

使用 ATR-FTIR 对 NO_x 还原剂 AdBlue (AUS32) 进行定量分析和化学鉴定

Agilent Cary 630 FTIR 有助于实现简单、快速且可靠的液体测量



作者

Geethika Weragoda,
Wesam Alwan 和
Fabian Zieschang
安捷伦科技有限公司

摘要

Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪是一款简单易用的仪器，可用于分析商用 AdBlue。在本研究中，按照 ISO 22241-2 标准的规定，使用配备单反射钻石晶体 ATR 附件的 Cary 630 FTIR 来鉴别商用 AdBlue。还对研究进行了扩展，使用由 Agilent MicroLab Quant 应用程序构建的线性校准曲线对商用 AdBlue 中的尿素进行定量。这种基于 FTIR 和使用 Agilent MicroLab FTIR 软件的定量为 ISO 22241-2 方法中 AdBlue 尿素含量的常规定量提供了一种更简单、经济的替代方法。

前言

AdBlue 是 32.5% w/w 高纯度尿素水溶液的商品名，其质量指标由 ISO 22241 标准规定。它在美国也称为柴油机尾气处理液 (DFE)，在巴西称为 ARLA32，在欧洲以外地区的技术名称为 AUS32。无论名称为何，该物质都需要满足相同的指标要求。AdBlue 用于配备了选择性催化还原 (SCR) 系统的柴油驱动汽车。在实际应用中，AdBlue 被注入柴油发动机的废气排放物中，以减少可对环境造成破坏的有害氮氧化物 (NO_x) 排放。在此过程中，AdBlue 被注入到 SCR 催化转换器上游的排气管中。由于受热，尿素分解为氨气，与有害的 NO_x 气体发生选择性催化还原反应生成氮气和水蒸气 (图 1)^[1]。

AdBlue 的需求量非常大，但其中的关键成分精制尿素目前短缺。全球燃料标准日益严格，AdBlue 的需求也在增长，在欧洲尤其如此。因此，对 AdBlue 的鉴别并了解其质量和化学特性对于确保其满足 ISO 22241 标准中规定的要求非常重要。在 ISO 22241-2 的附录 J 中，指定 FTIR 光谱作为鉴定尿素浓度大于 10% w/w 的 AdBlue 的分析技术。ISO 22241-2 标准还规定了用于定量分析 AdBlue 中尿素含量的燃烧法 (附录 B) 和折射率法 (附录 C)。

然而，这些定量方法非常耗时，并且对化学品、实验室设备和实验人员的技能有较高的要求。本应用简报探讨了使用 FTIR 光谱作为更简单、更经济的替代方法，用于常规定量。

FTIR 光谱是一种快速且易于实施的技术，可提供样品的定性和定量信息。FTIR 分析只需极少量的样品，并且在大多数情况下无需样品前处理和消耗品。当光穿过尿素溶液 (AdBlue) 时，红外光被吸收并生

成包含特征峰的谱图，这些特征峰可用于鉴定。将采集的商用 AdBlue 样品的 FTIR 谱图与 32.5% w/w 标准尿素溶液进行比较，以便快速、轻松地完成鉴定。

Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪配备钻石晶体衰减全反射 (ATR) 采样模块，非常适用于分析商用 AdBlue (图 2)。Cary 630 FTIR 光谱仪体积非常小巧，并且在超紧凑的设计中兼顾了坚固性、灵活性和高性能，是常规分析的理想选择。

