

Bepaling van het gehalte gasvormig of totaal NH₃ in een geleide gasstroom

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	4
3	Bemonsteringsprocedure	4
3.1	Vorbereiding	5
3.2	Controles	5
3.3	Bemonstering	5
3.4	Andere te registreren parameters	6
3.5	Combinatie met stof	6
4	Uitrusting	7
4.1	Bemonsteringsapparatuur voor isokinetische bemonstering	7
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	9
4.1.5	Wasflessen/impingers	9
4.1.6	Barometer	9
4.2	Bemonsteringsapparatuur voor niet-isokinetische bemonstering	10
5	Reagentia	12
5.1	Absorptievloeistof	12
5.2	Water	12
6	Analyseprocedure	12
7	Berekeningen	13
7.1	Aangezogen gasvolume onder normaalomstandigheden	13
7.2	NH ₃ -concentratie in de gasstroom	13
7.2.1	Gasvormig NH ₃ eventueel samen met totaal NH ₃ +NH ₄ ⁺ in beide fasen	13
7.2.2	Totaal NH ₃ +NH ₄ ⁺ in beide fasen (zonder noodzaak tot toetsing van enkel gasvormig NH ₃ binnen een wettelijk kader)	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	Performantiecriteriën en meetonzekerheid	17
11	Referenties	18

1 TOEPASSINGSGEBIED

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

Tijdens validatie werden eveneens parallelmetingen verricht met een tuneable laser monitor, die enkel gasvormig ammoniak meet en 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

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 het meten van gasvormig NH_3 (1) is de norm NBN EN ISO 21877 van toepassing. Alle verbindingen die vluchtig zijn bij de bemonsteringstemperatuur en die tijdens de bemonstering door dissociatie ammoniumionen in de absorptieoplossing produceren worden met deze methode gemeten. De methode geeft dus het gehalte aan vluchtig ammoniak in het afgas. 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):

Voor het meten van gasvormig ammoniak is de norm NBN EN ISO 21877 van toepassing. Gasvormig ammoniak wordt opgevangen in 0,1 N H₂SO₄ (0,05 M) absorptievloeistof en vervolgens geanalyseerd met ionchromatografie of spectrofotometrie.

Meting totaal NH₃+NH₄⁺ (2): Voor de bepaling van totaal NH₃+NH₄⁺ moet naast de analyse van ammonium in de absorptievloeistof eveneens de filter afzonderlijk geanalyseerd worden door desorptie met water. 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 (=naconditioneerstemperatuur filter conform EN 13284-1 §8.4) of een andere conventionele temperatuur (desgevallend bij massaverlies door vervluchtiging van ammoniumzouten) bedragen; NH₄⁺ op de filter en NH₃+NH₄⁺ in de vluchtige fractie (= in impingers) wordt geanalyseerd. Ammoniumzouten die van de filter vervluchtigen worden in de wasflessen gemeten.

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

Indien gasvormig ammoniak is opgenomen in de te meten parameters, dan zijn de bepalingen uit (1) van toepassing.

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 van 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 sonde zonder nozzle worden uitgevoerd waarbij een constant aanzuigdebiet wordt ingesteld.

Een schema voor selectie van de bemonsteringsmethode en -apparatuur is weergegeven in figuur 2. Indien bijvoorbeeld gasvormig ammoniak gemeten dient te worden bij aanwezigheid van druppels en stof - dat vaste ammoniumzouten kan bevatten - in het afgas, dan moet steeds met een verwarmde sonde en een verwarmde deeltjesfilter buiten het afgaskanaal ('out-stack') isokinetisch bemonsterd worden waarbij in deze LUC-methode aanvullend aan de norm een gecontroleerde temperatuur van 105°C voorgeschreven wordt. Bij deze temperatuur wordt condensatie of nat worden van de filter vermeden, terwijl de verdamping van ammoniumzouten minimaal is. Bij toename van de temperatuur van het filterhuis tot 160°C worden NH₄Cl en NH₄NO₃ in belangrijke mate van de filter vervluchtigd.

