

Bepaling van het gehalte NH₃ in een gaskanaal

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	4
3	Bemonsteringsprocedure	4
3.1	<i>Vorbereiding</i>	5
3.2	<i>Controles</i>	5
3.3	<i>Bemonstering</i>	5
3.4	<i>Andere te registreren parameters</i>	6
4	Uitrusting	6
4.1	<i>Bemonsteringsapparatuur voor isokinetische bemonstering</i>	6
4.1.1	Sonde	7
4.1.2	Filter en filterhouder	8
4.1.3	Te gebruiken materialen	8
4.1.4	Eenheid met pomp en gasmeter	8
4.1.5	Wasflessen	9
4.1.6	Barometer	9
4.2	<i>Bemonsteringsapparatuur voor niet-isokinetische bemonstering</i>	9
4.2.1	Sonde	9
4.2.2	Deeltjesfilter	9
4.2.3	Verbindingsstuk tussen de verwarmde deeltjesafscheider en de wasflessen	10
4.2.4	Materialen	10
5	Reagentia	10
5.1	<i>Absorptievloeistof</i>	10
5.2	<i>Water</i>	10
6	Analyseprocedure	10
7	Berekeningen	13
7.1	<i>Aangezogen gasvolume onder normaalomstandigheden</i>	13
7.2	<i>NH₃-concentratie in de gasstroom</i>	13
7.2.1	Gasvormig NH ₃ (bij 105°C)	13
7.2.2	Totaal NH ₃ +NH ₄ ⁺ in beide fasen	14
7.2.3	Concentratie gasvormig NH ₃ of totaal NH ₃ +NH ₄ ⁺ bij een referentie-zuurstofgehalte	14
8	Aandachtspunten	15
9	Validatie	16
10	Meetonzekerheid	16
11	Referenties	18

1 TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure beschrijft de methodes voor de bepaling van gasvormig ammoniak en totaal $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ in een gasstroom en werd gevalideerd van 0,5 tot 5000 mg/m^3 gasvormig NH_3 onder normale druk- en temperatuurscondities.

In een voorafgaande validatiestudie werden parallelmetingen verricht met een tuneable laser monitor, die enkel gasvormig ammoniak meet en er werd onderzoek uitgevoerd naar vervluchtiging van de ammoniumzouten NH_4Cl , NH_4NO_3 en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ op verwarmde filters. Daarbij werd vastgesteld dat bij stijgende temperatuur een toenemende fractie van de ammoniumzouten vervluchtigt en dat deze niet als gasvormig ammoniak door het toestel worden gemeten behalve bij $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. In de praktijk zal de meetmethode dienen te worden afgestemd op de te meten grootte, waarbij onderscheid kan worden gemaakt tussen:

- (1) gasvormig NH_3
- (2) totaal $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (als NH_3 in gasfase + deeltjes), uitgedrukt als NH_3
- (3) de vluchtige fractie die doorheen de filter gaat, bestaande uit $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$, uitgedrukt als NH_3
- (4) NH_4^+ op de filter (stofgebonden fractie)

Alleen voor het totaal ammoniak+ammonium (2) is geen definitie van de filtertemperatuur nodig waarbij de scheiding tussen de fases plaatsvindt. Wel dient erop gelet dat geen vluchtig NH_4^+ wordt verloren bij het conditioneren van de filter, indien dit nodig zou zijn voor weging.

Voor gasvormig NH_3 (1) wordt voor deze methode per definitie de filtertemperatuur 105°C gekozen. Bij deze temperatuur wordt condensatie of nat worden van de filter vermeden, terwijl de verdamping van ammoniumzouten minimaal is.

Voor vluchtige ammoniumverbindingen (3) en stofgebonden ammonium (4) wordt geen definitie gegeven binnen deze methode omdat deze fracties afhankelijk zijn van de filtertemperatuur tijdens de bemonstering. In elk geval dient de filtertemperatuur bij de resultaten gerapporteerd te worden. Indien alleen vluchtige ammoniumverbindingen worden gemeten, is geen analyse van de filter vereist.

Speciale aandacht moet besteed worden bij het bemonsteren van met waterdamp verzadigde gassen. Druppels kunnen een hoog gehalte aan ammoniak bevatten en de mate waarin ze mee bemonsterd worden, kan de resultaten beïnvloeden. Daarom moet in dergelijk geval isokinetisch bemonsterd worden en dient een rastermeting uitgevoerd te worden.

2 PRINCIPE

Meting gasvormig NH₃ (1): met behulp van een verwarmde sonde wordt vanuit het gaskanaal een representatief staal genomen. Deeltjes en stof, die vaste ammoniumzouten kunnen bevatten, worden uit de bemonsterde gasen verwijderd door filtratie bij een gecontroleerde temperatuur van 105°C, analyse van gasvormig NH₃ (als ammonium-ion) in de impingers wordt uitgevoerd (+ eventuele analyse van ammonium op de filter om ook de totale concentratie aan NH₃+NH₄⁺ te kennen; indien de concentraties aan gasvormig NH₃ en NH₄⁺ op de filter afzonderlijk gekend moeten zijn, is geen combinatie met bijvoorbeeld de stof-meting mogelijk).

Meting totaal NH₃+NH₄⁺ (2): de filtertemperatuur moet minimaal gelijk zijn aan de temperatuur tijdens een eventuele naconditionering van de filter bijvoorbeeld indien de meting gecombineerd wordt met een stofmeting volgens EN 13284-1 zal deze 160°C (=naconditioneertemperatuur filter conform EN 13284-1 §7.4 en §9) bedragen; NH₄⁺ op de filter en NH₃+NH₄⁺ in de vluchtige fractie (= in impingers) wordt geanalyseerd.

Indien gasvormig ammoniak is opgenomen in de te meten parameters, dan moet de filter op 105°C gezet worden. Bij afwezigheid van stof kan zonder filter worden gewerkt. In dat geval kan er bij niet gesplitste gasstromen eventueel ook een niet verwarmde sonde worden gebruikt die na de bemonstering wordt uitgespoeld.