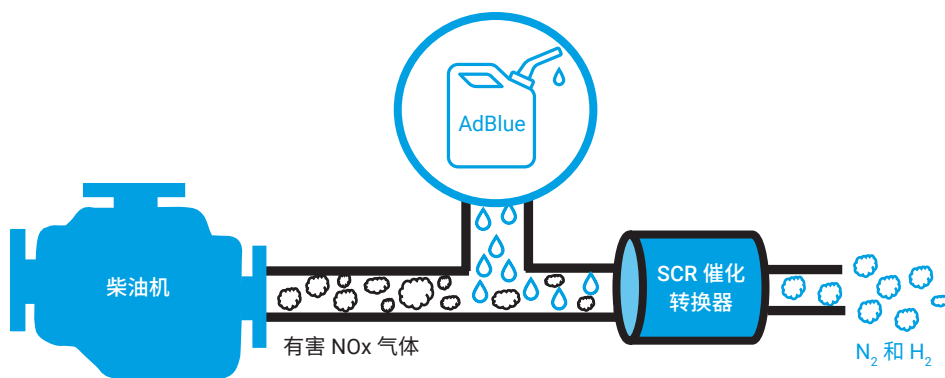


图 1. 结合使用 AdBlue 与选择性催化剂还原技术，将有害的 NO_x 气体转化为氮气和水蒸气



图 2. 配备钻石晶体衰减全反射采样模块的 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪

Cary 630 FTIR 可以快速重新配置采样模块, 无需用户校准。为方便使用, Agilent MicroLab 软件提供逐步的图示引导, 直观地引导用户完成整个分析工作流程。该软件采用一种基于方法的方案, 可以设置用于鉴定和定量的方法。结果以易于理解的格式显示, 并根据自定义限值对结果进行颜色标记, 使数据审核快速直观(图 3)。

实验部分

仪器

本研究使用配备单反射钻石晶体 ATR 附件的 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪。将少量样品置于 ATR 晶体上, 使用 Agilent MicroLab 软件 5.7 版进行数据采集。参数选择如表 1 所示 (每次分析前用蒸馏水清洁 ATR 晶体)。

表 1. Agilent Cary 630 FTIR-ATR 附件的实验参数

参数	设置
光谱范围	4000 至 650* cm^{-1}
背景扫描次数	16
样品扫描次数	256
光谱分辨率	4* cm^{-1}

* ISO-22241 中的规定

材料与方法

A 部分: 商用 AdBlue 的定性检测

标准 32.5% w/w 尿素溶液的制备:

在 10 mL 容量瓶中, 将 3.25 g 尿素晶体 (CAS 57-13-6) 完全溶解于蒸馏水中, 配制 32.5% w/w 标准尿素溶液。

用于分析的样品:

- 使用内部制备的 32.5% w/w 尿素溶液
- 商用 AdBlue 样品购自当地加油站

B 部分: 定量分析商用 AdBlue 中的尿素

标样制备: 通过适当的稀释, 在 10 mL 容量瓶中配制 10 个已知浓度 (10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50% 和 60% w/w) 的尿素标样 (CAS 57-13-6)。使用这些标样创建定量方法, 并使用 Agilent MicroLab 软件套装中包含的 MicroLab Quant 应用程序构建线性校准曲线。

对照样品: 为了评估定量方法, 在 10 mL 容量瓶中将适量的尿素晶体完全溶解于蒸馏水中, 制备得到 5 个已知浓度 (6%、12%、29%、33% 和 43% w/w) 的尿素 (CAS 57-13-6) 样品, 并将它们作为对照。

用于分析的样品:

- 使用 A 部分制备的标准 32.5% w/w 尿素溶液
- 商用 AdBlue 样品购自当地加油站



图 3. Agilent MicroLab 软件自动识别所安装的采样模块并应用正确的参数。该软件使用图示逐步引导用户完成分析工作流程。颜色标记结果、数据采集后直接报告, 使数据审核快速直观

结果与讨论

A 部分：商用 AdBlue 的定性检测

MicroLab 软件使用图示引导和易于导航的设计指导用户完成整个分析工作流程。按照 ISO 22241-2 标准的规定，在 MicroLab 软件中创建了用于常规鉴定 AdBlue 溶液的 FTIR 方法。通过将 32.5% w/w 标准尿素样品的 FTIR 谱图添加到新的谱库中创

