

畜禽粪便堆肥氨气快速测定 化学发光法

Rapid determination of ammonia during animal manure
compost—Chemiluminescence method

地方标准信息服务平台

2024 - 07 - 01 发布

2024 - 09 - 01 实施

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由天津市农业农村委员会提出并归口。

本文件起草单位：农业农村部环境保护科研监测所、天津同阳科技发展有限公司、智感技术（天津）有限公司、天津大学、南开大学。

本文件主要起草人：赵润、杨增军、吴洪侃、张克强、史国良、沈迺桐、宋少洁、陈文亮、刘金星、李洪刚、郭晓霞。

地方标准信息服务平台

畜禽粪便堆肥氨气快速测定 化学发光法

1 范围

本文件规定了化学发光法原位测定畜禽粪便堆肥氨气排放浓度的原理、仪器和设备、试剂和材料、现场操作步骤、结果计算与表示、质量控制、注意事项等技术内容。

本文件适用于天津市畜禽粪便堆肥场景氨气浓度的快速测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 654—2013 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法

HJ 818 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范

JJG 801 化学发光法氮氧化物分析仪

JJG 1105 氨气检测仪检定规程

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

利用空气中含氮化合物的总量扣除含氮氧化物的浓度，得到氨气浓度。氨气检测仪利用钼炉将二氧化氮还原成一氧化氮，利用不锈钢转换炉将氨气和二氧化氮转换成一氧化氮，当一氧化氮与臭氧反应时释放光子，通过待测物浓度与化学发光强度之间的线性定量关系，确定不同转换阶段的一氧化氮浓度，得到氨气浓度。

5 仪器和设备

5.1 气体采集和预处理

5.1.1 材料要求

进样管路、预处理装置应采用不与氨气发生化学反应的材料，如四氟类材料、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等。

5.1.2 颗粒物过滤

采样总管与仪器进气口之间设置颗粒物过滤装置，过滤精度 $\leq 5 \mu\text{m}$ 。如有内置颗粒物过滤装置，

则不再需要外置。

5.1.3 除湿过滤

颗粒物过滤模块与挥发性有机物过滤模块之间设置除湿过滤装置，除湿效率 $\geq 50\%$ 。如有内置除湿过滤装置，则不再需要外置。

5.1.4 挥发性有机物和酸性气体去除

5.1.4.1 样本气体进入分析仪前和除湿后设置挥发性有机物和酸性气体的碱性吸附去除装置，过滤效率 $\geq 60\%$ 。如有内置去除装置，则不再需要外置。

5.1.4.2 外置过滤装置应满足过滤前后端的气体压力差 $< 10\%$ 。

5.2 氨气测定仪

仪器性能指标应满足如下要求。

- a) 氨气、二氧化氮和一氧化氮的检测范围 0 ppm~50 ppm, 最小显示单位为 0.1 ppb 或 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- b) 最低检出限 ≤ 10 ppb;
- c) 响应时间(上升/下降) < 5 min。

6 试剂和材料

6.1 零气

由零气发生装置产生或零气钢瓶提供，性能指标应符合 HJ 654—2013 附录 A 的规定。使用合成空气时，氧的浓度应为合成空气的 $(20.9 \pm 2.0)\%$ 。

6.2 气体标准物质

市售有证标准物质，浓度为 $40 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

6.3 滤膜

材质为聚四氟乙烯，孔径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 。

7 操作步骤

7.1 检测点位选取

7.1.1 应在无堆肥作业时采样。

7.1.2 选点前应检测现场风向风速，采样口高度 $1.5 \text{ m} \pm 0.2 \text{ m}$ ；堆肥垛体高度 $\leq 1 \text{ m}$ 时，采样口距堆肥垛体的水平距离 $2 \text{ m} \sim 3 \text{ m}$ ；堆肥垛体高度 $1 \text{ m} \sim 2 \text{ m}$ 时，采样口距堆肥垛体的水平距离 $3 \text{ m} \sim 4 \text{ m}$ 。

