

Quantification et identification chimique de l'agent de réduction des NOx AdBlue (AUS32) par ATR-FTIR

Avantages du FTIR Cary 630 d'Agilent en matière de simplicité, rapidité et fiabilité des mesures de liquides



Auteurs

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

Résumé

Le spectromètre FTIR Agilent Cary 630 est un instrument simple d'utilisation pour l'analyse d'AdBlue commercial. Dans cette étude, un spectromètre FTIR Cary 630 équipé d'un module ATR diamant monoréflexion a été utilisé pour identifier de l'AdBlue commercial, comme spécifié dans la norme ISO 22241-2. Cette étude a été étendue à la quantification d'urée dans de l'AdBlue commercial à l'aide d'une courbe d'étalonnage linéaire obtenue avec l'application Agilent MicroLab Quant. Cette quantification basée sur la FTIR est une méthode plus facile et économique que les méthodes ISO 22241-2 pour les quantifications de routine de la teneur en urée dans l'AdBlue avec le logiciel Agilent MicroLab FTIR.

Introduction

AdBlue est le nom commercial de la solution aqueuse d'urée de haute pureté à 32,5 % p/p, dont les spécifications de qualité sont réglementées par la norme ISO 22241. Il est également appelé DEF (Diesel Exhaust Fluid, fluide d'échappement diesel) aux États-Unis et ARLA32 au Brésil, et il est connu sous le nom technique AUS32 en dehors de l'Europe. Quel que soit le nom qui lui est donné, cette substance doit toujours satisfaire aux mêmes spécifications. L'AdBlue est utilisé dans les véhicules équipés d'un moteur diesel et d'un système de réduction catalytique sélective (SCR). En pratique, de l'AdBlue est injecté dans les gaz d'échappement d'un moteur diesel afin de réduire les émissions nocives d'oxydes d'azote (NOx), qui peuvent nuire à l'environnement. Au cours de ce processus, l'AdBlue est injecté dans le tuyau d'échappement en amont d'un convertisseur catalytique SCR. Sous l'action de la chaleur, l'urée se décompose en ammoniac et les gaz NOx nocifs subissent une réduction catalytique sélective formant de l'azote et de la vapeur d'eau (figure 1)¹.

La demande en AdBlue est très forte, et il y a actuellement une pénurie d'urée raffinée, son principal composant. L'augmentation de la demande en AdBlue a suivi la définition de normes mondiales plus strictes pour les carburants, en particulier en Europe. Il est donc important de déterminer l'identité, la qualité et les caractéristiques chimiques d'AdBlue afin de s'assurer qu'il satisfait aux exigences spécifiées dans les normes ISO 22241. Dans la norme ISO 22241-2, annexe J, la spectroscopie FTIR est la technique analytique spécifiée pour l'identification d'AdBlue, avec une concentration en urée supérieure à 10 % p/p. La norme ISO 22241-2 spécifie également une méthode de combustion (annexe B) et une méthode d'index de réfraction (annexe C) pour la quantification de la teneur en urée dans l'AdBlue. Cependant, l'application de ces méthodes de quantification peut

prendre beaucoup de temps et nécessite des produits chimiques, des équipements de laboratoire et du personnel expérimenté. Cette note d'application explore la possibilité d'utiliser la spectroscopie FTIR en tant que méthode de remplacement plus simple et plus économique pour les quantifications de routine.

La spectroscopie FTIR est une technique rapide et facile à appliquer qui donne des informations sur l'identité et la quantité d'un échantillon. L'analyse par FTIR ne nécessite qu'un volume minimal d'échantillon et, dans la plupart des cas, aucune préparation d'échantillons ni aucun consommable ne sont nécessaires. Lorsque de la lumière est transmise à

travers une solution d'urée (AdBlue), la lumière infrarouge est absorbée et génère un spectre comprenant des pics caractéristiques qui permettent l'identification. Les spectres FTIR collectés pour les échantillons d'AdBlue commercial sont comparés avec une solution étalon d'urée à 32,5 % p/p pour la réalisation d'identifications rapides et simples.