Gasvormig ammoniak wordt opgevangen in 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof en vervolgens geanalyseerd met ionchromatografie of spectrofotometrie. Ammoniumzouten die van de filter vervluchtigen worden bij een filtertemperatuur hoger dan 105°C eveneens in de wasflessen gemeten. Voor de bepaling van totaal NH₃+NH₄⁺ moet de filter eveneens afzonderlijk geanalyseerd worden door desorptie met water.

Het meten van totaal NH₃+NH₄⁺ kan bijvoorbeeld nodig zijn na een Denox-installatie of voor het opstellen van een nutriëntenbalans bij mestverwerkingsinstallaties.

3 BEMONSTERINGSPROCEDURE

De bemonstering moet standaard op een minimum aantal punten van de meetdoorsnede worden uitgevoerd, afhankelijk van de vorm en de afmetingen van het gaskanaal. De keuze van het aantal punten en meetduur gebeurt volgens de **EN 15259**. Voor gasvormige componenten is een 1-puntsmeting in niet verzadigde gasstromen toegestaan indien voldaan is aan één de voorwaarden voor homogeniteit die gespecificeerd zijn in de procedure "Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen" (LUC/0/005). Bij aanwezigheid van druppels in de gasstroom, bijvoorbeeld na een natte scrubber, moet altijd een isokinetische bemonstering worden toegepast en moet er een rastermeting worden uitgevoerd. Bij afwezigheid van druppels mag de bemonstering van gasvormig NH₃ niet-isokinetisch met een rechte verwarmde sonde zonder nozzle worden uitgevoerd waarbij een constant aanzuigdebiet wordt ingesteld.

Aangezien de temperatuur van filtratie de verhouding stofgebonden en gasvormig ammoniak sterk gaat bepalen, wordt aanbevolen om steeds totaal NH₃+NH₄⁺ (in gasfase + deeltjes) te meten. De filtertemperatuur moet hierbij minimaal ingesteld worden op de temperatuur tijdens een eventuele na-conditionering van de filter.

Indien de concentratie aan gasvormig ammoniak is opgenomen in de te meten parameters (bijvoorbeeld indien de emissiegrenswaarde enkel voor gasvormig ammoniak van toepassing is), dan moet de sonde met outstack filterhuis op 105°C ingesteld worden. Bij deze temperatuur wordt condensatie of nat worden van de filter bij alle omstandigheden vermeden en bleek bij validatie een minimale vervluchtiging van ammoniumzouten van de filters op te treden. Bij toename van de temperatuur van het filterhuis tot 160°C worden NH₄Cl en NH₄NO₃ in belangrijke mate van de filter vervluchtigd en wordt de gasvormige fractie NH₃ bijgevolg overschat en de stofgebonden fractie onderschat. Indien geen stof aanwezig is, dan kan in bepaalde omstandigheden gebruik gemaakt worden van een niet-verwarmde sonde zonder filter die na de monsterneming gespoeld wordt. Een schema voor selectie van de bemonsteringsmethode en -apparatuur is weergegeven op figuur 2.

3.1 VOORBEREIDING

- Reinig de sonde en de filterhouder vóór elke reeks metingen en installeer een nieuwe filter;
- Gebruik een zuivere en droge aanzuigleiding en wasflessen (of spoel de wasflessen vóór elke bemonstering zorgvuldig met absorptievloeistof (0,1 N H₂SO₄)). Vul de wasflessen daarna met het vereiste volume absorptievloeistof; tenminste 2 wasflessen worden na mekaar geplaatst. Bij bemonstering van hete rookgassen met een hoog watergehalte kan de temperatuur van de absorptievloeistof in de wasflessen oplopen en is koeling aangewezen.

3.2 CONTROLES

- Controleer de gassnelheden in de monsternamenpunten en bereken de bemonsteringsparameters die in elk punt moeten ingesteld worden (debiet, bemonsteringsduur, ...) indien een isokinetische monsterneming vereist is,
- Controleer de bemonsteringstrein vóór elke bemonstering op lekdichtheid (voorwaarden zie procedure 'Essentiële kwaliteitvereisten voor emissiemetingen' (LUC/0/005);
- Voor elke meetreeks en tenminste 1 keer per dag moet een blanco van de uitrusting genomen worden (zie 8);
- Installeer de sonde in het gaskanaal en conditioneer het bemonsteringssysteem gedurende minstens 10 minuten, zodat de gehele bemonsteringstrein op de werkingscondities komt te staan en controleer de goede werking van de sonde;

3.3 BEMONSTERING

Als de bemonsteringsopstelling van Figuur 1 gebruikt wordt, geldt volgende procedure:

- Verwarm de sonde en het filterhuis voor;
- Registreer de gastellerstanden;
- Start de pompen en stel de vereiste aanzuigdebieten in; het aanzuigdebiet van de bemonsteringstrein voor ammoniak bedraagt ≈ 5 l/min.
De nodige aandacht moet besteed worden om te vermijden dat de inhoud van de wasflessen teruggezogen wordt ten gevolge van een onderdruk in het gaskanaal of ten gevolge van drukvariaties in de monsternemingslijn bij het opstarten van de pompen (zie 7).
- Controleer de aanzuigdebieten regelmatig en regel deze indien nodig bij. Registreer de druk, temperatuur, debieten en gastellerstanden. Als de bemonstering op verschillende punten uitgevoerd moet worden, verplaats de monsternamesonde dan van punt tot punt zonder de

pompen te stoppen en stel de bemonsteringsparameters in afhankelijk van een isokinetische bemonstering (debieten regelen) of een niet-isokinetische bemonstering (debieten of bemonsteringsduur); Bij verandering van de meetopening, moet de pomp worden uitgeschakeld. In geval van een isokinetische bemonstering met zijstroom volgens Figuur 1, kan het debiet doorheen de zijstroom constant gehouden worden.

