

快检技术在车用尿素水溶液 质量监管中的应用及发展前景

■ 郑金凤¹ 滕江波¹ 连露¹ 白亚昊¹ 夏攀登¹ 邹惠玲^{*1} 仇士磊²

(1. 山东省产品质量检验研究院; 2. 济南弗莱德科学仪器有限公司)

摘要: 车用尿素水溶液主要用于处理柴油车尾气中的氮氧化物,其质量直接影响柴油车尾气排放水平,事关大气污染防治,是重大的民生问题。近年来,政府监管部门对车用尿素水溶液的监管越来越重视,传统常规抽检方式远不能满足市场发展的变化,本文通过查阅国内外近红外分析技术技术介绍及应用,并对车用尿素水溶液快速检测技术、流程和作用进行介绍及研究进展前景展望,其具有检测快、成本低、效率高等特点,革新市场监管的手段,大幅减少不合格产品流入市场流通的可能性,为车用尿素水溶液的有效监管和检测技术的发展提供有价值的技术支持,发展前景广阔。

关键词: 车用尿素,快检技术,近红外,质量监管

DOI编码: 10.3969/j.issn.1002-5944.2021.04.031

The Application and Development Prospect of Rapid Inspection Technology in the Quality Supervision of Vehicle Urea Aqueous Solution

ZHENG Jin-feng¹ TENG Jiang-bo¹ LIAN Lu¹ BAI Ya-hao¹
XIA Pan-deng¹ ZOU Hui-ling^{*1} Qiu Shi-lei²

(1. Shandong Product Quality Inspection Research Institute; 2. Jinan Fred Scientific Instrument Co., Ltd.)

Abstract: Vehicle urea aqueous solution is mainly used to treat nitrogen oxides in diesel vehicle exhaust. Its quality directly affects the emission level of such exhaust. The traditional routine sampling method is far from addressing market change. After analyzing near infrared analysis technology at home and abroad, this paper introduces rapid detection technology, process and role of vehicle urea aqueous solution as well as research progress. The solution has the characteristics of fast detection, low cost and high efficiency. As an innovative means of market regulation, it can greatly reduce the flow of unqualified products into the market, and provide valuable technical support for the effective regulation and testing technology development of vehicle urea aqueous solution.

Keywords: vehicle urea, rapid inspection technology, quality supervision

车用尿素水溶液,又名柴油发动机氮氧化合物还原剂,主要用于柴油车尾气的处理。目前,柴油车尾气主要含有氮氧化合物,会破坏臭氧层,造成光化学烟雾和酸雨,固体颗粒会引起雾霾,对植物、

动物和人均产生巨大危害。车用尿素水溶液用于配有SCR(车用选择性催化还原尾气后处理)系统的轿车、卡车、客车和重型非道路使用柴油发动机车辆,是SCR技术中必须要用到的消耗品,与SCR催化

剂一起将柴油发动机排放的有害 NO_x 转换成无害的 H_2O 和 N_2 , 同时吸收有害的烟气颗粒, 从而达到既节能, 又减排的目的。车用尿素水溶液作为SCR技术的还原剂, 其质量直接影响SCR(选择性催化还原)系统的运行和使用效果, 是发动机尾气排放达到国VI排放标准的关键^[1]。

目前, 正是大气污染防治的关键阶段, 汽车尾气排放仍是重要污染源之一。车用尿素水溶液成为环保和市场监管部门的重点监管产品。近年来, 市场监管部门对生产企业、批发、零售等单位进行全覆盖抽检。从抽检结果看, 其整体合格率不高, 目前国际上车用尿素水溶液分别按照DIN V 70071-2005、BS ISO 22241-2-2019、ISO 22241-2-2019、JIS K2247-2-2009、GB 29518-2013等标准进行检测, 主要项目包括: 尿素含量、密度、折光率、杂质含量、一致性确认等。但常规抽检在市场监管中存在检测周期长、检测费用高等问题。往往会造成不合格产品在检测周期内流入到市场, 影响柴油车SCR系统的减排效果, 造成柴油车尾气超标排放, 对大气造成污染^[2-6]。

本文系统介绍车用尿素快速检测技术, 并从实际应用和需求的角度的角度, 预测该领域技术的发展, 以期对车用尿素快速检测的发展提供有益参考。

1 车用尿素水溶液快速检测技术

车用尿素水溶液快速检测主要采用近红外光谱法^[7,8], 近红外光谱法是利用含有氢基团($\text{X}-\text{H}$, X 为 C 、 O 、 N 等)化学键的伸缩振动的倍频和合频, 以透射或反射方式获取在近红外区的吸收光谱。通过主成分分析、偏最小二乘法以及人工神经网络等现代化学计量学方法, 建立光谱与质量指标之间的线性或非线性关系(定标模型), 从而实现利用光谱信息对待测样品的多种质量指标的快速测定。