Le spectromètre FTIR Agilent Cary 630, équipé d'un module d'échantillonnage ATR (réflexion totale atténuée) en diamant, est parfaitement adapté à l'analyse d'AdBlue commercial (figure 2). Plus petit spectromètre FTIR de paillasse au monde, le FTIR Cary 630 associe robustesse, flexibilité et hautes performances dans

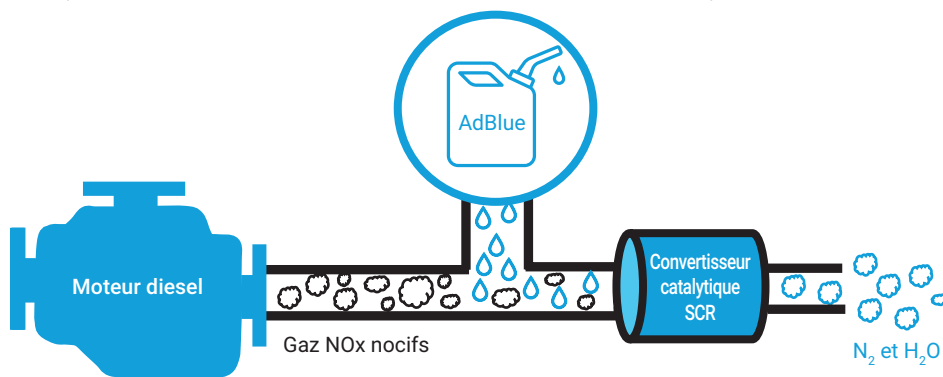


Figure 1. Associé à la technologie de réduction catalytique sélective, l'AdBlue convertit les gaz NOx en azote et en vapeur d'eau.



Figure 2. Spectromètre FTIR Agilent Cary 630 équipé du module d'échantillonnage de réflexion totale atténuée en diamant.

un format ultra-compact, idéal pour l'analyse de routine. Le FTIR Cary 630 peut être rapidement reconfiguré avec un module d'échantillonnage, sans nécessiter d'alignement par l'utilisateur. Pour une plus grande simplicité d'utilisation, le logiciel Agilent MicroLab donne des instructions détaillées avec des images explicatives pour faciliter la navigation des utilisateurs dans toute la méthode d'analyse. Le logiciel utilise une approche basée sur des méthodes qui permet de configurer des méthodes d'identification et de quantification. Les résultats sont affichés dans un format clair, avec un code couleur basé sur des limites personnalisables, rendant rapide et intuitive la révision des données (figure 3).

Méthode expérimentale

Instrument

Le spectromètre FTIR Agilent Cary 630 équipé d'un module d'échantillonnage ATR (réflexion totale atténuée) en diamant monoréflexion a été utilisé dans cette étude. Un faible volume d'échantillon a été placé sur le cristal ATR, et l'acquisition des données a été effectuée à l'aide du logiciel Agilent MicroLab version 5.7. Les paramètres ont été sélectionnés comme indiqué dans le tableau 1 (le cristal ATR a été nettoyé à l'eau distillée avant chaque analyse).

Tableau 1. Paramètres expérimentaux pour le module ATR-FTIR Agilent Cary 630.

Paramètres	Valeur
Domaine spectral	4 000 à 650* cm^{-1}
Balayages du bruit de fond	16
Balayages des échantillons	256
Résolution spectrale	4* cm^{-1}

* Comme spécifié dans la norme ISO 22241

Matériel et méthodes

Partie A : détermination de l'identité d'AdBlue commercial

Préparation de la solution étalon d'urée

à 32,5 % p/p : La solution étalon d'urée à 32,5 % p/p a été préparée dans une fiole jaugée de 10 mL, en dissolvant complètement 3,25 g de cristaux d'urée (CAS 57-13-6) dans de l'eau distillée.

Échantillons pour l'analyse :

- Une solution d'urée préparée en interne à une concentration de 32,5 % p/p a été utilisée.
- Un échantillon d'AdBlue commercial a été acheté dans une station-service locale.