Bij afwezigheid van druppels in het afgas mag een niet-isokinetische bemonstering voor de bepaling van gasvormig ammoniak uitgevoerd worden en heeft het gebruik van een deeltjesfilter in het afgaskanaal ('in-stack') de voorkeur omdat dit geen aparte verwarming vereist. Alternatief kan met out-stack filter op 105°C bemonsterd worden.

In het bemonsteringsschema van Figuur 2 zijn onder bepaalde omstandigheden enkele vereenvoudigingen ten opzichte van de norm NBN EN 21877 toegelaten. Bij afwezigheid van stof kan zonder filter worden gewerkt en bij niet gesplitste gasstromen eventueel ook een niet verwarmde sonde worden gebruikt die na de bemonstering wordt uitgespoeld.

3.1 VOORBEREIDING

- Reinig de sonde en de filterhouder vóór elke reeks metingen en installeer een nieuwe filter (indien van toepassing).
- 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; 2 wasflessen worden na mekaar geplaatst. Bij bemonstering van hete rookafgassen 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.
- [...]
- Verwarm de sonde en het filterhuis voor tot de vereiste temperatuur indien van toepassing en controleer de goede werking van de sonde;
- Controleer de bemonsteringstrein bij deze temperatuur - indien de veiligheid dat toelaat -vóór elke bemonstering op lektheid (voorwaarden zie procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen' (LUC/0/005))
- Voor elke meetreeks en tenminste 1 keer per dag moet een blanco van de uitrusting genomen worden (zie 8).

3.3 BEMONSTERING

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

- [...]
- Installeer de voorverwarmde sonde in het gaskanaal [...]; bij gebruik van een filter in de schoorsteen op afgastemperatuur, dient filter- en filterhuis eerst op afgastemperatuur geconditioneerd te worden om condensatie op de filter te vermijden;
- Registreer de gastellerstanden.
- Start de pompen en stel de vereiste aanzuigdebieten in; zie 4.1.5 voor het aanzuigdebiet van de bemonsteringstrein voor ammoniak. 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 8).
- 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.

- 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 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 uitmiddellingsperiode. Indien een rastermeting vereist is, dan zal de bemonsteringsduur in overeenstemming zijn met de EN 15259. In elk geval dient de bemonsteringsduur minimaal 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.

3.5 COMBINATIE MET STOF

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

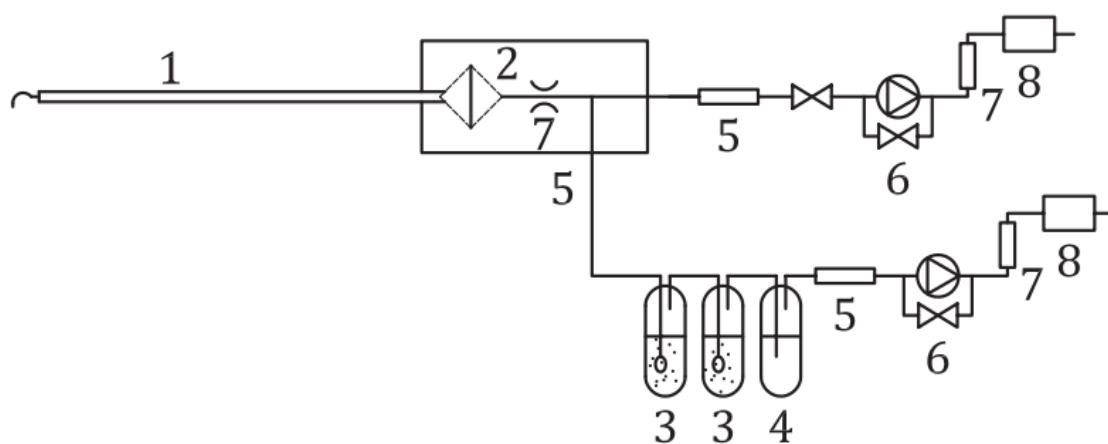
- Indien enkel gasvormig NH₃ bepaald dient te worden: bij afwezigheid van druppels verwarming van de filter tijdens de meting bij voorkeur in de schoorsteen ('in-stack') of alternatief buiten de schoorsteen ('out-stack') op 105°C; bij aanwezigheid van druppels en ammoniumstof out-stack op 105°C; in beide gevallen met een naconditionering van de filter op 160°C of andere conventionele temperatuur (desgevallend bij massaverlies door vervluchtiging van ammoniumzouten) 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 en bij naconditionering op 160°C of andere conventionele temperatuur (desgevallend bij massaverlies door vervluchtiging van ammoniumzouten). De filtertemperatuur moet minimaal gelijk zijn aan de temperatuur tijdens een eventuele naconditionering van de filter. 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.