建 AdBlue 鉴定方法。使用该方法，将商用 AdBlue 样品的 FTIR 谱图与参比样品进行比较。数据采集完成后，软件自动执行谱库比较，并自动计算每个样品的匹配质量指标 (HQI)。HQI 指示了实测谱图与谱库中参比谱图的匹配程度。随后可以将 HQI 用作合格/不合格标准。用户可以设置颜色标记阈值，软件会自动应用颜色标记。这样可以轻松解析和识别光谱不符合

要求的样品。鉴定结果置信度高的样品显示为绿色，而置信度低的样品则显示为红色。

为了测试上文创建的 AdBlue 鉴定方法，分析了内部制备的 32.5% w/w 尿素溶液和商用 AdBlue 溶液。数据采集完成后，软件自动应用相似度搜索算法并提供鉴定结果。如图 4A 和 4B 所示，该软件正确识别了样品，HQI 分别为 0.99804 和

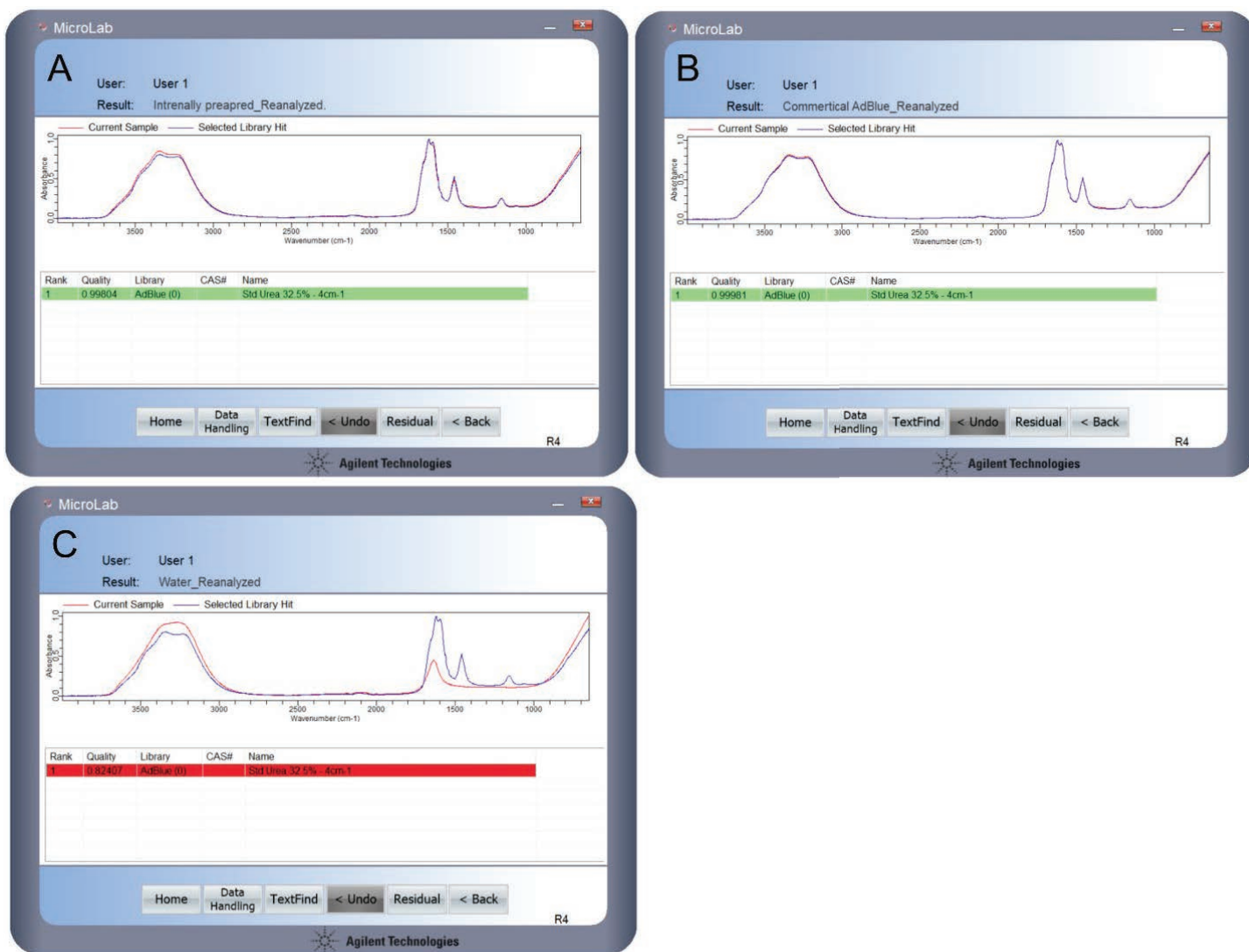


图 4. 用于鉴定商用 AdBlue 样品且具有高置信度的常规定性方法。(A) 内部制备的 32.5% w/w 尿素样品、(B) 商用 AdBlue 样品和 (C) 水的颜色标记结果报告。颜色标记结果解析变得更轻松，并降低了操作人员出错的风险

0.9998（最高理论值为 1），结果标记为绿色。当对水的 FTIR 谱图进行分析时，红色标记的结果显示 HQI 为 0.82407，证明谱图不匹配（图 4C）。这些结果表明，按照 ISO 22241-2（附录 J）标准的规定，配备钻石晶体 ATR 附件的 Cary 630 FTIR 为商用 AdBlue 的自动化鉴定提供了一种快速简单的方法。

B 部分：定量分析商用 AdBlue 中的尿素