- Aan het eind van de bemonstering wordt de hoofdpomp eerst gestopt, daarna de secundaire pomp. Registreer de gastellerstanden opnieuw. Haal de sonde uit het gaskanaal.
- Koppel de wasflessen met aanzuigleiding los van de sonde; zie 4.1.1 of 4.2.1 voor het eventueel spoelen van niet verwarmde delen;
- Sluit de wasflessen af en giet de inhoud ervan later onder zuivere omstandigheden over in recipiënten voor analyse in het laboratorium. Spoel de wasflessen na het overbrengen van de absorptievloeistof nog goed na met absorptievloeistof en voeg dit spoelsel eveneens bij de absorptievloeistof. Bepaal de totale hoeveelheid absorptievloeistof (volumetrisch of gravimetrisch minstens tot op 1 g of 1 ml nauwkeurig);

Het te bemonsteren gasvolume en de bemonsteringsduur worden bepaald door de verwachte NH₃-concentratie en de detectielimiet van de analysemethode en door de vereiste uitmiddelingsperiode. Indien een rastermeting vereist is, dan zal de bemonsteringsduur in overeenstemming zijn met de EN 13284-1. In elk geval dient de bemonsteringsduur minimaal en 30 minuten te bedragen.

3.4 ANDERE TE REGISTREREN PARAMETERS

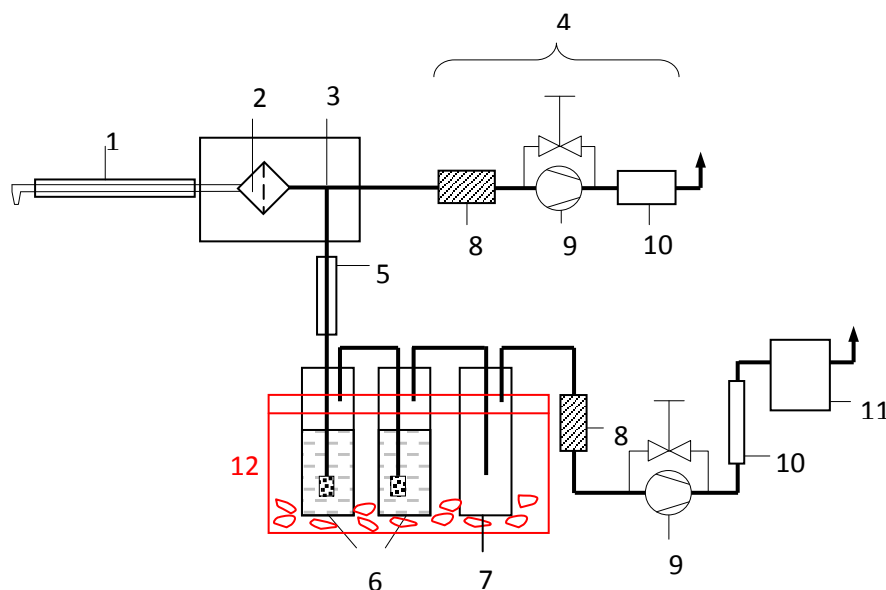
Afhankelijk van het doel van het testprogramma, kan het noodzakelijk zijn om andere parameters te meten gedurende de bemonsteringsperiode:

- Snelheden en temperatuur van de geëmitteerde gassen, samen met een continue meting van deze parameters op een referentiepunt indien het debiet niet constant is.
- Watergehalte omdat dit vaak nodig is om de NH₃-concentratie onder standaardomstandigheden uit te drukken.
- de CO₂- of O₂-concentratie.

4 UITRUSTING

4.1 BEMONSTERINGSAPPARATUUR VOOR ISOKINETISCHE BEMONSTERING

Figuur 1 geeft een voorbeeld van de bemonsteringsapparatuur voor de isokinetische bemonstering van ammoniak met zijstroom. De isokinetische bemonstering volgens EN 13284-1 vereist dikwijls aanzuigdebieten die hoger zijn dan toegelaten voor de wasflessen die bij de NH₃-bemonstering gebruikt worden. Daarom wordt bij deze opstelling na de filter slechts een deel van de gassen doorheen de wasflessen gezogen. Een bemonsteringssysteem zonder zijstroom kan eveneens toegepast worden voor de isokinetische bemonstering indien voldaan is aan de vereisten voor de absorptie-efficiëntie. De verwarmde sonde en nozzle moeten voldoen aan de vereisten van de EN 13284-1, maar aangezien deze delen dikwijls uit borosilicaatglas vervaardigd zijn en dit moeilijk te bewerken valt binnen de kleine toleranties die volgens deze norm opgelegd worden, zijn de vereisten betreffende de rand van de nozzle minder streng.



- | | |
|---|----------------------------------|
| 1 verwarmde sonde | 7 veiligheidswasfles (optioneel) |
| 2 verwarmde deeltjesfilter | 8 droger |
| 3 verwarmd T-stuk | 9 pomp |
| 4 hoofdstroom | 10 debietmeter |
| 5 verwarmde leiding | 11 gasmeter |
| 6 2 of 3 wasflessen gevuld met 0,1 N H ₂ SO ₄ | 12 Koelbad met (ijs)water |

Figuur 1: Isokinetische bemonsteringsuitrusting

4.1.1 SONDE

De sonde moet temperatuurgecontroleerd zijn:

- Op 105°C voor de bepaling van enkel gasvormig ammoniak in aanwezigheid van ammoniumstof;
- Indien totaal ammoniak gemeten wordt en een naconditionering vereist is: op een temperatuur die minimum gelijk is aan de temperatuur tijdens naconditionering van de filter;

Indien de totaalmeting van $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ niet met een andere parameter gecombineerd wordt, dan is gebruik van een niet verwarmde sonde (eventueel zonder filter bij stofvrije gassen) toegelaten. De sonde dient in dat geval na de bemonstering gespoeld te worden. Dit kan enkel toegepast worden indien met niet gesplitste gasstromen gewerkt wordt.

