di cristalli di urea (CAS 57-13-6) in acqua distillata.

Campioni per l'analisi:

- è stata utilizzata una soluzione di urea con concentrazione del 32,5% in peso preparata internamente;
- un campione del prodotto commerciale AdBlue è stato acquistato presso un locale distributore di carburante.

Parte B: quantificazione dell'urea nel prodotto commerciale AdBlue

Preparazione di campioni standard:

dieci campioni standard di urea (CAS 57-13-6) con concentrazioni note (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 60% in peso) sono stati preparati in un matraccio tarato da 10 mL tramite opportune diluizioni. Questi campioni standard sono stati impiegati per creare un metodo di quantificazione con una curva di calibrazione lineare costruita usando l'applicazione MicroLab Quant che è inclusa nella suite di software Agilent MicroLab.

Campioni di controllo: per valutare il metodo di quantificazione, cinque campioni di urea (CAS 57-13-6) con concentrazioni note (6, 12, 29, 33 e 43% in peso) sono stati preparati come controllo in un matraccio tarato da 10 mL, dissolvendo completamente quantità opportune di cristalli di urea in acqua distillata.

Campioni per l'analisi:

- è stata utilizzata la soluzione standard di urea al 32,5% in peso preparata nella Parte A;
- un campione del prodotto commerciale AdBlue è stato acquistato presso un locale distributore di carburante.



Figura 3. Il software Agilent MicroLab riconosce automaticamente il modulo di campionamento collegato e applica i parametri appropriati. Il software guida l'utilizzatore passo a passo attraverso il flusso di lavoro analitico con l'ausilio di immagini esplicative. I risultati contrassegnati con codici cromatici, visualizzati direttamente al termine dell'acquisizione dei dati, rendono la revisione dei dati semplice e intuitiva.

Risultati e discussione

Parte A: determinazione dell'identità del prodotto commerciale AdBlue

Il software MicroLab guida gli utilizzatori per l'intero flusso di lavoro analitico con immagini esplicative e un design in cui è facile orientarsi. Un metodo FTIR per l'identificazione di routine di soluzioni di AdBlue è stato creato nel software MicroLab come specificato nello standard ISO 22241-2. Il metodo di identificazione di AdBlue è stato creato aggiungendo lo spettro FTIR del campione standard di urea al 32,5% in peso a una nuova libreria spettrale. Utilizzando questo metodo,

gli spettri FTIR dei campioni del prodotto commerciale AdBlue vengono confrontati con il campione di riferimento. Dopo l'acquisizione dei dati, il software esegue automaticamente il confronto con la libreria e calcola automaticamente l'indice di qualità della corrispondenza (HQI, Hit Quality Index) per ciascun campione. Il valore di HQI indica in quale misura lo spettro misurato corrisponde allo spettro di riferimento presente nella libreria. Il valore di HQI può quindi essere usato come criterio di superamento/non superamento. Gli utilizzatori possono configurare una codifica cromatica delle soglie e il software applica tale codifica automaticamente.

Ciò consente di interpretare e identificare facilmente i campioni che non rientrano nello spettro. I campioni che vengono identificati con alto livello di confidenza vengono visualizzati in verde, mentre i campioni che vengono identificati con un basso livello di confidenza vengono visualizzati in rosso.

Per testare il metodo di identificazione di AdBlue creato in precedenza, sono state analizzate la soluzione di urea al 32,5% in peso preparata internamente e una soluzione del prodotto commerciale AdBlue. Dopo l'acquisizione dei dati, il software ha applicato automaticamente l'algoritmo di ricerca delle somiglianze e

