

# 提高尿素溶液分析的精密度

卢向阳 刘 鹤 吴乾万  
海洋石油富岛有限公司 海南 东方 572600

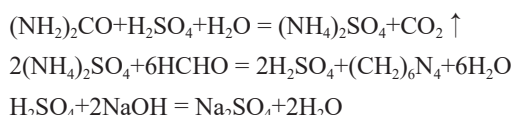
**摘要:** 尿素溶液是尿素合成、提纯、回收工艺过程中的溶液，一般含有尿素、碳酸铵、氨等成分，尿素溶液中各组分的含量和比例非常重要，决定着氨和二氧化碳的转化率、尿素产量。工艺人员根据操作手册调整设备的温度和压力，以达到最优的工艺状况，而分析室向工艺人员提供的分析数据非常重要，在工艺调整中起指导作用。在日常分析中发现，尿素溶液的分析精密度较差，很难做平行，较差的精密度会导致准确度下降。如果解决此问题，可以更好的指导工艺调整设备参数。

**关键词:** 尿素溶液；滴定；精密度

## 1 背景情况

### 1.1 尿素分析原理

用甲醛法，以浓硫酸分解试样，使试样中的氨生成硫酸铵。硫酸铵与甲醛作用，生成硫酸，再用氢氧化钠标准溶液滴定硫酸。反应如下：



由于试样中的游离氨和缩二脲都能和硫酸作用生成硫酸铵，因此用甲醛法测出的总氮量应减去游离氨中氮和缩二脲中氮才是尿素的含氮量。

### 1.2 尿素分析步骤

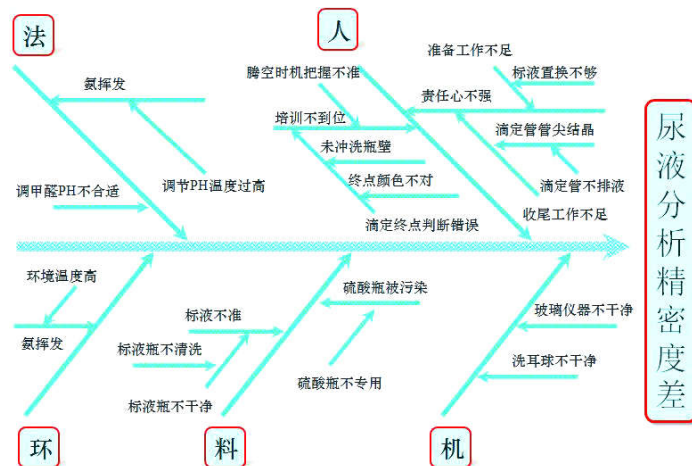
用移液管取稀释样5.00mL或10.00mL于三角瓶中，加入3mL浓硫酸，在电炉上加热分解至大量冒白烟，而且白烟腾空时取下冷却。用少量去离子水冲洗瓶壁，加入甲基红指示剂2滴，用200g/L NaOH溶液中和至淡红色。再用0.5mol/L NaOH溶液中和至橙色。加入20mL甲醛溶液摇匀，再加10滴混合指示剂，用c(NaOH) = 0.5mol/L标准溶液滴定至出现稳定的红色为终点。

### 1.3 原因分析

通过对实验室分析人员进行抽查，分析同一个301D尿液样品，得到尿素分析的相对极差如下：

分析人员	第一次%	第二次%	平均值%	相对极差%	总相对极差%
人员1	29.11	29.92	29.52	2.74	4.62
人员2	29.63	28.76	29.19	2.98	
人员3	29.21	28.74	28.98	1.62	
人员4	30.02	29.80	29.91	0.73	
人员5	30.10	28.88	29.49	4.14	

通过小组人员对现场进行调查，利用头脑风暴、5Why法对原因进行分析，总结出以下多条原因：



## 1.4 真因验证

通过对上述的原因逐一进行验证,得出以下结论:

序号	因素	验证过程	验证结果	要因判断
1	标液置换不够	对员工装标液进行监督	都能够按照要求用标液置换滴定管2次以上	非要因
2	滴定管不排液	①对员工滴定结束后是否排净滴定管进行监督,发现都未按要求排液。 ②取两个滴定管,一根按照要求用完后排液,另一根不排液,发现不排液的滴定管在3天后析出固体氢氧化钠。 ③用两根滴定管同时滴定同一个硫酸溶液。	排液和不排液的滴定管滴定同一个硫酸溶液相对极差达到4.2%	要因
3	未冲洗瓶壁	对员工冲洗瓶壁操作进行监督	滴定终点前,都能够按照要求冲洗瓶壁	非要因
4	终点颜色不对	①对员工终点颜色进行监督,发现大家终点色判断不一致,且个人平行样终点色判断不稳定。 ②对颜色判断偏差较大的员工进行现场试验。	同一个硫酸样品相对极差最大可达3.6%	要因
5	玻璃仪器不干净	对玻璃仪器进行监控	都能够按照要求分析结束后清洗玻璃器皿	非要因
6	洗耳球不干净	对洗耳球进行检查	洗耳球干净,并且员工在误吸入溶液后都能及时对洗耳球清洗晾干。	非要因
7	硫酸瓶不干净	①对浓硫酸试剂瓶进行检查,发现同一瓶硫酸同时又多个分析共同使用。 ②员工在使用浓硫酸做尿素产品的亚甲基二脲时,有少量尿素粘在吸量管外壁,再插入浓硫酸试剂瓶中,会带入污染,最终影响尿液中尿素滴定。	硫酸试剂被多个试验混用,相互污染。	要因
8	标液瓶不清洗	对盐酸和氢氧化钠液瓶进行检查,发现氢氧化钠瓶底有较多沉淀物质,沉淀积累过多导致每次装液时会吸出,影响标液浓度,从而影响最终的滴定。	标液瓶不干净,影响了标液浓度。	要因
9	调节PH时温度过高	①监督员工调节pH操作,冷却手段为:用自来水冷却。 ②冷却时间较长,且冷却效果一般,调节完PH后,溶液温度可达45°C。	自来水冷却效果较差,中和后的溶液温度较高,造成氨挥发。	要因
10	甲醛PH调节不合适	监控员工配制甲醛溶液的方法,配制好的甲醛溶液用PH计进行验证。	员工操作都能按照要求操作,并且配制的甲醛PH在6-8之间,符合要求。	非要因
11	环境温度高	①监控溶液分析室的环境温度,如果存在过高的情况,会造成氨挥发,影响最终结果。 ②取同一个氨水样品分别置于2个三角瓶中,进行滴定分析,一个三角瓶放置在溶液分析室,另一个置于空调房,看两个结果相对极差。	①分析操作过程中,溶液分析室空调设置温度为20°C,符合实验室要求。 ②平行样测定相对极差1.2%,无明显氨挥发现象。	非要因
12	腾空时机把握不准	①监督员工腾空操作。②对不同的腾空时机进行比对。	①员工操作手法符合要求。 ②出现腾空后0-20s之间对分析结果影响较小。	非要因

## 2 主要做法

基于关键原因的创新计划。

序号	创新点(why)	改进创意(how to do)	创新目标(what)	完成时间(when)	地点(when)	负责人(when)
1	滴定管不排液	每次分析结束要彻底清洗滴定管	滴定管分析后排液	8月11日	实验室	人员1
2	终点颜色不对	确定终点颜色,并组织培训	掌握重点判断	8月14日	实验室	人员1
3	硫酸瓶不专用	把尿液滴定用浓硫酸和其他分析分开	硫酸瓶分类使用	8月16日	实验室	人员2

续表:

序号	创新点(why)	改进创意 (how to do)	创新目标 (what)	完成时间 (when)	地点 (when)	负责人 (when)
4	标液瓶不清洗	每次领取标液时, 必须清洗标液瓶并吹干	定期清洗标液瓶	8月16日	实验室	人员3
5	调节PH温度过高	调节PH过程要用冰块冷却	掌握调节PH方法	8月18日	实验室	人员3