Koude punten tussen filterhuis en impingers moeten vermeden worden aangezien hierin ammoniak door condensatie kan achterblijven. Indien de leiding naar de wasflessen niet verwarmde delen bevat, dan dient die na de bemonstering gespoeld te worden en moet dit spoelsel mee geanalyseerd en verrekend worden. Bij gebruik van een opstelling met zijstroom dient alles voor het T-stuk en het T-stuk steeds verwarmd te worden om condensatie te vermijden.

De inwendige nozzlediameter bij de isokinetische bemonstering dient minimum 6 mm te bedragen.

4.1.2 FILTER EN FILTERHOUDER

De filter moet voldoen aan de specificaties van de EN 13284-1. Gebruik van kwartsvezelfilters wordt aanbevolen. Indien alleen totaal $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ (zonder combinatie met stof) gemeten wordt, dan kan de filter eventueel weggelaten worden. Bij gasstromen met hoge stofgehaltenes, is gebruik van hulsfilters aangewezen.

Filter en filterhuis moeten temperatuurgecontroleerd zijn:

- Op 105°C voor de bepaling van gasvormig ammoniak alleen;
- Op een temperatuur die minimum gelijk is aan de temperatuur tijdens een eventuele naconditionering van de filter indien totaal $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ gemeten wordt;

4.1.3 TE GEBRUIKEN MATERIALEN

Alle delen van de uitrusting vóór de wasflessen die in contact komen met de gassen, met inbegrip van de nozzle, dichtingen en flexibele verbindingstukken moeten tegen corrosie en hoge temperatuur bestand zijn. Het materiaal van de uitrusting mag geen NH_3 of andere in het gas te bepalen componenten adsorberen of ermee reageren.

Borosilicaatglas en titanium zijn geschikt, PTFE (polytetrafluoreen) mag ook gebruikt worden bijvoorbeeld voor dichtingen of flexibele verbindingstukken. Indien de ammoniakmeting niet met andere parameters gecombineerd wordt, dan is roestvrij staal als materiaal eveneens toegelaten.

De vereisten voor het materiaal zijn minder streng voor de delen van het bemonsteringssysteem na de wasflessen (pompen, gasmeter), maar ook hier wordt materiaal aanbevolen dat bestand is tegen corrosie.

Door een T-stuk na de filter te plaatsen kunnen gasdebieten rond 5 l/min in de aftakking naar de wasflessen voor NH_3 ingesteld worden. Het gasdebiet in de hoofdstroom dat afhankelijk is van de isokinetische instelling, ligt gewoonlijk hoger. Het bemonsteringssysteem moet zodanig ontwikkeld worden dat er geen condensatie tussen de filter en het T-stuk kan optreden. Dit kan verwezenlijkt worden door deze delen in dezelfde behuizing te verwarmen.

4.1.4 EENHEID MET POMP EN GASMETER

De eenheid met pomp en gasmeter in de hoofdstroom moet een regeling/kraan en debietsmeter hebben om te kunnen voldoen aan de isokinetische criteria. De eenheid met pomp en gasmeter in de NH_3 -bemonsteringslijn moet instelbaar zijn op ≈ 5 l/min. Vóór de pompen wordt een toestel om water te verwijderen geplaatst, een condensor of droger bijvoorbeeld. De pomp zelf moet lek dicht zijn.

maximum toelaatbare kalibratie-onzekerheden

gasmeter (volume): 2%

temperatuursmeting ter hoogte van de gasmeter: 2,5 K

Absolute druk ter hoogte van de gasmeter: 1%

4.1.5 WASFLESSEN

In de door VITO uitgevoerde validatiestudie (Swaans et al, 2007) werd gebruik gemaakt van 2 impingers uit borosilicaatglas in serie elk met een volume van 250 ml per impinger. Een schets van de impingers is in het verslag opgenomen. Beide impingers werden met ongeveer 100 ml absorptievloeistof gevuld. Bij de hoogst gegenereerde concentratie van $\approx 5000 \text{ mg NH}_3/\text{Nm}^3$ werden drie impingers in serie geplaatst en werd de laatste impinger afzonderlijk geanalyseerd om eventuele doorbraak te controleren. In de derde impinger werd maximum 0,08% van de totaal bemonsterde hoeveelheid ammoniak gemeten. Tot een NH_3 -concentratie van 5000 mg/m^3 blijkt gebruik van twee impingers dus voldoende bij het geteste aanzuigdebiet van 5 l/min en een gebruikte hoeveelheid absorptievloeistof in de eerste 2 impingers na spoelen van $\approx 300 \text{ ml}$.

De absorptie-efficiëntie kan gecontroleerd worden door twee of meer wasflessen na mekaar te plaatsen en de laatste wasfles na de monsterneming afzonderlijk te analyseren. De voorwaarden voor de bepaling van de absorptie-efficiëntie en het criterium zijn opgenomen onder 8.

Bij bemonstering van hete rookgassen met een hoog watergehalte kan de temperatuur van de absorptievloeistof in de wasflessen oplopen en is koeling aangewezen.

4.1.6 BAROMETER

De atmosferedruk moet gekend zijn om het aangezogen gasvolume om te rekenen naar normaalomstandigheden. De meetonzekerheid moet beter zijn dan 1kPa (10 mbar).

4.2 BEMONSTERINGSAPPARATUUR VOOR NIET-ISOKINETISCHE BEMONSTERING

Als de te bemonsteren gasstroom geen druppels en geen ammoniumstof bevat of indien enkel gasvormig NH_3 gemeten moet worden in een gasstroom zonder druppels maar met ammoniumstof, dan mag een niet-isokinetische bemonstering worden uitgevoerd.

Indien kan aangetoond worden dat de gasstroom voldoende homogeen is, dan moet slechts op één punt van het gaskanaal bemonsterd worden. Het monstername-punt wordt in het midden van het gaskanaal gekozen of in het geval van een gaskanaal met een grote diameter op een afstand van minstens 1 meter van de binnenwand.

Voor de niet-isokinetische bemonstering kan dezelfde opstelling van Figuur 1 gebruikt worden, maar is onderdeel 4 optioneel. De monsterneming mag uitgevoerd worden met een rechte verwarmde sonde zonder nozzle.