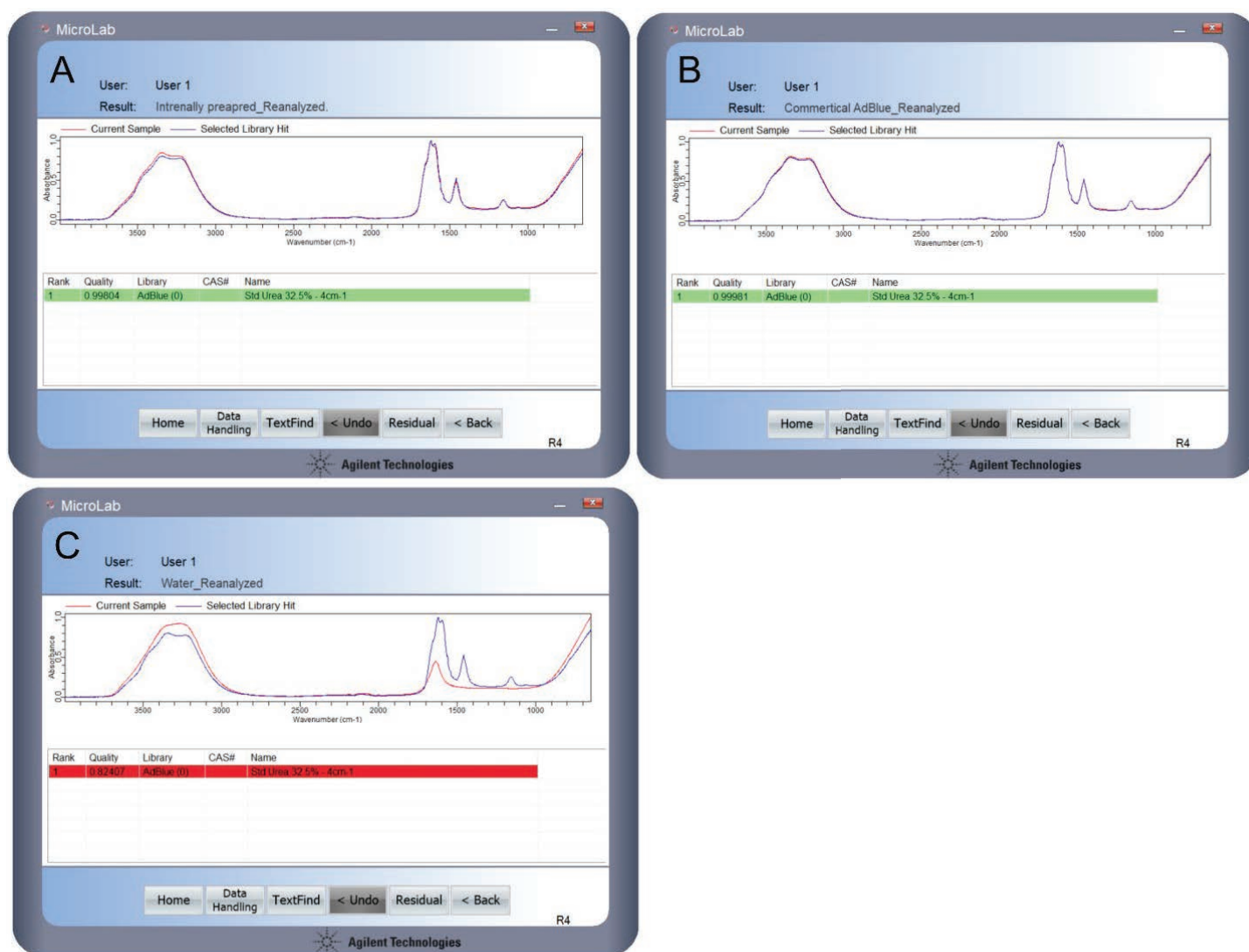


Figura 4. Un metodo qualitativo di routine per identificare campioni del prodotto commerciale AdBlue con un elevato grado di affidabilità. I risultati, contrassegnati da codici cromatici, indicano (A) un campione di urea al 32,5% in peso preparato internamente, (B) un campione del prodotto commerciale AdBlue e (C) acqua. L'impiego di codici cromatici semplifica l'interpretazione dei risultati e riduce il rischio di errori da parte dell'operatore.

ha fornito i risultati dell'identificazione. Come mostrato nelle Figure 4A e 4B, il software ha identificato correttamente i campioni con un valore di HQI rispettivamente di 0,99804 e 0,9998 (dove 1 è il valore teorico massimo) con risultati contrassegnati con il colore verde. Quando è stato analizzato uno spettro FTIR di acqua, il risultato, contrassegnato dal colore rosso, presentava un valore di HQI di 0,82407, confermando la mancata corrispondenza spettrale (Figura 4C). Questi risultati dimostrano che il sistema FTIR Cary 630 con modulo ATR in diamante fornisce un metodo semplice e rapido per identificare automaticamente il prodotto commerciale AdBlue, come specificato nello standard ISO 2224-2 (Allegato J).