### 2.1 创新实施过程

#### 2.1.1 滴定管不排液

创新前: 滴定管用完后不排液, 导致管尖有残留氢氧化钠, 影响结果。

创新后: 要求分析人员用完滴定管后用脱盐水清洗至少3遍, 等下次分析时, 用标准溶液置换至少3次。并对上述要求进行监督, 对不按要求做的员工进行考核。

#### 2.1.2 终点颜色不对

创新前: 分析人员对终点判断水平参差不齐, 导致影响结果。

创新后: 对分析人员集中培训, 确定终点颜色判断标准, 并组织员工练习掌握, 培训后对每个人掌握的情况进行考试, 对于不达标员工重新培训并考核。



#### 2.1.3 硫酸瓶不专用

创新前: 浓硫酸试剂瓶不专用, 多个分析项目互相混杂, 导致试剂污染。

创新后: 将尿液分析和尿素产品分析用的浓硫酸试

剂瓶分开放置, 防止互相污染, 影响结果。



#### 2.1.4 标液瓶不清洗

创新前: 装氢氧化钠标准溶液的试剂瓶长期不按要求清洗, 导致底部聚积沉淀物, 影响分析结果。

创新后: 要求分析人员每次领取标准溶液后, 都先对试剂瓶清洗干净、用脱盐水冲洗至少3遍, 再用标准溶液润洗3遍后方可盛装。并对上述要求进行监督, 对不按要求做的员工进行考核。

#### 2.1.5 调节pH值温度过高

创新前: 调节PH时, 普遍采用自来水冷却, 冷却效果差, 导致温度过高, 氨挥发, 影响最终结果。

创新后: 要求调节PH时用冰水冷却, 冷却效果好, 大大降低氨的挥发量。

### 2.2 效果检查

通过对实验室分析人员进行抽查, 分析同一个301D尿液样品, 得到尿素分析的相对极差如下:

分析人员	第一次 %	第二次 %	平均值 %	相对极差%	总相对极差%
人员1	29.86	29.94	29.90	0.27	0.74
人员2	29.82	30.00	29.89	0.60	
人员3	29.79	29.94	29.86	0.50	
人员4	29.88	29.78	29.83	0.33	
人员5	29.83	29.90	29.86	0.23	

通过前后数据对比, 尿素分析的相对极差大大降低, 精密度提高明显。

### 3 经验启示

1. 成功的关键因素是团队的配合和集思广益, 有针对性的研究课题, 并在实践中反复验证。

2. 该方法还有改进的空间, 比如采用自动电位滴定仪控制滴定准确度。

3. 如果要在其他地方推广, 要从分析人员、实验室条件和尿液样品中着手开展活动。

4. 操作方法

1) 取气体样品时要用干燥的带弹簧夹的球胆, 先用样气置换三次以上后方可取样。

2) 取中间产生出的液体和气体混合样品时, 用装入约300mL去离子水的带弹簧夹的球胆。先将球胆中空气排净, 用弹簧夹夹紧, 擦干后称重 $W_1$ [精确至0.01g], 然后打开取样阀排放片刻, 将球胆上的取样皮管与取样阀相连, 边取边摇动, 使气体充分溶入水里, 至样品达10~30g或球胆温热后取下球胆, 用弹簧夹夹住, 擦干后称重 $W_2$ 。前后重量差即 $[W_2 - W_1 = W_{\text{样重}}]$ 为样品重量。将球胆内溶液移入500mL容量瓶中, 用蒸馏水冲洗球胆三次, 洗涤液并入容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀备用。

#### 5. 注意事项

1) 取样时, 应戴上防护面具和手套, 站在顺风的上方。

2) 取样阀的开度要适当, 排出的样品应具有代表性。球胆的皮管与取样阀相连时要紧密。

3) 如遇球胆胀大, 应关闭取样阀, 剧烈摇动球胆使气样溶解。取样阀堵塞时, 用蒸汽加热(但必须先关紧阀门后用蒸汽加热这样较安全)。

#### 参考文献

[1] 徐霞霞, 石鑫, 杨宝春. 微波消解-离子色谱法测定农药中尿素残留量[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(11): 184-188.

[2] 周俊杰, 金盈盈, 何小华. C18 SPE联合GC-FID法测定饲料中尿素含量[J]. 动物营养学报, 2019, 31(7): 2611-2618.

[3] 赵智勇, 陈渝龙, 周建. 结构水解法同时测定尿素和5-氨基乙酰氢酸的含量[J]. 分析化学, 2019, 47(3): 382-389.