- De ‘andere conventionele temperatuur’ waarvan hierboven sprake kan opgelegd zijn als bijzondere voorwaarde in de omgevingsvergunning.

4 UITRUSTING

4.1 BEMONSTERINGSAPPARATUUR VOOR ISOKINETISCHE BEMONSTERING

Figuur 1 geeft een voorbeeld van de bemonsteringsapparatuur voor de isokinetische bemonstering van ammoniak met zijstroom conform de norm NBN EN ISO 21877. De isokinetische bemonstering 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 via een secundaire bemonsteringslijn. In zowel de hoofdlijn als de secundaire bemonsteringslijn is een gasmeter en pomp opgenomen. Een bemonsteringssysteem zonder zijstroom kan eveneens toegepast worden voor de isokinetische bemonstering indien voldaan is aan de vereisten voor de absorptie-efficiëntie.



- | | |
|--|---|
| 1 verwarmde sonde met nozzle | 5 droogtoren
(enkel voor een droge gasvolumemeter) |
| 2 verwarmde deeltjesfilter | 6 pomp |
| 3 wasflessen/impingers gevuld met 0,1 N H ₂ SO ₄ | 7 debietmeter na de filter of voor de gasvolumemeter |
| 4 veiligheidswasfles (optioneel) | 8 gasvolumemeter |

Figuur 1: Isokinetische bemonsteringsuitrusting met zijstroom (bron: NBN EN ISO 21877)

4.1.1 SONDE

De bemonsteringssonde is een buis met een inlaat van titanium, kwartsglas, borosilicaatglas of PTFE die verwarmd wordt:

- bij aanwezigheid van druppels in het afgas, 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 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 wasflessen 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. In de EN 15259 zijn meer details betreffende de isokinetische bemonstering opgenomen.

4.1.2 FILTER EN FILTERHOUDER

Als filter moet een kwartsvezel vlakfilter toegepast worden. 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:

- bij aanwezigheid van druppels in het afgas op 105°C voor de bepaling van gasvormig ammoniak alleen in aanwezigheid van ammoniumstof;
- 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.

Kwartsglas, borosilicaatglas en titanium zijn geschikt, PTFE (polytetrafluoreen) mag ook gebruikt worden bijvoorbeeld voor dichtingen of flexibele verbindingstukken.

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 lagere gasdebieten 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 NH₃-bemonsteringslijn moet instelbaar zijn op het vereiste aanzuigdebiet (zie onder 4.1.5 voor het debiet tijdens validatie ingesteld door het referentielaboratorium). Vóór de pompen wordt een toestel om water te verwijderen geplaatst, een condensor of droger bijvoorbeeld. De pomp zelf moet lekdicht zijn.

De maximum toegelaten relatieve uitgebreide onzekerheid van de gasvolumemeter en van de temperatuur- en drukmeting ter hoogte van de gasmeter is opgenomen in procedure LUC/0/005.