Partie B : quantification de l'urée dans de l'AdBlue commercial

Préparation des échantillons-étalons :

Dix échantillons-étalons d'urée (CAS 57-13-6) de concentration connue (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 et 60 % p/p) ont été préparés dans des fioles jaugées de 10 mL à l'aide des dilutions appropriées. Ces échantillons-étalons ont été utilisés pour créer une méthode de quantification avec une courbe d'étalonnage linéaire obtenue à l'aide de l'application MicroLab Quant, qui fait partie de la suite logicielle Agilent MicroLab.

Échantillons de contrôle :

Afin d'évaluer la méthode de quantification, cinq échantillons d'urée (CAS 57-13-6) de concentration connue (6, 12, 29, 33 et 43 % p/p) ont été préparés en tant que contrôle dans des fioles jaugées de 10 mL, en dissolvant complètement des quantités appropriées de cristaux d'urée dans de l'eau distillée.

Échantillons pour l'analyse :

- La solution étalon d'urée à 32,5 % p/p préparée dans la partie A a été utilisée.
- Un échantillon d'AdBlue commercial a été acheté dans une station-service locale.



Figure 3. Le logiciel Agilent MicroLab reconnaît automatiquement le module d'échantillonnage fixé et applique les paramètres appropriés. Le logiciel guide l'utilisateur à travers chaque étape de la méthode analytique à l'aide d'images explicatives. Les résultats à code couleur, rapportés directement après l'acquisition des données, rendent rapide et intuitive la révision des données.

Résultats et discussion

Partie A : détermination de l'identité d'AdBlue commercial

Le logiciel MicroLab guide les utilisateurs à travers l'ensemble de la méthode analytique grâce à des images explicatives et à une interface conviviale. Une méthode FTIR d'identification de routine des solutions d'AdBlue a été créée dans le logiciel MicroLab, comme spécifié dans la norme ISO 22241-2. La méthode d'identification d'AdBlue a été créée en ajoutant le spectre FTIR de l'échantillon étalon d'urée à 32,5 % p/p dans une nouvelle bibliothèque spectrale. À l'aide

de cette méthode, les spectres FTIR d'échantillons d'AdBlue commercial sont comparés avec l'échantillon de référence. Après l'acquisition des données, le logiciel effectue automatiquement la comparaison avec la bibliothèque et calcule automatiquement l'indice de qualité de la touche (Hit quality index, HQI) pour chaque échantillon. Le HQI indique dans quelle mesure le spectre mesuré correspond au spectre de référence dans la bibliothèque. Le HQI peut ensuite être utilisé en tant que critère de conformité/non-conformité. Les utilisateurs peuvent définir des seuils de code couleur, et le logiciel applique automatiquement le code couleur.

Cela facilite l'interprétation et l'identification des échantillons à partir du spectre.

Les échantillons identifiés avec un fort niveau de confiance sont affichés en vert, tandis que les échantillons identifiés avec un faible niveau de confiance sont affichés en rouge.

Afin de tester la méthode d'identification d'AdBlue créée ci-dessus, la solution d'urée préparée en interne à 32,5 % p/p et une solution d'AdBlue commercial ont été analysées. Après l'acquisition des données, le logiciel a automatiquement appliqué l'algorithme de recherche de similarités et fourni les résultats d'identification. Comme le montrent