根据 ISO 22241-2 标准，燃烧法和折射率法均可用于测定 AdBlue 的尿素含量。但应用这些方法进行常规分析可能会非常耗时。此外，这些方法需要使用有证标准物质和相应实验室设备，对实验人员的技能也有较高的要求，并且仅适用于测定 30%–35% w/w 范围内的尿素含量。因此，对用于常规分析商用 AdBlue 中尿素含量的替代方法进行评估非常重要^[2]。本应用简报探讨了将 FTIR 光谱作为 ISO 22241 方法的一种更简单、更经济的替代方法用于常规定量。

创建定量模型（校准曲线）

使用 MicroLab Quant 应用程序创建线性校准曲线。有关创建定量模型的分步说明，请参阅安捷伦说明书“FTIR 光谱法测定洗手液中的醇类浓度”（5994-2827EN）。采集了 10 个已知浓度（10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50% 和 60% w/w）尿素标样的 FTIR 谱图。使用位于 1157 cm^{-1} 处的尿素特征峰的曲线下面积绘制校准曲线。图 5 中峰面积与浓度的关系图表明，定量模型具有出色的线性，相关系数 $R = 0.99934$ 。将该模型保存为“AdBlue Quantification”（AdBlue 定

量），用于分析样品。使用以下方式对新建的 AdBlue 定量方法进行了评估：1) 使用 MicroLab Quant 应用程序计算总标准误差，以及 2) 基于重复性研究得到精密度测量结果^[2]。

定量模型评估

创建定量模型后，可以在 MicroLab Quant 应用程序中对其进行进一步评估。这可以通过两种方式完成：使用 **Model Evaluation**（模型评估）选项卡下的 **Cross Validation**（交叉验证）或 **Independent Set**（独立集）功能（图 5）。

