

尿素系统含氨介质中硫、氯含量的测定

X 荧光光谱法

编制说明

（报批稿）

鲁西化工集团编制组

2022 年 1 月

目录

1	任务来源.....	1
2	工作过程.....	2
3	任务分工.....	2
4	制定原则.....	3
5	内容及测定方法.....	3
	5.1 适用范围.....	3
	5.2 测定原理.....	3
	5.3 测定过程.....	3
	5.3.1 试样溶液制备.....	3
	5.3.2 测定步骤.....	3
6	试验结果及讨论.....	3
	6.1 氯含量的试验结果及讨论.....	4
	6.1.1 氯标准样品的配制.....	4
	6.1.2 定量方法.....	4
	6.2 硫含量的试验结果及讨论.....	5
	6.2.1 硫标准样品的配制.....	5
	6.2.2 定量方法.....	5
	6.2.3 加标回收试验.....	7
7	标准属性和水平评价.....	7

《尿素系统含氨介质中硫、氯含量的测定-X 荧光光谱法》团体标准

编制说明

1 任务来源

尿素，又称碳酰胺（carbamide），是由碳、氮、氧、氢组成的有机化合物，又称脲，是一种白色晶体。最简单的有机化合物之一。碳酸的二酰胺，分子式为 H_2NCONH_2 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)，分子质量 60。哺乳动物和某些鱼类体内蛋白质代谢分解的主要含氮终产物。也是目前含氮量最高的氮肥。作为一种中性肥料，尿素适用于各种土壤和植物。它易保存，使用方便，对土壤的破坏作用小，是目前使用量较大的一种化学氮肥。工业上用氨气和二氧化碳在一定条件下合成尿素。

目前，工业上用氨气和二氧化碳在一定条件下合成尿素。其具体制备方法是经过净化的氨与二氧化碳按摩尔比 2.8~4.5 混合进入合成塔，塔内压力为 13.8~24.6 MPa，温度为 180~200℃，反应物料停留时间为 25~40min，得到含过剩氨和氨基甲酸铵的尿素溶液，经减压降温，将分离出氨和氨基甲酸铵后的尿液蒸发到 99.5%以上，然后在造粒塔造粒得到尿素成品。

在尿素生产过程中，因原料煤和换热介质循环水中含有硫、氯，经过燃烧、换热等过程，运行异常或管道渗漏时易带入含氨介质系统，造成介质污染和设备腐蚀，同时严重影响尿素产品质量。及时准确检测含氨介质中硫、氯含量，对生产系统安全稳定运行具有重要意义。

目前常用检测硫、氯含量的方法有银量法、碘量法、比浊(色)法、电位滴定法等分析过程繁琐且操作细节不统一，影响因素多，且目前行业内尚没有统一控制的指标要求。

因此，及时准确检测尿素中系统含氨介质中硫、氯含量，迫切需要制定《尿素系统含氨介质中硫、氯含量的测定-X 荧光光谱法》团体标准，以规范含氨介质中硫、氯含量的测定标准。

根据中国氮肥工业协会团体标准化工作委员会成立会暨 2020 年团体标准立项审议会会议要求，制定《尿素系统含氨介质中硫、氯含量的测定》(立项 16 号)。本文件由中国氮肥工业协会为组织牵头单位，鲁西化工集团股份有限公司为本文件的主要起草单位。

中国氮肥工业协会是组织开展标准化活动的全国性社会团体。制定中国氮肥工业协会团体标准（以下简称：中氮协标准）、推动企业标准化工作、提升产品质量和行业竞争力是中国氮肥工业协会标准化工作重点。中国境内的企业、社会团体和个人，均可提出制、修订中氮协标准的建议并参与有关工作。

中氮协团标按《中国氮肥工业协会团体标准管理办法》（试行）进行制定和管理。中氮协标准草案经向社会公开征求意见，并得到参加审查会议的四分之三及以上的专家、成员的投票赞同时方可通过，并由中国氮肥工业协会予以发布、出版。该标准实施后，中国氮肥工业协会应根据发展需要，组织专家进行复审，复审周期一般不超过三年。在本标准实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料寄给中国氮肥工业协会，以便修订时参考。

2 工作过程

起草单位进行了国内外标准资料的搜集，国内外尚没有专门针对尿素系统含氮介质中硫、氯含量的测定的国家或行业标准，不与现行国家或行业标准冲突。

2020 年 1 月 6 日，在北京召开了标准项目立项评审会，会议上确定项目启动会议。

2020 年 4 月，鲁西集团召开项目启动会，成立编制组，形成标准文本草稿。

2020 年 5 月～11 月，补充完善草稿材料，形成初稿。

2020 年 12 月～2021 年 5 月，工作组讨论修改完善初稿。

2021 年 6 月，协会组织在海口召开协会团体标准第二次会议，汇报标准工作进展情况。

2021 年 7 月～10 月，协会组织编制组成员讨论初稿，对相关企业调研，补充、修改、完善初稿材料，形成征求意见稿。

2021 年 11 月，协会对标准公开征求意见。

2022 年 1 月，根据征求意见稿，修改完善标准文本和编制说明，形成标准送审稿。

3 任务分工

鲁西化工集团股份有限公司负责标准及编制说明初稿、征求意见稿及报批稿的编制，参与标准制定和讨论；中国氮肥协会负责开展行业调研、协调进度安排，征求意见，召开专家讨论会和标准论证会。