4.1.5 WASFLESSEN/IMPINGERS

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 validatieverslag 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 NH₃-concentratie van 5000 mg/m^3 is 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 norm NBN EN ISO 21877 laat zowel het gebruik toe van wasflessen met frit (frit porositeit D1 of fijner) voor laag debiet als impingers voor hoog debiet. De absorptie-efficiëntie moet gecontroleerd worden door twee of meer wasflessen/impingers na mekaar te plaatsen en de laatste wasfles/impinger na de monsterneming afzonderlijk te analyseren. De absorptie-efficiëntie moet tenminste 95% bedragen. Indien het criterium voor de absorptie-efficiëntie in de eerste wasfles/impinger niet gehaald kan worden bij zeer lage concentraties, dan dient de concentratie in de tweede wasfles/impinger beneden de bepalingslimiet te liggen.

Bij bemonstering van hete ~~rook~~afgassen met een hoog watergehalte kan de temperatuur van de absorptievloeistof in de wasflessen/impingers oplopen en is koeling aangewezen.

Bij gebruik van wasflessen met frit in aanwezigheid van stof mag de filter nooit weggelaten worden omwille van verstoppingsgevaar.

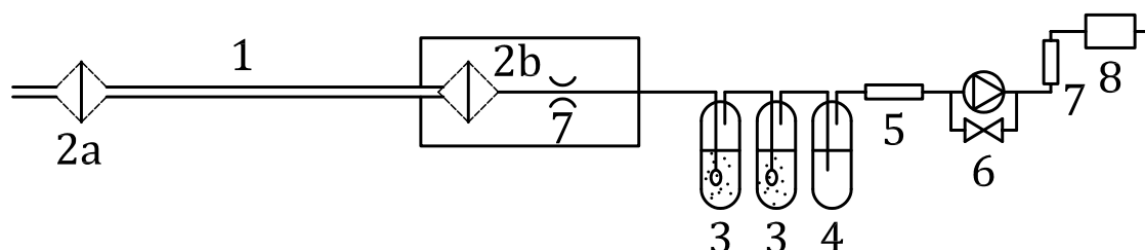
4.1.6 BAROMETER

De atmosfeerdruk moet gekend zijn om het aangezogen gasvolume om te rekenen naar normaalomstandigheden. Indien de gasmeter het laatste onderdeel van de bemonsteringsopstelling is, dan kan de druk ten opzichte van de atmosfeerdruk verwaarloosd worden en de absolute druk in de gasmeter aan de atmosfeerdruk gelijkgesteld worden. De maximum toegelaten relatieve uitgebreide onzekerheid van de drukmeting ter hoogte van de gasmeter is opgenomen in procedure LUC/0/005.