4.2.1 SONDE

Als sonde mag een rechte glazen buis met een inwendige diameter van 5 tot 8 mm gebruikt worden zonder speciale vereisten voor de nozzle. De sonde moet verwarmd worden en de temperatuur dient gecontroleerd te worden. Onverwarmde zones in de buurt van de verbinding naar het filterhuis moeten vermeden worden.

Delen tussen de filter en de wasflessen die niet verwarmd zijn, moeten na de bemonstering gespoeld worden en dit spoelsel moet mee geanalyseerd en verrekend worden.

4.2.2 DEELTJESFILTER

Zie de isokinetische bemonstering

4.2.3 VERBINDINGSSTUK TUSSEN DE VERWARMEDE DEELTJESAFSCHEIDER EN DE WASFLESSEN

De verbindingsleiding tussen de deeltjesfilter en de wasflessen werd reeds besproken bij de isokinetische bemonstering. Om condensatie te vermijden, worden alle delen van het verbindingsstuk die achteraf niet gespoeld worden, verwarmd.

4.2.4 MATERIALEN

Zie de isokinetische bemonstering.

5 REAGENTIA

5.1 ABSORPTIEVLOEISTOF

Als absorptievloeistof wordt 0,1 N H₂SO₄ voorgeschreven. Voeg al roerend langzaam 2,8 ml 96% zwavelzuur geconcentreerd toe aan een 1 l-maatkolf gevuld met ongeveer 900 ml water en leng vervolgens met water aan tot 1 liter. Alternatief kunnen eveneens geconcentreerde volumetrische oplossingen in ampoulevorm voor de bereiding van de absorptievloeistof 0,1 N H₂SO₄ door verdunning gebruikt worden.

In een validatie-onderzoek (Swaans et al, 2007) werd in het geteste gebied, dit wil zeggen tot een ammoniakconcentratie van 50 mg/Nm³, geen significant verschil vastgesteld tussen de gemiddelde terugvindingen ten opzichte van de gegenereerde ammoniakconcentratie bij gebruik van 0,1 of 0,01 N H₂SO₄ als absorptievloeistof. Tot een ammoniakconcentratie van 50 mg/Nm³ kan dus eveneens 0,01 N H₂SO₄ als absorptievloeistof gebruikt worden.

5.2 WATER

Voor de bereiding van de absorptievloeistof moet gedeïoniseerd ammoniumvrij water gebruikt worden.

6 ANALYSEPROCEDURE

Volgende methoden voor analyse van ammonium of ammonium-stikstof in de absorptie-oplossing kunnen toegepast worden:

- Fotometrische bepaling van ammonium volgens WAC/III/E/020/ISO 7150
- Bepaling van ammonium met ionchromatografie (EPA CTM-027, ISO 14911)
- Bepaling van ammonium-stikstof met doorstroomanalyse (CFA en FIA) en spectrofotometrische detectie (WAC/III/E/021, ISO 11732)
- Bepaling van ammonium met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie (WAC/III/C/002, ISO/DIS 15923-1)

De kalibratiestandaarden bij de analyse moeten steeds worden aangemaakt in eenzelfde medium als waarin de stalen gemeten worden, **tenzij kan aangetoond worden dat het medium geen invloed heeft**. Indien de stalen vooraf geneutraliseerd worden, dan kan een ijklijn in water worden gebruikt.

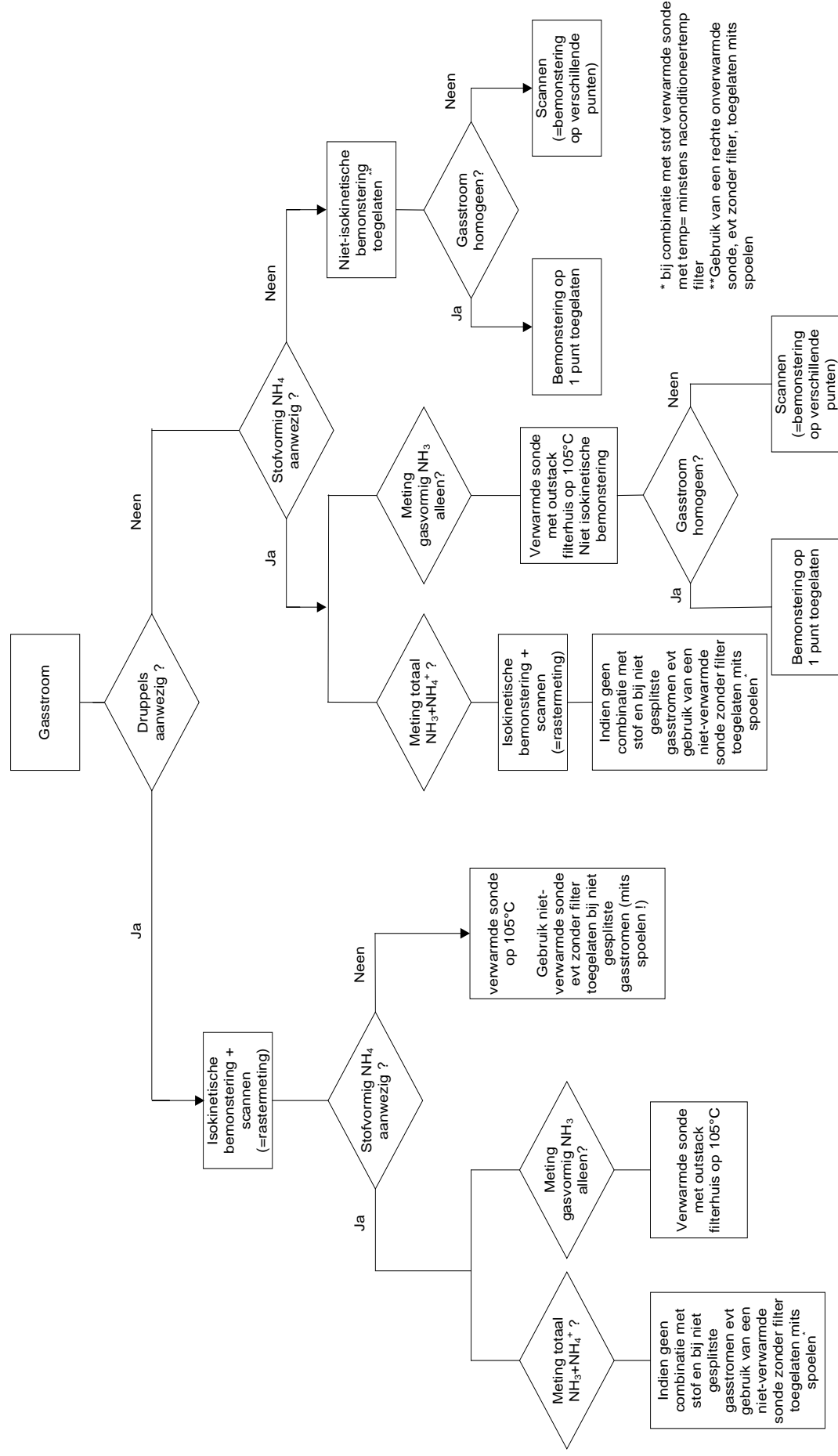
Bij toepassing van een discreet analysesysteem, dient per meetplaats minstens éénmalig en bij elke belangrijke proceswijziging aangetoond te worden dat er geen matrixinterferentie is door:

- Analyse van het staal met minimum 1 dopering waarvan de bias t.o.v. de theoretische waarde max. 10% mag bedragen.
- Het uitvoeren van minstens 2 verdunningen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen.

Het meetbereik van een meetmethode voor lucht moet volgens Vlare II een gebied bestrijken van 0,1 tot 3 keer de emissiegrenswaarde (art. 4.4.4.2). Op basis van de detectielimiet van de analysemethode, de hoeveelheid absorptievloeistof en het aangezogen gasvolume moet in functie van de geldende emissiegrenswaarde gecontroleerd worden of de ondergrens gehaald kan worden.

Er zijn twee mogelijkheden voor combinatie van de NH₃-meting met stof:

- Indien enkel gasvormig NH₃ bepaald dient te worden: verwarming van de filter tijdens de meting op 105°C en een naconditionering van de filter op 160°C conform de EN 13284-1; de filter moet in dit geval niet geanalyseerd worden en wordt enkel nagewogen voor stof.
- Meting van totaal NH₃+NH₄⁺: verwarming van de filter tijdens de meting op 160°C. Na de meting wordt eerst een na-weging van de filter uitgevoerd. Daarna wordt de filter met water gedesorbeerd en wordt deze vloeistof zoals de absorptievloeistof(fen) uit de impingers op ammonium geanalyseerd. In de uitgevoerde validatiestudie (Swaans et al., 2007) werden de kwartsvezel vlakfilters (Munktell MK360 diameter 50 mm) één keer met 20 ml gedesorbeerd. Na bezinking van de filterfragmenten in de vial, werd de bovenstaande vloeistoffase voor analyse gebruikt.



* bij combinatie met stof verwarmde sonde met temp= minstens naconditioneer-temp filter
 **Gebruik van een rechte onverwarmde sonde, evt zonder filter, toegelaten mits spoelen

Figuur 2: Schema voor selectie van bemonsteringsmethode en -apparatuur

7 BEREKENINGEN

7.1 AANGEZOGEN GASVOLUME ONDER NORMAALOMSTANDIGHEDEN

Droge gasmeter met voorafgaande droging van de gasstroom over een silicagelpatroon

$$V_n = V_{T,p} \cdot \frac{273,15}{T} \cdot \frac{p}{1013,25}$$

met V_n : volume onder normaalcondities ($p_n = 1013,25$ mbar, $T_n = 273,15$ K) in Nm^3 , droog
 $V_{T,p}$: volume onder actuele condities van temperatuur en druk in de gasmeter in m^3 , droog
 T : temperatuur in de gasmeter in K
 p : druk in de gasmeter, in mbar (=atmosfeerdruk in de opstelling van Figuur 1)

7.2 NH₃-CONCENTRATIE IN DE GASSTROOM

7.2.1 GASVORMIG NH₃ (BIJ 105°C)

$$C_{NH_3}(\text{gas}) = \frac{C(\text{impingers}, 105^\circ\text{C}) \times a \times \frac{17}{18}}{V_n}$$

met:

$C_{NH_3(\text{gas})}$: de concentratie aan gasvormig ammoniak in de gasstroom bij normaaldruk en -temperatuur (resp. 1013,25 mbar en 273,15 K), in mg per Nm^3 (droog)

$C_{(\text{impingers}, 105^\circ\text{C})}$: de gemeten NH_4^+ -concentratie in de absorptieoplossing uit de wasflessen in mg/ml bij een filtertemperatuur tijdens de bemonstering van 105°C; bij deze temperatuur treedt minimale vervluchtiging van zouten van de filter op en wordt dus voornamelijk gasvormig NH_3 in de impingers geabsorbeerd.

a : het totale volume van de absorptievloeistof in ml

Indien men bij 105°C de totale hoeveelheid $NH_3 + NH_4^+$ in gasfase +deeltjes wil kennen, dan wordt de filter gedesorbeerd en eveneens op ammonium geanalyseerd:

$$C_{NH_3}(\text{stof}) = \frac{C(\text{filter}, 105^\circ\text{C}) \times b \times \frac{17}{18}}{V_n}$$

$C_{NH_3(\text{stof})}$: de concentratie ammonium in de deeltjesfase, uitgedrukt als NH_3 bij normaaldruk en temperatuur (resp. 1013,25 mbar en 273,15 K), in mg per m^3 (droog)

$C_{(\text{filter}, 105^\circ\text{C})}$: de NH_4^+ -concentratie in de desorptieoplossing van de filter in mg/ml bij een filtertemperatuur tijdens bemonstering van 105°C

b : volume vloeistof in ml voor desorptie van de filter

V_n : het aangezogen gasvolume, in Nm^3 (droog)

7.2.2 TOTAAL NH₃+NH₄⁺ IN BEIDE FASEN

$$C(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+) \text{ totaal, uitgedrukt als NH}_3 = \frac{C(\text{impingers}) \times a \times \frac{17}{18}}{V_n} + \frac{C(\text{filter}) \times b \times \frac{17}{18}}{V_n}$$

Met:

C(NH₃+NH₄⁺) totaal, uitgedrukt als NH₃:

de totale concentratie NH₃+NH₄⁺ in beide fasen (gas+deeltjes) in de gasstroom bij normaaldruk en -temperatuur (resp. 1013,25 mbar en 273,15 K), uitgedrukt als mg NH₃ per Nm³ (droog); indien de temperatuur van de filter groter is dan 105°C, dan is enkel deze totale concentratie betekenisvol aangezien deze temperatuur de verhouding stofgebonden en gasvormig ammoniak sterk gaat bepalen.

