陕西省地方标准

《车用尿素快速检测方法

近红外光谱法》

**编制说明**

延安油气产品质量检验检测有限责任公司

2024年7月

随着我国国六标准的全面实行，SCR（选择性催化还原）尾气后处理技术成为适合我国国情的重型柴油机节能减排技术路线，车用尿素溶液作为SCR还原剂也越来越受到重视，车用尿素市场呈现一片打好的前景，自然地很多人都想从中分得一杯羹，各种恶性竞争也渐露苗头。

**一、制定标准的目的和意义**

1、尿素含量会直接影响NOX的催化效率和凝固点

车用尿素又名柴油机尾气处理液，是透明、清澈的的液体，呈淡蓝色，浓度在31.8%-33.2%之间，用于还原氮氧化合物。目前使用的车用尿素溶液一般由32.5%高纯尿素和67.5%的去离子水组成。

在SCR还原系统中，尿素溶液中的尿素含量是关键因素之一。过高或过低的尿素含量不仅不能提高NOX 的转化效率，反而会造成氨气逃逸；过高的NH3/NOX 比造成的氨气逸失可形成二次污染物氨气。同时尿素含量直接影响NOX 的催化效率和尿素溶液的凝固点。

1. 温度会影响尿素含量和稳定性

尿素的储存温度在-5℃-25℃，过高或过低都会影响尿素溶液的使用。在高温时尿素溶液易分解，≤10℃保质期大于36个月，≤30℃保质期大于12个月，≤35℃保质期大约6个月，在夏天，由于保质期明显缩短，每次使用前都应检测。尿素水溶液的初始结晶点是-11 ℃，过低的温度会使尿素溶液结晶，改变尿素溶液浓度。

　车用尿素检测方法

　　尿素溶液的浓度时SCR还原系统中关键因素之一，国内外标准一般规定尿素溶液的浓度为31.8%-33.3/33.2%，目前国内外主要检测方法有：

　　1、化学试剂法

　　间接方法，化学试剂法是将样品转换成六次甲基四胺盐和铵离子后用碱滴定。GB/T696以及北京、深圳的地方标准都使用此方法，这种方法投入较小，但是操作繁琐，时间长，需要使用者有一定化学试验操作经验，并且会使用到甲醛、硫酸等溶剂，对操作人员有危害而且不环保。

　　2、凯氏定氮法

　　间接方法，凯氏定氮法是一种通用的氮含量检测方法，通过凯氏定氮仪测定氮元素含量，然后转换成尿素含量。这种方法需要的时间长，而且它不能确定测定的氮是来自哪里，比如如果在尿素溶液中加入三聚氰胺，也会使氮元素含量增加。

　　3、折光法

间接方法，通过测定标准尿素溶液和样品溶液的折射率计算尿素溶液的浓度。折光率本身也是车用尿素溶液的指标，国内外标准一般规定折光率在1.3814-1.3843,与密度类似，在一定温度下尿素溶液的折光率与浓度有着对应关系，测量折光率有助于辅助验证车用尿素溶液的浓度和质量，但折光法不是直接方法，如果溶液中含有其他成分，会影响折光率。

尿素含量过高会导致尿素剩余造成二次污染(尿素高温水解产生氨气和二氧化碳)；尿素含量过低会降低尾气中氮氧化物被还原为氮气的转化效率，导致仍有部分氮氧化物未被还原为氮气而直接排入大气中继续污染环境。此外，尿素含量会影响尿素水溶液(AUS32)的结晶点，含量为32.5%时AUS32的结晶点最低(-11℃)；若结晶点偏高，在冬季气温偏低时，AUS32中尿素易结晶，会堵塞尿素输液管及喷嘴。

尿素水溶液中的尿素含量与其密度、折光率密切相关，在一定温度下尿素含量与密度、折光率分别有一一对应关系，且尿素含量随其密度、折光率增大而增大。密度、折光率的检测结果有利于辅助验证尿素水溶液的尿素含量及质量。若密度和/或折光率不合格，则尿素质量有问题，其危害同尿素含量不合格。

在2017年流通领域商品质量抽检工作中，北京市工商局对北京市场上销售的车用尿素类商品进行了抽检。抽检结果显示，8组车用尿素商品存在相关标准不合格的问题，涉及的主要问题为尿素含量、密度、杂质含量(醛类、钙)项目指标不符合相关标准要求。

在此严峻情况下，常规的实验室检测方法已不能满足国家监管力度的要求。我国车用尿素产品标准中规定的检测方法及检测设备，适用于在实验室环境下进行测量，并且检验周期长，检验费用高,不适用于车用尿素的快速检测要求。因此，为了满足新形势下车用尿素的监管要求和监管力度，建立车用尿素的快速检测方法和标准迫在眉睫。