主要起草人及其主要工作

姓名	单位	主要工作
崔猛	鲁西化工集团股份有限公司	标准提出人、成立标准编制小组、统筹推进标准编制工作。
庞玉娜	鲁西化工集团股份有限公司	指导、协调标准制定、审校标准等工作。
冯立娟	鲁西化工集团股份有限公司	资料收集、试验验证、标准编制等工作。

刘广菊	鲁西化工集团股份有限公司	资料收集、试验验证、标准编制等工作。
杨硕	鲁西化工集团股份有限公司	资料收集、数据整理等工作。

4 制定原则

依据《中华人民共和国标准化法》第九条、第十条、第十一条“制定标准应当有利于合理利用国家资源，推广科学技术成果，提高经济效益，并符合使用要求；有利于产品的通用互换，做到技术上先进，经济上合理；制定标准应当做到有关标准的协调配套；制定标准应当有利于促进对外经济技术合作和对外贸易”的精神制定本文件。

5 内容及测定方法

5.1 适用范围

本文件规定了一种 X 射线荧光光谱法检测尿素系统液体和固体含氮介质中硫、氯含量的测定方法。

本文件适用于所取试液中硫、氯含量均为 0.2mg/L-50mg/L。

5.2 测定原理

X 射线光管发出的高强特征射线聚焦到样品表面，激发样品中元素的特征射线，通过分光晶体将硫、氯元素的特征射线聚焦到探测器上，由光电倍增管放大信号，光子计数器检测，采用硫、氯标准曲线，由所得信号值计算出试样的硫、氯含量。

5.3 测定过程

5.3.1 试样溶液制备

5.3.1.1 准确称取适量固体试样，精确至 0.0001g，记录质量为 m，配制成硫、氯含量为 0.2mg/L~50mg/L 的水溶液，记录总体积为 V，该溶液作为试样溶液。

5.3.1.2 液体试样作为试样溶液直接测定。

5.3.2 测定步骤

选择合适浓度范围的标准曲线检测试样中硫、氯含量。将试样溶液注入样品杯中，确保最小深度为 5 mm（至少 1mL），并进行压膜密封后，将样品杯放入仪器样品仓中进行检测，记录测定结果为 C。

6 试验结果及讨论

6.1 氯含量的试验结果及讨论

6.1.1 氯标准样品的配制

准确称取于 500℃~600℃灼烧至恒重的氯化钠 0.0825g(精确至 0.0001g)于烧杯中,并转移至 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,定容摇匀,此标准溶液中氯含量为 500mg/L。再将此母液进行逐级稀释,配制浓度为 0.2mg/L~50mg/L 的氯标准溶液。

6.1.2 定量方法

本文件中采用了不同浓度的氯标准溶液制作标准曲线,以氯的浓度 (mg/L) 为 x , 超低氯分析仪上的计数率 (cps) 为 y , 建立标准曲线, 曲线的线性关系为 $y=0.088x+0.691$, 回归系数 $R^2=0.9990$, 具体数据见表 1。

表 1 氯标准曲线试验数据

标样中氯的浓度/ (mg/L)	计数率 (cps)						RSD%
	1	2	3	4	5	平均	
0.20	0.65	0.69	0.63	0.66	0.70	0.67	4.33
1.00	0.75	0.73	0.8	0.78	0.77	0.77	3.53
5.00	1.06	1.1	1.13	1.11	1.12	1.10	2.45
10.00	1.66	1.67	1.6	1.61	1.61	1.63	1.99
30.00	3.37	3.27	3.25	3.29	3.33	3.30	1.46
50.00	5.01	5.05	4.97	4.95	4.90	4.98	1.15

根据该方法的检测范围 0.2mg/L~50mg/L, 将浓度为 0.2mg/L 的氯标准溶液检测 10 次, 计算标准偏差 SD, 以 3 倍 SD 作为方法的最低检出浓度, 氯最低检出浓度为 0.16mg/L, 表 2 为最低检出浓度实验数据。