利用含有近红外光谱实施化合物结构分析, 由化

合物分子中化学键的振动等级和转动等级的跃迁而产生, 主要对含氢基团 $\text{X}-\text{H}$ ($\text{X}=\text{C}$ 、 N 、 O)振动的倍频和合频吸收。近红外光谱区域(780nm~2526nm), 与其它光谱相比具有扫描速率快、无破坏性, 多组分同时检测和重现性好等特点。

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DIN V 70071-2005、BS ISO 22241-2-2019、ISO 22241-2-2019、JIS K2247-2-2009、GB 29518-2013等标准要求。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)^[9-14]。

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

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%。

褚小立等综述了常用的近红外分析技术中预处理和波长选取方法及这一领域的最新进展。详细介绍正交信号校正(OSC)、净分析信号(NAS)和小波变换(WT)等新光谱预处理方法以及无信息变量消除(UVE)和遗传算法(GA)等波长选取方法, 并给出了具体算法和一些应用实例, 提高近红外分析技术数据的准确性^[15]。

高俊介绍了近红外光谱分析技术的原理及光谱预处理方法、多元校正建模方法和模型评价指标等技术以及近红外光谱技术在石油化工领域的应用现状。同时介绍了近红外光谱分析中的偏最小二乘(PLS)和反向传播人工神经网络(BP-ANN)等校正方法。根据实际应用需要, 开发了一个BP-ANN定量校正应用软件, 并通过对辛烷值的测定进行数据比

对, 方法可靠^[16]。

李军会、秦西云、张文娟等通过局部偏最小二乘回归建模参数对近红外检测结果的影响研究。该方法能有效提高近红外数学模型的预测准确度, 是建立具有高度适应性近红外数学模型的有效方法。并应用尼古丁组分检, 提升检测的准确性^[17]。

韩仲志、万剑华、刘康伟等基于近红外光谱数据, 研究了汽油辛烷值的预测过程中的模型优化问题。通过比较PLS, ANN和SVM 3种模型, 优化得出了SVM模型; 通过比较Grid, GA和PSO 3种参数优化方法, 选择了基于GA的参数优化方案; 基于Original, SPA和PCA的特征优化模式, 最后选择了PCA的特征优化降维方法。优化得到的SVM-GA-PCA模型, 总体预测精度最高, 所需时间短, 已基本上满足工业需求^[18]。

赵云、董晓燕等采用近红外光谱技术对某含能混合材料中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)质量分数进行定量检测研究, 建立快速分析混合含能材料中DBP含量方法。该方法具有较好准确性与精确性。更进一步, 当所需检测DBP浓度范围发生变化时, 通过扩充相应浓度范围样品光谱并加入建模集, 可修改本方法检测限。近红外光谱与气相色谱法分析DBP含量比较, 重复性更好, 周期更短, 更环保。采用近红外光谱对生产线产品快速分析还可加快分析周期, 提高工作效率^[19]。

山东省市场监督管理局2019年9月批准发布《车用汽油快速筛查技术规范》等6项地方标准。通过近红外光谱法测定车用汽油的研究法辛烷值、苯含量、氧含量、甲醇含量、烯烃含量、芳烃含量、密度; 车用柴油的多环芳烃含量、十六烷值、十六烷值、凝点、冷滤点、密度; 车用乙醇汽油的研究法辛烷值、苯含量、乙醇含量、其他有机含氧化合物含量、烯烃含量、芳烃含量、密度。其中, 汽柴油的硫含量和柴油的闪点(闭口)由相应的设备进行检测。实验数据准确可靠, 工作流程快速合理,

为快速检测技术在成品油质量监管提供标准支持, 并通过实践证明快速检测技术满足市场监管需求, 效果明显^[20-25]。

杨仁杰、刘蓉、徐可欣等应用偏最小二乘法建立对牛奶中掺杂尿素分析的定性、定量模型, 具有较好的预测效果。对未知样品集的判别准确率为100%, 预测值非常接近实测值, 其相关系数都超过了0.99。该方法简单、快速, 为实现快速检测牛奶中掺杂物提供了实验基础^[26]。