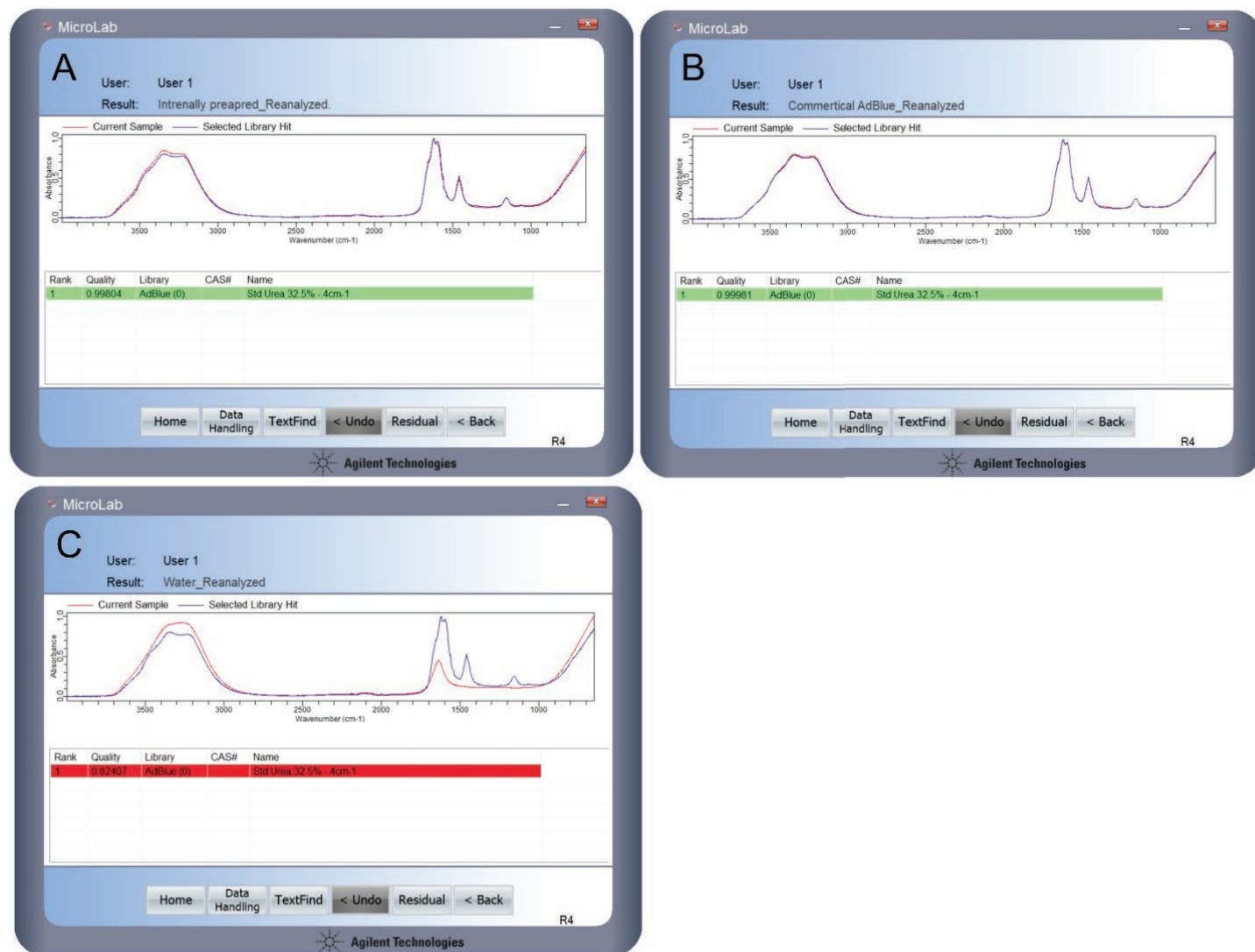


Figure 4. Méthode qualitative de routine pour identifier les échantillons d'AdBlue commercial avec un haut niveau de confiance. Rapport des résultats à code couleur pour (A) un échantillon d'urée préparée en interne à 32,5 % p/p, (B) un échantillon d'AdBlue commercial et (C) d'eau. Le code couleur simplifie l'interprétation des résultats et réduit le risque d'erreur de l'opérateur.

les figures 4A et 4B, le logiciel a correctement identifié les échantillons avec un HQI de 0,99804 et 0,9998 (1 étant la plus haute valeur théorique) en les affichant en vert. Lorsque le spectre FTIR de l'eau a été analysé, le résultat a été affiché en rouge avec un HQI de 0,82407, confirmant la discordance entre les spectres (figure 4C). Ces résultats démontrent que le FTIR Cary 630 équipé d'un module ATR en diamant fournit une méthode simple et rapide pour identifier automatiquement l'AdBlue commercial, comme spécifié dans la norme ISO 2224-2 (annexe J).