7.1.3 采样时风速应满足 $0.1 \text{ m/s} \sim 6 \text{ m/s}$ 。

7.1.4 监测点位布置方案应按照 HJ/T 55 执行。

7.2 确定仪器量程

7.2.1 仪器量程应根据堆肥现场氨气实际浓度水平设定。

7.2.2 氨气浓度低于量程 20%时，应选择更低的量程。

7.3 仪器预热

- 7.3.1 现场测量前，将氨气分析仪充分预热，时间 ≥ 1 h。
- 7.3.2 通入零气时，一氧化氮、氮氧化物、总氮化合物测量值 < 10 ppb，完成预热。
- 7.3.3 预热时同步开启臭氧发生器和零气发生器。

7.4 仪器校准

- 7.4.1 实际测试前，对预热后的氨气检测仪先后进行零点校准和量程校准。
- 7.4.2 将零气通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值为零。
- 7.4.3 将浓度为量程 80%的气体标准物质通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值为气体标准物质浓度值。
- 7.4.4 仪器应具有标准曲线修正功能，仪表通过单点或多点校准，利用标准浓度气体对仪表内氨气测量曲线进行校准修正。

7.5 现场检测

在选定的检测点位测量气体浓度，每个点位测量时间 ≥ 10 min。

8 结果计算与表示

- 8.1 氨气测定时，分别按照相应质量标准和排放标准要求的状态计算结果。
- 8.2 一氧化氮、二氧化氮和氨的质量浓度，分别按照公式（1）、（2）、（3）进行计算：

$$\rho(\text{NO}) = \frac{30}{V_m} \times \varphi_{(\text{NO})} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ (NO) ——NO 质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
- 30——NO 摩尔质量，g/mol；
- V_m ——NO 摩尔体积，标准状态下为 22.4，参比状态下为 24.5，L/mol；
- φ (NO) ——NO 体积浓度，nmol/mol。

$$\rho(\text{NO}_2) = \frac{46}{V_m} \times \left\{ \frac{\varphi(\text{NO}_x) - \varphi(\text{NO})}{\eta} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- ρ (NO₂) ——NO₂ 质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
- 46——NO₂ 摩尔质量，g/mol；
- V_m ——NO₂ 摩尔体积，标准状态下为 22.4，参比状态下为 24.5，L/mol；
- φ (NO_x) ——NO_x 体积浓度，nmol/mol；
- φ (NO) ——NO 体积浓度，nmol/mol。
- η ——钨炉的转换效率，当 $\eta \geq 98\%$ 时， $\eta = 1$ ；当 $96\% \leq \eta < 98\%$ 时， η 为实际转换效率。

$$\rho(\text{NH}_3) = \frac{17}{V_m} \times \left\{ \frac{\varphi(N_i) - \varphi(\text{NO}_x)}{\eta} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- ρ (NH₃) ——NH₃ 质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

17—— NH_3 摩尔质量, g/mol;

V_m —— NH_3 摩尔体积, 标准状态下为 22.4, 参比状态下为 24.5, L/mol;

$\phi(\text{Nt})$ ——总氮体积浓度, nmol/mol;

$\phi(\text{NO}_x)$ —— NO_x 体积浓度, nmol/mol。

η ——不锈钢炉的转换效率, 当 $\eta \geq 98\%$ 时, $\eta=1$; 当 $96\% \leq \eta < 98\%$ 时, η 为实际转换效率。

9 质量控制

9.1.1 定期检测仪器性能, 零点漂移、量程漂移、示值误差检查方法按照 JJG 1105 执行, 转换效率检查方法应按照 JJG 801 执行, 校准频次和指标应按照 HJ 818 执行。

9.1.2 颗粒物过滤装置的滤膜支架至少每半年清洁一次; 滤膜应及时更换, 颗粒物浓度较高的地区和时段, 应视滤膜实际污染情况增加更换频次。

9.1.3 进样管路每月进行气密性检查, 每半年清洗一次, 必要时更换。

10 注意事项

10.1.1 更换采样系统部件和滤膜后, 应以正常流量运行, 时间 ≥ 10 min。期间产生的测定数据不作为有效数据。该程序也可在实验室内进行。

10.1.2 应配套臭氧回收装置。

地方标准信息服务平台