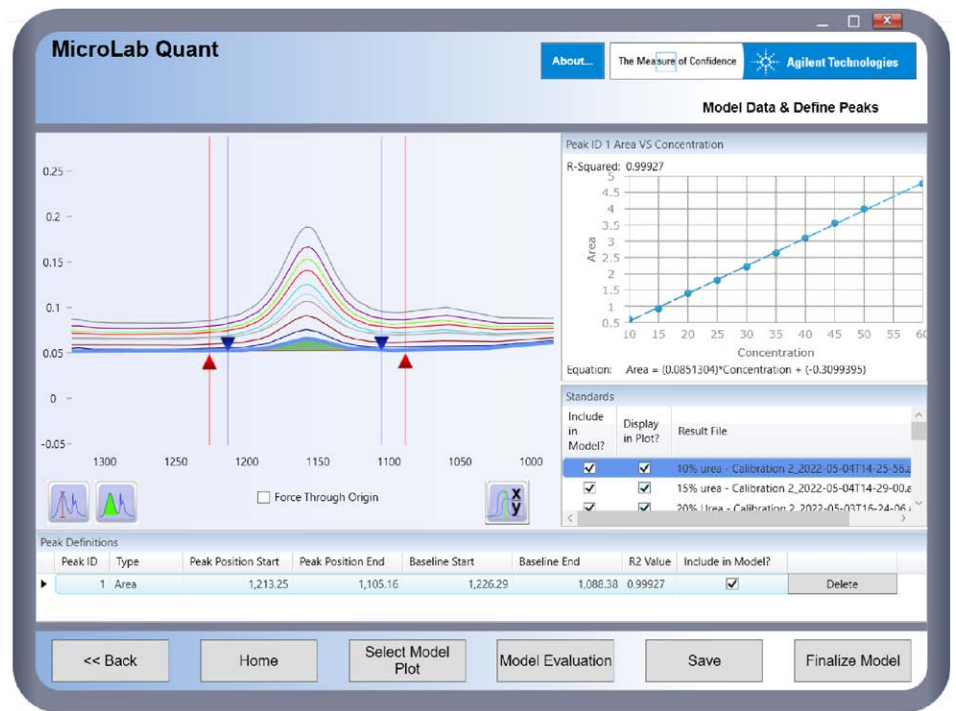


图 5. 使用 1213.25 cm^{-1} 和 1105.16 cm^{-1} 之间的峰面积评估 ATR-FTIR 光谱响应的线性。在软件中自动执行校准曲线和相关系数计算

交叉验证: 此功能用于预测用于创建校准曲线的标样的浓度。如图 6 所示, 预测浓度具有较高的准确度, 总标准误差为 0.18。

独立集验证: 此功能用于使用尿素浓度已知 (6%、12%、29%、33% 和 43% w/w) 的对照样品评估 AdBlue 定量模型。采集这些样品的 FTIR 谱图, 通过单击 **Add Files** (添加文件) 按钮添加相应的数据文件。然后将样品浓度输入表中。通过单击 **Predict** (预测) 按钮自动获得预测浓度和总相关误差。如图 7 所示, AdBlue 定量模型准确地预测了对照样品的浓度, 总标准误差为 ± 0.19 。

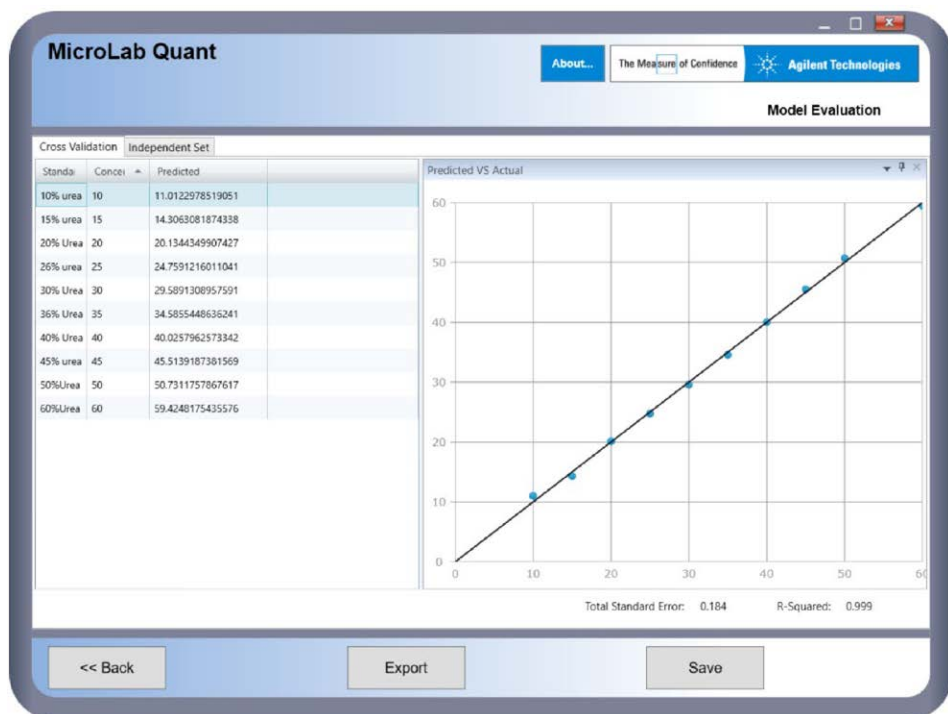


图 6. AdBlue 定量模型的交叉验证。使用 Agilent MicroLab Quant 应用程序中提供的交叉验证功能自动执行计算

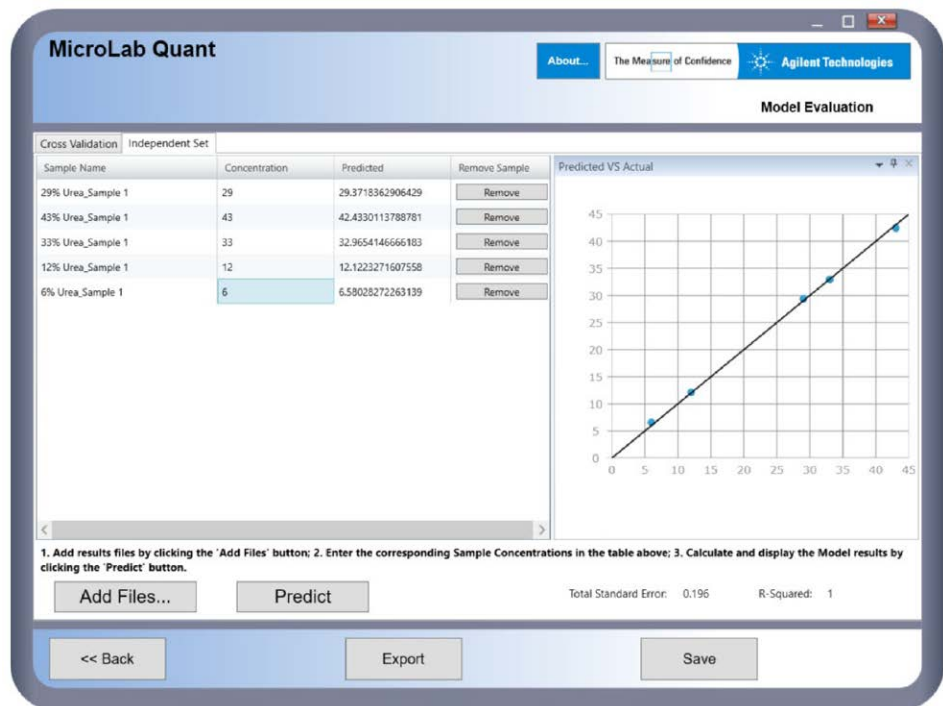


图 7. 使用 MicroLab Quant 应用程序中提供的独立集功能评估 AdBlue 定量模型

测量精密度和准确度

按照 Fojtikova, P. 等人^[2]所述的程序, 使用 32.5% w/w 标准尿素样品评估了测量精密度和准确度。准确度表示为样品中分析物理论含量的回收率百分比, 精密度表示为以相对标准偏差衡量的重复性。将 32.5% w/w 标准尿素样品分成六份, 使用 AdBlue 定量方法对每份样品进行分析 (每次分析前用蒸馏水清洁 ATR 晶体)。如表 2 所示, 配备单反射钻石晶体 ATR 附件的 Cary 630 FTIR 具有出色的精密度, 标准偏差仅为 0.3%, 浓度测量准确度 > 99%。

表 2. 使用配备单反射钻石晶体 ATR 附件的 Agilent Cary 630 FTIR 测量六份 32.5% w/w 标准尿素样品的重现性

样品 (32.5% w/w 标准尿素)	浓度 (% w/w)
第 1 份样品	31.9
第 2 份样品	32.5
第 3 份样品	32.7
第 4 份样品	32.3
第 5 份样品	32.9
第 6 份样品	32.4
平均浓度	32.5
准确度 (%)	> 99%
精密度 (标准偏差 %)	0.3

商用 AdBlue 样品的分析

商用 AdBlue 样品购自当地加油站, 和 32.5% w/w 标准尿素溶液一起用于分析。在 ISO 22241-2 标准中, AdBlue 样品的尿素浓度定义为三次测量值 (四舍五入到最接近的 0.1%) 的算术平均值。为了与 ISO 方法保持一致, 将每个样品分成三份并采集 FTIR 谱图。使用 AdBlue 定量方法分析每张 FTIR 谱图。每个样品都获得了高度准确的平均浓度结果。32.5% w/w 标准尿素溶液的标准偏差计算值为 0.4%, 商用 AdBlue 样品的标准偏差为 0.6% (表 3)。这些结果表明, Agilent MicroLab 软件为商用 AdBlue 中尿素含量的常规分析提供了一种简单、准确且经济的替代方法。

表 3. 使用 Agilent Cary 630 FTIR ATR 附件以及使用 MicroLab Quant 应用程序创建的 AdBlue 定量模型分析商用 AdBlue 和内部制备的 32.5% w/w 尿素溶液

样品		浓度 (% w/w)	平均浓度 (% w/w)
32.5% w/w 标准尿素溶液	第 1 份样品	31.9	32.4 ± 0.4
	第 2 份样品	32.5	
	第 3 份样品	31.7	
商用 AdBlue	第 1 份样品	32.9	32.4 ± 0.6
	第 2 份样品	32.6	
	第 3 份样品	31.8	

一种快速、准确且简单的 AdBlue 定量替代方法

创建由 10 个标样组成的定量模型大约需要 30 分钟。其中包括清洁晶体、采集背景、采集 10 个标样的数据 (每个样品 256 次扫描), 以及生成相应的定量模型。在 MicroLab 方法中实施定量模型进行常规分析后, 分析一个样品大约需要 2.5 分钟, 其中包括清洁晶体、采集背景和采集样品谱图 (每个样品 256 次扫描)。但是, 减少每个样品的扫描次数可以加快分析速度并提高样品通量 (例如, 128 次扫描大约需要 1.5 分钟)。配备单反射钻石晶体 ATR 附件的 Cary 630 FTIR 为定量商用 AdBlue 中的尿素含量提供了一种快速、可靠的替代方法, 并且操作人员出错的风险极低。

结论

Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪是一款简单易用的仪器，可用于分析商用 AdBlue。在本应用简报中，按照 ISO 22241-2 标准的规定，使用配备单反射钻石晶体 ATR 附件的 Cary 630 FTIR 创建了一种快速、简单的方法，用于鉴定商用 AdBlue。相比 ISO 22241-2 方法，使用 Agilent MicroLab 软件的 FTIR 光谱法是一种更简单、经济的替代定量方法，可对 AdBlue 中的尿素含量进行常规定量。Cary 630 FTIR-ATR 可生成具有出色重复性的高度线性校准曲线，证明了仪器、方法和分析结果的有效性。

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

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE69273453

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2022
2022 年 8 月 4 日，中国出版
5994-5092ZHCN