Partie B : quantification de l'urée dans de l'AdBlue commercial

D'après la norme ISO 22241-2, la méthode de combustion et la méthode d'index de réfraction peuvent toutes deux être utilisées pour déterminer la teneur en urée de l'AdBlue. Toutefois, l'application de ces méthodes peut s'avérer trop chronophage pour l'analyse de routine. De plus, ces méthodes nécessitent un matériau de référence certifié, des équipements de laboratoire et du personnel expérimenté, et elles ne sont applicables qu'à la détermination d'une teneur en urée entre 30 et 35 % p/p. Il est donc important d'évaluer d'autres méthodes pour l'analyse de routine de la teneur en urée dans l'AdBlue commercial². Cette note d'application explore la possibilité d'utiliser la spectroscopie FTIR en tant que méthode plus simple et plus économique que les méthodes ISO 22241 pour les quantifications de routine.

Création d'un modèle de quantification (courbe d'étalonnage)

L'application MicroLab Quant a été utilisée pour créer une courbe d'étalonnage linéaire. Voir la fiche d'instructions d'Agilent intitulée « Alcohol level determination in hand sanitizers by FTIR » (5994-2827EN) pour des instructions détaillées sur la création d'un modèle de quantification. Les spectres FTIR de dix échantillons-étalons d'urée de concentration connue (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 et 60 % p/p) ont été collectés. Le pic caractéristique de l'urée situé à $1\,157\text{ cm}^{-1}$ a été utilisé pour établir la courbe d'étalonnage, en utilisant l'aire sous la courbe. Comme le montre la figure 5, la courbe représentant l'aire de pic en fonction de la concentration indique que le modèle de quantification

possède une excellente linéarité, avec un coefficient de corrélation $R = 0,99934$. Ce modèle a été enregistré sous « Quantification d'AdBlue » pour l'analyse des échantillons. La nouvelle méthode de quantification d'AdBlue a été évaluée à l'aide : 1) des erreurs types totales calculées à l'aide de l'application MicroLab Quant et 2) de mesures de précision basées sur des études de reproductibilité².

Évaluation du modèle de quantification

Une fois que le modèle de quantification a été créé, il peut être évalué au sein de l'application MicroLab Quant. Cela peut se faire de deux façons : à l'aide de la fonction **Cross Validation** (Validation croisée) ou de la fonction **Independent Set** (Lot indépendant) sous **Model Evaluation** (Évaluation du modèle) (figure 5).