宋乐、张红、倪晓宇等利用建立了一种基于近红外漫反射光谱测定复合肥料中尿素、缩二脲和水分等成分含量的偏最小二乘(PLS)模型。该方法对复合肥料中尿素、缩二脲和水分等成分含量进行快速测定, 与传统分析方法相比, 具有分析时间短、操作简便、环保无污染等优点, 有较好的应用前景和实际意义^[27]。

应贤强通过研究和相关实验, 建立了甲醛法检测车用尿素含量, 方法操作简便, 节约成本^[28]。

刘永峰、李双红、库婷、咎林森等将正交试验设计与主成分回归法(PCR)、偏最小二乘法(PLS)、改进偏最小二乘法(MPLS)3种定量校正方法和多种光谱预处理方法结合, 建立了定量检测牛奶中尿素氮的最优模型。结果表明, 近红外光谱法建立的尿素氮定量检测最优模型, 具有很好的适用性和准确性, 可用于牛奶尿素氮的快速定量检测^[29]。

王翠翠、于晓明等以银镜作吸附基底, 结合近红外漫反射光谱分析技术(NIRDRS)对血清尿素进行了定量分析, 并证明了该方法的可行性。采用银镜作为基底, 通过降低光谱背景干扰以及增强光谱特征来改善NIRDRS技术的灵敏度, 使其能够用于痕量组分的检测。以原始光谱建立的PLS模型即可用于准确的定量分析, 而采用CWT方法消除背景干扰和MC-UV方法选择有效变量后, 该PLS模型得到进一步改善。使用血清尿素浓度在2.8mmol/L~26.1mmol/L范围内的预测集样品考察了该PLS模型的应用能力, 方法能够达到临床检测

的要求^[30]。

近红外光谱法通过主成分分析、偏最小二乘法及人工神经网络等现代计量学方法,建立光谱与质量指标之间的线性或非线性关系(定标模型),实现利用光谱信息对待测样品的多种质量指标的快速测定。相对于成品油成分复杂程度,车用尿素水溶液主要由尿素和去离子水组成,成分相对单一,更有利于建立数学模型,输出数据更加稳定。此外,近红外光谱分析技术已在各领域广泛应用,效果明显。随着快检技术已在成品油监管中取得的快速、准确的成效,车用尿素水溶液快速检测的应用前景会更广阔,可行性更大。

2 应用及发展前景

2.1 产品成分组成相对单一,适合快速检测技术

车用尿素水溶液主要由尿素和去离子水组成,成分相对单一,更有利于建立数学模型,输出数据更加稳定。

2.2 检测指标设置合理,抓住产品重点项目

通过综合分析近年来不合格指标,结合车用尿素水溶液的不同特性。制定标准时将选取尿素含量、密度、折光率、缩二脲、不溶物、醛类、碱度等7项关键性功能、环保指标,进行重点检测,实现了问题导向和快速高效的统一。

2.3 革新产品检测手段,节约检测成本

目前,车用尿素水溶液主要按照GB 29518-2013进行检测。主要项目包括:尿素含量、密度、折光率、杂质含量、一致性确认等,每批次车用尿素水溶液检验费用约4000元~6000元,常规抽检在市场监管中存在检测周期长、检测费用高等局限,而快速检测费用将显著降低。同样经费可实现更高抽检频次,形成多轮次、高频率、不间断抽检,强化监管震慑力。

2.4 创新监管手段,符合市场监督管理的趋势要求
诸如车用尿素水溶液一类的环保产品,其质量

直接影响大气环境。不合格产品一旦流入使用环节,就会对大气造成直接污染,车用尿素水溶液快速检测技术正好解决常规抽检检测周期长所造成的空档期产品流入使用的问题,快速、准确、节约成本的特点完全符合新时代市场监管的手段要求。

2.5 运用数理统计提高快速检测的准确性

目前,快速检测技术已成功运用在成品油质量监管上,相对于成品油的组分种类多,车用尿素比较均一,建立数学模型更加简单,数据库维护更新更加方便,设备运用更加稳定。数据出具同时加上数学模型偏离统计,得出样品的检测数据的合理性及偏理性,辅助队样品的综合判定。

2.6 制定合法快检程序,保证经营者合法权益

快速检测技术的目标是准确度达到实验室检测水平。通过广泛收集车用尿素水溶液样品,建立海量数据库,并进行大量实验数据验证,确认快速检测准确度可达到实验室检测水平,也就是说快速筛查出的涉嫌不合格车用尿素水溶液。经实验室检测后同样不合格,避免因误判影响企业正常生产经营秩序。