C_(impingers): de gemeten NH₄⁺-concentratie in de absorptieoplossing uit de impingers in mg/ml; afhankelijk van de filtertemperatuur tijdens de bemonstering zal gasvormig ammoniak + vluchtig NH₄⁺ (bv zouten die bij de filtertemperatuur afdampen) in de impingers bemonsterd worden;

a: het totale volume van de absorptievloeistof in ml

C_(filter): de gemeten NH₄⁺-concentratie in de desorptieoplossing van de filter in mg/ml; afhankelijk van de temperatuur tijdens de bemonstering zal de vluchtige fractie van de filter verdwenen zijn.

b: volume vloeistof in ml voor desorptie van de filter

V_n: het aangezogen gasvolume, in Nm³ (droog)

7.2.3 CONCENTRATIE GASVORMIG NH₃ OF TOTAAL NH₃+NH₄⁺ BIJ EEN REFERENTIE-ZUURSTOFGEHALTE

Indien de concentratie gasvormig NH₃ of de totale concentratie NH₃+NH₄⁺ moet uitgedrukt worden bij een referentie-zuurstofgehalte om te corrigeren voor verdunning dan moet de resp. concentratie vermenigvuldigd worden met de factor:

$$\frac{21 - \text{O}_{2\text{ref}}}{21 - \text{O}_{2\text{gemeten}}}$$

(belangrijke opmerking: indien de kalibratie van de zuurstofmonitor op 20,95% wordt uitgevoerd, dan moet in bovenstaande formule ook met 20,95% in plaats van 21% zuurstof gerekend worden)

met O_{2ref}: het zuurstofpercentage bij de referentiecondities voor het droog gas
O_{2gemeten}: het gemeten zuurstofpercentage in het droog gas

8 AANDACHTSPUNTEN

De kritische punten werden reeds in voorgaande punten aangehaald, maar worden hier nog eens samengevat:

- Indien enkel gasvormig ammoniak bepaald moet worden, dan moet de sonde met filter op 105°C ingesteld worden. Tijdens de bemonstering moet een meting en registratie van de temperatuur aan de filter uitgevoerd worden. De temperatuur moet in het rapport vermeld worden.
- Bij aanwezigheid van druppeltjes is altijd een isokinetische bemonstering en een rastermeting vereist.
- Bij afwezigheid van stof kan bij een meting met een opstelling zonder zijstroom een niet-verwarmde sonde zonder filter worden gebruikt die na de monsterneming gespoeld wordt.
- Koude punten tussen het filterhuis en de wasflessen moeten vermeden worden. Delen tussen de filter en de wasflessen die niet verwarmd zijn, moeten na de bemonstering gespoeld worden en deze spoelvoeistof moet dan mee geanalyseerd worden. Bij gebruik van een opstelling met zijstroom dient alles voor het T-stuk en het T-stuk steeds verwarmd te worden om condensatie te vermijden.
- Als er onderdruk in het gaskanaal aanwezig is of drukvariaties in de monsternamelijs bij het opstarten van de pompen, moet vermeden worden dat de inhoud van de impingers teruggezogen wordt; indien met gesplitste gasstromen gewerkt wordt, dan wordt bij het opstarten eerst de pomp van de secundaire NH₃-bemonsteringslijn aangeschakeld (≈ 5 l/min) en pas daarna de hoofdpomp (hoger aanzuigdebiet). Op het einde van de bemonstering wordt de hoofdpomp eerst gestopt, daarna de pomp van de secundaire lijn voor de NH₃-bemonstering.
- De voorwaarden waarbij de gasvormige componenten in niet-verzadigde gasstromen op 1 punt gemeten mogen worden, zijn in de procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen' (LUC/0/005) opgenomen. Indien hieraan niet voldaan is, dan moet een rastermeting volgens EN 13284-1 worden uitgevoerd.
- Een veldblanco moet steeds genomen, geanalyseerd en gerapporteerd worden. Dit dient te gebeuren volgens de procedure die in de procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen' (LUC/0/005) voor HCl en andere parameters is vastgelegd. De concentratie in de blanco moet kleiner zijn dan 10% van de EGW.
- De voorwaarden voor uitvoering van de lekttest staan beschreven in de procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen' (LUC/0/005).
- De efficiëntie van de wasflessen moet minstens bij de gekozen bemonsteringsuitrusting en bemonsteringscondities (aanzuigdebiet, tijd) bepaald worden door afzonderlijke analyse van de absorptie-oplossing uit de laatste wasfles. Het gasdebiet, vulling met vloeistof, de vorm en diameter van de tip, en afstand tot de bodem zijn kritische parameters. Voor de absorptie-efficiëntie worden de vereisten uit de HCl norm EN 1911:2010 overgenomen:
 - Ofwel mag er maximum 5% gasvormig NH₃ in de laatste wasfles aanwezig zijn;
 - Of de inhoud van de laatste wasfles komt overeen met een concentratie die lager is dan een concentratie overeenkomstig 5 keer de analytische detectielimiet.
- Nauwkeurigheid van de gasvolumemeting: voor de gastellers geldt een maximale kalibratie-onzekerheid van 2 %.

9 VALIDATIE

In het algemeen moet een meetmethode in het kader van Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde. Voor normmethodes moeten volgende parameters gevalideerd worden:

- (Intra-) reproduceerbaarheid;
- Juistheid, bijvoorbeeld uit ringtestgegevens;
- Werkgebied;
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens ;
- Meetonzekerheid;

Indien mogelijk dienen deze prestatiekenmerken gevalideerd te worden voor de combinatie van bemonstering en aansluitende analyse. Indien niet mogelijk dient de validatie minimaal op de analysemethode uitgevoerd te worden en dit conform de procedure CMA/6/A. In deze procedure zijn eveneens definities voor de verschillende prestatiekenmerken opgenomen.

De bepalinglimiet van de meetmethode dient minimaal overeen te komen met een tiende van de emissiegrenswaarde. Indien een sectorale emissiegrenswaarde van 10 mg NH₃/Nm³ van toepassing is, moet de gebruiker kunnen aantonen dat de bepalingsgrens 1 mg/Nm³ of lager is. Een bepalingsgrens van 1 mg NH₃/Nm³ in de gasfase, komt overeen met een bepalingsgrens beneden 0,5 mg/l in de onverdunde absorptievloeistof, in de veronderstelling van een staalvolume van 150 liter en een finaal vloeistofvolume van 300 ml of meer.

10 MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient voor de bepaling van NH₃ in een gaskanaal te beschikken over een evaluatie van de meetonzekerheid waarbij rekening moet gehouden worden met de bijdragen van de bemonstering enerzijds en van de analyse anderzijds. De meetonzekerheid kan berekend worden volgens de "Guide to the expression of uncertainty of measurement" of kortweg GUM of via de alternatieve "top-down" methode die in procedure CMA/6/B beschreven wordt. De meetonzekerheid dient rond de emissiegrenswaarde te worden bepaald maar een berekening ervan moet kunnen worden uitgevoerd bij elke gemeten concentratie.

EN 1911 (2010) bevat een evaluatie van de meetonzekerheid voor gasvormige chlorides volgens de GUM die als basis voor alle natchemische monsternemingen gehanteerd kan worden.

Experimenteel vastgestelde meetonzekerheid vanuit het validatie-onderzoek van 2007

In 2007 werd een uitgebreide validatie van de natchemische monsterneming van gasvormig NH₃ uitgevoerd (Swaans et al, 2007). Uit deze validatietesten werd voor alle geteste concentratieniveaus een uitgebreide meetonzekerheid volgens de bias+2s methode berekend. De resultaten zijn in tabel 2 weergegeven.

Gemiddeld wordt volgens deze methode een uitgebreide meetonzekerheid van 8,1% bekomen.

Tabel 2 : Meetonzekerheid op de bepaling van NH₃ in een gasstroom volgende de bias+2s-methode

Gegenereerde NH ₃ -concentratie mg/Nm ³	% recovery tov aanmaak	% bias= 100-% recovery	% rsd	Meetonzekerheid= Abs(bias) (%) + 2rsd (%)
0,52	97,2	-2,8	3,8	10,4
47,0	93,3	-6,7	1,9	10,5
47,0	98,0	-2,0	4,3	10,6
48,1	100	0	1,8	3,6
48,1	98,7	-1,3	5,1	11,5
48,1	97,4	-2,6	2,3	7,2
48,1	98,9	-1,1	2,7	6,5
49,8	99,4	-0,6	1,9	4,4
52,9	94,0	-6,0	1,2	8,4
15,0	100,7	+0,7	4,9	10,5
4819	99,1	-0,9	2,1	5,1
			gem	8,1

Abs= absolute waarde

Indien totaal NH₃+NH₄⁺ gemeten wordt, dan moet de onzekerheid op de bepaling van de hoeveelheid ammonium op de filter eveneens in rekening worden gebracht. Deze onzekerheid bestaat uit:

- Onzekerheid op de analysemethode;
- Onzekerheid op de bepaling van de hoeveelheid desorptievloeistof;
- Desorptie-efficiëntie;

11 REFERENTIES

Validatie van een meetmethode voor NH₃ in emissies

W. Swaans, R. De Fré, G. Otten, E. Damen, J. Daems, W. Aerts en N. Moonen

VITO verslag 2007/MIM/R/81, augustus 2007

<http://www.emis.vito.be/validatieverslagen>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)

Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen (LUC/0/005)

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

NEN 2826: 1999

Luchtkwaliteit - Uitwerp door stationaire puntbronnen

Monsterneming en bepaling van het gehalte aan gasvormig ammoniak

EPA Conditional Test method CTM-027

Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources

Draft 8/14/97

<http://www.epa.gov/ttn/emc/ctm.html>

ISO 7150-1:1984

Water quality – Determination of ammonium – Part 1:

Manual spectrometric method

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/III/E/020

Bepaling van ammoniakale stikstof door manuele spectrofotometrie

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-water>

ISO 11732:2005

Water quality – Determination of ammonium nitrogen –

Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/III/E/021

Bepaling van het gehalte aan ammoniakale stikstof met behulp van doorstroomanalyse

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-water>

Bepaling van ionen met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie – ammonium, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat

WAC/III/C/002

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-water>

ISO 14911:1998

Water quality – Determination of dissolved Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ using ion chromatography – Method for water and waste water

ISO/DIS 15923-1:2011

Water quality - Determination of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection - Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfate

EN 13284-1: 2001

Stationary source emissions - Determination of low range mass concentration of dust - part 1: manual gravimetric method

EN 1911:2010

Stationary source emissions - Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl - Reference method

EN 15259: 2007

Luchtkwaliteit- Meting van emissies van stationaire bronnen – Eisen voor meetvlakken en meetlocaties en voor doelstelling, meetplan en rapportage van de meting

Compendium voor monsterneming en analyse (CMA) in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA)

Methode CMA/6/A Prestatiekenmerken

Methode CMA/6/B Meetonzekerheid

<http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>

NBN ENV 13005: 2003

Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid

Guide to the expression of uncertainty in measurement