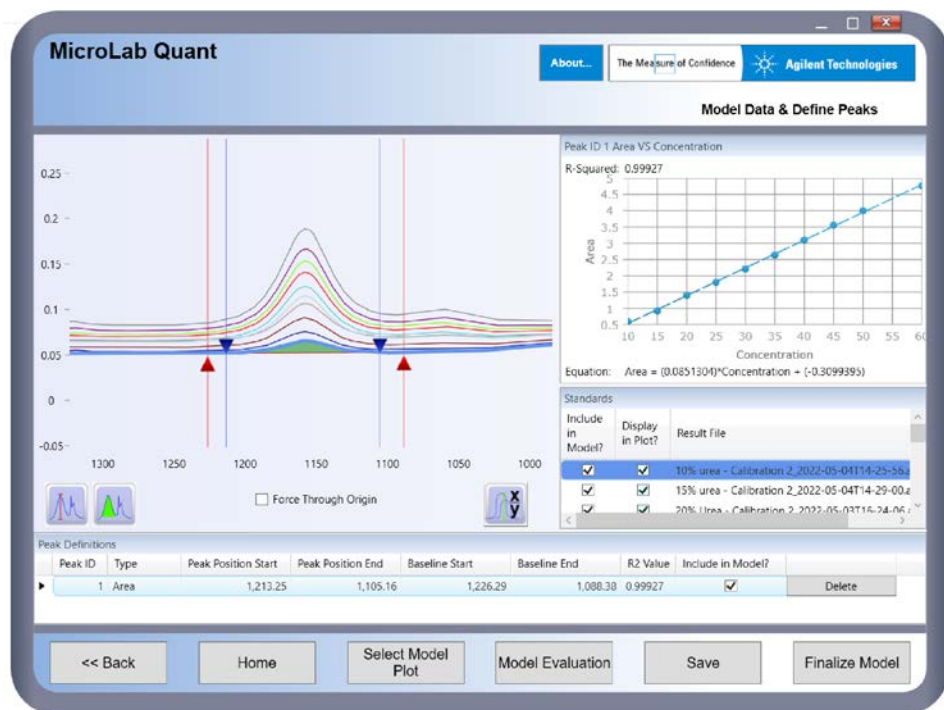


Figure 5. L'aire de pic entre $1\,213,25\text{ cm}^{-1}$ et $1\,105,16\text{ cm}^{-1}$ a été utilisée pour évaluer la linéarité de la réponse spectrale de l'ATR-FTIR. Les calculs de la courbe d'étalonnage et des coefficients de corrélation sont effectués automatiquement dans le logiciel.

Validation croisée : Cette fonction a été utilisée pour prévoir les concentrations des échantillons-étalons utilisés pour établir la courbe d'étalonnage. Comme le montre la figure 6, les concentrations prévues sont d'une grande exactitude, avec une erreur type totale de 0,18.

Validation d'un lot indépendant : Cette fonction a été utilisée pour évaluer le modèle de quantification d'AdBlue à l'aide des échantillons de contrôle de concentration connue en urée (6, 12, 29, 33 et 43 % p/p). Les spectres FTIR de ces échantillons ont été collectés, et les fichiers de données correspondants ont été ajoutés en cliquant sur le bouton **Add Files** (Ajouter des fichiers). La concentration des échantillons a ensuite été entrée dans le tableau. Les concentrations prévues et l'erreur totale associée ont été obtenues automatiquement en cliquant sur le bouton **Predict** (Prévoir). Comme le montre la figure 7, le modèle de quantification d'AdBlue a prévu exactement les concentrations des échantillons de contrôle avec une erreur type totale de 0,19.

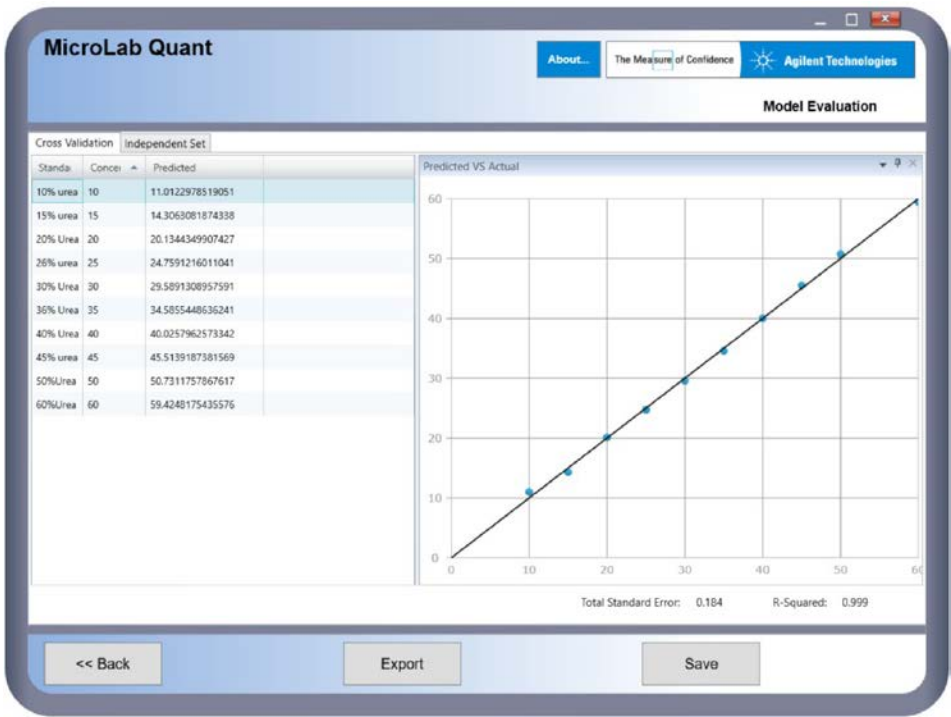


Figure 6. Validation croisée du modèle de quantification d'AdBlue. Les calculs ont été effectués automatiquement à l'aide de la fonction Cross Validation (Validation croisée) disponible dans l'application Agilent MicroLab Quant.