本标准利用近红外光谱法快速检测车用尿素的产品质量指标，建立起相应的准确度高、稳定性好的定量检测方法，通过实验验证，选择了尿素、折光率、缩二脲、碱度、醛类、不溶物、密度等指标含量作为快速检测项目。

建立的车用尿素快速检测标准，能够快速判定车用尿素产品质量的合格性，可节约抽检费用，有更多的财力支持车用尿素监督管理的有效、全面开展；为国家和地方有关职能部门加强车用尿素质量监督管理提供了技术保障；能够维护车用尿素销售者、消费者的权益，有效制止不法分子从中获取暴利，有效避免不合格车用尿素产品流入消费市场。

**二、制定标准原则**

标准编制遵循“先进性，实用性，统一性，规范性”的原则，按照GB/T 1.1-2009标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》进行编制。

1. **标准制定的进程**

本标准编制工作由延安油气产品质量检验检测有限责任公司承担。编制小组在查阅有关文献、资料和调研的基础上，收集样品500余份，完成了各项试验和验证工作。于2024年7月形成了《柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液（AUS32）快速筛查技术规范》征求意见稿，计划向有关科研院所、生产单位和使用单位征求意见。2024年8月计划发出《柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液（AUS32）快速筛查技术规范》地方标准制定意见征求函/表10-20份，根据反馈意见对标准文本进行修改和总结，形成标准送审稿初稿。计划于2024年9月下旬，编制小组就地方标准在陕西地区进行了试点探索工作，现场验证了地方标准（草案）的可操作性；并与延安地区的成品油监管执法工作人员进行了现场交流，论证并进一步完善了地方标准内容。在此基础上，编制小组编制完成最终的标准送审稿等材料。2024年12月，召开了标准审查会，专家对标准送审稿进行审查，工作组根据修改意见对标准就行修改形成了标准报批稿。

**四、制定标准的依据**

本公司在充分收集、认真研究相关标准及资料的基础上，结合本实验室的条件和本实验方法的技术特点，对车用尿素的近红外光谱测定法进行探索，在考察了方法的相关系数、精密度、准确度及应用范围的前提下，通过反复研究和分析，建立了车用尿素的近红外光谱快速检测方法，对本标准进行准确性和重复性实验，均符合要求。

**五、主要实验（或验证）情况**

近红外光谱法是通过偏最小二乘法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。因此，近红外分析方法的核心是建立定标模型，定标模型需要的样品数目要足够多，能统计确定光谱变量与待校正组分浓度或性质之间的关系，通常不少于6k（k为PLS的主因子数）。

本项目组自2022年5月以来，开始车用尿素的定标模型的建立与验证工作，样品来源包括各质检院所、各社会加油站及中石油中石化加油站，采集样品量500余次，基本覆盖了当地车用尿素的牌号及加工工艺。采集样品的质量指标为GB29518-2013车用尿素中要求的质量指标，具有代表性。

本标准采用傅立叶变换近红外光谱仪进行车用尿素的快速检测方法进行实验验证工作，包括快速项目的选择和定标模型的建立等内容；对建立的定标模型进行了实验验证，考察了方法的准确性；进行了方法的精密度试验研究。

**1.试验仪器条件的确定**

采用的傅立叶变换近红外光谱仪应符合GB/T 29858要求，光谱系统配备具有平面镜电磁驱动干涉功能的动态准直干涉仪。化学计量学软件至少含 PLS（偏最小二乘法）多元校正算法，分析软件具有近红外光谱数据的收集、存储分析和计算功能，采用马氏距离判断样品的异常性并出具置信度值，以保障定标模型预测的可靠性。

按照仪器操作手册设定仪器参数，扫描波数范围：10000 cm-1～4000 cm-1；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，仪器参数应一致。

**2.定标模型建立**

近红外光谱法是利用含有氢基团（X—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。根据此原理，选取尿素、折光率、缩二脲、碱度、醛类、不溶物、密度等项目作为车用尿素的快速检测项目。

**2.1 定标样品集的确定**

我国车用尿素为30%尿素与70%去离子水混合而成。定标样品集的样品来源主要为车用尿素生产企业与各地质检院所抽检样本。

**2.2定标模型的建立**

利用化学计量学软件，建立各项质量指标与光谱数据关系的定标模型，定标模型的相关系数(R2)和统计偏差。尿素、折光率、缩二脲、碱度、醛类、不溶物、密度等指标的统计偏差较小，表明定标模型的数据大多集中在它的实际值附近；相同的相关系数均大于0.85，表明线性相关系也较好。