表 2 氯最低检出浓度实验数据

测定次数	氯含量/mg/L
1	0.2
2	0.1
3	0.1
4	0.2
5	0.1

6	0.2
7	0.1
8	0.2
9	0.2
10	0.2
SD	0.052

加标回收试验

具体实验过程为：将一定质量的氯化钠加入到样品中，配制成高、中、低不同浓度的含氯溶液，并采用建立的方法进行定量分析。将定量分析结果和实际添加值进行比较，得到样品中氯含量的添加回收率，具体数据见表 3。

表 3 样品中氯含量的添加回收率试验数据

样品	样品测定值	添加值	理论值	实际测定值			实测平均值	回收率%	RSD%
样品 1	7.1	1.3	8.4	8.7	8.5	8.6	8.6	102.4	1.16
	7.1	10.5	17.6	17.2	17.4	17.3	17.3	98.3	0.58
	7.1	39.9	47.0	46.6	46.7	46.5	46.6	99.1	0.21
样品 2	20.5	1.8	22.3	21.9	22.0	21.8	21.9	98.2	0.46
	20.5	11.4	31.9	31.7	31.5	31.5	31.6	99.1	0.37
	20.5	27.7	48.2	48.0	47.8	47.8	47.9	99.4	0.24

从表 3 中可以看出，氯含量的回收率在 98.2 %~102.4%之间，平行测定三次的相对标准偏差（RSD）在 0.21 %~1.16%之间，精密度均良好。

6.2 硫含量的试验结果及讨论

6.2.1 硫标准样品的配制

准确称取于 105℃~110℃干燥至恒重的无水硫酸钠 0.2215g（精确至 0.0001g）于烧杯中，并转移至 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，定容摇匀，此标准溶液中硫含量为 500mg/L。再将此母液进行逐级稀释，配制浓度为 0.2mg/L~50mg/L 的硫标准溶液。

6.2.2 定量方法

本文件中采用了不同浓度的硫标准溶液制作标准曲线，以硫的浓度（mg/L）为 x，超低硫分析仪上

的计数率（cps）为 y ，建立标准曲线，曲线的线性关系为 $y=0.094x+0.679$ ，回归系数 $R^2=0.9990$ ，具体数据见表 4。

表 4 硫标准曲线试验数据

标样中硫的 浓度/（mg/L）	计数率（cps）						RSD%
	1	2	3	4	5	平均	
0.20	0.62	0.6	0.55	0.61	0.58	0.59	4.69
1.00	0.89	0.82	0.85	0.83	0.86	0.85	3.22
5.00	1.12	1.19	1.18	1.16	1.19	1.17	2.53
10.00	1.7	1.61	1.64	1.63	1.67	1.65	2.14
30.00	3.56	3.45	3.41	3.55	3.49	3.49	1.84
50.00	5.48	5.42	5.37	5.41	5.30	5.40	1.23

根据该方法的检测范围 0.2mg/L~50mg/L，将浓度为 0.2mg/L 的硫标准溶液检测 10 次，计算标准偏差 SD，以 3 倍 SD 作为方法的最低检出浓度，硫最低检出浓度为 0.14mg/L，表 5 为硫最低检出浓度实验数据。

表 5 硫最低检出浓度实验数据

测定次数	硫含量/mg/L
1	0.1
2	0.2
3	0.1
4	0.1
5	0.2
6	0.1
7	0.1
8	0.1
9	0.2
10	0.1

SD	0.048
----	-------

6.2.3 加标回收试验

具体实验过程为：将一定质量的无水硫酸钠加入到样品中，配制成高、中、低不同浓度的含硫溶液，并采用建立的方法进行定量分析。将定量分析结果和实际添加值进行比较，得到样品中硫含量的添加回收率，具体数据见表 6。

表 6 样品中硫含量的添加回收率试验数据

样品	样品测定值	添加值	理论值	实际测定值			实测平均值	回收率%	RSD%
样品 1	5.3	3.7	9.0	9.2	9.1	9.3	9.2	102.2	1.09
	5.3	15.4	20.7	20.4	20.5	20.3	20.4	98.6	0.49
	5.3	40.6	45.9	46.1	45.9	46.1	46.0	100.2	0.25
样品 2	24.6	1.8	26.4	26.7	26.5	26.5	26.6	100.8	0.43
	24.6	11.4	36.0	36.2	36.2	36.0	36.1	100.3	0.32
	24.6	23.7	48.3	48.2	48.1	48.3	48.2	99.8	0.21

从表 6 中可以看出，硫含量的回收率在 98.6 %~102.2%之间，平行测定三次的相对标准偏差（RSD）在 0.21 %~1.09%之间，精密度均良好。

7 标准属性和水平评价

本文件与有关的现行法律、法规和强制性标准没有冲突，是参考国内现有国家、团体标准制定的。项目设置、技术指标的确定满足国内生产和应用的要求；试验方法经典、准确。因此本文件达到国内先进水平。本文件的制定对于规范国内市场、提高产品质量和促进商品贸易发展起到了指导、规范作用。