Parte B: quantificazione dell'urea nel prodotto commerciale AdBlue

Secondo lo standard ISO 22241-2, è possibile impiegare sia il metodo della combustione che il metodo dell'indice di rifrazione per determinare il contenuto di urea di AdBlue. L'applicazione di questi metodi per le analisi di routine può tuttavia essere dispendiosa in termini di tempo. Inoltre, questi metodi richiedono l'impiego di materiale di riferimento certificato, apparecchiature di laboratorio e personale esperto, oltre a essere applicabili solamente per la determinazione del contenuto di urea nell'intervallo tra 30 e 35% in peso. È pertanto importante prendere in considerazione metodi alternativi per l'analisi di routine del contenuto di urea nel prodotto commerciale AdBlue.² In questa nota applicativa si indaga l'impiego della spettroscopia FTIR come alternativa più semplice ed economica rispetto ai metodi dello standard ISO 22241 per le quantificazioni di routine.

Creazione di un modello di quantificazione (curva di calibrazione)

L'applicazione MicroLab Quant è stata usata per creare una curva di calibrazione lineare. Le istruzioni passo a passo per la creazione di un modello di quantificazione sono disponibili nel foglio di istruzioni "Alcohol level determination in hand sanitizers by FTIR" (5994-2827EN) di Agilent. Sono stati acquisiti gli spettri FTIR di dieci campioni standard di urea con concentrazioni note (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 60% in peso). Il picco caratteristico dell'urea, situato a 1.157 cm^{-1} , è stato usato per sviluppare la curva di calibrazione utilizzando l'area sotto alla curva. Come mostrato nella Figura 5, il grafico dell'area del picco in funzione della concentrazione indica che il modello di quantificazione presenta una linearità eccellente, con un coefficiente di correlazione $R = 0,99934$.

Questo modello è stato salvato come "AdBlue Quantification" (Quantificazione di AdBlue) per l'analisi dei campioni. Il metodo di quantificazione di AdBlue appena creato è stato sottoposto a valutazione utilizzando: 1) gli errori standard totali, calcolati mediante l'applicazione MicroLab Quant e 2) misurazioni della precisione basate su studi di ripetibilità.²

Valutazione del modello di quantificazione

Una volta creato, il modello di quantificazione può essere quindi valutato all'interno dell'applicazione MicroLab Quant. Ciò può essere fatto in due modi: usando la funzione **Cross Validation** (Validazione incrociata) o **Independent Set** (Insieme indipendente) nella scheda **Model Evaluation** (Valutazione del modello) (Figura 5).

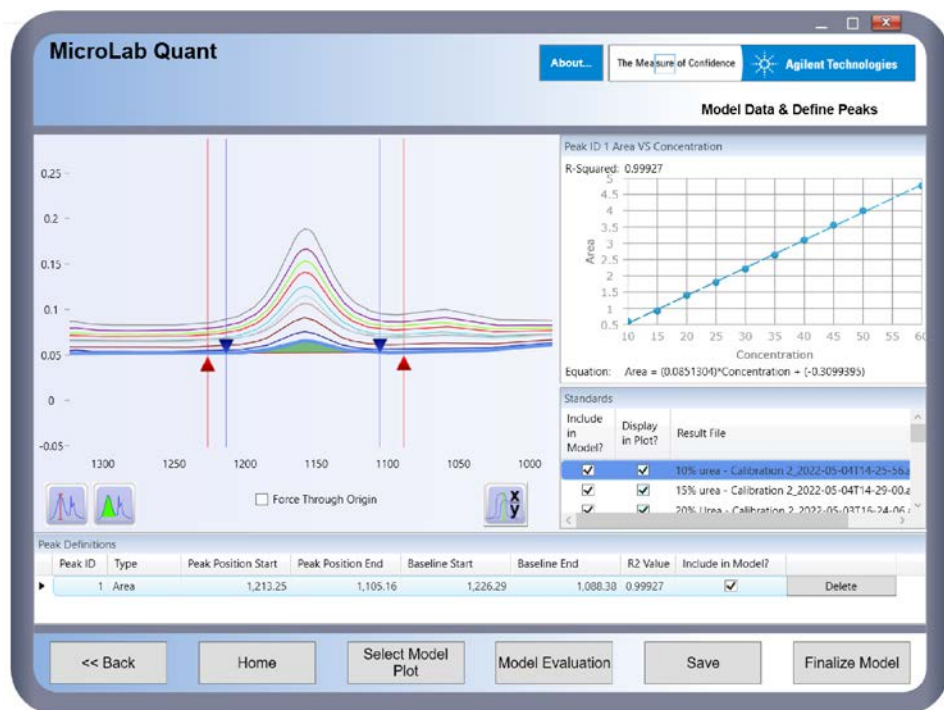


Figura 5. L'area del picco tra $1.213,25\text{ cm}^{-1}$ e $1.105,16\text{ cm}^{-1}$ è stata usata per valutare la linearità della risposta spettrale del sistema ATR-FTIR. Il software calcola automaticamente le curve di calibrazione e i coefficienti di correlazione.

Validazione con Cross Validation:

questa funzione è stata usata per prevedere le concentrazioni dei campioni standard che sono stati usati per creare la curva di calibrazione. Come mostrato nella Figura 6, le concentrazioni previste hanno un'accuratezza elevata, con un errore standard totale di 0,18.

Validazione con Independent Set:

questa funzione è stata usata per valutare il modello di quantificazione di AdBlue usando campioni di controllo con concentrazioni di urea note (6, 12, 29, 33 e 43% in peso). Sono stati acquisiti gli spettri FTIR di questi campioni e i file di dati corrispondenti sono stati aggiunti facendo clic sul pulsante **Add Files** (Aggiungi file). La concentrazione del campione è stata quindi inserita nella tabella. Le concentrazioni previste e l'errore totale associato sono stati ottenuti automaticamente facendo clic sul pulsante **Predict** (Prevedi). Come mostrato nella Figura 7, il modello di quantificazione di AdBlue ha previsto accuratamente le concentrazioni dei campioni di controllo con un errore standard totale di 0,19.

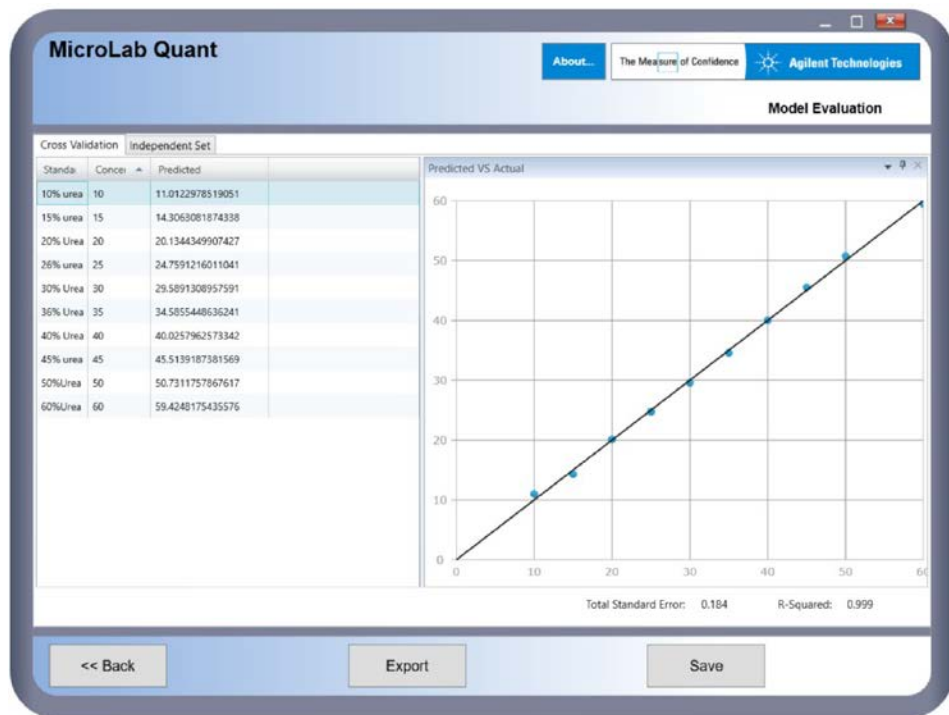


Figura 6. Validazione con Cross Validation del modello di quantificazione di AdBlue. I calcoli sono stati eseguiti automaticamente mediante la funzione Cross Validation, disponibile nell'applicazione Agilent MicroLab Quant.

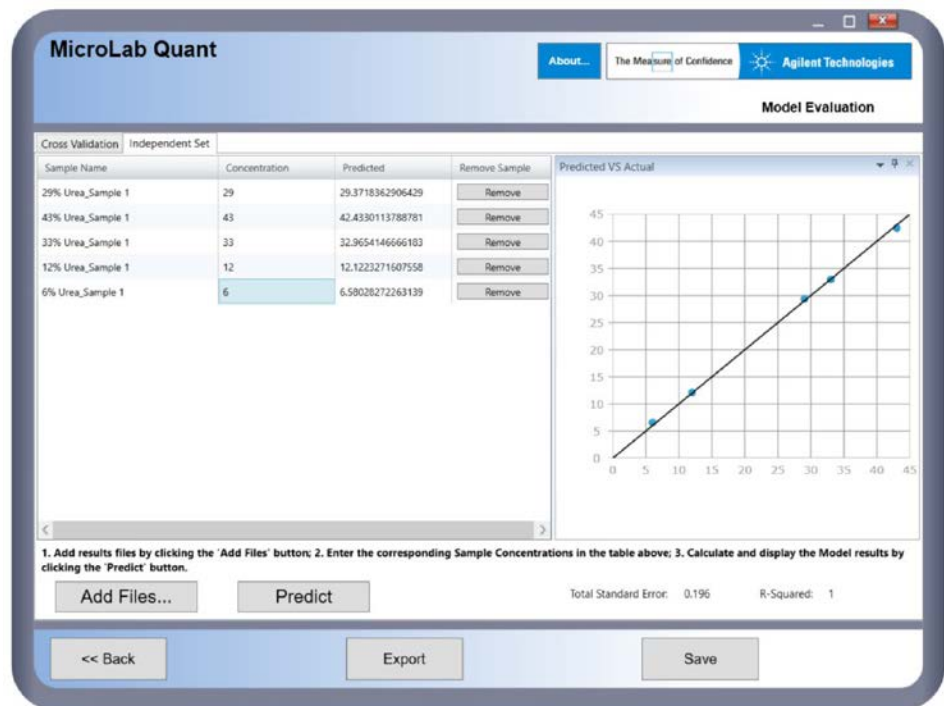


Figura 7. Valutazione del modello di quantificazione di AdBlue mediante la funzione Independent Set disponibile nell'applicazione MicroLab Quant.

Precisione e accuratezza della misurazione.

La precisione e l'accuratezza della misurazione sono state valutate usando un campione standard di urea al 32,5% in peso secondo la procedura indicata da Fojtikova, P. *et al.*² L'accuratezza è espressa come percentuale di recupero della quantità teorica di analita nel campione e la precisione è espressa come ripetibilità mediante la deviazione standard relativa. Il campione standard di urea al 32,5% in peso è stato suddiviso in sei porzioni e ciascuna porzione è stata analizzata usando il metodo di quantificazione di AdBlue (il cristallo ATR è stato pulito con acqua distillata prima di ogni analisi). Come mostrato nella Tabella 2, il sistema FTIR Cary 630 con modulo ATR in diamante a riflessione singola ha esibito un'eccellente precisione, con una deviazione standard solamente di 0,3%, e accuratezza >99% nelle misurazioni della concentrazione.

Tabella 2. Ripetibilità su sei porzioni di campione standard di urea al 32,5% in peso usando il sistema FTIR Agilent Cary 630 con modulo ATR in diamante a riflessione singola.

Campione (Standard di urea al 32,5% in peso)	Concentrazione (% in peso)
Porzione 1 del campione	31,9
Porzione 2 del campione	32,5
Porzione 3 del campione	32,7
Porzione 4 del campione	32,3
Porzione 5 del campione	32,9
Porzione 6 del campione	32,4
Concentrazione media	32,5
Accuratezza (%)	>99%
Precisione (deviazione standard %)	0,3

Analisi dei campioni del prodotto commerciale AdBlue

Un campione del prodotto commerciale AdBlue è stato acquistato presso un locale distributore di carburante e per l'analisi è stata impiegata la soluzione standard di urea al 32,5% in peso. La concentrazione di urea del campione di AdBlue è definita nello standard ISO 22241-2 come la media aritmetica delle tre misurazioni arrotondate allo 0,1%. Per la conformità con il metodo ISO, ogni campione è stato suddiviso in tre porzioni e sono stati acquisiti gli spettri FTIR. Ciascuno spettro FTIR è stato analizzato usando il metodo di quantificazione di AdBlue. Risultati altamente accurati sono stati ottenuti per le concentrazioni medie di ogni campione. Le deviazioni standard calcolate sono 0,4% per la soluzione standard di urea al 32,5% in peso e 0,6% per il campione del prodotto commerciale AdBlue (Tabella 3). Questi risultati suggeriscono che il software Agilent MicroLab offre un'alternativa semplice, accurata ed economica per l'analisi di routine del contenuto di urea nel prodotto commerciale AdBlue.

Un metodo alternativo semplice, rapido e accurato per la quantificazione di AdBlue

La creazione del modello di quantificazione, che consiste in 10 campioni standard, ha richiesto approssimativamente 30 minuti. Ciò include la pulizia del cristallo, l'acquisizione del fondo, l'acquisizione dei dati per 10 standard (256 scansioni per campione), oltre alla generazione del corrispondente modello di quantificazione. Una volta che il modello di quantificazione è stato implementato in un metodo di MicroLab per le analisi di routine, l'analisi di un campione ha richiesto approssimativamente 2,5 minuti, incluse la pulizia del cristallo, l'acquisizione del fondo e l'acquisizione dello spettro del campione (256 scansioni per campione). La riduzione del numero di scansioni per campione consente tuttavia di ottenere una rapidità di analisi e una produttività maggiori (ad es. con 128 scansioni il tempo richiesto è stato approssimativamente di 1,5 minuti). Il sistema FTIR Cary 630 con modulo ATR in diamante a riflessione singola ha fornito un metodo alternativo rapido e affidabile per quantificare il contenuto di urea nel prodotto commerciale AdBlue, con rischio minimo di errori da parte dell'operatore.

Tabella 3. Analisi del prodotto commerciale AdBlue e di soluzioni di urea al 32,5% in peso preparate internamente utilizzando il modulo FTIR-ATR Agilent Cary 630 in combinazione con il modello di quantificazione di AdBlue creato con l'applicazione MicroLab Quant.

Campione		Concentrazione (% in peso)	Concentrazione media (% in peso)
Soluzione standard di urea al 32,5% in peso	Porzione 1 del campione	31,9	32,4 ± 0,4
	Porzione 2 del campione	32,5	
	Porzione 3 del campione	31,7	
Prodotto commerciale AdBlue	Porzione 1 del campione	32,9	32,4 ± 0,6
	Porzione 2 del campione	32,6	
	Porzione 3 del campione	31,8	

Conclusione

Lo spettrometro FTIR Agilent Cary 630 è uno strumento semplice e di facile utilizzo per l'analisi del prodotto commerciale AdBlue. In questa nota applicativa, il sistema FTIR Cary 630 con modulo ATR in diamante a riflessione singola è stato usato per creare un metodo semplice e rapido per identificare il prodotto commerciale AdBlue, come specificato nello standard ISO 22241-2. La spettroscopia FTIR è un'alternativa più semplice ed economica rispetto ai metodi ISO 22241-2 per quantificazioni di routine del contenuto di urea in AdBlue utilizzando il software Agilent MicroLab. Il sistema FTIR-ATR Cary 630 genera una curva di calibrazione altamente lineare con eccellente ripetibilità, dimostrando l'efficacia della strumentazione, del metodo e dei risultati analitici.

Bibliografia

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

DE69273453

Le informazioni fornite potrebbero variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Stampato negli Stati Uniti, 4 agosto 2022
5994-5092ITE