**3.定标模型验证**

近红外定量模型的适用范围和可靠性完全依赖于校正集样品的代表性和化学数据的准确性。为了确认所建立的模型能否对实际样品进行准确地预测分析，需要对所建立的模型进行验证。选取了具有代表性的10批次车用尿素样品作为验证样品集，对建立的定标模型进行验证。表3列出了车用尿素的近红外光谱测定值、标准测定值及其偏差。标准测定值是按照车用尿素产品标准中规定的方法标准进行测定得出，因此若近红外光谱测定值与标准测定值的偏差符合方法标准中规定了再现性，即认为定标模型测定准确定好。

表2为GB29518-2013车用尿素产品标准中规定的各方法标准的重复性和再现性。从表3数据可以看出：尿素、折光率、缩二脲、碱度、醛类、不溶物、密度等各项质量指标的偏差范围均能满足表1中的再现性要求，可见建立的定标模型准确性较好，能够满足快速检测。

表1车用尿素各项质量指标重复性和再现性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 标准 | 重复性 | 再现性 |
| 尿素含量 | AUS 32  | 0.4 | 1 |
| 密度 | SH/T 0604 | 0.4 | 1.5 |
| 折光率 | GB/T 614 | 0.03 | 0.08 |
| 醛类 | AUS 32  | 0.14 | 0.25 |
| 碱度 | AUS 32  | 0.01 | 0.03 |
| 缩二脲 | AUS 32  | 0.01 | 0.04 |
| 不溶物 | AUS 32  | 0.3 | 0.5 |