3 结论

从近红外光谱快速检测技术的发展及在各领域的应用效果来看,快速检测技术将对车用尿素的监管和检测向快速、准确和低成本的方向发展提供有力的技术支撑。再加上海量数据库模型的建立,大量实验数据的验证,必定会推进我国车用尿素质量监管更高效、更科学地发展,前景更加广阔。^[4]

参考文献

- [1] 袁俞俞.柴油发动机氮氧化物还原剂(尿素水溶液)检测各参数存在的危害[J].石化技术,2017(11):69-70.
- [2] DIN V 70071-2005柴油机 氧化氮还原剂AUS 32 试验方法[S].
- [3] BS ISO 22241-2-2019 柴油机 氮氧化物还原剂AUS 32 第2部分:试验方法[S].
- [4] ISO 22241-2-2019 柴油机 氮氧化物还原剂AUS 32 第2部分:试验方法[S].

- [5] JIS K2247-2-2009柴油发动机 氮氧化物还原剂AUS 32 第2部分:试验方法[S].
- [6] GB 29518-2013 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS) [S].
- [7] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M].第二版.北京:中国石化出版社,2006:101.
- [8] 褚小立,刘慧颖,燕泽程. 近红外光谱分析技术实用手册[M]. 北京:机械工业出版社,2016: 11.
- [9] 褚小立,袁洪福,陆婉珍.近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J].化学进展,2004,16(4):528- 542.
- [10] 王菊香,邢志娜,刘洁,等.近红外波长选择结合偏最小二乘法测定混胺中微量水分[J].分析试验室,2011,30(11):52-55.
- [11] 张明锦,张世芝,杜一平.化学计量学方法用于蛋白质组学质谱数据的特征筛选[J].分析试验室,2012,31(10):106-109.
- [12] 张明锦,杜一平,蒙特卡洛-偏最小二乘回归系数法用于近红外光谱变量筛选[J].分析试验室,2013,32(2):12-16.
- [13] 杨倩倩,吴德军,王德伦,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定车用尿素水溶液中的8种杂质元素含量[J].中国无机分析化学,2016(6)2:61-63.
- [14] 秦修远,翟媛媛,李晓云,等.可见-近红外光谱结合CARS优化模型预测棕榈油碘值[J].分析试验室,2017,36(7):790-793.
- [15] 莫欣欣,孙通,刘津,等.近红外光谱结合变量选择方法定性检测食用油中高效氟吡甲禾灵残留[J].分析试验室,2018,37(2):125-130.
- [16] 高俊.近红外光谱分析技术在油品分析中的应用研究[D].南京: 南京工业大学,2005.
- [17] 李军会,秦西云,张文娟,等.局部偏最小二乘回归建模参数对近红外检测结果的影响研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(2):262-264.
- [18] 韩仲志,万剑华,刘康炜.基于近红外光谱的汽油辛烷值预测与模型优化[J].分析试验室,2015,34(11):1268-1271.
- [19] 赵云,董晓燕,杏若婷,等.近红外光谱法快速测定混合含能材料中邻苯二甲酸二丁酯[J].分析试验室,2018,37(12):1446-1450.
- [20] DB 37/T 3635-2019 车用汽油快速筛查技术规范[S].
- [21] DB 37/T 3636-2019 车用汽油快速检测方法 近红外光谱法[S].
- [22] DB37/T 3637-2019 车用柴油快速筛查技术规范[S].
- [23] DB37/T 3638-2019 车用柴油快速检测方法 近红外光谱法[S].
- [24] DB37/T 3639-2019 车用乙醇汽油快速筛查技术规范[S].
- [25] DB37/T 3640-2019 车用乙醇汽油(E10)快速检测方法 近红外光谱法[S].
- [26] 杨仁杰,刘蓉,徐可欣.基于近红外光谱对牛奶中掺杂尿素的判别分析[J].食品科学,2012,33(16):120-123.
- [27] 宋乐,张红,倪晓宇,等.基于NIRS技术的复合化肥成分定量分析及应用研究[J].光谱学与光谱分析,2014,34(1):73-77.
- [28] 应贤强.车用尿素含量测定方法研究[J].大氮肥,2015,38(2):142-144.
- [29] 刘永峰,李双红,库婷,等.应用近红外光谱法定量检测牛奶中尿素氮的研究[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2016,44(4):203-210.
- [30] 王翠翠,于晓明,蔡文生,等.银镜增强的近红外漫反射光谱法测定血清尿素[J].高等学校化学学报,2017,38(11):1947-1952.

作者简介

郑金凤, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向: 石油化工检测技术研究、开发及标准化。

邹惠玲, 通信作者, 本科, 研究员, 研究方向: 石油化工、涂料等检测技术研究、开发、科研及标准化。