4.2 BEMONSTERINGSAPPARATUUR VOOR NIET-ISOKINETISCHE BEMONSTERING

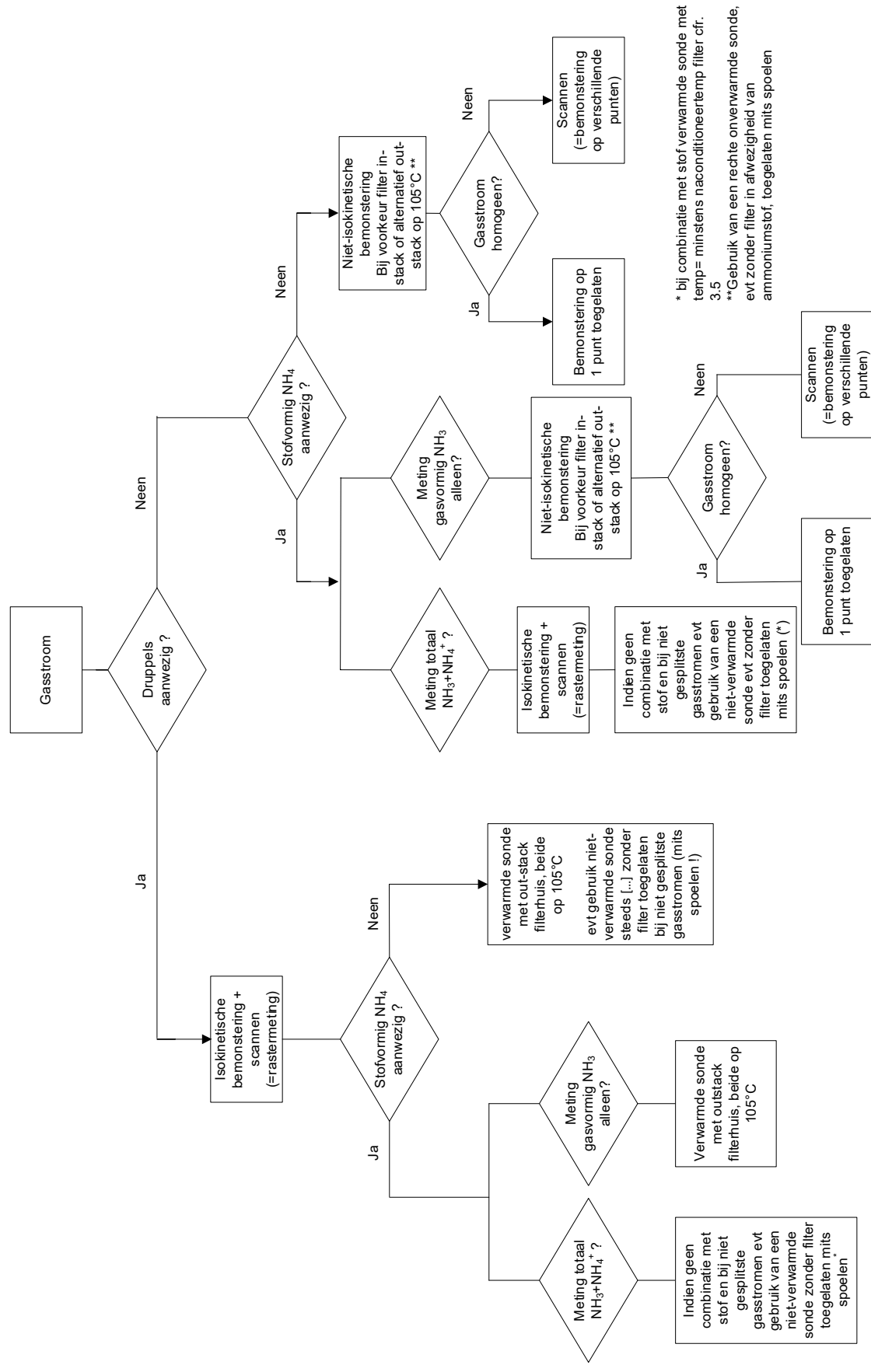
Als de te bemonsteren gasstroom geen druppels en geen ammoniumstof bevat of indien enkel gasvormig NH₃ gemeten moet worden in een gasstroom zonder druppels maar met ammoniumstof, dan mag een niet-isokinetische bemonstering worden uitgevoerd.

Figuur 2 geeft een voorbeeld van een niet-isokinetisch bemonsteringssysteem volgens de norm NBN EN ISO 21877. De monsterneming mag alternatief uitgevoerd worden met een rechte onverwarmde sonde zonder nozzle mits spoelen.