表2车用尿素定标模型验证结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 尿素 | 折光率 | 缩二脲 | 碱度 | 醛类 | 不溶物 | 密度 |
|  | 近红外 | 化验值 | 偏差 | 近红外 | 化验值 | 偏差 | 近红外 | 化验值 | 偏差 | 近红外 | 化验值 | 偏差 | 近红外 | 化验值 | 偏差 | 近红外 | 化验值 | 偏差 | 近红外 | 化验值 | 偏差 |
| 1 | 33.0  | 33.1  | -0.1  | 1.3831  | 1.3839  | -0.0008  | 0.14  | 0.12  | 0.01  | 0.13  | 0.13  | 0.00  | 1.0  | 1.4  | -0.3  | 1.1  | 1.0  | 0.1  | 1091.0  | 1090.4  | 0.6  |
| 2 | 32.7  | 32.1  | 0.6  | 1.3826  | 1.3844  | -0.0018  | 0.28  | 0.27  | 0.01  | 0.16  | 0.20  | -0.04  | 2.9  | 2.8  | 0.1  | 0.2  | 0.1  | 0.2  | 1088.5  | 1088.7  | -0.3  |
| 3 | 32.3  | 32.0  | 0.3  | 1.3821  | 1.3831  | -0.0010  | 0.11  | 0.10  | 0.01  | 0.15  | 0.12  | 0.03  | 2.4  | 2.2  | 0.1  | 0.6  | 0.4  | 0.2  | 1088.5  | 1087.8  | 0.7  |
| 4 | 32.7  | 32.6  | 0.1  | 1.3817  | 1.3823  | -0.0007  | 0.21  | 0.23  | -0.01  | 0.15  | 0.14  | 0.02  | 2.5  | 2.2  | 0.3  | 1.1  | 1.2  | -0.2  | 1090.7  | 1090.1  | 0.5  |
| 5 | 32.3  | 32.4  | -0.1  | 1.3812  | 1.3819  | -0.0006  | 0.26  | 0.23  | 0.02  | 0.10  | 0.09  | 0.01  | 1.6  | 1.5  | 0.1  | 2.3  | 2.5  | -0.1  | 1090.8  | 1090.7  | 0.1  |
| 6 | 32.0  | 31.4  | 0.6  | 1.3815  | 1.3810  | 0.0005  | 0.27  | 0.26  | 0.00  | 0.13  | 0.12  | 0.00  | 1.7  | 1.8  | -0.1  | 1.3  | 1.2  | 0.1  | 1089.8  | 1089.3  | 0.6  |
| 7 | 32.4  | 32.6  | -0.2  | 1.3822  | 1.3833  | -0.0011  | 0.26  | 0.28  | -0.02  | 0.16  | 0.20  | -0.04  | 3.0  | 3.1  | -0.1  | 2.7  | 2.6  | 0.1  | 1090.2  | 1090.2  | 0.0  |
| 8 | 32.8  | 32.5  | 0.3  | 1.3815  | 1.3810  | 0.0005  | 0.18  | 0.20  | -0.03  | 0.11  | 0.10  | 0.01  | 1.4  | 1.4  | 0.0  | 1.8  | 1.9  | -0.1  | 1091.4  | 1091.0  | 0.3  |
| 9 | 32.1  | 31.6  | 0.5  | 1.3840  | 1.3839  | 0.0001  | 0.19  | 0.21  | -0.02  | 0.18  | 0.20  | -0.02  | 2.1  | 1.8  | 0.3  | 2.1  | 2.2  | -0.1  | 1088.9  | 1089.5  | -0.7  |
| 10 | 32.3  | 32.5  | -0.2  | 1.3821  | 1.3813  | 0.0008  | 0.18  | 0.16  | 0.02  | 0.15  | 0.13  | 0.02  | 2.8  | 2.9  | -0.1  | 2.2  | 1.9  | 0.4  | 1088.8  | 1088.6  | 0.1  |
| 11 | 32.5  | 33.0  | -0.5  | 1.3831  | 1.3842  | -0.0011  | 0.14  | 0.15  | -0.01  | 0.16  | 0.19  | -0.03  | 1.7  | 1.9  | -0.2  | 0.8  | 0.7  | 0.1  | 1088.2  | 1087.5  | 0.7  |
| 12 | 32.4  | 32.9  | -0.4  | 1.3821  | 1.3830  | -0.0009  | 0.16  | 0.15  | 0.01  | 0.11  | 0.16  | -0.05  | 1.6  | 1.4  | 0.2  | 2.4  | 2.7  | -0.3  | 1091.8  | 1091.8  | 0.0  |
| 13 | 33.0  | 32.5  | 0.5  | 1.3817  | 1.3828  | -0.0011  | 0.18  | 0.20  | -0.03  | 0.11  | 0.07  | 0.04  | 1.5  | 1.7  | -0.2  | 1.8  | 2.0  | -0.2  | 1088.4  | 1088.1  | 0.3  |
| 14 | 32.8  | 33.3  | -0.5  | 1.3822  | 1.3825  | -0.0003  | 0.21  | 0.22  | -0.02  | 0.17  | 0.14  | 0.03  | 1.1  | 1.3  | -0.2  | 2.2  | 2.2  | 0.0  | 1088.8  | 1088.2  | 0.6  |
| 15 | 32.8  | 32.5  | 0.3  | 1.3829  | 1.3827  | 0.0002  | 0.26  | 0.29  | -0.03  | 0.18  | 0.20  | -0.02  | 1.2  | 1.0  | 0.3  | 1.9  | 1.8  | 0.1  | 1089.6  | 1089.4  | 0.2  |
| 16 | 32.1  | 31.7  | 0.4  | 1.3818  | 1.3824  | -0.0006  | 0.16  | 0.18  | -0.02  | 0.15  | 0.15  | 0.00  | 1.3  | 1.4  | -0.1  | 1.5  | 1.7  | -0.2  | 1091.9  | 1091.1  | 0.8  |
| 17 | 32.3  | 32.7  | -0.4  | 1.3839  | 1.3850  | -0.0011  | 0.21  | 0.18  | 0.02  | 0.12  | 0.10  | 0.01  | 1.0  | 1.1  | -0.1  | 1.8  | 1.6  | 0.2  | 1090.8  | 1091.5  | -0.6  |
| 18 | 32.5  | 32.2  | 0.3  | 1.3814  | 1.3817  | -0.0003  | 0.14  | 0.11  | 0.03  | 0.18  | 0.15  | 0.03  | 3.0  | 3.1  | -0.1  | 2.2  | 2.4  | -0.2  | 1091.0  | 1090.2  | 0.8  |
| 19 | 32.6  | 32.2  | 0.4  | 1.3839  | 1.3845  | -0.0006  | 0.21  | 0.19  | 0.02  | 0.11  | 0.15  | -0.03  | 2.2  | 2.0  | 0.2  | 1.5  | 1.6  | -0.1  | 1091.2  | 1090.2  | 0.9  |
| 20 | 31.9  | 31.7  | 0.2  | 1.3820  | 1.3837  | -0.0018  | 0.19  | 0.19  | 0.00  | 0.10  | 0.08  | 0.02  | 2.3  | 2.2  | 0.1  | 2.1  | 2.3  | -0.2  | 1089.5  | 1089.9  | -0.5  |

**4结论**

通过定标模型的相关系数(R2)和统计偏差分析以及定标模型验证试验，尿素、折光率、缩二脲、碱度、醛类、不溶物、密度等指标的定标模型准确性较好；验证样品通过定标模型检测的数据满足表2中GB 29518 车用尿素产品标准中规定的各方法标准的再现性。综合考虑，认为本标准能够满足车用尿素快速检测的需要，各项技术指标均符合要求，具有较好的准确性和可靠性。

**六、预期社会经济效益**

本标准的制定，能够快速判定车用尿素产品质量的合格性，可节约抽检费用，有更多的财力支持车监督管理的有效、全面开展，为国家和地方有关职能部门加强成品油质量监督管理提供了技术保障；能够维护车用尿素销售者、消费者的权益，有效制止不法分子从中获取暴利，有效避免不合格车用尿素产品流入消费市场，能够强有力地推进成品油质量升级。