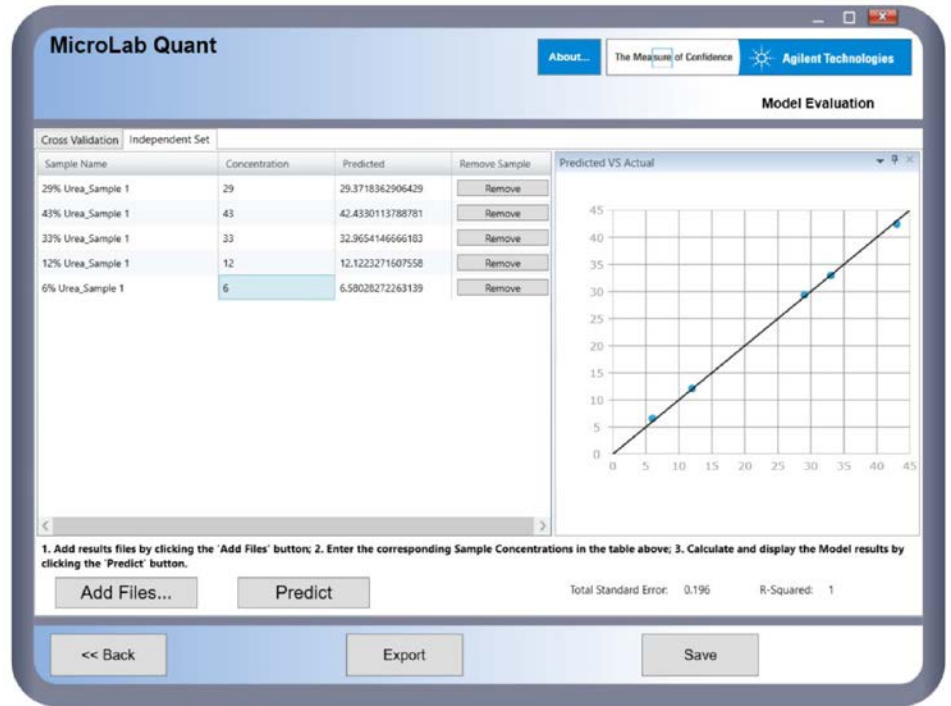


Figure 7. Évaluation du modèle de quantification d'AdBlue à l'aide de la fonction Independent Set (Lot indépendant) disponible dans l'application MicroLab Quant.

Précision et exactitude des mesures.

La précision et l'exactitude des mesures ont été évaluées à l'aide de l'échantillon étalon d'urée à 32,5 % p/p en suivant la procédure décrite par Fojtikova, P. *et al.*². L'exactitude est exprimée sous forme de pourcentage de recouvrement de la quantité théorique de composé dans l'échantillon, et la précision est exprimée sous forme de reproductibilité à l'aide de l'écart-type relatif. L'échantillon étalon d'urée à 32,5 % p/p a été divisé en six portions, et chaque portion a été analysée à l'aide de la méthode de quantification d'AdBlue (le cristal ATR a été nettoyé à l'eau distillée avant chaque analyse). Comme le montre le tableau 2, le FTIR Cary 630 équipé d'un module ATR en diamant monoréflexion a fait preuve d'une excellente précision, avec un écart-type de seulement 0,3 %, et d'une exactitude > 99 % dans les mesures de la concentration.

Tableau 2. Reproductibilité sur six portions de l'échantillon étalon d'urée à 32,5 % p/p avec le FTIR Agilent Cary 630 équipé d'un module ATR en diamant monoréflexion.