- | | |
|--|---|
| 1 verwarmde sonde | 5 droogtoren
(enkel voor een droge gasvolumemeter) |
| 2a in-stack deeltjesfilter | 6 pomp |
| 2b verwarmde deeltjesfilter | 7 debietmeter na de filter of voor de
gasvolumemeter |
| 3 wasflessen/impingers gevuld met 0,1 N H ₂ SO ₄ | 8 gasvolumemeter |
| 4 veiligheidswasfles (optioneel) | |

Figuur 2: Niet-isokinetische bemonsteringsuitrusting (bron: NBN EN ISO 21877)



Figuur 3: Schema voor selectie van bemonsteringsmethode en -apparatuur

5 REAGENTIA

5.1 ABSORPTIEVLOEISTOF

Als absorptievloeistof wordt 0,1 N H₂SO₄ (analytische kwaliteit) 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. Bij hoge ammoniakconcentraties kan de concentratie verhoogd worden om aan de minimum absorptie-efficiëntie te voldoen.

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. In ieder geval dient bij iedere analysereeks steeds een controlestandaard in het medium van de stalen meegenomen te worden.

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 Vlarem 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.

[...]

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 EVENTUEEL SAMEN MET TOTAAL NH₃+NH₄⁺ IN BEIDE FASEN

De berekening van de concentratie aan gasvormig ammoniak binnen een wettelijk kader wordt gegeven door:

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

met:

$C_{NH_3(gas)}$: 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)
 $C_{(impingers)}$: de gemeten NH₄⁺-concentratie in de absorptieoplossing uit de impingers (of wasflessen met frit) in mg/ml bij de filtertemperatuur tijdens de bemonstering (afhankelijk van de situatie (zie Figuur 3) kan dit de afgastemperatuur zijn of een out-stack temperatuur van 105°C.
 a : het totale volume van de absorptievloeistof in ml

Indien men naast bovenstaande concentratie aan gasvormig NH₃ eveneens de totale hoeveelheid NH₃+NH₄⁺ in gasfase + deeltjes wil kennen, dan wordt de filter gedesorbeerd en eveneens op ammonium geanalyseerd:

$$C_{\text{NH}_3 \text{ (stof)}} = \frac{C \text{ (filter)} \times b \times \frac{17}{18}}{V_n}$$

$C_{\text{NH}_3 \text{ (stof)}}$:	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)
$C_{\text{(filter)}}$:	de NH ₄ ⁺ -concentratie in de desorptieoplossing van de filter in mg/ml bij een filtertemperatuur tijdens bemonstering (afhankelijk van de situatie (zie Figuur 3) kan dit de afgastemperatuur zijn of een out-stack temperatuur 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 (ZONDER NOODZAAK TOT TOETSING VAN ENKEL GASVORMIG NH₃ BINNEN EEN WETTELIJK KADER)

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

Met:

$C(\text{NH}_3+\text{NH}_4^+)$ totaal, uitgedrukt als NH₃:

	de totale concentratie NH ₃ +NH ₄ ⁺ in beide fasen (gas+deeltjes) in de gasstroom bij normaaldruk en -temperatuur (resp. 1013,25 mbar en 273,15 K), uitgedrukt als mg NH ₃ per Nm ³ (droog)
$C_{\text{(impingers)}}$:	de gemeten NH ₄ ⁺ -concentratie in de absorptieoplossing uit de impingers (of wasflessen met frit) in mg/ml; afhankelijk van de filtertemperatuur tijdens de bemonstering (bv. niet-verwarmde bemonstering of bv. 160°C bij combinatie met stofmeting) zal gasvormig ammoniak + vluchtig NH ₄ ⁺ (bv. zouten die bij de filtertemperatuur afdampen) in de impingers bemonsterd worden
a:	het totale volume van de absorptievloeistof in ml
$C_{\text{(filter)}}$:	de gemeten NH ₄ ⁺ -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 Nm ³ (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 meeste kritische punten werden reeds in voorgaande tekst aangehaald, maar worden hier nog eens samengevat:

- Indien enkel gasvormig ammoniak bepaald moet worden, dan is de norm NBN EN ISO 21877 van toepassing. Bij een niet isokinetische monsterneming wordt bij voorkeur met filter in het afgaskanaal gemeten of alternatief met verwarmde filter op 105°C buiten het afgaskanaal; bij een isokinetische bemonstering bij aanwezigheid van druppels en stofvormig ammonium in de schoorsteen moet een verwarmde sonde met filter buiten het afgaskanaal gebruikt worden. Aanvullend aan de norm wordt in dat geval 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.
- 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 ammoniumstof kan bij een meting met een opstelling zonder zijstroom een niet-verwarmde sonde zonder filter worden gebruikt die na de monsterneming gespoeld wordt.
- Bij gebruik van wasflessen met frit in aanwezigheid van stof mag de filter nooit weggelaten worden omwille van verstoppingsgevaar.
- Koude punten tussen het filterhuis en de wasflessen/impingers moeten vermeden worden. Delen tussen de filter en de wasflessen/impingers die niet verwarmd zijn, moeten na de bemonstering gespoeld worden en deze spoelvloeistof 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 in de secundaire NH₃-bemonsteringslijn aangeschakeld en pas daarna de hoofdpomp (hoger aanzuigdebiet). Op het einde van de bemonstering wordt de hoofdpomp eerst gestopt, daarna de pomp in 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 15259 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) 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/impingers 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. De absorptie-efficiëntie moet tenminste 95% bedragen. Indien het criterium voor de absorptie-efficiëntie in de eerste wasfles niet gehaald kan worden bij zeer lage concentraties, dan dient de concentratie in de tweede wasfles beneden de bepalingslimiet te liggen.
- De stalen moeten bewaard worden bij een temperatuur lager dan 5°C en de analyse moet zo snel mogelijk uitgevoerd worden om degradatie in het staal door biologische activiteit te vermijden.
- De maximum toegelaten relatieve uitgebreide onzekerheid van de gasvolumemeter en van de temperatuur- en drukmeting ter hoogte van de gasmeter is opgenomen in procedure LUC/0/005.

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 WAC/VI/A/001. In deze procedure zijn eveneens definities voor de verschillende prestatiekenmerken opgenomen.

De bepalingslimiet 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 PERFORMANTIECRITERIA EN MEETONZEKERHEID

In de NBN EN ISO 21877 zijn performantiecriteriën voor het monsternemingssysteem en voor de analyse opgenomen waaraan voldaan dient te worden.

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 WAC/VI/A/002 beschreven wordt. De relatieve uitgebreide meetonzekerheid voor deze methode bedraagt maximum 20% van de toepasselijke beoordelingsnorm (bijvoorbeeld de dagelijkse emissiegrenswaarde) of maximum 20% van de laagste grenswaarde die door de autoriteiten aan de installatie is opgelegd. Deze onzekerheid wordt berekend op droge basis en vóór omrekening naar een zuurstof referentieconcentratie.

De meetonzekerheid dient rond de emissiegrenswaarde te worden bepaald maar een berekening ervan moet kunnen worden uitgevoerd bij elke gemeten concentratie.

Een voorbeeld voor de berekening van de meetonzekerheid is opgenomen onder Annex E van de norm NBN EN ISO 21877.

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 $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ 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 NH_3 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

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/onderzoeksrapporten>

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

Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen (LUC/0/005)

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/compendium-luc>

NBN EN ISO 21877: 2019

Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of ammonia – Manual method (ISO 21877:2019)

NEN 2826: 1999

Luchtkwaliteit - Uitworp 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/>

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 ammonium stikstof door manuele spectrofotometrie

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

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

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 ammonium stikstof met behulp van doorstroomanalyse

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

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

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>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

ISO 14911:1998

Water quality – Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} 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 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 de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Procedure WAC/VI/A/001 Prestatiekenmerken

Procedure WAC/VI/A/002 Meetonzekerheid

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

~~NBN ENV 13005: 2003~~

~~Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid~~

~~Guide to the expression of uncertainty in measurement~~

ISO/IEC Guide 98-3: 2008 Uncertainty of measurement - part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement