

T/JTAIT 6-2021

团体标准

T/JTAIT 6-2021

柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液 (AUS 32) 快速检测 近红外光谱法

Rapid detection method of diesel engines NO_x reduction agent-Aqueous urea solution (AUS 32) —Near infrared spectrometry

2021-02-25 发布

2021-02-25 实施

吉林省检验检测技术协会

发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。
本标准有吉林省产品质量监督检验院提出。
本标准起草单位：吉林省产品质量监督检验院。
本标准主要起草人：

柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS32）快速检测 近红外光谱法

1 范围

本标准规定了采用近红外光谱法测定柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS 32）的碱度、缩二脲和醛类的方法。

本标准适用于快速测定柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS 32）中碱度、缩二脲和醛类。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 29518—2013 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液（AUS 32）

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 AUS32 专用尿素 urea for AUS 32

工业上生产的只有痕量缩二脲、氨和水的尿素，不含醛和其他物质（如抗结块剂），不含硫和硫化物、氯化物、硝酸盐和其他化合物。

[GB 29518—2013, 3.2]

3.2 氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS 32） NO_x reduction agent-Aqueous urea solution (AUS 32)

用不含其他任何添加物的AUS 32专用尿素与纯水一起配制的水溶液，该溶液中尿素含量为32.5%（质量分数），简称AUS 32。

[GB 29518—2013, 3.4]

3.3 样品集 sample set

具有代表性的、基本覆盖质量指标范围的样品集合。

[NY/T 1841—2010, 3.1]

3.4 标准方法 standard method

用来测定样品质量指标的国家标准或行业标准试验方法，其测定结果参与校正模型的建立和验证。

3.5 定标模型 calibration model

利用化学计量学方法建立的样品近红外光谱与对应质量指标之间关系的数学模型。

[NY/T 1841—2010, 3.4]

3.6 定标集 calibration set

用于建立定标模型的样品集。

3.7 定标模型验证 calibration model validation

使用验证样品验证定标模型预测值与参考值之间一致性的过程。

[NY/T 1841—2010, 3.5]

3.8 多元校正 multivariate calibration

用一个以上波长或频率，建立一组样品的质量指标与吸收光谱之间的关系（定标模型）的过程。

注：在本标准中，多元校正通过化学计量学软件来实现。

[YLB 40—2012, 3.11]

4 原理

利用含有氢基团（X—H，X 为：C，O，N 等）化学键伸缩振动的倍频或合频，以透射或反射方式获取在近红外区的吸收光谱，在剔除水峰的干扰后可在波数 $5\ 300\ \text{cm}^{-1}$ ~ $7\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 之间看到因氨基（ $-\text{NH}_2$ ）与羟基（ $-\text{OH}$ ）含量不同引起的吸光度变化，这些基团的一级倍频或合频信息变化均与柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS 32）中的碱度、缩二脲和醛类含量有着线性或非线性关系，提取这些基团的吸收信息通过线性拟合的方法建立关联模型即可进行相应指标的定量检测。

5 试剂

纯水：用单次蒸馏、去离子化、超滤或反渗透等方法制取的符合GB/T 6682规定的三级水。

6 仪器

6.1 近红外光谱仪：采用傅立叶变换近红外光谱仪，配备具有平面镜电磁驱动干涉功能的动态准直干涉仪。近红外光谱的有效波数区间应包括 $12\ 500\ \text{cm}^{-1}$ ~ $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ，光谱分辨率优于 $2\ \text{cm}^{-1}$ ，波数准确度优于 $\pm 0.03\ \text{cm}^{-1}$ ，波数重复性优于 $0.05\ \text{cm}^{-1}$ ，扫描速度优于5次/秒。

6.2 化学计量学软件：使用近红外光谱仪配置的化学计量学软件。至少含PLS（偏最小二乘法）多元校正算法，具有近红外光谱数据的收集、存储分析和计算功能，具备识别样品与定标模型的匹配性和特异性的功能。

6.3 具有分析柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS 32）的可靠定标模型，且配置满足分析需求的其他近红外光谱仪均可使用。

7 定标模型的建立和验证

7.1 仪器准备

按照仪器操作手册设定仪器参数。

扫描波数范围：10 000 cm^{-1} ~4 000 cm^{-1} ，按选择的波数范围进行设定。

扫描平均次数：32次。

测定定标样品集、验证样品集和待测试样的光谱时，仪器参数的设定应一致。

7.2 定标样品集选择

定标模型的样品应具有代表性，应覆盖不同生产企业的具有代表性的柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS 32），能够覆盖使用该模型预测样品中遇到的样品特性。

7.3 定标样品标准测定值

按照表1规定的标准方法，测定定标样品集的各项质量指标。

表 1 标准试验方法

项目	标准方法
碱度	GB 29518—2013 附录 B
缩二脲	GB 29518—2013 附录 C
醛类	GB 29518—2013 附录 D

7.4 光谱数据采集

以空气为参比，采集背景光谱。样品摇匀后，移取样品置入样品池中，样品注入量满足样品池要求，并确保光度有效通过样品池且无气泡存在，测量样品光谱。

7.5 定标模型建立

利用化学计量学软件，以偏最小二乘法（PLS）建立各项质量指标与光谱数据关系的定标模型，应符合GB/T 29858要求。用定标集的统计偏差（SEC）评价定标模型的准确性，以SEC是否满足参考标准方法的再现性进行评价，计算公式见式（1）。

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i,c})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

y_i ——定标样品集第*i*个样品标准方法测定值；

$\hat{y}_{i,c}$ ——定标样品集第*i*个样品的指标预测值；

n ——定标样品数目。

在定标模型建立过程中需要检测并删除界外点（异常值）。根据F/T分布，计算检验值，进行异常样本的识别与剔除，异常值不得超过定标样品集的10%。

7.6 定标模型验证

使用定标样品集外的样品验证定标模型的准确性和重复性,验证样品量应不少于20个并覆盖各个项目的质量指标范围,应用7.5建立的定标模型进行检测,采用7.3规定方法测定其标准测定值,近红外光谱法与标准方法的测定结果之差应满足表2在再现性要求。

7.7 定标模型维护

定标模型应进行定期升级维护,根据待分析样品变化情况及时更新定标模型样品集,可将原来定标模型的验证光谱用于更新定标模型验证,建议每半年一次。

8 样品测定

- 8.1 样品分析应在室温 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行。
- 8.2 按照 7.4 测量待测样品的近红外光谱,即可得出各质量指标的分析数据和置信度值。
- 8.3 每个样品平行测定两次,并计算平均值。

9 结果报告

- 9.1 样品检测结果置信度值不小于 80%,则认为正常,报告测定结果。
- 9.2 样品检测结果置信度值小于 80%,则认为可疑,必须按照表 1 规定的标准试验方法进行测定。
- 9.3 检测结果的报出值与其标准试验方法要求一致。

10 精密度

10.1 重复性

由同一操作者,在同一实验室,使用同一台仪器,对同一样品连续测定的两个试验结果之差不应超过表2所列数值。

10.2 再现性

近红外光谱法的测定结果,与按照表1所列的标准方法的测定结果之差不应超过表2所列数值。

表 2 各项质量指标重复性和再现性

项目	质量指标范围	重复性	再现性
碱度(以 NH_3 计)(质量分数)/%	0.001 5~0.200 0	0.01	0.04
缩二脲(质量分数)/%	0.13~0.41	0.02	0.04
醛类(以 HCHO 计)/(mg/kg)	0.001~2.000	0.14	0.50

11 试验报告

试验报告至少包括以下内容:

- a) 试验的日期和地点;

b) 试验环境条件：

c) 样品的相关信息。