Échantillon (étalon d'urée à 32,5 % p/p)	Concentration (% p/p)
Portion d'échantillon 1	31,9
Portion d'échantillon 2	32,5
Portion d'échantillon 3	32,7
Portion d'échantillon 4	32,3
Portion d'échantillon 5	32,9
Portion d'échantillon 6	32,4
Concentration moyenne	32,5
Exactitude (%)	> 99 %
Précision (écart-type en %)	0,3

Analyse d'échantillons d'AdBlue commercial

Un échantillon d'AdBlue commercial acheté dans une station-service locale et la solution étalon d'urée à 32,5 % p/p ont été utilisés pour cette analyse. La concentration en urée d'un échantillon d'AdBlue est définie dans la norme ISO 22241-2 comme la moyenne arithmétique de trois mesures arrondie au dixième de %. Pour se conformer à la méthode ISO, chaque échantillon a été divisé en trois portions avant la collecte des spectres FTIR. Chaque spectre FTIR a été analysé à l'aide de la méthode de quantification d'AdBlue. Les concentrations moyennes obtenues pour chaque échantillon étaient d'une grande exactitude. Les écarts-types relatifs étaient de 0,4 % pour la solution étalon d'urée à 32,5 % p/p et de 0,6 % pour l'échantillon d'AdBlue commercial (tableau 3). Ces résultats suggèrent que le logiciel Agilent MicroLab fournit une méthode simple, exacte et économique pour l'analyse de routine de la teneur en urée dans l'AdBlue commercial.

Tableau 3. Analyse de solutions d'AdBlue commercial et d'urée préparée en interne à 32,5 % p/p à l'aide du module ATR-FTIR Agilent Cary 630 et du modèle de quantification d'AdBlue créé avec l'application MicroLab Quant.

Échantillon		Concentration (% p/p)	Concentration moyenne (% p/p)
Solution étalon d'urée à 32,5 % p/p	Portion d'échantillon 1	31,9	32,4 ± 0,4
	Portion d'échantillon 2	32,5	
	Portion d'échantillon 3	31,7	
AdBlue commercial	Portion d'échantillon 1	32,9	32,4 ± 0,6
	Portion d'échantillon 2	32,6	
	Portion d'échantillon 3	31,8	

Une méthode de remplacement rapide, exacte et simple pour la quantification d'AdBlue

La création du modèle de quantification, qui comprenait 10 échantillons-étalons, a pris environ 30 minutes. Cela comprenait le nettoyage du cristal, la collecte du bruit de fond, la collecte des données de 10 étalons (256 balayages par échantillon) et la génération du modèle de quantification correspondant. Une fois que le modèle de quantification a été intégré à la méthode MicroLab pour l'analyse de routine, l'analyse d'un échantillon prenait environ 2,5 minutes, en incluant le nettoyage du cristal, la collecte du bruit de fond et la collecte du spectre de l'échantillon (256 balayages par échantillon). Néanmoins, la diminution du nombre de balayages par échantillon permet d'accélérer l'analyse et d'augmenter la cadence d'analyse (p. ex. 128 balayages prenaient environ 1,5 minute). Équipé d'un module ATR en diamant monoréflexion, le FTIR Cary 630 a fourni une méthode rapide et fiable pour la quantification de la teneur en urée dans l'AdBlue commercial avec un risque minimal d'erreur de l'opérateur.

Conclusion

Le spectromètre FTIR Agilent Cary 630 est un instrument simple d'utilisation pour l'analyse d'AdBlue commercial. Dans cette note d'application, le FTIR Cary 630 équipé d'un module ATR diamant monoréflexion a été utilisé pour créer une méthode simple et rapide d'identification d'AdBlue commercial, comme spécifié dans la norme ISO 22241-2. La spectroscopie FTIR est une méthode plus facile et économique que les méthodes ISO 22241-2 pour les quantifications de routine de la teneur en urée dans AdBlue avec le logiciel Agilent MicroLab. L'ATR-FTIR Cary 630 génère une courbe d'étalonnage d'une grande linéarité avec une excellente reproductibilité, démontrant l'efficacité de l'instrument, de la méthode et des résultats analytiques.

Références

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.