

**VALIDATIE VAN EEN MEETMETHODE
VOOR NH₃ IN EMISSIES**

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

Referentiewerk (L15W5)

Met medewerking van:

Analysedienst AN

Projectverantwoordelijke: R. De Fré

2007/MIM/R/81

Augustus 2007

SAMENVATTING

In het kader van de referentieactiviteiten van VITO werd validatie van een meetmethode voor ammoniak in emissies uitgevoerd. Typisch probleem voor de meting van ammoniak in warme emissies is de vluchtigheid van ammoniakzouten, waardoor bijvoorbeeld de filtertemperatuur volledig het resultaat kan bepalen. Ammoniumzouten die van de filter vervluchtigen worden nl. bij de natchemische bemonstering mee gemeten. Indien verschillende temperaturen tijdens de bemonstering gehanteerd worden, dan kan dit leiden tot verschillen in de resultaten. Een operationele definitie van "gasvormig ammoniak" en "totaal ammoniak+ammonium" diende daarom opgesteld.

In een eerste fase werd de natchemische bemonstering van gasvormig ammoniak in zwavelzuur getest bij $\pm 0,5$, 10, 50 en 5000 mg NH_3/Nm^3 . De in dit verslag gevalideerde methode maakt standaard gebruik van twee impingers gevuld met ± 100 ml 0,1 N H_2SO_4 , een aanzuigdebiet van 5 l/min en een bemonsteringsduur van 30 minuten. De invloed van koeling van de impingers, concentratie van de absorptie-oplossing (0,01 N in plaats van 0,1 N H_2SO_4) en variatie van het aanzuigdebiet tussen 3 en 7 l/min werd onderzocht. Er werden geen significante invloeden op een 95% betrouwbaarheidsniveau van koeling, aanzuigdebiet en concentratie van de absorptie-oplossing in het geteste gebied vastgesteld. Alle bemonsteringen leveren een goede recovery ($> 93\%$) en spreiding ($< 5,6\%$) op.

In een tweede deel van de validatiestudie werd de vervluchtiging van ammoniumzouten op de filter onderzocht. Kwartsvezelfilters werden met verschillende ammoniumzouten NH_4Cl , NH_4NO_3 en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beladen en in een praktijksonde gemonteerd. Temperaturen in de sonde en het filterhuis werden voor de filtertesten op 105 tot 160°C ingesteld en er werd telkens gedurende 30 minuten omgevingslucht aan een debiet van 5 l/min over de filters gezogen zoals bij NH_3 -praktijkmetingen. Tijdens de filtertesten werd een natchemische bemonsteringstrein voor gasvormig ammoniak na de filter geplaatst om vluchtige ammoniumverbindingen te meten. Bij drie temperaturen (105, 130 en 160°C) werden de testen eveneens herhaald en werd na de filter met een NEO LaserGas NH_3 -monitor gemeten. Deze monitor meet enkel gasvormig ammoniak in tegenstelling tot de natchemische bemonsteringsmethode waarbij zowel gasvormig ammoniak als vluchtige ammoniumverbindingen als ammoniumionen in de absorptievloeistof geabsorbeerd worden.

Eerst werden enkele testen in een sonde met hulsfilterhuis uitgevoerd met kwartsvezel hulsfilters die beladen waren met NH_4Cl en NH_4NO_3 . Tijdens die testen werden door verschilweging massaverliezen van de filters vastgesteld die veel lager lagen dan verwacht. Uit simulatie van soortgelijke testen in een droogstoof bleek dat het concept van de sonde niet voldeed waardoor de filters de ingestelde temperatuur niet bereikten:

- De temperatuurregeling vond niet plaats ter hoogte van de filter maar tussen filterhuis en filterbehuizing en de warmte-overdracht van de verwarmde behuizing naar de filterhouder bleek onvoldoende;
- De filterhouder kon niet ver genoeg in de verwarmde behuizing geschoven worden;

Op basis van deze resultaten werd voor het vervolg van de testen overgeschakeld naar een verwarmde Paul Gothe sonde in titaan met vlakfilterhuis. Bij alle filtertesten werd het massaverlies van de kwartsvezel vlakfilters bepaald uit verschilweging van de filter voor en na de test in de sonde. Het massaverlies van de filter wordt gelijkgesteld aan zoutverlies zodat

hieruit een overeenstemmend verlies aan ammonium van de filter kan berekend worden. Voor de filtertesten met natchemische bemonstering na de filter werd de hoeveelheid ammonium die op basis van deze redenering van de filter verdwenen is, vergeleken met de hoeveelheid ammonium die in de impingers werd teruggevonden.

Voor de filters die beladen werden met NH_4Cl en NH_4NO_3 worden na de testen in de sonde de grootste massaverliezen van de filter vastgesteld: tot 68,8% voor NH_4Cl (bij 150°C) en tot 66,1% voor NH_4NO_3 (bij 160°C). Ook bij de laagste temperatuur van 105°C trad bij 1 uur droging in de droogstoof en bij praktisch alle testen in de sonde ook al massaverlies van de filter op. In de sonde bedroeg dit verlies maximum 13,6% voor NH_4Cl en 15,6% voor NH_4NO_3 . Met de LaserGas NH_3 -monitor wordt bij deze zouten geen gasvormig ammoniak na de filter gemeten. Bij de filtertesten met NH_4Cl werd zout in de (koude) leiding naar de monitor afgezet, bij NH_4NO_3 was dit niet duidelijk zichtbaar. De hoeveelheid ammonium die in de impingers na de filters gemeten wordt, komt bij de testen met NH_4Cl zeer goed en bij de testen met NH_4NO_3 redelijk goed overeen met de hoeveelheid ammonium die volgens berekening uit het massaverlies van de filter van de filter verdwenen is.

Bij de filtertesten met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wordt praktisch geen massaverlies van de filters vastgesteld. Zelfs bij de hoogste temperatuur van 160°C bedroeg het maximum massaverlies slechts 4%. Tijdens de testen met de NH_3 LaserGas monitor werd bij dit zout nochtans wel gasvormig ammoniak bij 160°C gemeten wat erop wijst dat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bij deze temperatuur gedeeltelijk ontbindt met vrijstelling van NH_3 . Vermoedelijk wordt tijdens de reactie naast NH_3 een hygroscopisch zuur op de filter gevormd waardoor water wordt aangetrokken en het gewichtsverlies door NH_3 -vervluchtiging gecompenseerd wordt. Het monitorsignaal komt overeen met maximum 17% verlies van de oorspronkelijke hoeveelheid ammonium op de filter bij 160°C (gedurende 80 minuten !). Met de natchemische bemonsteringen werd bij $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eveneens ammonium in de absorptievloeistof gemeten. Het betreft wel beperktere hoeveelheden dan bij NH_4Cl en NH_4NO_3 : maximum 11% ammoniumverlies van de filter bij 160°C werd vastgesteld. Bij 105°C werd bij dit zout praktisch geen ammonium met de natte trein gemeten.

Enkele filters met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ werden na de test in de sonde eveneens gedesorbeerd met water en geanalyseerd op pH, ammonium- en sulfaatconcentratie. De filters bleken na de testen in de verwarmde sonde zuur te zijn geworden ten opzichte van blanco gedesorbeerde filters wat inderdaad duidt op een reactie met zuurvorming op de filter. De absolute hoeveelheden ammonium op de filters waren na de testen in de sonde gedaald, de hoeveelheden sulfaat waren in beperkte mate toegenomen. De verschilmassa's van ammonium en sulfaat op de filters voor en na de filtertesten waren echter kleiner of van dezelfde grootte-orde als de meetonzekerheid op het verschil. De bepaling van het ammoniumverlies van de filters via deze verschilbepaling is dus veel onnauwkeuriger dan de bepaling van het ammoniumverlies via een natchemische bemonstering na de filter.

Samengevat kan uit al de filtertesten en testen in de droogstoof geconcludeerd worden dat bij NH_4Cl en NH_4NO_3 vanaf 105°C reeds verlies van de zouten van de filter optreedt. Bij 105°C blijven deze verliezen beperkt, bij 160°C is reeds meer dan 60% van de zoutmassa van de filter verdwenen.. Bij deze twee zouten wordt met de monitor geen gasvormig NH_3 na de filters gemeten. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ontbindt bij hogere temperaturen (160°C) met vrijstelling van gasvormig NH_3 . Bij 105°C wordt praktisch geen verlies van dit laatste zout vastgesteld.

Op basis van deze validatiestudie wordt de concentratie aan gasvormig ammoniak in emissies dus gedefinieerd als de NH_3 -concentratie (in mg/m^3) die bij een filtertemperatuur van 105°C met de natchemische bemonstering in de impingers gemeten wordt. Bij deze temperatuur wordt condensatie of nat worden van de filter vermeden, terwijl de verdamping van ammoniumzouten minimaal is. Voor het totaal ammoniak+ammonium waarbij de filter eveneens geanalyseerd wordt, 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.

Validatie van een NEO LaserGas ammoniakmonitor werd eveneens uitgevoerd. volgende parameters werden getest: responstijd t_{90} (bij verschillende debieten), aantoonbaarheids- en bepalingsgrens, lineariteit, verschil van het signaal in N_2 /lucht en de interferenties van water en CO_2 . Bij een aanzuigdebiet doorheen de monitor van 5 l/min werd bij afwisselend aanbieden van N_2 als zerogas en een NH_3 -gasstroom in N_2 als spangas een gemiddelde responstijd (rise) van 2:42 minuten bekomen. Er wordt 21% verschil in het monitorsignaal voor NH_3 -gasstromen in resp. stikstof en perslucht vastgesteld. De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de monitor bedroegen resp. 0,4 en 0,6 ppm NH_3 . De maximale lineariteitsafwijking - uitgedrukt als % van het meetbereik- in het geteste gebied van 3,9 tot 150 ppm NH_3 was 0,8%. De lineariteit van het toestel was dus zeer goed.

CO_2 -concentraties van 1378 ppm en 11,4% CO_2 gaven geen interferentie op het NH_3 -signaal. Bij generatie van een NH_3 -gasstroom met een concentratie van ± 71 ppm zonder water en met verschillende watergehaltes tot 2% werd slechts een verwaarloosbare interferentie van water op het NH_3 -signaal vastgesteld.

INHOUDSTABEL

SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	9
2 LITERATUURGEDEELTE	10
2.1 Concentratiemeetmethoden voor NH₃	10
2.1.1 Natchemische methodes	13
2.1.2 Metingen met monitoren	15
2.1.2.1 Gasconditionering voor meting met monitor(en)	15
2.1.2.2 NH ₃ -monitoren	16
2.1.3 Indicatieve meetmethoden	22
2.2 Bestaande emissiegrenswaarden voor ammoniak in emissies	25
2.2.1 VLAREM	25
2.2.2 NeR (Nederlandse emissierichtlijn lucht)	26
2.2.3 BBT-studie mestverwerking (1ste versie 1997)	26
3 GASGENERATIE-OPSTELLING	27
3.1 Beschrijving opstellingen	27
3.2 Meetonzekerheid op de NH₃-gasgeneratie	30
4 VALIDATIEPARAMETERS	32
4.1 Juistheid	32
4.2 Precisie (herhaalbaarheid)	32
4.3 Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens	33
4.4 Lineariteit	33
4.5 Selectiviteit (interferentie)	34
4.6 Responstijd (t₉₀) monitor	34
5 VALIDATIE VAN EEN NATCHEMISCHE MEETMETHODE VOOR NH₃	35
5.1 Bemonstering van gasvormig ammoniak	35
5.1.1 Geteste validatieparameters	35
5.1.2 Beschrijving meetmethode	36
5.1.3 Analyse van ammonium in absorptievloeistoffen	38
5.1.4 Generatie- en bemonsteringsgegevens	39
5.1.4.1 Generatiegegevens	39
5.1.4.2 Bemonsteringsgegevens	41
5.1.5 Resultaten	42
5.1.5.1 Resultaten aantoonbaarheids- en bepalingsgrens	42
5.1.5.2 Resultaten juistheid en precisie van de NH ₃ -bemonstering en aansluitende analyse	43
5.1.5.3 Bespreking resultaten	46
5.2 Filtertesten	49
5.2.1 Testen met de verwarmde sonde met filterhuis voor hulsfilters	50
5.2.1.1 Test van de vereiste droogtijd na belading van hulsfilters met 2 ml water	51
5.2.1.2 Vervluchting van zouten op hulsfilters bij het doorlopen van een temperatuurstraject in de verwarmde sonde of droogstoof	52
5.2.2 Testen met de verwarmde sonde met vlakfilterhuis	57
5.2.2.1 Beschrijving testen	57
5.2.2.2 Resultaten	61

6	VALIDATIE VAN EEN LASERGAS NH_3 MONITOR	75
6.1	Beschrijving toestel	75
6.2	Geteste validatieparameters	77
6.3	Resultaten	77
6.3.1	Herhaalbaarheid monitor	77
6.3.2	Responstijd (t_{90})	78
6.3.3	Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens	84
6.3.4	Verskil tussen meting van NH_3 in N_2 of perslucht	86
6.3.5	Lineariteit	88
6.3.6	Interferenties	90
7	REFERENTIES	93

1 INLEIDING

Hoewel er geen algemene emissiegrenswaarde voor ammoniak bestaat, is het toch nodig ammoniak te meten in emissies van bedrijven die volgens de milieuvergunning aan een voorwaarde voor de emissie van ammoniak moeten voldoen. Dit is bijvoorbeeld het geval voor sommige mestverwerkingsinstallaties en voor het ammoniakslib na sommige DeNOx installaties. Vastgesteld werd dat er geen referentiemethode bestaat voor meting van ammoniak in emissies, en dat ook de infrastructuur en de ervaring bij het referentielaboratorium nog dient opgebouwd. In 2007 wordt binnen het programma van het referentielaboratorium Lucht een validatie-onderzoek uitgevoerd om een methode te definiëren voor de meting van ammoniak in emissies op basis waarvan laboratoria erkend kunnen worden.

Typisch probleem voor de meting van ammoniak in warme emissies is de vluchtigheid van ammoniumzouten, waardoor bijvoorbeeld de filtertemperatuur volledig het resultaat kan bepalen. Een operationele definitie van "gasvormig ammoniak" en "totaal ammoniak+ammonium" dient daarom opgesteld.

In deze studie wordt validatie van een natchemische bemonsteringsmethode voor ammoniak en van een NEO (Norsk Elektro Optikk) Lasergas NH₃-monitor uitgevoerd. Speciale aandacht daarbij gaat naar het gedrag van ammoniumzouten op de filter in functie van de gastemperatuur.

2 LITERATUURGEDEELTE

In 2003-2004 werd in opdracht van Aminabel een literatuuronderzoek betreffende meetmethodes voor ammoniak en lachgas bij mestverwerkingstechnieken uitgevoerd (Vanderreydt et al, 2004). Een beschrijving van de meetmethodes voor NH_3 wordt hier overgenomen en geactualiseerd.

2.1 Concentratie meetmethoden voor NH_3

Tabel 1 geeft een overzicht van een aantal concentratie meetmethoden voor ammoniak in geleide emissies gebaseerd op literatuurgegevens (Ji-Qin NI et al, 2005) en uit validatiegegevens van VITO. De verschillende methoden werden geklasseerd op de gevoeligheid en de manier waarop resultaten weergegeven worden (direct of indirecte uitlezing), methode van lucht bemonstering (actief of passief), responstijd en kost van het toestel. Deze begrippen worden verder in de tekst toegelicht.

De betrouwbaarheid en gevoeligheid van de meettechniek, de kostprijs en de responstijd zijn de belangrijkste factoren voor selectie van de meettechnieken.

Standaard natchemische bemonsteringstechnieken vereisen analytische instrumenten die de meeste instellingen/laboratoria reeds bezitten. Als de kostprijs van de analytische instrumenten niet in beschouwing moet genomen worden, zijn deze methodes betaalbaar. Ze zijn vooral bruikbaar indien slechts een beperkt aantal stalen genomen moet worden. Met deze methoden worden tijdsgemiddelde concentraties bekomen. Indien de NH_3 -concentratie continu moet opgevolgd worden voor het meten van momentane NH_3 -concentraties, dan zijn monitoren noodzakelijk. De kostprijs van dergelijke instrumenten ligt wel veel hoger.

Mogelijk toe te passen methoden voor geleide emissies zijn:

- Natchemische methoden (§2.1.1)
- Meting met monitoren:
 - NO_x-monitor met NH_3 -converter
 - IR spectrometrische technieken:
 - Foto-akoestische monitor
 - NDIR-monitor
 - FTIR
 - Tuneable Laser

Onder §2.1.3 worden nog enkele indicatieve meetmethoden voor NH_3 beschreven. Deze methoden hebben echter een beperkte akkuraatheid en zijn dus geen kwantitatieve meetmethoden.

Tabel 1: Karakteristieken van een aantal NH₃-concentratiemeetmethoden voor geleide emissies

	Gevoeligheid	Uitlezing	Actief/ passief	Respons- tijd	Kost **	Meetonzekerheid (95% CL)
Gestandardiseerde natchemische methoden	0,01 mg NH ₃ /Nm ³ dr (IC-analyse)	indirect	actief	h	L ¹	20-26
NO _x monitoren met NH ₃ - converter	ppb/ppm	direct	actief	2 min	H	16-28
Foto-akoestische monitor (PAS)	0,06 tot 0,9 ppm ²	direct	actief	1 min	H	18-26
Tuneable laser (TL)	ppm	direct	actief	1 min	ZH	14-24
Extractief FTIR spectroscopie	ppm	direct	actief		ZH	20-40
NDIR	ppm	direct	actief	s	H	16-24
INDICATIEVE MEETMETHODEN						
Gasdetectiebuisjes	ppm	direct	actief	min	L	20-50
EC sensoren	ppm	direct	actief, passief	min	L-H	20-40
Chemcassette	ppm	direct	actief	s	H	
Solid state sensor	ppm	direct	passief		M	

L= laag, M= gemiddeld, H= hoog, ZH= zeer hoog

¹: het analytisch instrument voor analyse van het absorptiemedium niet inbegrepen

²: de leverancier geeft een minimum DL op van 0,06 ppm NH₃ bij een meetduur van 50 sec en een standaard DL van 0,2 tot 0,9 ppm (afhankelijk van de optische filter) voor een meetduur van 5 sec

NDIR: non-dispersive infrared analyzer

PAS: Photoacoustic Spectroscopy

Toelichting bij begrippen gebruikt in Tabel 1.

"Gevoeligheid"

De gevoeligheid is het vermogen van een meettoestel om een onderscheid te maken tussen de meetresponsen die overeenkomen met verschillende concentratieniveaus van de te meten component.

Bepaalde technieken zoals de omzetting van NH_3 tot NO gevolgd door een NO_x -analyse zijn gevoelig tot op het ppb-niveau.

"Uitlezing"

Directe uitlezing is een belangrijk kenmerk vooral bij veldmetingen. Technieken met directe uitlezing leveren een onmiddellijke NH_3 -concentratie op vlak na de meting.

Technieken met indirecte uitlezing vereisen een aantal procedures en toestellen bijvoorbeeld het trappen van NH_3 in een zuur collectie-medium gevolgd door een laboratoriumanalyse (nat-chemische analysemethode). Deze methodes vergen dus meer tijd alvorens resultaten bekomen worden.

"Actieve en passieve bemonstering"

Een techniek voor actieve bemonstering maakt gebruik van een pomp (handbediend of elektrisch) om de luchtstroom naar de sensor te bewegen. Technieken voor actieve bemonsteringen maken transport van luchtstalen doorheen bemonsteringsleidingen mogelijk om zo multi-point metingen met één meettoestel uit te voeren.

Een passieve bemonsteringstechniek laat lucht in de sensor diffunderen of laat de lucht in de oorspronkelijke toestand in het open meetpunt. Er is dus geen pomp vereist. Sensoren voor passieve bemonstering moeten tijdens de meting juist geplaatst worden op de meetlocatie. Passieve bemonstering afhankelijk van diffusie vereist langere bemonsteringtijden. Deze metingen leveren tijdsgewogen gemiddelde concentraties voor een enkele puntmeting.

"Respons"

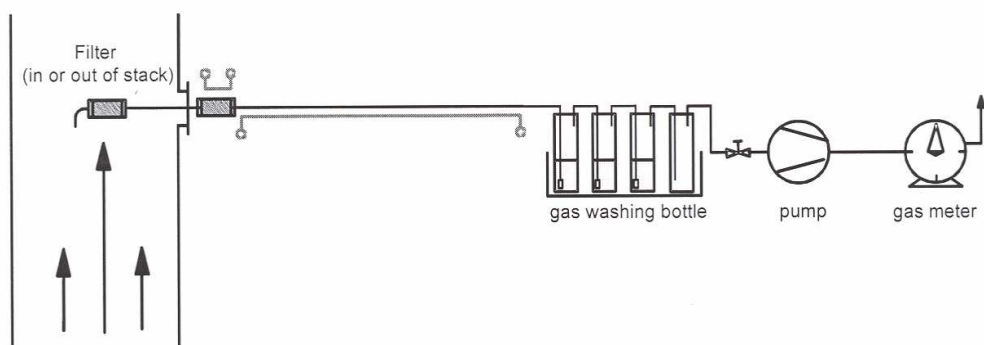
De respons geeft aan hoe snel of traag een meetsysteem op NH_3 reageert en correcte uitlezingen voor de concentratie oplevert. Fabricanten gebruiken de responstijd om de specificaties van een instrument aan te geven. De responstijd is de tijd die een instrument nodig heeft om aan een snelle wijziging in concentratie van een te meten parameter te beantwoorden. Hiertoe wordt bijvoorbeeld een concentratie tussen 50% en 90% van het volle meetbereik aangeboden en het tijdsinterval wordt bepaald tussen de tijd van het aanbieden van de plotse wijziging en de tijd waarop het instrument 90% van de aangeboden concentratie bereikt. De respons van passieve diffuse bemonstering kan bijvoorbeeld 8 of 24 uur bedragen.

2.1.1 Natchemische methodes

Principe

De meeste natchemische methodes zijn gestandaardiseerde methodes. Bij deze methodes wordt NH_3 in een geschikte zuuroplossing (zuurtrap of scrubber) bemonsterd en wordt vervolgens een concentratiebepaling van NH_4^+ in de oplossing uitgevoerd. Het bemonsterde gasvolume wordt geregistreerd en uit de concentratie van NH_4^+ in de oplossing en het bemonsterde gasvolume kan de concentratie in de lucht berekend worden. De meestgebruikte zure traps voor de bemonstering van NH_3 bevatten boorzuur (H_3BO_3), zwavelzuur (H_2SO_4) en orthofosforzuur.

Om de NH_3 -concentratie in de zure oplossing te bepalen kan gebruik gemaakt worden van ionchromatografie of van spectrofotometrie. Een significante hoeveelheid ammoniak of ammoniumverbindingen kan in deeltjesvorm geëmitteerd worden. Standaard moet dus een verwarmde isokinetische bemonstering op een geselecteerd aantal meetpunten in een meetdoorsnede toegepast worden. Isokinetisme wil zeggen dat de aanzuigsnelheid aan de sonde-opening dezelfde is als de rookgassnelheid in het gaskanaal.



Figuur 1: Schematische voorstelling van een natchemische bemonsteringsmethode met filter voor deeltjes en wasflessen voor gasvormig NH_3

Bestaande normen en specificaties

Bestaande normen voor het meten van de NH_3 -concentratie in emissies zijn EPA CTM-027, NEN2826 of VDI 3496. De Duitse normen VDI 2461 Blatt 1 en 2 geven resp. de indophenol-methode en de Nessler-methode die toepasbaar zijn op immissieconcentratieniveaus. In Tabel 2 zijn de analytische detectielimieten en eventuele interferenties van deze analysemethoden en enkele andere methoden ter bepaling van ammonium in de gedesorbeerde oplossing volgens de literatuur opgegeven.

Tabel 2: Gestandaardiseerde natte methoden gebruikt om ammoniak in zure trappen te meten (Ji-Qin NI et al, 2005)

Methode	Gevoeligheid	Commentaar
Colorimetrie-Nessler	0,02 mg/l	Traditionele methode, in breed toepassingsgebied in het verleden; talrijke interferenten zoals aldehyden, zwaveldioxide, amines en metalen. Voorzuivering door distillatie vaak aanbevolen.
Colorimetrie-indofenol	0,01 mg/l	Gebruikt over een groot toepassingsgebied; aangepast voor geautomatiseerde analyse; minder gevoelig voor interferentie dan de Nessler methode, pH-afhankelijk
Conductometrie	0,1 mg/l	Mogelijke interferentie van andere redotypes
Titratie	1 mg/l	Alle zuren en basen interfereren

EPA-methode CTM-017 is van toepassing voor een op steenkool gestookte krachtcentrale en schrijft een bemonstering in twee of drie wasflessen gevuld met 100 ml 0,1 N H₂SO₄ voor en een analyse van de absorptievloeistof met ionchromatografie. De in stack filter, sonde en de verwarmde leiding tot aan de eerste impinger moeten verwarmd worden tot boven of gelijk aan de gastemperatuur. Voor het toepassingsgebied van deze norm is analyse van de filter niet noodzakelijk. Met een analytische detectielimiet voor ionchromatografie in oplossing van 50 µg/l NH₄⁺, een bemonsteringsduur van 30 minuten, een aanzuigdebiet van 5 l/min en 250 ml absorptievloeistof na bemonstering wordt bijvoorbeeld een detectielimiet van 0,08 mg NH₃/Nm³ bekomen. Gebruik van deze methode bij andere types van bronnen zonder de nodige validatie wordt afgeraden.

De Nederlandse norm NEN 2826 beschrijft een methode voor de monsterneming en de fotometrische bepaling van het gehalte aan gasvormig ammoniak in emissies naar de lucht vanuit stationaire puntbronnen voor gehalten aan gasvormig ammoniak in het meetbereik van 0,1-3000 mg/m³. De monsterneming kan worden uitgevoerd in gasen met hoge stofgehaltenes en een temperatuur tussen 5 en 500°C. Een deelstroom van het te analyseren afgas wordt afgezogen via een (verwarmde) sonde en door 3 gaswasflessen gevuld met een absorptievloeistof (100 ml oplossing van 0,05 M H₂SO₄) geleid. Indien nodig wordt een stoffilter in de filterhouder geplaatst en bij met water verzadigde gasen wordt de stoffilter en de monsternemingssonde verwarmd zodat de temperatuur tijdens de gehele bemonsteringsperiode boven 110°C (maar minimaal boven het waterdauwpunt) blijft. Na de monsterneming wordt de absorptievloeistof geanalyseerd met spectrofotometrie conform NEN-ISO 7150 (handmatige methode), NEN 6646 of NEN-EN-ISO 11732 (doorstroomanalyse). De norm NEN 2826 maakt geen melding van analyse van de filter. Een mogelijke overschatting van de ammoniakconcentratie door vervluchtiging van ammoniumaërosolen (bijvoorbeeld ammoniumnitraat) bij verhoogde temperaturen wordt aangehaald. De monsterneming moet indien noodzakelijk (aanwezigheid van vloeistofdruppels) isokinetisch worden uitgevoerd volgens ISO 9096.

Bij de norm VDI 3496 wordt een deelstroom van het afgas via een verwarmde sonde met kwartswolfiler afgezogen en doorheen impingers met een verdunde zwavelzuuroplossing (0,05M) geleid. De absorptie-oplossing wordt achteraf door toevoeging van natronloog alkalisch gemaakt. Vervolgens worden de waterdamp-vluchtige stikstofbasen overgedestilleerd. Het destillaat wordt in zwavelzuur opgevangen. In gelijke deelstalen wordt de totale alkaliteit bepaald door titratie van het zwavelzuuroverschot met natronloog en de

ammoniumconcentratie wordt fotometrisch bepaald volgens de indophenolmethode (VDI 2461 Bl). De norm maakt geen melding van analyse van de filter.

De natchemische methoden voor NH_3 zijn zowel voor hoge als lage concentraties toepasbaar en voor binnen- en buitenlucht. Een tijdsgewogen gemiddelde ammoniakconcentratie wordt bekomen.

2.1.2 Metingen met monitoren

Bij de meting van afgassen met monitoren wordt een deelstroom van het afgas aangezogen en geconditioneerd, d.w.z. dat het afgas in die condities gebracht wordt waarbij de monitor optimaal functioneert (zonder afbreuk te doen aan de representativiteit van het afgas voor de te bepalen component).

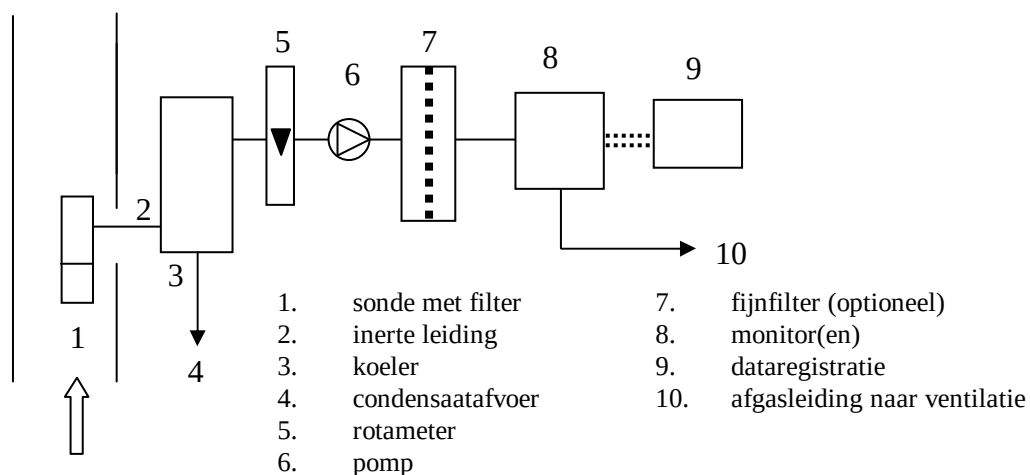
2.1.2.1 Gasconditionering voor meting met monitor(en)

Afgassen bevinden zich meestal in condities die niet toelaten dat ze zonder voorbehandeling/conditionering geanalyseerd worden met een monitor. De meest voorkomende problemen bij metingen met monitoren hebben te maken met

- de aanwezigheid van stofdeeltjes in het afgas,
- een te hoge temperatuur van het gas,
- de aanwezigheid van water(damp).

De performantie van een monitor is het best wanneer alle randvoorwaarden van het gas hetzelfde blijven en enkel de concentratie van de te meten component verschilt. Bij de meting met een monitor wordt daarom een combinatie van filter(s) en koeler(s) gebruikt om deze omstandigheden/randvoorwaarden te creëren.

De meest klassieke gasconditioneringséénheid bestaat uit een filter, een verwarmde (of geïsoleerde) leiding en een (peltier)koeler en verzorgt een continue stroom van gekoeld, gedroogd en stofvrij gas voor de monitor (zie ook Figuur 2).



Figuur 2: Bemonstering van rookgassen met monitoren

Op de filter worden (stof)deeltjes die zich in het gas bevinden en die de monitor zouden kunnen beschadigen, afgescheiden. Vervolgens wordt het gefilterde gas over een koeler gepompt om het gas te koelen en om het in het gas aanwezige water te condenseren en af te scheiden. Tenslotte wordt dit geconditioneerde gas (eventueel nogmaals gefilterd) aangeboden aan de monitor.

Voor de filtering van het gas kunnen bijvoorbeeld keramische of glasvezelfilters gebruikt worden. De filter wordt best voor elke meting vervangen of gereinigd zodat geen besmetting kan plaatsvinden. Bij hoge stofconcentraties moet tijdens de meting zelf regelmatig gecontroleerd worden of de stofbelading geen te hoge onderdruk op het aanzuigstelsel creëert.

Na de stofafscheiding wordt het afgas via een geïsoleerde of verwarmde leiding (ter voorkoming van condensatie) tot aan een koeler gezogen, waar het water in het gas wordt afgescheiden, typisch tot een dauwpunt van 4 of 5 °C. Minstens bij het begin en op het einde van elke meting moet de goede werking van de koeler gecontroleerd worden.

Omwillen van de hoge oplosbaarheid van ammoniak in water is het heel belangrijk om koude spots waar condensatie kan optreden te voorkomen en om een efficiënte koeler (met minimaal ammoniakverlies) te gebruiken.

2.1.2.2 NH₃-monitoren

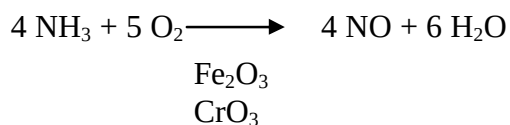
Chemiluminescentie NO_x monitor met NH₃-converter

Meetprincipe

Chemiluminescentie NH₃-monitoren impliceren een indirecte meting van NH₃ gebaseerd op de omzetting van NH₃ tot NO gevolgd door een NO analyse. De NH₃-concentratie wordt bepaald door chemische of mathematische subtractie van het achtergrond NO-sigitaal. Deze techniek vereist een NH₃ converter en een NO_x analyzer.

NH₃-converter

NH₃ wordt in de converter bij 795°C en met roestvrij staal als katalysator omgezet tot NO volgens onderstaande reactie:



Een NO_x-analyzer meet in een aangezogen gasstroom zowel NO als NO_x. De NO₂-concentratie wordt als NO gemeten na omzetting door een geschikte converter. Het verschilsignaal tussen NO_x en NO is de NO₂-concentratie. Dit verschilsignaal kan worden bepaald door gebruik te maken van één meetkamer met een kleppensysteem waarmee geschakeld wordt tussen wel of niet gebruik maken van de NO₂-converter. Een NO_x-analyzer met twee gescheiden meetkamers geeft continu dit verschilsignaal. De NO₂-converter mag vrijwel geen NH₃ omzetten in NO of NO₂. Door een NH₃-converter op te nemen in het NO-kanaal wordt de NO_x-analyzer omgebouwd tot een NH₃-meetinstrument. Deze combinatie meet NH₃ als verschilsignaal tussen NH₃+NO_x en NO_x.

De NO_x-monitor wordt gekalibreerd met NO in N₂.

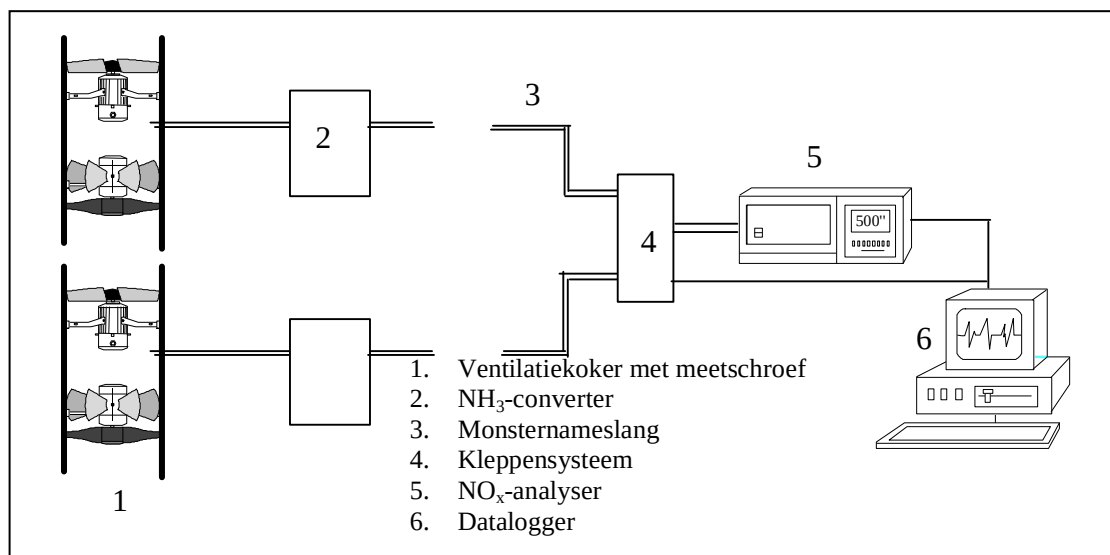
De gasfasereactie van NO en ozon (O₃) produceert NO₂ en een karakteristieke luminescentie in de monitor. Ozon wordt in de monitor geproduceerd dmv een ozongenerator.

Als elektronisch geëxciteerde NO₂-moleculen naar een lagere energie-toestand terugvallen, vindt lichtemissie plaats:



Doordat in de reactiekamer een overmaat aan ozon aanwezig is, is de reactiesnelheid proportioneel met de NO-concentratie in de reactiekamer. Door een hoog vacuüm in de reactiekamer te handhaven en de temperatuur van de reactiekamers op ongeveer 50°C te houden is de fotonenstroom recht evenredig met de NO-concentratie in de aangezogen lucht. De fotonenstroom wordt versterkt m.b.v. een photo-multiplier-tube.

Figuur 3 geeft een mogelijke meetopstelling voor NH₃ op basis van een NO_x-monitor in een ventilatiekanaal.



Figuur 3: Mogelijke meetopstelling voor NH₃ in een ventilatiekanaal op basis van een NO_x-analyser

Specificaties

Er zijn chemiluminescentie-monitoren op immissie- (ppb) en emissieniveau (ppm) beschikbaar. Als voordelen van de chemiluminescentie-monitor worden een hoge gevoeligheid (1 ppb), hoge precisie ($\pm 0,5$ ppb) en lineariteit ($\pm 1\%$ fs) opgegeven (Ji-Qin Ni, 2001). De relatief hoge investeringskosten en het veelomvattend onderhoud alsook het feit dat bepaalde onderdelen kostelijk zijn (bijvoorbeeld interne gasscrubber) worden als nadelen aangegeven. Verdere nadelen zijn de langzame responstijd als gevolg van het omschakelen tussen NO_x+NH₃ en NO_x meting, de aanwezigheid van 2 convertoren en het feit dat NH₃ niet rechtstreeks wordt gemeten.

Kalibratie-kwaliteitscontrole

De omzettingsefficiëntie van de NH₃-converter moet regelmatig, bijvoorbeeld iedere 6 maanden, worden gecontroleerd. Hiervoor kan gebruik gemaakt worden van een ijkgas-opstelling waarmee bij voorkeur dynamisch een aantal concentraties kunnen worden aangeboden. Uit metingen blijkt dat bij de omzetting van NH₃ naar NO een spoortje water essentieel is, een relatieve luchtvochtigheid van enkele procenten lijkt voldoende voor een goede omzetting. Bij gebruik van zeer droge lucht daalt de omzettingsefficiëntie extreem.

Volgens Van Ouwerkerk (1993) zijn een omzettingsefficiëntie > 95% voor ammoniak in het gevraagde meetbereik en een levensduur van minimaal 6 maanden vereist.

Infrarood (IR)-spectrometrische technieken

Principe

Als een gas bestraald wordt met IR-licht van 2,5 µm tot 15 µm, dan wordt een gedeelte van het licht geabsorbeerd en een ander gedeelte doorgelaten. Door het meten van de hoeveelheid geabsorbeerd licht (of doorgelaten licht) bij elke golflengte wordt een spectrum bekomen. De algemene naam voor een toestel dat een spectrum geeft is een spectrofotometer.

Bij traditionele transmissie-spectroscopie wordt het % transmissie gemeten en wordt de absorptie berekend met onderstaande vergelijking:

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right)$$

Bij het meten van de transmissie T hebben fouten op T een nog grotere fout op de berekende absorptie A tot gevolg. Bij fotoakoestische spectrometrie wordt de absorptie rechtstreeks gemeten wat zou resulteren in een hogere akkuraatheid.

Elke verbinding heeft een uniek infrarood spectrum. De identiteit van een verbinding kan bevestigd worden door vergelijking van het spectrum ervan met een referentiespectrum. Uit de sterkte van de absorptie kan de hoeveelheid absorberende component aanwezig in het staal kwantitatief bepaald worden. Indien een grote variëteit aan stalen gemeten moet worden, wordt gewoonlijk een spectrofotometer gebruikt.

- NDIR-monitoren

Niet-dispersief infrarood (NDIR) monitoren meten de spectrale absorptie van een gas bij een bepaalde spectrale band van het IR-spectrum. IR stralen uit een groot golflengtebereik worden zonder voorafgaande spectrale scheiding door het te meten medium gestuurd. In essentie bestaat elke meetinstrument uit een polychromatische IR-bron, een gascel die continu wordt doorstroomd met het meetgas en een IR-detector. Om de selectiviteit voor één enkele verbinding (bijvoorbeeld NH₃) te verkrijgen wordt gebruik gemaakt van nauwbandige optische filters, optische interferentiefilters of gasgevulde filtercuvetten in een roterende stralingsmodulator (interferentie-, respectievelijk gasfiltercorrelatiespectroscopie) en dubbele

gascellen. Naast niet selectieve vaste stof detectoren komen ook selectieve gasgevulde detectoren voor gevuld met het te meten gas.

Van Ouwerkerk (1993) geeft een onderste bepalingsgrens voor NDIR-fotometrie op tussen 0,3 en 1 ppm afhankelijk van de technische realisatie van het meetinstrument en een bovengrens boven de 100 ppm.

Het infraroodspectrum van ammoniak bevat twee karakteristieke sterke absorptiebanden bij resp. 10,4 en 10,8 μm (961 en 926 cm^{-1}) die voor de meting gebruikt kunnen worden.

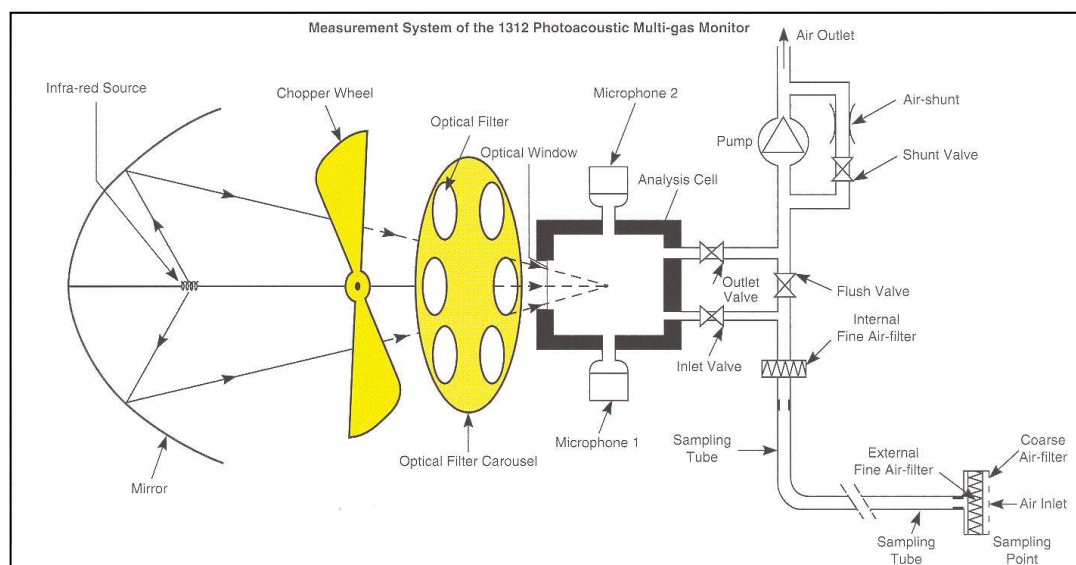
De meting wordt in principe gestoord door alle overige stoffen in de lucht die bij dezelfde golflengte straling absorberen. Bij de genoemde golflengten is de storing door CO_2 en H_2O (veelal een probleem bij IR-metingen) verwaarloosbaar of afwezig. Vluchtige lagere carbonzuren en esters daarvan kunnen een niet verwaarloosbare storing geven bij concentraties van dezelfde grootte als die van ammoniak.

Een NDIR-toestel is dus meestal een meetinstrument voor het meten van uitsluitend één verbinding. Met niet-dispersieve infrarood methoden kunnen de concentraties van ammoniak in bijvoorbeeld stallen en luchtafvoerkanalen continu worden geregistreerd.

Als een recente ontwikkeling van de NDIR techniek wordt de akoestische detector met een standaard detectiegrens van 0,2 tot 0,9 ppm NH_3 afhankelijk van de gebruikte optische filter verder besproken. Deze detectiegrenzen kunnen volgens de leverancier nog verlaagd worden (maximum $\times 0,03$) wat wel een stijging van de meetduur van 5 seconden tot 50 seconden tot gevolg heeft.

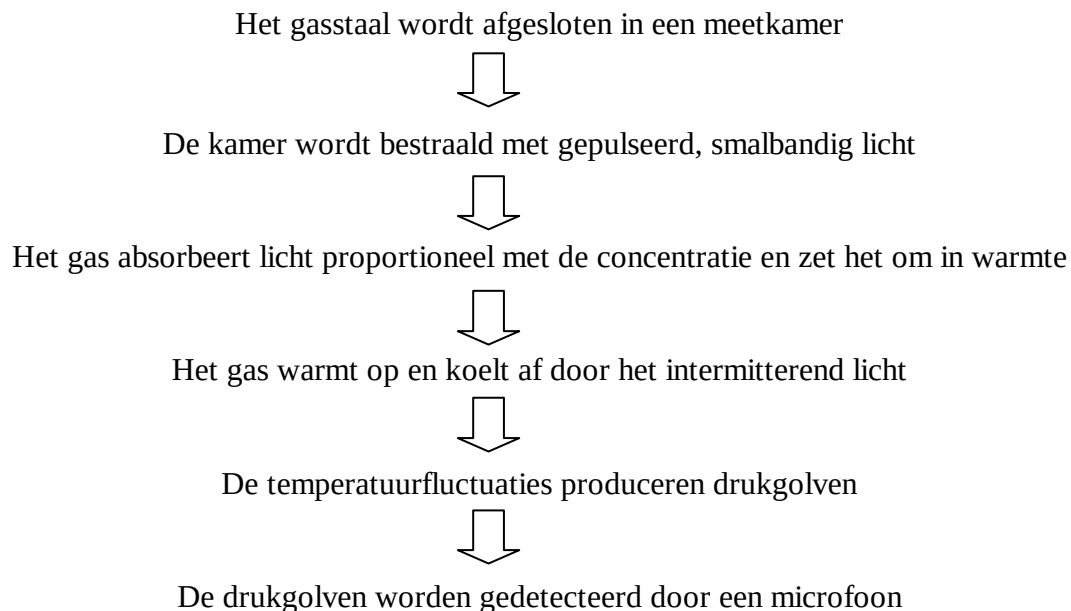
- Foto-akoestische multi-gas monitor

Meetprincipe



Figuur 4: Meetsysteem van een foto-akoestische multi-gas monitor

Bij foto akoestische spectroscopie (PAS of Photo Acoustic Spectroscopy) wordt het te meten gas bestraald met intermitterend licht van voor-geselecteerde golflengtes. Het IR-licht passeert een optische filter wat resulteert in een smalbandige infrarood bron. De gasmoleculen absorberen een deel van de lichtenergie en deze energie wordt onmiddellijk vrijgelaten als warmte. Door deze warmte stijgt de druk. Als licht gemoduleerd wordt bij een zekere frequentie dan is de drukstijging periodiek bij de modulatie-frequentie. De drukgolven (=geluidsgolven) kunnen met een microfoon gedetecteerd worden.



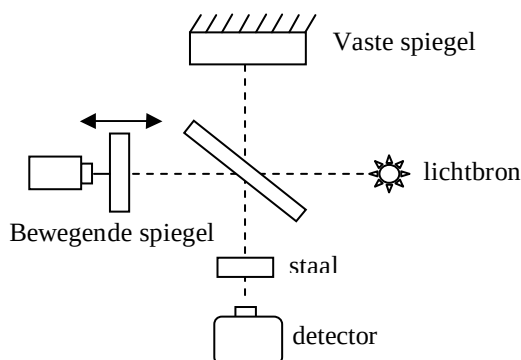
Figuur 5: Weringsprincipe van de foto-akoestische monitor

Specificaties

- Het gasmonster wordt in een gascel opgesloten zodat er geen sprake meer is van een continue meting;
- De PAS monitor kan automatisch verschillende gassen meten met één instrument;
- De investeringskost is hoog;
- Bij hoge relatieve vochtigheden is het toestel onderhevig aan de interferentie van water. In een KUL-RUG onderzoek van 2001 naar de ontwikkeling van een eenvoudige procedure voor de bepaling van geur- en ammoniakemissies van agrarische constructies ten behoeve van een aangepaste milieureglementering in Vlaanderen wordt vermeld dat waterdamp die steeds aanwezig is in stallucht, infrarood licht van nagenoeg iedere golflengte absorbeert zodat onafhankelijk van de gebruikte filter, er altijd een bijdrage van water in het akoestisch signaal zal zijn. Een speciale optische filter is permanent in de monitor geïnstalleerd zodat de waterdampconcentratie bij elke meting apart gemeten wordt. Op die manier is het mogelijk om voor de invloed van waterdamp op de meting te compenseren.

- Extractief FTIR-spectroscopy (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

FTIR is een techniek waarbij interactie van IR elektromagnetische straling met het testgas plaatsvindt. Het output signaal bij fourier spectroscopy is een interferogram.



Figuur 6: schema van een interferometer

Licht wordt uitgezonden door een IR-bron en gaat door een eenheid die de stralen opsplijst. Eén deel van het licht gaat naar de stationaire spiegel, het andere deel naar een bewegende spiegel. De teruggekaatste lichtstralen worden gerecombineerd, wat resulteert in constructieve of destructieve interferentie. De intensiteit die door de detector gemeten wordt als functie van de verplaatsing van de bewegende spiegel, wordt een interferogram genoemd. Dit signaal bevat informatie over de intensiteit van elke IR golflengte en wordt door mathematische transformatie omgezet in een spectrum. Een FTIR-spectrum bevat specifieke informatie betreffende de chemische structuur van organische en inorganische componenten die gebaseerd is op de unieke vibratiewijzen van de verschillende chemische bindingen. Elke vibratiewijze absorbeert een specifieke golflengte van de IR-straling. Elke binding in een molecule kan verschillende vibratiemodes hebben zodat het FTIR-absorptiespectrum een fingerprint is voor een bepaalde molecule en kan vergeleken worden met referentiespectra van gekende componenten.

- Tuneable laser

Tuneable Diode Laser Absorptiespectroscopie is gebaseerd op de absorptie van een IR-laserstraal die doorheen het gasstaal gaat. Zoals bij elke absorptiespectroscopiemethode hangt de totale absorptie af van het aantal absorberende moleculen in het stralingspad volgens de wet van Beer. De gevoeligheid van het toestel is afhankelijk van de padlengte en de sterkte van de absorptielijn. De hoogste gevoeligheid wordt bereikt bij gassen die sterke absorptielijnen hebben in het spectraal gebied dat wordt uitgezonden door de laser. Typische breedtes van emissielijnen zijn smal ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) in vergelijking met typische breedtes van absorptielijnen. Reeds gemeten gassen zijn: CO, CO₂, N₂O, NO, NO₂, NH₃ en CH₄.

Onder §6.1 is een beschrijving van de NH₃ tuneable lasermonitor van VITO opgenomen. Enkele specificaties volgens de constructeur zijn in Tabel 3 opgenomen.

Voordelen:

- snelle respons en gevoelig;
- hoge akkuraatheid;
- verwaarloosbare zerodrift;
- Geen cross-interferentie;
- Heeft de hoogste spectrale resolutie van al de methoden;

Beperkingen:

- Het aantal gassen dat simultaan gemeten kan worden met dezelfde diode is beperkt;

Tabel 3: Specificaties van de Norsk Lasergas II NH₃/H₂O monitor van VITO

Detectielimiet bij 1m padlengte	0,2 ppm NH ₃ /0,05% H ₂ O
Minimum meetbereik	0-20 ppm/ 0-5% H ₂ O

2.1.3 Indicatieve meetmethoden

Gas-detectie-buisjes

Het gebruik van gas-detectie-buisjes is gebaseerd op adsorptie van luchtpolluenten op een vast oppervlak gepaard gaande met een kleurreactie. Het belangrijkste voordeel is het eenvoudig gebruik en de lage kostprijs.

Active-sampling-tubes

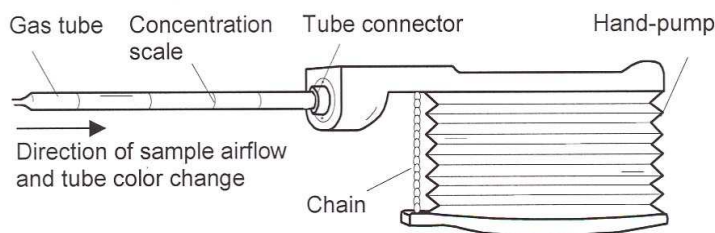
Bij dit type gas-detectie-buisjes wordt een handpomp gebruikt om een wel-gedefinieerd volume per slag aan te zuigen. Beide uiteinden van de test-buisjes zijn afgesloten en worden vlak voor gebruik geopend. De kleur die ontstaat wordt geëvalueerd om de NH₃-concentratie te bepalen. Enkele merknamen van gasdetectie-buisjes zijn Dräger, Kitagawa, Gastec, Sensidyne, MSA.

Passive-sampling-tubes

Bij aanvang van de bemonstering wordt slechts één uiteinde van het buisje geopend om de bemonstering te starten. Het buisje wordt gewoonlijk enkele uren op de bemonsteringslocatie blootgesteld. De in het buisje aangegeven concentratie moet dan samen met de blootstellingstijd geïnterpreteerd worden.

Enkele klimaatparameters moeten worden gemeten om te controleren of de metingen niet buiten de gestelde limieten vallen (temperatuur, vochtigheid): gebruik psychrometer bijvoorbeeld (meting van natte en droge boltemperaturen waaruit de absolute en relatieve luchtvochtigheid kunnen worden afgeleid).

De arbeidstijd voor het uitvoeren van een meting wordt geschat op ca 6 minuten.



Figuur 7: Dräger gasbuisje met handpomp

Chemcassette Detectiesysteem



Figuur 8: Chemcassette detectiesysteem

Het Chemcassette detectiesysteem maakt gebruik van een colorimetrisch principe. Een zorgvuldig bereide rol poreus (waterdoorlatend) papieren lint is geïmpregneerd met een chemisch product. Dit papier dient als opvangmedium en als analysemedium. Als het papieren lint wordt blootgesteld aan het te meten gas, dan verandert dit van kleur. De kleurverandering is recht evenredig met de concentratie van het gas aanwezig in de gasstroom. Een foto-optisch systeem meet de verandering in kleurintensiteit en bepaalt de gasconcentratie. Er kunnen nanogram-hoeveelheden van het te bepalen gas (NH_3) gemeten worden. Het systeem kan verschillende gassen meten met verschillende Chemcassettes. Elk Chemcassette wordt individueel voor een specifiek gas of een familie van gassen gebruikt.

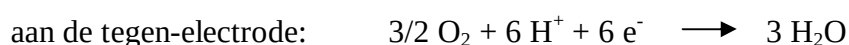
De NH_3 -detectie Chemcassette voor lage concentraties heeft een meetbereik van 0,5- 30 ppm. Het systeem meet continu gasconcentraties en de responstijd bedraagt slechts enkele seconden. Volgens de gasleverancier is dit het enige gasdetectiesysteem waarbij een fysisch bewijs geleverd wordt van de aanwezigheid van het gas. De techniek zou kalibratie ter velde uitsluiten.

Een chemcassette wordt bijvoorbeeld gebruikt voor de detectie van gaslekken.

Electrochemische sensor

Ammoniak komt via diffusie door een teflon membraan in de vloeistof van de electrochemische cel. De stroom die ontstaat doordat het ammoniak reageert in een redoxreactie is een maat voor de ammoniakconcentratie in de lucht. De processen die zich in de cel afspelen zijn temperatuur- en drukgevoelig.

Electrochemische sensoren bestaan uit 2 electrodes en detecteren NH_3 aan de hand van volgende electrochemische reacties:



Electrochemische sensoren geven een onmiddellijke read-out en continue metingen.

Van Ouwerkerk et al (1993) specificeert volgend toepassingsgebied en gebruikscondities:

Toepassingsgebied

Sensoren op basis van een electrochemische cel worden meestal gebruikt als alarmmelders. Het meetbereik van dit type sensoren ligt vaak in het bereik van 5-100 ppm. Een hoger meetbereik is echter mogelijk.

Gebruikscondities

- De sensor kan passief (alleen diffusie van NH_3) of actief met een pomp en een doorstroomvaatje gebruikt worden;
- Interferentie met andere gassen is aanwezig;
- Stof mag niet op het membraan van de cel terecht komen;
- Kruisgevoeligheid voor aminen;
- Voor continue ammoniakmeting in met ammoniak verontreinigende lucht is dit type sensor niet geschikt;
- Bij intermitterend gebruik, om en om 6 minuten schone en ammoniakhoudende lucht, is de sensor bruikbaar vanaf een ammoniakconcentratie van 10 ppm;

De sensor moet met zowel nullucht als kalibratiegas worden afgeregeld en de lineariteit moet getest worden.

Solid-state sensor

De solide state sensor is een elektronische sensor. Verschillende type van dergelijke sensoren zijn gevoelig voor NH_3 . Voordelen van dit type sensor zijn eenvoud, lage prijs, snelle respons en een automatische meting. Nadelen zijn de lage accuraatheid, drift en interferentie van vocht en andere gassen.

2.2 Bestaande emissiegrenswaarden voor ammoniak in emissies

2.2.1 VLAREM

In Vlarem is geen algemene emissiegrenswaarde voor ammoniak opgenomen, onder hoofdstuk 5.28 - subafdeling 5.28.3.5 van titel II van het Vlarem is er wel een emissiegrenswaarde voor NH_3 van 50 mg/Nm³ als halfuurgemiddelde waarde voor elke verbrandingsinstallatie voor dierlijke mest opgenomen. Art. 5.28.3.5.2. vermeldt een sectorale emissiegrenswaarde voor ammoniak van 10 mg/Nm³ bij een massastroom van 5 kg/uur of meer voor inrichtingen met een mestdrogings- of een gelijkaardige techniek.

Subafdeling 5.28.3.5. Emissiegrenswaarden

[Art. 5.28.3.5.1. § 1. Elke verbrandingsinstallatie (verbranding, pyrolyse, thermolyse of een gelijkaardige techniek) voor dierlijke mest moet voldoen aan de volgende voorwaarden :

- Installaties vergund voor 28 december 2002, moeten tot en met 27 december 2005 voldoen aan de emissiegrenswaarden en meetverplichtingen voor verbrandingsinrichtingen voor huishoudelijke afvalstoffen zoals vastgesteld in afdeling 5.2.3. Vanaf 28 december 2005 zijn alle bepalingen van subafdeling 5.2.3bis.1 van toepassing.
- Installaties vergund op en na 28 december 2002, moeten voldoen aan alle bepalingen van subafdeling 5.2.3bis.1.

§ 2. Daarnaast moeten verbrandingsinstallaties voor dierlijke mest te voldoen aan volgende emissiegrenswaarden:

Emissiegrenswaarden in mg/Nm ³ halfuurgemiddelden	
NH_3	50
H_2S	5
NO_x	200 met als richtwaarde 100

Deze emissiegrenswaarden hebben steeds betrekking op de volgende omstandigheden : temperatuur 273 K, druk 101,3 kPa, 11% zuurstof, droog gas.

§ 3. Voor verbrandingsinstallaties voor dierlijke mest worden op initiatief en kosten van de exploitant minstens om de zes maanden metingen verricht van de concentraties van NH_3 en H_2S in de rookgassen.]

Vervangen bij art. 19 B.Vl.Reg. 12 december 2003, B.S. 13 februari 2004 (tweede ed).

Art. 5.28.3.5.2. In een inrichting met een mestdrogings- of een gelijkaardige techniek, moet de afgezogen ventilatielucht voldoen aan de algemene emissiegrenswaarden voor lucht, vastgesteld in bijlage 4.4.2 bij dit besluit, aangevuld met de volgende sectorale emissiegrenswaarde bij een massastroom van 5 kg/uur of meer: ammoniak NH_3 : 10 mg/Nm³.

Art. 5.28.3.5.3. In een inrichting met een biologische en/of fysicochemische behandeling van de dierlijke mest of een gelijkaardige techniek, moeten de geloosde afvalwaters voldoen aan de sectorale lozingsvoorwaarden voor bedrijfsafvalwater, vastgesteld in punt 24bis, b) van bijlage 5.3.2 bij dit besluit.

2.2.2 NeR (Nederlandse emissierichtlijn lucht)

De NeR stelt verschillende algemene eisen voor o.a. anorganische stoffen. Voor NH_3 is een algemene emissie-eis van 30 mg/m_0^3 van toepassing bij een grensmassastroom vanaf 150 g/uur. In de NeR zijn eveneens een aantal bijzondere regelingen voor specifieke processen opgenomen:

- Ammoniakfabrieken: de concentraties van ammoniak in de afgassen van binnen ammoniak fabrieken te onderscheiden puntbronnen mogen ten hoogste 30 mg/m_0^3 bedragen.
- Productie van stikstofkunstmest: de concentraties aan gasvormig ammoniak vrijkomend bij de productie van nitraathoudende kunstmeststoffen mag bij nieuwe installaties ten hoogste 30 mg/m_0^3 bedragen. Deze bepaling is niet van toepassing op de afgassen van de ureum granulatie. Voor bestaande installaties is de status quo te handhaven, dat wil zeggen dat, afhankelijk van het huidige emissieniveau, een eis tussen 30 en 200 mg/m_0^3 geldt.
- Mestverwerkende bedrijven:
 - Voor vergisting en co-vergisting van mest kan de Handreiking (co)-vergisting van mest worden geraadpleegd. Hierin wordt vermeld dat ammoniak in het biogas vrijwel volledig wordt omgezet in stikstofoxiden zodat het niet nodig is een emissie-eis aan ammoniak te stellen.
 - Voor het verbranden van mest is het Besluit verbranden afvalstoffen in de meeste gevallen van toepassing.
 - Voor overige vormen van mestverwerking gelden de algemene bepalingen van de NeR.

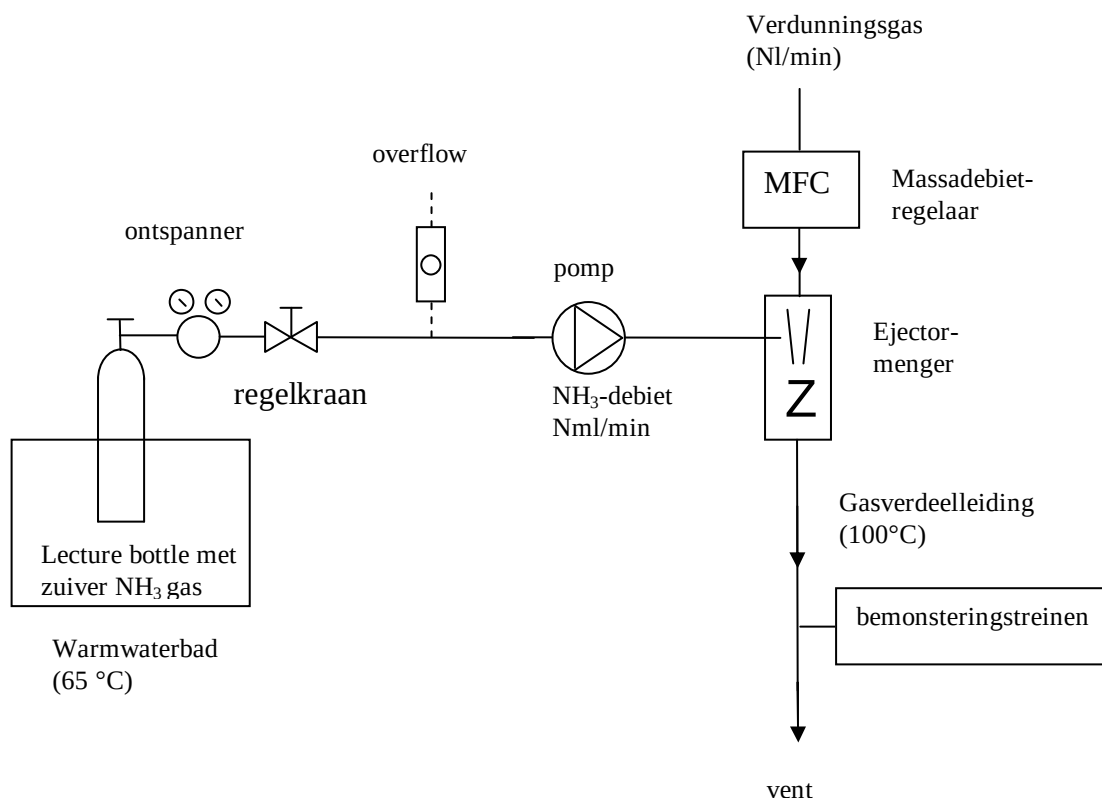
2.2.3 BBT-studie mestverwerking (1ste versie 1997)

Onder hoofdstuk 2 "Wet- en regelgeving" van de eerste BBT-studie mestverwerking (1997) wordt een emissienormwaarde van 5 mg/Nm^3 voor ammoniak voor mestverwerkingsinstallaties in Nederland opgegeven. Deze waarde was afkomstig uit de Nederlandse bijzondere regeling Mestverwerkende bedrijven NeR 3.5/18 die per november 2005 is komen te vervallen.

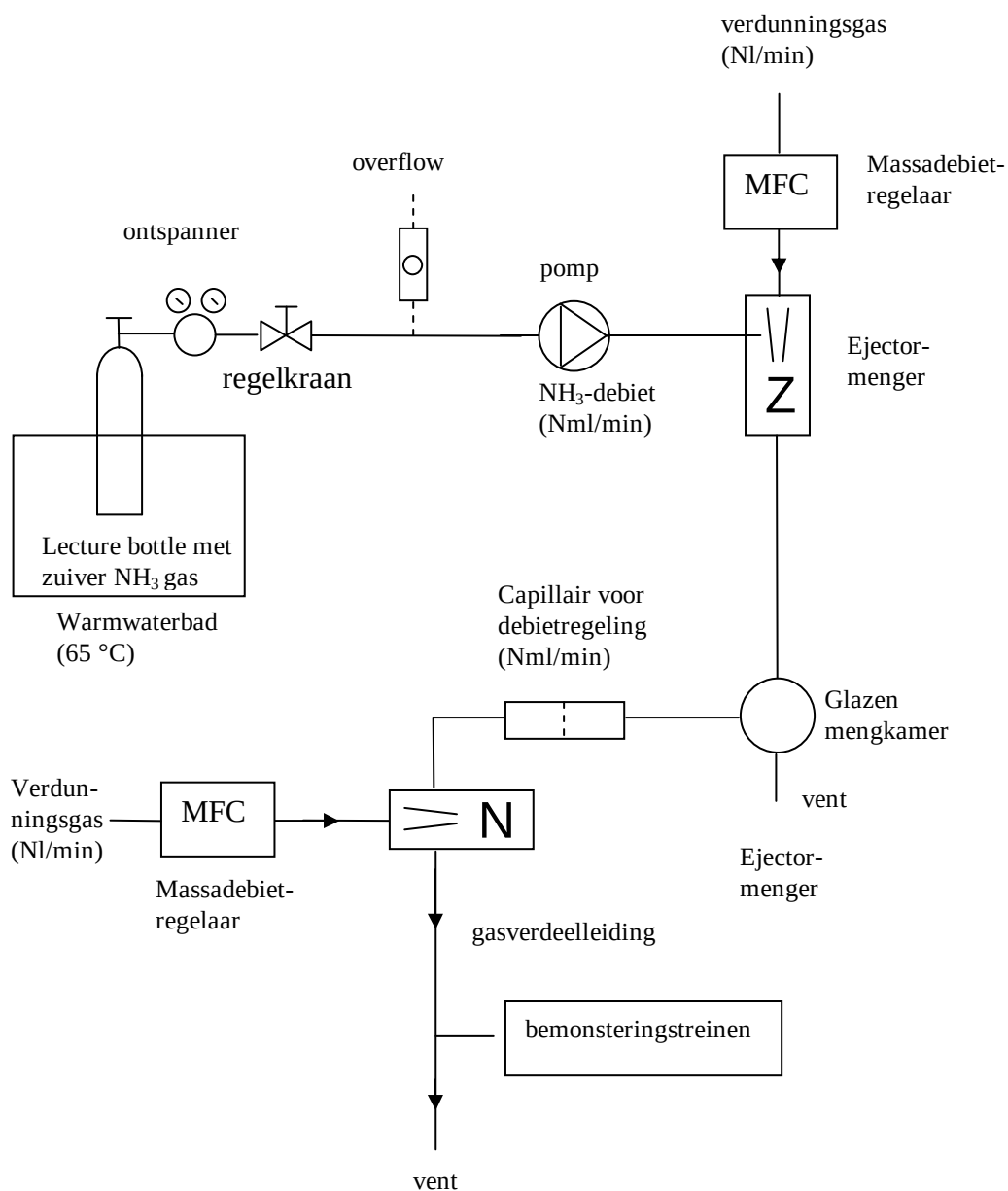
3 GASGENERATIE-OPSTELLING

3.1 Beschrijving opstellingen

Figuur 9 geeft de opstelling voor aanmaak van NH_3 -concentraties vanuit 100% NH_3 -gas in één verdunningsstap. De dosering van zuiver NH_3 -gas uit een lecture bottle gebeurt met een peristaltische pomp. Het met deze pomp gedoseerde debiet moet voldoende hoog blijven om een nauwkeurige debietsmeting met zeepvliesmeter (Gilibrator) te kunnen verzekeren. Voor aanmaak van de lage NH_3 -concentratie van $\pm 0,5 \text{ mg/Nm}^3$ dr wordt daarom een tweestapsverdunning toegepast (zie Figuur 10).



Figuur 9: NH_3 eenstapsverdunnings-gasgeneratiesysteem

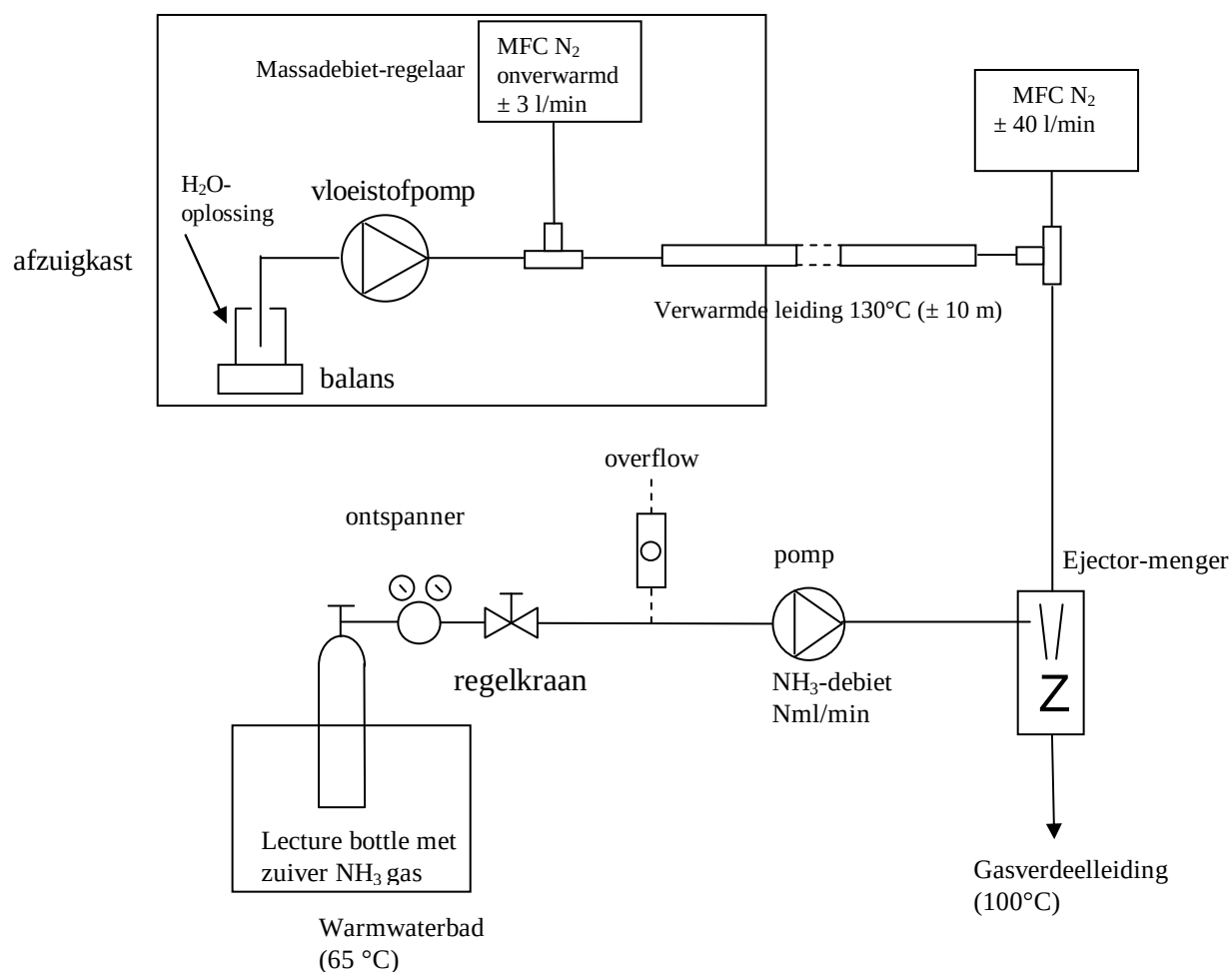


Figuur 10: Tweestapsverdunnings-generatiesysteem toegepast bij de laagst gegenereerde NH_3 -concentratie

De generatiegegevens zijn weergegeven onder §5.1.4.1.

Op 26/03/07 werden eveneens gasstromen met verschillende watergehaltes gegenereerd om de interferentie op de NH_3 -LaserGas monitor na te gaan. Water wordt met behulp van een vloeistofpomp opgezogen. De verpompte hoeveelheid hiervan wordt continu gewogen en de balansuitlezing wordt op PC gelogd. Een onverwarmde gasstroom van ± 3 l/min wordt als draaggas via een T-stuk (in PFA) bijgevoegd. De N_2 -stroom met water wordt vervolgens in een verwarmde leiding op 130°C (± 10 m) gebracht waar alle water verdampt wordt. Daarna wordt een tweede gasstroom met ± 40 l/min verdunningsgas (N_2) toegevoegd. De gasstroom

met water wordt tenslotte gemengd met het NH_3 -gasdebiet in een ejector-menger die aan de verwarmde gasverdeelleiding bevestigd is. De generatie-opstelling voor gasstromen met watertoevoeging wordt op Figuur 11 weergegeven.



Figuur 11: Generatie-opstelling voor de stappen met watertoevoeging

3.2 Meetonzekerheid op de NH₃-gasgeneratie

De gegenereerde ammoniakconcentratie in ppm wordt met volgende formules berekend:

1 verdunningsstap (verdunning vanuit 100% NH₃):

$$\text{Conc1} = 1000000 \times \frac{\text{pompdebiet (Nl/min)}}{\text{pompdebiet (Nl/min)} + \text{verdunningsdebiet1 (Nl/min)}}$$

Na bijkomende verdunningsstap 2 (voor laagste NH₃-concentratie):

$$\text{Conc2} = \text{conc1} \times \frac{\text{debiet capillair (Nl/min)}}{\text{debiet capillair (Nl/min)} + \text{verdunningsdebiet 2 (Nl/min)}}$$

Het NH₃-pompdebiet en het debiet van het capillair (indien 2 verdunningsstappen) worden gekalibreerd met een Gilian Gilibrator2 (S/N 910375) met een low flow bubble generator van 1-250 ml/min (S/N 0610010-L). Tijdens kalibratie van het pompdebiet wordt wel perslucht of stikstof gebruikt in plaats van ammoniak aangezien het gegenereerde debiet onafhankelijk is van de aard van de gasstroom. De temperatuur van de gasstroom in de Gilibrator tijdens kalibratie wordt gemeten met een APPA 51 thermometer MIE-ILU-335. De onzekerheid op dit toestel bedraagt 2,1% op 1s-niveau.

Het debiet aan verdunningsgas (of debieten in geval van een 2-stapsverdunning) wordt gekalibreerd met een Bell-prover (MIE-ILU-319).

De standaardonzekerheden (1s-niveau) op de Bellprover en Gilibrator bedragen:

Gilibrator: 1%

Bell-prover: 0,2% (primaire standaard)

De standaardonzekerheid op het gemeten pompdebiet wordt bepaald door de onzekerheid op het kalibratietoestel (Gilibrator) enerzijds en de herhaalbaarheid van de pompdebietmetingen anderzijds. Het pompdebiet werd telkens aan het begin en op het einde van een reeks testen bij eenzelfde concentratie gemeten. Uit deze verschillende duplo-metingen over verschillende dagen uitgevoerd werd een variatiecoëfficiënt berekend:

$$CV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{2n}} \times 100(\%)$$

met:

CV: variatiecoëfficiënt, in %

n: aantal duplo-bepalingen van het pompdebiet

x_{i1}: eerste resultaat van een duplo-bepaling op staal i

x_{i2}: tweede resultaat van een duplo-bepaling op staal i

De berekende variatiecoëfficiënt bedraagt 1,1%.

De onzekerheid van de meting van het pompdebiet bedraagt dan:

$$\sqrt{(1,1\%)^2 + (1\%)^2} = 1,5\%$$

waarbij: 1,1%= herhaalbaarheids-variatiecoëfficiënt CV

1%= onzekerheid op een debietsmeting met een Gilibrator

Met volgende foutenpropagatieregels kan de gecombineerde standaardfout op de gegenereerde NH₃-concentratie berekend worden:

$$\left. \begin{array}{l} Z = A+B \\ Z = A-B \end{array} \right\} \Rightarrow u(Z)^2 = u(A)^2 + u(B)^2$$

$$\left. \begin{array}{l} Z = A/B \\ Z = A.B \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{u(Z)}{Z} \right)^2 = \left(\frac{u(A)}{A} \right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B} \right)^2$$

$$Z = a.A \quad \text{met } a = \text{foutloze constante} \Rightarrow u(Z) = a \times u(A)$$

Meetonzekerheid bij toepassing van 1 verdunningsstap

De gecombineerde standaardonzekerheid op de gegenereerde concentratie in ppm bedraagt 1,5% (1s-niveau). De meetonzekerheid op het 95% betrouwbaarheidsniveau (2s) is dan gelijk aan 3%. In deze meetonzekerheid wordt uitgegaan van de veronderstelling dat er geen fouten ten gevolge van een niet-homogene menging en gasverliezen in het gasgeneratiesysteem optreden.

Bij een aantal gasgeneraties wordt water aan de gasstroom toegevoegd. De gedoseerde hoeveelheid water wordt bepaald door weging en omgerekend naar een debiet in l/min. Indien 0,05 g als maximale onzekerheid op de weging met balans wordt genomen, betekent dit een omgerekende onzekerheid op het waterdampdebiet van 0,062 l (= 0,05 x 22,4/18). De maximale bijkomende onzekerheid ten gevolge van de waterdosering (bij een gasstroom van ±70 ppm ammoniak met 2% water) in dit verslag bedraagt 0,15%. De totale onzekerheid met inbegrip van deze onzekerheid blijft 1,5% op 1s-niveau.

Meetonzekerheid bij toepassing van 2 verdunningsstappen

Bij toepassing van een bijkomende tweede verdunningsstap, moeten de onzekerheden op de metingen van het capillairdebiet en het bijkomend verdunningsdebiet nog extra in rekening gebracht worden:

- Meting van het capillairdebiet gebeurt met Gilibrator (1s=1% standaard-onzekerheid op het debiet onder normaalomstandigheden);
- Meting van het verdunningsdebiet gebeurt met Bellprovervat (1s= 0,2% standaard-onzekerheid);

$$\text{Totale onzekerheid op 1s-niveau: } \sqrt{1,5\%^2 + 1\%^2 + 0,2\%^2} = 1,8\%$$

De totale onzekerheid op 2s-niveau op de gegenereerde ammoniakconcentratie in ppm na twee verdunningsstappen bedraagt 3,6%.

4 VALIDATIEPARAMETERS

4.1 Juistheid

Juistheid is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de werkelijke waarde of de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootte. Om de juistheid van de analysemethode te bepalen wordt deze in zelvoud toegepast op de referentiesubstantie. De gebruikelijke maat voor de juistheid is de bias b , die dus overeenkomt met de positieve of negatieve systematische fout:

$$b_{c(\text{rel})} = \frac{\bar{X} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}} \times 100(\%)$$

met $b_{c(\text{rel})}$: procentuele bias (bij een waarde c van de meetgrootte)

$\bar{X}$: gemiddelde waarde per concentratieniveau

C_{ref} : referentiewaarde

De juistheid (uitgedrukt in %) wordt dan gegeven door $(100 + b_{c(\text{rel})})$

4.2 Precisie (herhaalbaarheid)

De precisie van een analysemethode is de mate van spreiding in de analyseresultaten die verkregen worden door de analysemethode een herhaald aantal malen onder vastgelegde condities op hetzelfde monster uit te voeren. De gebruikelijke maat voor de precisie is de standaardafwijking of de variatiecoëfficiënt (relatieve standaardafwijking) van de testresultaten, d.w.z. precisie wordt uitgedrukt als imprecisie. Naar de condities wordt normaal gerefereerd met de termen herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

Met herhaalbaarheid wordt bedoeld de precisie verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen. De herhaalbaarheid kan uit dezelfde proeven als beschreven onder punt 4.1 afgeleid worden. De standaardafwijking op de bekomen meetresultaten is de herhaalbaarheidsstandaardafwijking.

Per concentratie kan een standaardafwijking s berekend worden:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

met X_i : individuele meetwaarde

$\bar{X}$: gemiddelde van de meetwaarden

Het kwadraat van de standaardafwijking (s^2) is de variantie.

De relatieve standaardafwijking of variatiecoëfficiënt wordt vervolgens gedefinieerd als:

$$Rsd = \frac{s}{\bar{X}}$$

De relatieve standaardafwijking wordt dikwijls in % uitgedrukt:

$$Rsd (\%) = Rsd \times 100$$

4.3 Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

De aantoonbaarheidsgrens AG (ook wel detectielimiet genoemd) is de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) statistische waarschijnlijkheid met de analysemethode aangetoond kan worden, met andere woorden waarvan de aanwezigheid nog met een bepaalde (on)zekerheid kan worden vastgesteld (cfr. AOAC, IUPAC). Het is bijgevolg een kwalitatief criterium. In de gebruikelijke operationele definitie wordt het aspect waarschijnlijkheid in rekening gebracht door de aantoonbaarheidsgrens gelijk te stellen aan 3 maal de standaardafwijking op dit niveau (cfr. IUPAC).

De bepalingsgrens of kwantificatielimiet van een analysemethode wordt gedefinieerd als de laagste concentratie van de component in het monster die nog met een bepaalde (en redelijke) precisie en juistheid met de methode gekwantificeerd kan worden. De bepalingsgrens wordt gedefinieerd als 6 keer de standaarddeviatie op laag niveau.

De waarde van de aantoonbaarheids- of bepalingsgrens wordt met de gemiddelde waarde van de blanco verhoogd indien deze meetbaar is en een correctie voor de blanco geen deel uitmaakt van de procedure.

Voor validatie van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens gebruikt men, in volgorde van voorkeur, een praktijkmonster of representatief referentiemateriaal met gehalte nabij de verwachte aantoonbaarheidsgrens, een blanco praktijkmonster waaraan de te bepalen componenten werden geaddeerd tot een gehalte nabij de verwachte aantoonbaarheidsgrens, of een blanco praktijkmonster.

4.4 Lineariteit

De lineariteit van een analysemethode is de eigenschap dat binnen vastgelegde grenzen er een rechtlijnig verband bestaat tussen de respons en de hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component. Het lineair gebied is het overeenkomstig werkgebied.

Met het begrip modelafwijking wordt algemeen de afwijking ("lack of fit") bedoeld van het aangenomen verband tussen meetgrootte en respons.

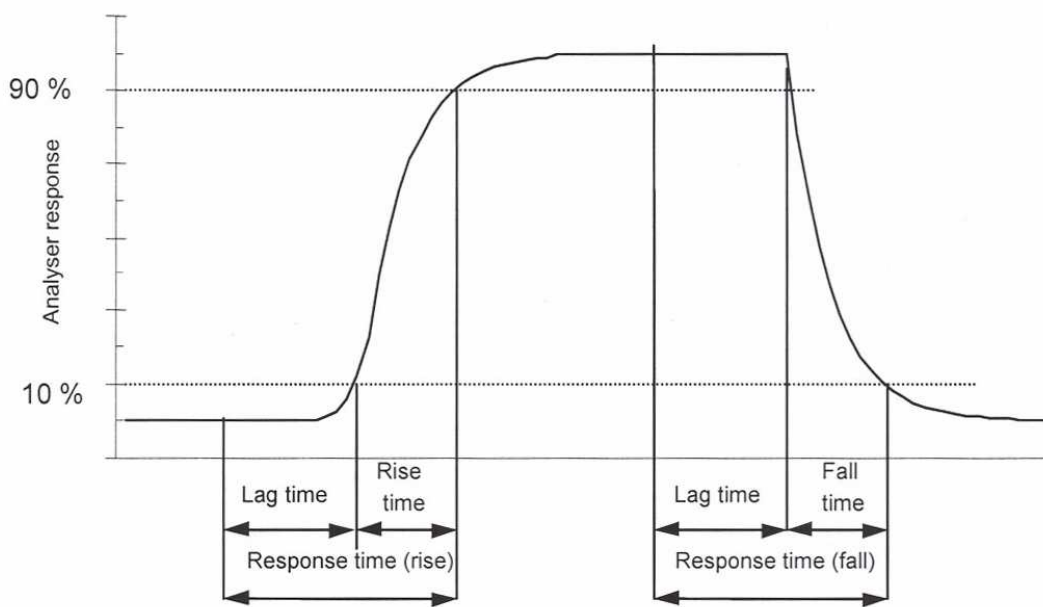
Voor bepaling van de lineariteit van emissie-monitoren worden minimum 5 concentraties + zerogas aangeboden. Elke concentratie wordt één keer gemeten. Vervolgens wordt een regressierechte (met x= referentie en y = te testen methode) opgesteld, en de residuen van de y waarden worden individueel getoetst, waarbij het maximaal toelaatbaar verschil kleiner dan 5 % van het meetbereik moet bedragen.

4.5 Selectiviteit (interferentie)

De selectiviteit van een analysemethode is de (on)afhankelijkheid van een andere grootheid dan de meetgrootte, met andere woorden de mate waarmee ze de te bepalen component in een mengsel of matrix kan onderscheiden van andere bestanddelen (cfr. IUPAC, ontwerp-NEN 7777). Bij een voldoende selectieve analyse worden de bepalingcondities zo gekozen dat de bijdragen van andere bestanddelen geëlimineerd worden of binnen de onzekerheidsmarge vallen. Deze potentiële bijdragen betreffen zowel interferenties (vanwege grootheden die zelf een signaal veroorzaken) als matrixeffecten (vanwege grootheden die het signaal van de meetgrootte veranderen).

4.6 Responstijd (t_{90}) monitor

De responstijd of t_{90} is de tijd tussen de start van de concentratiewijziging en het bereiken van 90% van de stabiele einduitlezing van de aangeboden concentratie.



Figuur 12: Curve voor het bepalen van de responstijd

5 VALIDATIE VAN EEN NATCHEMISCHE MEETMETHODE VOOR NH_3

5.1 Bemonstering van gasvormig ammoniak

5.1.1 Geteste validatieparameters

De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de natchemische meetmethode wordt bepaald door het bemonsteren van een stikstofstroom zonder ammoniak.

Juistheid en precisie van de methode worden getest op verschillende concentratieniveau's: bij $\pm 0,5$, 10, 50 en 5000 mg/Nm^3 dr. De standaard bemonsteringsinstellingen zijn:

- Aanzuigdebiet ± 5 l/min;
- Bemonsteringsduur 30 minuten;
- Absorptievloeistof 0,1 N H_2SO_4 ;
- 2 impingers met ± 100 ml absorptievloeistof;

Bij de concentratie van ± 50 $\text{mg NH}_3/\text{Nm}^3$ wordt de invloed van volgende bemonsteringsinstellingen op de juistheid en de precisie van de meetmethode nagegaan:

- Invloed aanzuigdebiet (extra bemonsteringen bij ± 3 en 7 l/min);
- Invloed concentratie absorptievloeistof (extra bemonsteringen bij 0,01 N H_2SO_4);
- Invloed koeling impingers;

Er wordt eveneens nagegaan of de aard van het verdunningsgas bij de generatie (N_2 of perslucht) een invloed heeft op de juistheid van de natchemische meetmethode. Eenzelfde concentratie wordt enerzijds in N_2 gegenereerd en anderzijds in perslucht. Beide aangemaakte gasstromen worden in zesvoud bemonsterd.

Als laatste wordt ook de invloed van water in de gegenereerde gasstroom op de juistheid van de meetmethode nagegaan.

Bij een aantal bemonsteringen wordt de absorptievloeistof van de twee gebruikte impingers afzonderlijk geanalyseerd om doorbraak te testen. Bij de hoogst gegenereerde concentratie van ± 5000 mg/Nm^3 NH_3 werd na de 2 gebruikelijke impingers nog een derde impinger met 100 ml absorptievloeistof geplaatst. Op de inhoud van deze extra impinger wordt steeds een afzonderlijke analyse uitgevoerd om eventuele doorbraak na te gaan.

5.1.2 Beschrijving meetmethode

Aangezien er geen Belgische of Europese norm voor de bemonstering van gasvormig ammoniak in gasstromen beschikbaar is, werden volgende buitenlandse normen geraadpleegd:

- NEN 2826 - Luchtkwaliteit - Uitworp door stationaire puntbronnen - Monsterneming en bepaling van het gehalte aan gasvormig ammoniak (april 1999);
- VDI 3496 Blatt 1 - Messen gasförmiger Emissionen - Bestimmung der durch Absorption in Schwefelsäure erfaßbaren basischen Stickstoffverbindungen (april 1982);
- EPA method CTM-027 - Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources;

De voornaamste bemonsteringsinstellingen volgens deze normen worden hier in het kort weergegeven:

NEN 2826

- Monsternemingssonde uit borosilicaatglas of kwarts glas, titaan of corrosievast staal, met mogelijkheid tot verwarming;
- Filter voor stofafscheiding: filterhouder voorzien van een kwartsfilter (vlak- of hulsfilter) met mogelijkheid tot verwarmen;
- Gebruik van 3 standaardimpingers of wasflessen met frit elk gevuld met $\pm 100 \text{ H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ M}$ ($=0,1 \text{ N}$);
- Koeling van de impingers (of wasflessen) tot $< 20^\circ\text{C}$;
- Gebruik van een stoffilter indien noodzakelijk (op de figuur van de bemonsteringsopstelling wordt een in-stack filter afgebeeld);
- Bij met water verzadigde gasen moet de stoffilter en de monsternemingssonde verwarmd worden op een temperatuur boven 110°C (maar minstens 30°C boven het waterdauwpunt);
- Een isokinetische monsterneming moet uitgevoerd worden indien noodzakelijk (aanwezigheid van vloeistofdruppels). Indien dit niet noodzakelijk is dan moet een deelvolumestroom van minimaal 3 l/min worden aangehouden;
- Na de bemonstering worden de onderdelen tussen filter en impingers met zwavelzuuroplossing gespoeld en dit spoelsel wordt in de eerste impinger opvangen;
- Aanbevolen wordt om minimaal $0,1 \text{ m}^3$ afgas te bemonsteren; In de NeR wordt gesteld dat bemonsteringen gedurende circa 30 minuten moeten uitgevoerd worden;

VDI 3496

- Monsternemingssonde uit glas of roestvrij staal, binnendiameter minstens 6 mm , eventueel verwarmd;
- Verwarmde filter met kwartswolfilter gebruiken indien noodzakelijk;
- Gebruik van 2 standaardimpingers of wasflessen met frit gevuld met $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ M}$ ($=0,1 \text{ N}$); de standaardimpingers worden elk met 100 ml absorptievloeistof gevuld, de 50 ml wasflessen met 20 ml .
- Circa 30 l/min aanzuigdebiet doorheen de impingers of 5 l/min doorheen de wasflessen;
- De figuur van de bemonsteringsopstelling bevat een verwarmde sonde met out-stack filterhuis en niet gekoelde impingers met frit;
- Geen vermelding van koeling van impingers/wasflessen of van de in te stellen temperatuur van sonde en filterhuis;

- Gebruik van 2 Greenburg-Smith (G-S) impingers en 2 impingers zonder tip in een ijsbad geplaatst waarvan 2 of 3 impingers gevuld worden met ± 100 ml 0,1 N H_2SO_4 ;
- Een monsternemingssonde bestaande uit een borosilicaat of kwartsglas leiding in een roestvrij stalen omhulsel geplaatst met borosilicaat of kwartsglas nozzle en in stack filterhouder+glasvezelfilter;
- Een isokinetische bemonstering wordt voorgeschreven;
- De in-stack filter, sonde en de verwarmde zone tot aan de eerste impinger moeten verwarmd worden op een temperatuur gelijk aan of juist boven de temperatuur van het afgas;
- Voor het vermelde toepassingsgebied is analyse van de filter niet nodig, de filter wordt wel bewaard;



Figuur 13: Bemonsteringsopstelling van de natchemische meetmethode tijdens de laboratorium-validatietesten

De temperatuur in het filterhuis is bepalend voor het al dan niet vervluchtigen van eventuele ammoniumzouten van de filter. In eerste instantie worden enkel testen voor gasvormig ammoniak zonder verwarmde sonde en filter uitgevoerd. De opstelling die bij deze validatietesten gebruikt wordt, bevat geen aanzuigsonde met filter, maar een niet verwarmde teflonleiding naar de impingers (zie Figuur 13) die na elke bemonstering gespoeld wordt met absorptie-oplossing. Tijdens deze testen worden 2 standaardimpingers (zie bijlage II) gebruikt zoals bij praktijkomstandigheden eveneens toegepast wordt.

Volgende bemonsteringsinstellingen worden in dit validatie-onderzoek als standaard genomen (op basis van de bestaande buitenlandse normen):

- Aanzuigdebiet ± 5 l/min;
- Bemonsteringsduur 30 minuten;
- Absorptievloeistof 0,1 N H₂SO₄;
- 2 impingers met ± 100 ml absorptievloeistof;

De invloed van een aantal bemonsteringsinstellingen op de juistheid en precisie van de meetmethode wordt eveneens nagegaan tijdens dit validatie-onderzoek (zie §5.1.1).

In een afzonderlijke tweede validatiefase wordt nagegaan bij welke temperaturen verschillende ammoniumzouten van de filter vervluchtigen en dus foutief als gasvormig ammoniak mee gemeten worden in de impingers. Deze testen zijn beschreven onder §5.2.

5.1.3 Analyse van ammonium in absorptievloeistoffen

Volgende analysemethoden worden in bestaande normen beschreven:

EPA CTM-027:

Analyse van ammoniak als ammonium-ion met ionenchromatografie

VDI 3496 Blatt 1

De absorptie-oplossing wordt door toevoegen van natronloog alkalisch gemaakt. De waterdampvluchtige stikstofbasen worden overgedestilleerd waarbij het destillaat in zwavelzuur wordt opgevangen. De totale alkaliteit van het destillaat wordt bepaald door titratie van het zwavelzuur-overschot met natronloog. De ammoniumionconcentratie wordt vervolgens gemeten met de Indophenol-methode (VDI 2461 Blatt 1). Bij deze methode wordt NH₃ in een basische oplossing met fenol en natriumhypochloriet onder katalytische werking van dinatrium-pentacyano-nitrosyl-ferrat (II) naar een blauwe indophenol-kleurstof omgezet. De concentratie van deze kleurstof wordt vervolgens met fotometrie gemeten bij 630 nm.

NEN 2826

Na de monsterneming wordt de absorptieoplossing fotometrisch geanalyseerd conform:

- NEN-ISO 7150: handmatig spectrofotometrische methode voor de bepaling van ammonium in water;
- NEN-ISO 11732 of NEN 6646: doorstroomanalyse;

In het kader van deze validatiestudie gebeurt de analyse van ammonium in de absorptievloeistoffen met een SKALAR doorstroomanalysesysteem met automatische sampler. De spectrofotometrische bepaling van ammonium in waterige monsters met dit systeem is gebaseerd op de gewijzigde Berthelot kleurreactie. Ammonium reageert met hypochloriet, dat in situ wordt gevormd door alkalische hydrolyse van natriumdichloorisocyanuraat. Hierbij wordt chlooramine gevormd dat vervolgens met salicylaat reageert in aanwezigheid van natriumnitroprusside dat dienst doet als katalysator. Hierbij ontstaat een groen gekleurd complex waarvan de intensiteit gemeten wordt bij 660 nm. Natriumcitraat wordt gebruikt om mogelijke storende kationen te maskeren. Er wordt gewerkt in gebufferd milieu omdat de

kleurintensiteit pH afhankelijk is. Na buffering ondergaat het monster een dialyse waar vaste deeltjes en sommige gekleurde componenten geëlimineerd worden zodat ze niet kunnen storen bij de fotometrische bepaling. Vervolgens worden de reagentia toegevoegd. De intensiteit van de kleur wordt gemeten bij 660 nm in een doorstroomcel. De intensiteit in deze cel wordt continu gemeten in functie van de tijd.

Bij een segment-doorstroomsysteem (SFA) wordt de vloeistofstroom op regelmatige tijdstippen onderbroken door een luchtbel zodat gescheiden segmenten ontstaan die alle even groot zijn.

5.1.4 Generatie- en bemonsteringsgegevens

De generatiegegevens voor de verschillende aangemaakte gasstromen zijn opgenomen in §5.1.4.1. De uitgevoerde bemonsteringen en de bemonsteringsparameters bij de verschillende validatietesten zijn terug te vinden onder §5.1.4.2.

5.1.4.1 Generatiegegevens

Tabel 4 en Tabel 5 geven de verschillende instellingen bij de NH₃-generaties met resp. 2 en 1 verdunningsstap.

Tabel 4: Generatie-instellingen bij NH₃-concentraties aangemaakt in 2 verdunningsstappen

Datum	Verdunningsstap 1		NH ₃ -conc in glazen mengkamer	Verdunningsstap 2		NH ₃ -conc in de verdeelleiding	
	Nl/min N ₂	Nml/min pomp NH ₃		Nml/min capillair	Nl/min N ₂	ppm NH ₃	mg/Nm ³ NH ₃
08/02/07	21,8	4,22	193	116,2	29,4	0,69	0,52

Tabel 5: Generatie-instellingen bij NH₃-concentraties aangemaakt in 1 verdunningsstap

Datum	Pompdebiet Nml/min NH ₃	Nl/min verdunningsgas	Gegenereerde NH ₃ - concentratie	
			ppm NH ₃	mg NH ₃ /Nm ³
07/02/07	Blanco N ₂			
	NH ₃ -concentratie ± 50 mg/Nm ³ dr			
08/02/07	2,668 <u>2,685</u> 2,676	43,3 (N ₂)	61,9	47,0
12/02/07	2,729 <u>2,599</u> 2,664	42,0 (N ₂)	63,4	48,1
13/02/07	2,685 <u>2,695</u> 2,690	41,0 (perslucht)	65,6	49,8
26/03/07	2,848 <u>2,810</u> 2,829	39,6 (N ₂)	71,5	54,3
26/03/07	2,829	39,6 (N ₂) 0,225 (H ₂ O)= 0,56%	Nat: 71,1 Droog: 71,5	Nat:: 54,0 Droog: 54,3
26/03/07	2,829	39,6 (N ₂) 0,432 (H ₂ O)= 1,07%	Nat: 70,7 Droog: 71,5	Nat:: 53,7 Droog: 54,3
26/03/07	2,829	39,6 (N ₂) 0,793 (H ₂ O)= 1,93%	Nat: 70,1 Droog: 71,5	Nat:: 53,2 Droog: 54,3
	NH3-concentratie ± 10 mg/Nm3dr			
13/02/07	2,695	179,1	15,0	11,4
	NH ₃ -concentratie ± 5000 mg/Nm ³ dr			
29/06/07	251	39,3 (N ₂)	6349	4819

5.1.4.2 Bemonsteringsgegevens

In Tabel 6 zijn de verschillende instellingen bij de uitgevoerde bemonsteringen weergegeven.

Tabel 6: Instellingen bij de uitgevoerde bemonsteringen met de natchemische meetmethode voor gasvormig ammoniak

Datum	NH ₃ -conc. (mg/Nm ³ dr)	Generatie in	Temp. gasverdeel- leiding (°C)	Aanzuig- debiet (l/min)	Koeling impingers J/N	Bemon- sterings- duur (min)	Conc. H ₂ SO ₄ absorptie- vloeistof	Aantal bemon- steringen
07/02/07	- (blanco)	stikstof	30	± 5	N	60	0,1 N	6
08/02/07	0,52	stikstof	100	± 5	N	30	0,1 N	6
08/02/07	47,0	stikstof	100	± 5	N	30	0,1 N	6
08/02/07	47,0	stikstof	100	± 5	J	30	0,1 N	3
12/02/07	48,1	stikstof	100	± 5	J	30	0,01 N	6
12/02/07	48,1	stikstof	100	± 7	J	30	0,1 N	6
12/02/07	48,1	stikstof	100	± 7	N	30	0,1 N	6
12/02/07	48,1	stikstof	100	± 3	J	30	0,1 N	6
13/02/07	49,8	perslucht	100	± 5	J	30	0,1 N	6
13/02/07	52,9	stikstof	100	± 5	J	30	0,1 N	6
13/02/07	11,4	stikstof	100	± 5	J	30	0,1 N	6
29/06/07	4819	stikstof	100	± 5	J	30	0,1 N	9

5.1.5 Resultaten

5.1.5.1 Resultaten aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

De laagste emissiegrenswaarde voor ammoniak die in literatuur kon teruggevonden worden, bedraagt 5 mg/Nm^3 (zie §2.2.3). Indien dergelijke emissiegrenswaarde van toepassing is, dan moeten volgens Vlare II (art. 4.4.4.2) concentraties vanaf $0,5 \text{ mg NH}_3/\text{Nm}^3$ met de methode gemeten kunnen worden.

Voor bepaling van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de natchemische bemonstering van ammoniak met aansluitende analyse wordt een meervoudige analyse van een blanco praktijkmonster (=stikstofstroom zonder ammoniak) en meervoudige analyse van een praktijkmonster met gehalte nabij de verwachte aantoonbaarheidsgrens uitgevoerd. Voor dit laatste wordt een lage NH_3 -concentratie ($0,5 \text{ mg/Nm}^3$) in stikstof gegenereerd.

De aantoonbaarheidsgrens voor de analyse van ammonium met een doorstroomsysteem is $0,004 \text{ mg/l N}$ ($=0,005 \text{ mg/l NH}_4^+$), de bepalingsgrens $0,008 \text{ mg/l N}$ ($=0,01 \text{ mg/l NH}_4^+$). In de praktijk wordt een ijklijn van $0,1$ tot $0,5 \text{ mg/l N}$ opgesteld en wordt het onderste ijkpunt als rapportteergrens gehanteerd ($0,1 \text{ mg/l N}$).

In Tabel 7 zijn de blanco-resultaten van de generatie- en bemonsteringsapparatuur weergegeven. Meer gedetailleerde gegevens zijn opgenomen in bijlage I. Bij deze blanco testen van generatie- en bemonsteringsapparatuur lagen alle concentraties in de absorptievloeistoffen beneden de rapportteergrens van de analyse ($0,1 \text{ mg N/l}$).

De standaardafwijking op de resultaten bij een lage gegenereerde NH_3 -concentratie van $\pm 0,5 \text{ mg/Nm}^3$ dr bedraagt $0,02 \text{ mg NH}_3/\text{Nm}^3$ dr bij een aanzuigdebië van $\pm 5 \text{ l/min}$, een bemonsteringsduur van 30 minuten en een gemiddelde hoeveelheid absorptievloeistof van 136 ml. Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens worden hier als resp. 3 en 6 keer deze standaarddeviatie berekend en bedragen resp. $0,06$ en $0,12 \text{ mg NH}_3/\text{Nm}^3$. De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens in $\text{mg NH}_3/\text{Nm}^3$ werd hier berekend voor halfuursbemonsteringen en kan nog verlaagd worden door de bemonsteringsduur te verlengen.

Een standaard analyse-rapportteergrens van " $<0,1 \text{ mg/l N}$ of $<0,12 \text{ mg NH}_3/\text{l}$ " zoals gehanteerd in dit verslag komt bij een aanzuigdebië van $\pm 5 \text{ l/min}$, een bemonsteringsduur van 30 minuten en een gemiddelde hoeveelheid absorptievloeistof van 150 ml overeen met een concentratie van $0,12 \text{ mg NH}_3/\text{Nm}^3$. Dit ligt hoger dan de eerder berekende aantoonbaarheidsgrens, maar voldoet voor een emissiegrenswaarde van 5 mg/Nm^3 nog aan de Vlare-vereiste onder art. 4.4.4.2 ("Het meetbereik van een meetmethode voor lucht moet een gebied bestrijken van $0,1$ tot 3 keer de emissiegrenswaarde"). Bij een aanzuigdebië van 5 l/min , een bemonsteringsduur van 30 minuten en een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van $\pm 150 \text{ ml}$, moet de analytische rapportteergrens namelijk kleiner of gelijk zijn aan $0,5 \text{ mg NH}_4/\text{l}$ indien een emissiegrenswaarde van 5 mg/Nm^3 van toepassing is.

5.1.5.2 Resultaten juistheid en precisie van de NH₃-bemonstering en aansluitende analyse

De resultaten voor juistheid en precisie van de natchemische meetmethode bij de verschillende concentraties en instellingen zijn in Tabel 7 samengevat. Meer gedetailleerde gegevens zijn in bijlage I opgenomen.

Bij opzet van de testen werd voorzien om alle bemonsteringen met niet gekoelde impingers uit te voeren aangezien dit voor ammoniakbemonsteringen in de praktijk bij VITO zo wordt toegepast. De blanco bemonsteringen in N₂ en de bemonsteringen bij de laagste ammoniakconcentratie van $\pm 0,5 \text{ mg/Nm}^3$ dr werden dan ook zonder koeling van de impingers uitgevoerd. Bij de eerste bemonsteringen bij 50 mg/Nm^3 dr die niet gekoeld werden uitgevoerd, was condens in de aanzuigleiding tussen impingers en droogpatroon voor de gasteller zichtbaar. Vanaf dan werden al de volgende bemonsteringen met gekoelde impingers uitgevoerd en werd de invloed van de koeling nader onderzocht bij deze concentratie.

Tabel 7: Overzicht resultaten van de uitgevoerde natchemische bemonsteringen

Datum	NH ₃ -concentratie gegenereerd	Generatie in	Temp. gasverdeel- leiding (°C)	Absorptie- vloeistof	Aanzuig- debiet (l/min)	Koeling impingers J/N	Gem. meetwaarde± stdev mg NH ₃ /Nm ³	% recovery tov aanmaak	Precisie %rsd
07/02/07	- (blanco)	stikstof	30	0,1 N H ₂ SO ₄	± 5	N	<0,06	-	5,6
Lage NH₃-concentratie									
08/02/07	0,69 ppm (0,52 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 5	N	0,51±0,02	97,2	3,8
Hoge NH₃-concentratie + wijziging van verschillende bemonsteringsparameters									
08/02/07	61,9 ppm (47,0 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 5	N	44,8±2,5 zonder bem. 6*: 43,8±0,8 (debiet daalde tijdens bemonst)	95,4 93,3	5,6 1,9
08/02/07	61,9 ppm (47,0 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 5	J	46,0±2,0	98,0	4,3
12/02/07	63,4 ppm (48,1 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,01 N H ₂ SO ₄	± 5	J	48,1±0,9	100	1,8
12/02/07	63,4 ppm (48,1 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 7	J	47,5±2,4	98,7	5,1
12/02/07	63,4 ppm (48,1 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 7	N	46,9±1,1	97,4	2,3
12/02/07	63,4 ppm (48,1 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 3	J	47,6±1,3	98,9	2,7
13/02/07	65,6 ppm (49,8 mg/Nm ³)	perslucht	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 5	J	49,5±0,9	99,4	1,9
13/02/07	69,7 ppm _{dr} (52,9 mg/Nm ³ _{dr})	Stikstof + ≈2% H ₂ O	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 5	J	49,7±0,6	94,0	1,2

Tabel 7: Overzicht resultaten van de uitgevoerde natchemische bemonsteringen (vervolg)

Datum	NH ₃ -concentratie gegenereerd	Generatie in	Temp. gasverdeel- leiding (°C)	Absorptie- vloeistof	Aanzuig- debiet (l/min)	Koeling impingers J/N	Gem. meetwaarde± stdev mg NH ₃ /Nm ³	% recovery tov aanmaak	Precisie %rsd
Gemiddelde NH₃-concentratie									
13/02/07	15,0 ppm (11,4 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 5	J	11,5±0,6	100,7	4,9
Zeer hoge NH₃-concentratie									
29/06/07	6349 ppm (4819 mg/Nm ³)	stikstof	100	0,1 N H ₂ SO ₄	± 5	J	4775 ± 101	99,1	2,1

* tijdens de 6^{de} bemonstering werd een Tecora gebruikt waarvan het debiet sterk was teruggelopen ifv de tijd. In plaats van ±150 l aan te zuigen, werd er daardoor slechts ± 80 liter aangezogen. Deze bemonstering wordt dus uit deze reeks geschrapt.

5.1.5.3 Bespreking resultaten

- **Algemeen**

Alle bemonsteringen leveren een aanvaardbare recovery ($> 93,3\%$) en spreiding ($< 5,6\%$) op bij de verschillende concentratieniveaus 0,5, 10, 50 en 5000 mg NH_3/Nm^3 . Indien enkel de bemonsteringen in beschouwing genomen worden waarbij koeling van de impingers werd toegepast, dan is de recovery (of juistheid) zelfs beter dan 98,0%.

De laagste gemiddelde recovery (93,3%) wordt bekomen bij de bemonstering met volgende ingestelde parameters:

- ✓ 2 impingers met 100 ml 0,1 N H_2SO_4
- ✓ aanzuigdebiet van ± 5 l/min
- ✓ niet gekoelde impingers
- ✓ gasverdeelleiding op 100°C

Bij de hoogste gegenereerde ammoniakconcentratie van ± 5000 mg/ Nm^3 werd maximum 0,1% van de gegenereerde ammoniakconcentratie in de absorptievloeistof van de extra impinger gemeten. De gemiddelde recovery in de eerste twee impingers bedroeg 99,0%. In de extra derde impinger werd maximum 0,08% van de totaal gemeten hoeveelheid NH_3 in de drie impingers teruggevonden. 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 ± 300 ml.

- **Invloed van koeling van de impingers**

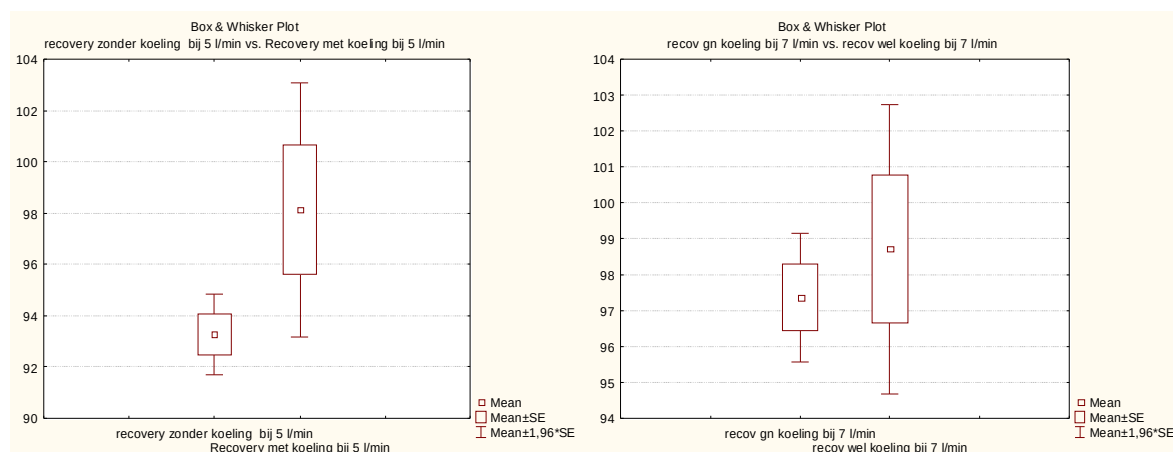
De bemonsteringen met (in ijswater) gekoelde impingers leverden een betere recovery op bij een aanzuigdebiet van ± 5 l/min, bij ± 7 l/min werd slechts een lichte stijging waargenomen (zie Tabel 8). Uit een 2 sample t-test voor de metingen met en zonder koeling bij 5 l/min bleek echter geen significant verschil op een 95% betrouwbaarheidsniveau op te treden. Ook bij 7 l/min werd geen significant verschil tussen de metingen met en zonder koeling vastgesteld. De temperatuur van de verwarmde gasverdeelleiding met ammoniakgasstroom stond bij deze testen op 100°C ingesteld.

Tabel 8: Invloed van de koeling van impingers (bij 2 aanzuigdebieten)

Gegenereerde NH_3 conc. mg/ Nm^3 dr	Recovery tov aanmaak %	Aantal bemonsteringen	Koeling van impingers in ijswater	Aanzuigdebiet (l/min)	H_2SO_4 -conc.
47,0	93,3	5*	N	± 5	0,1 N
47,0	98,0	3	J	± 5	0,1 N
48,1	97,4	6	N	± 7	0,1 N
48,1	98,7	6	J	± 7	0,1 N

* bemonstering 6 werd weggelaten in het gemiddelde aangezien het aanzuigdebiet teruggelopen was tijdens de bemonstering

De gemiddelden met spreidingen van de verschillende meetreeksen worden op Figuur 14 aan de hand van boxplots weergegeven.



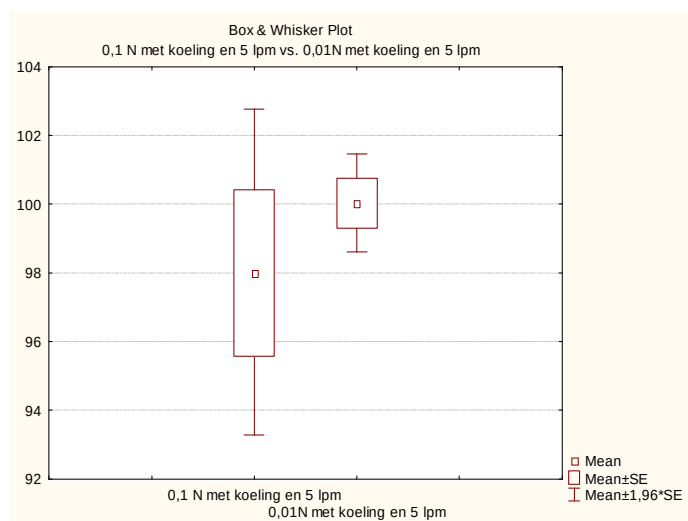
Figuur 14: Invloed van koeling bij twee aanzuigdebieten

- Invloed van de concentratie van de H₂SO₄-absorptieoplossing**

De bemonsteringen in 0,01 N H₂SO₄ leveren een iets hogere recovery op dan deze in 0,1 N H₂SO₄ (zie Tabel 9). Op basis van een 2 sample t-test werd echter geen significant verschil tussen de metingen in 0,1 en 0,01 N zwavelzuur-absorptievloeistof op een 95% betrouwbaarheidsniveau vastgesteld. Figuur 15 geeft de gemiddelden en spreidingen van beide meetreeksen weer.

Tabel 9: Invloed van de concentratie van de H₂SO₄-absorptie-oplossing

Gegenereerde NH ₃ conc. mg/Nm ³ dr	Recovery tov aanmaak %	Aantal bemonsteringen	Koeling van impingers in ijswater	Aanzuigdebiet (l/min)	H ₂ SO ₄ -conc.
47,0	98,0	3	J	± 5	0,1 N
48,1	100	6	J	± 5	0,01 N



Figuur 15: Invloed van de zwavelzuurconcentratie van de absorptievloeistof

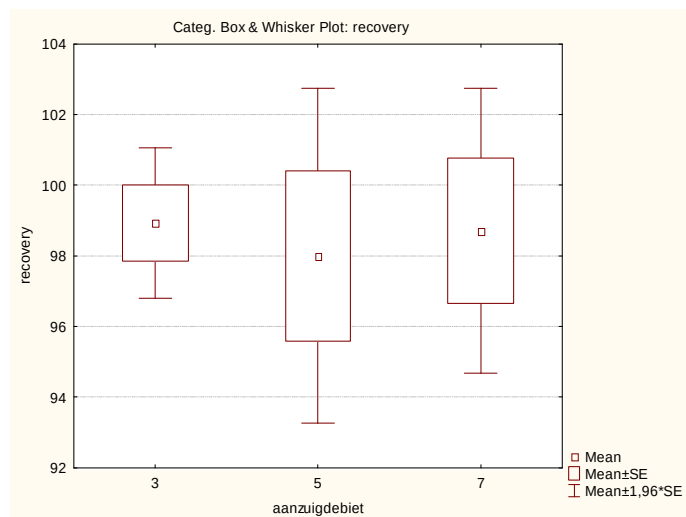
- **Invloed van het aanzuigdebiet**

Het aanzuigdebiet heeft geen effect op de recovery bij wijziging tussen 3 en 7 l/min (alle bemonsteringen in 0,1 N H₂SO₄ en mét gekoelde impingers):

Tabel 10: Invloed van het aanzuigdebiet

Gegenereerde NH ₃ conc. mg/Nm ³ dr	Recovery tov aanmaak %	Aantal bemonsteringen	Koeling van impingers in ijswater	Aanzuigdebiet (l/min)	H ₂ SO ₄ -conc.
48,1	98,9	6	J	± 3	0,1 N
47,0	98,0	3	J	± 5	0,1 N
48,1	98,7	6	J	± 7	0,1 N

Op Figuur 16 worden de gemiddelden met spreiding van de metingen bij de verschillende aanzuigdebieten weergegeven. Met one way-variantie-analyse werd geen significant effect van het aanzuigdebiet op de recovery op een 95% betrouwbaarheidsniveau vastgesteld.



Figuur 16: Invloed van het aanzuigdebiet

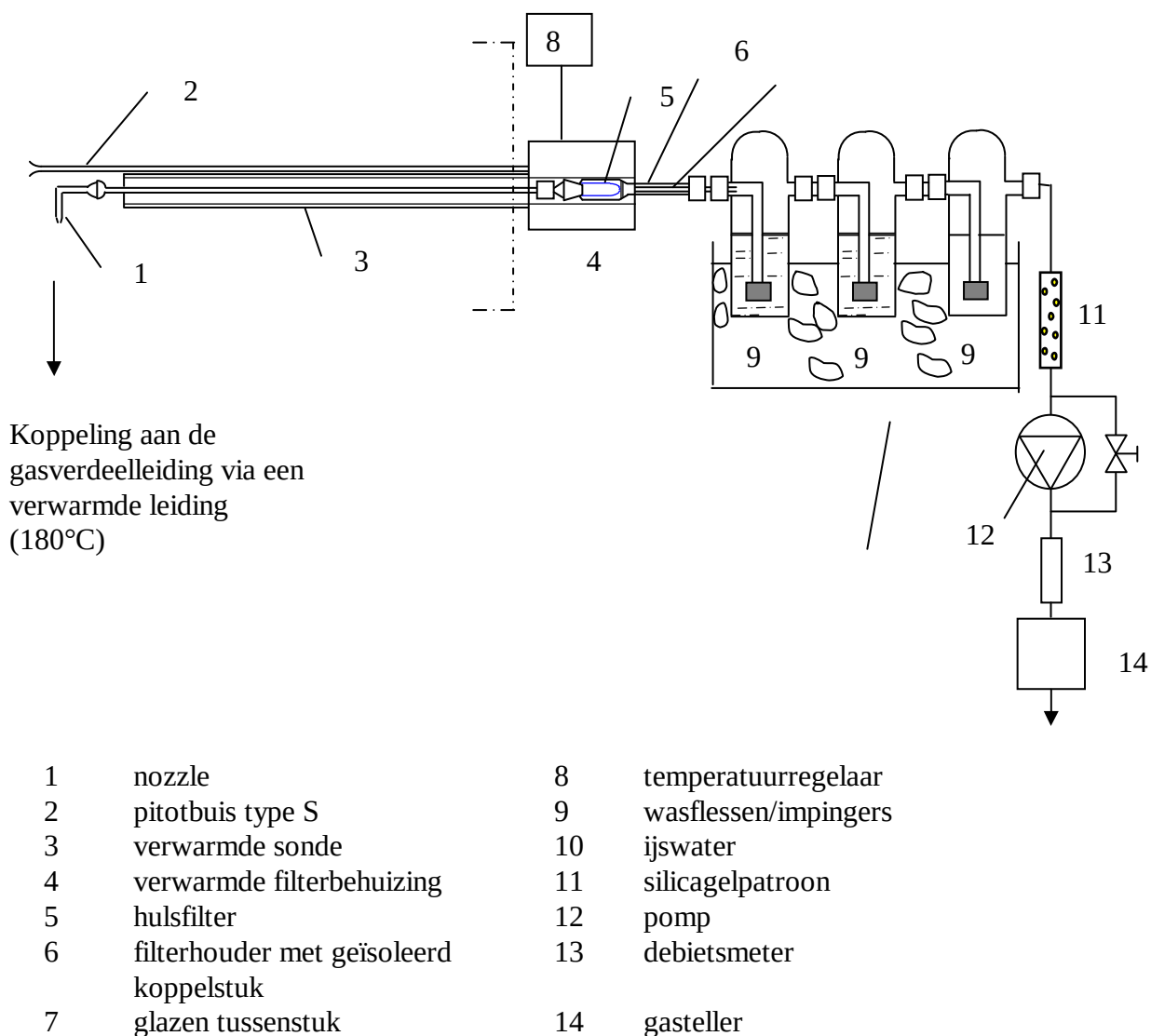
5.2 Filtertesten

In het eerste deel van deze validatiestudie (§5.1) werd de natchemische meetmethode voor bemonstering van gasvormig ammoniak getest. Typisch probleem voor de meting van ammoniak in warme emissies is de vluchtigheid van ammoniumzouten, waardoor bijvoorbeeld de filtertemperatuur volledig het resultaat kan bepalen. Ammoniumzouten die van de filter vervluchtigen worden nl. bij de natchemische bemonstering mee gemeten waardoor de concentratie aan gasvormig ammoniak overschat wordt. Indien verschillende filtertemperaturen gehanteerd worden, dan kan dit leiden tot verschillen in de resultaten. Een operationele definitie van "gasvormig ammoniak" en "totaal ammoniak+ammonium" dient daarom opgesteld.

Filters die in de praktijk gebruikt worden bij ammoniakmetingen, worden beladen met gekende hoeveelheden van verschillende ammoniumzouten (NH_4Cl , NH_4NO_3 en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). De temperatuur van de sonde en het filterhuis met filterhouder wordt in verschillende testen gevarieerd van 105 tot 160 of 180°C. Bij elke temperatuur wordt gedurende een half uur omgevingslucht of stikstof over de beladen filter in de sonde gezogen zoals dat bij praktijkmetingen eveneens gebeurt en ammoniumzouten die van de filter vervluchtigen worden bemonsterd met een natte trein. Bij drie temperaturen (105, 130 en 160°C) wordt de proef herhaald waarbij met de NH_3 -LaserGas monitor na de filter gemeten wordt. Op die manier kan bepaald worden bij welke temperatuur ammoniak met de monitor of ammonium met de natte trein gemeten wordt en dus vervluchtiging of ontbinding van zouten op de filter optreedt. Uit de testen kan dan ook afgeleid worden bij welke temperatuur ammoniumzouten op de filter blijven zitten en dus enkel gasvormig ammoniak met de natte trein gemeten wordt.

5.2.1 Testen met de verwarmde sonde met filterhuis voor hulsfilters

In eerste instantie werden filtertesten uitgevoerd met een verwarmde sonde van (1 m) met filterhuis voor hulsfilters die op Figuur 17 wordt afgebeeld. Deze sonde wordt normaal voor isokinetische bemonsteringen van oa HCl en NH₃ gebruikt.



Figuur 17: Verwarmde sonde voor o.a. HCl, NH₃ ... met filterhuis voor hulsfilters gebruikt bij de eerste filtertesten

5.2.1.1 Test van de vereiste droogtijd na belading van hulsfilters met 2 ml water

Om de kwartsvezel hulsfilters die in de praktijk bij deze verwarmde sonde worden gebruikt zo homogeen mogelijk te kunnen beladen, wordt 2 ml van een oplossing van 50 g/l van een bepaald ammoniumzout toegevoegd. In eerste instantie werd getest of 1 uur drogen bij 105°C na het beladen wel voldoende is om de toegevoegde hoeveelheid water te verwijderen. Drie filters werden achtereenvolgens:

- Gedurende 2 uur op 180°C voorgedroogd in een droogstoof + 1 uur afgekoeld in de handschoenkast bij 0% relatieve vochtigheid (RH);
- Beladen met 2 ml water;
- Gedurende 1 uur op 105°C gedroogd in een droogstoof + 1 uur afgekoeld in de handschoenkast bij 0% RH;

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 11.

Tabel 11: Testen van de vereiste tijd om 2 ml water van een hulsfilter te verdampen

Filter nr.	massa na 2 h voordroging op 180°C	massa na beladen en 1 h droging op 105°C	verschil-gewicht (= massa resterend H ₂ O)	massa H ₂ O theoretisch toegevoegd	rasterend H ₂ O na 1 h drogen op 105°C	% H ₂ O verlies na 1 h drogen op 105°C
	2u 180°C + 1u 0% RH	1u 105°C + 1u 0% RH		20°C + 50% RH		
	(g)	(g)	(g)	(mg gepipet.)	%	%
1	1,53395	1,53544	0,00149	1983,1	0,08	99,92
2	1,09141	1,09247	0,00106	1986,5	0,05	99,95
3	1,36946	1,37214	0,00268	1988,7	0,13	99,87
				gem	0,09	99,91

RH= relative humidity

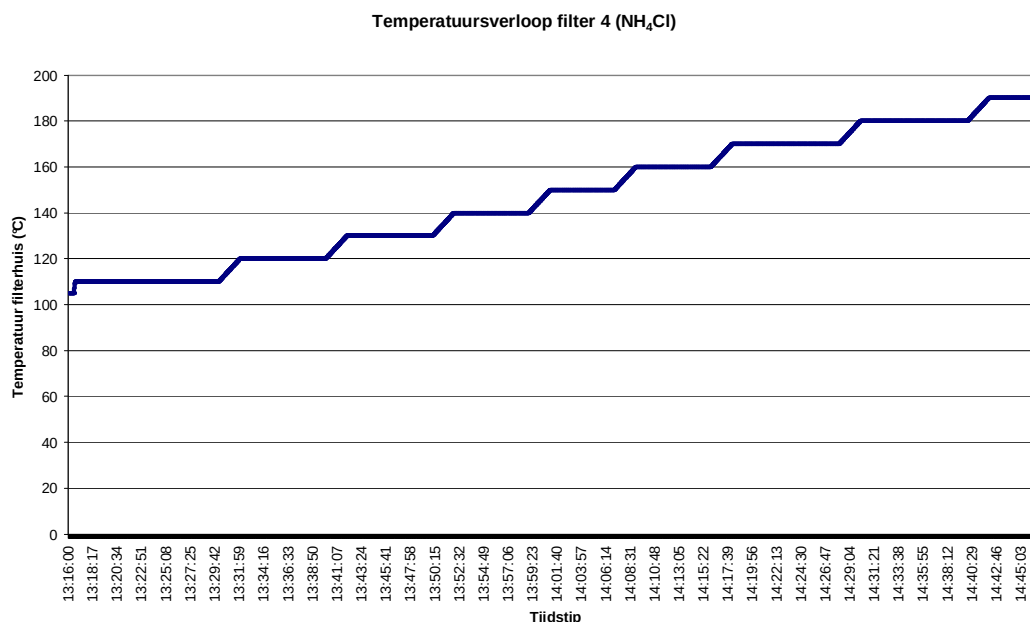
Na 1 uur drogen van de hulsfilters op 105°C na het beladen bleek gemiddeld 99,9% water van de hulsfilters vervluchtigd te zijn. Deze droogtijd en temperatuur blijken dus voldoende te zijn.

5.2.1.2 Vervluchtiging van zouten op hulsfilters bij het doorlopen van een temperatuurstraject in de verwarmde sonde of droogstoof

Kwartsvezel hulsfilters werden in een geconditioneerde weegkamer bij 20°C en 50% relatieve vochtigheid met ± 100 mg NH_4Cl of ± 100 mg NH_4NO_3 beladen.

Om snel na te gaan bij welke temperatuur vervluchtiging van zouten van de filter in de sonde optreedt, werden eerst twee met NH_4Cl beladen hulsfilters en 1 met NH_4NO_3 beladen hulsfiler in de verwarmde sonde van Figuur 17 gemonteerd en werd de temperatuur van sonde en filterhuis langzaam van 105 tot 180°C verhoogd. De natte trein van Figuur 17 werd voor deze temperatuur-screening vervangen door een LaserGas ammoniakmonitor en er werd een voorverwarmde N_2 -gasstroom met een debiet van ± 5 l/min met behulp van een Tecora aanzuigeenheid over de filters en doorheen de LaserGas monitor gezogen. Het thermokoppel van de temperatuurregelaar zat bij deze testen buiten de filterhouder (6) aan de rand van de verwarmde filterbehuizing (4) (zie Figuur 17).

Figuur 18 geeft het temperatuurverloop (manuele registratie) weer bij de eerste test met NH_4Cl . Bij deze test werden volgende temperatuursprongen doorlopen: 105-110-120-130-140-150-160-170-180°C. Elke temperatuur werd ongeveer 8 minuten aangehouden. De totale test duurde 1,5 h. Bij de tweede filter met NH_4Cl (filter nr. 5) en de filter met NH_4NO_3 (filter nr. 10) werd een gelijkaardig traject doorlopen, maar werd elke temperatuur slechts 3 minuten aangehouden.



Figuur 18: Temperatuursverloop filter 4 (NH_4Cl)

Het massaverlies van de filters werd bepaald uit verschilweging van de filters voor en na de testen en achter de filters werd NH_3 met de LaserGas monitor gemeten. De meetcel van de LaserGas monitor is niet verwarmd. Om te vermijden dat zout dat van de filter vervluchtigt in

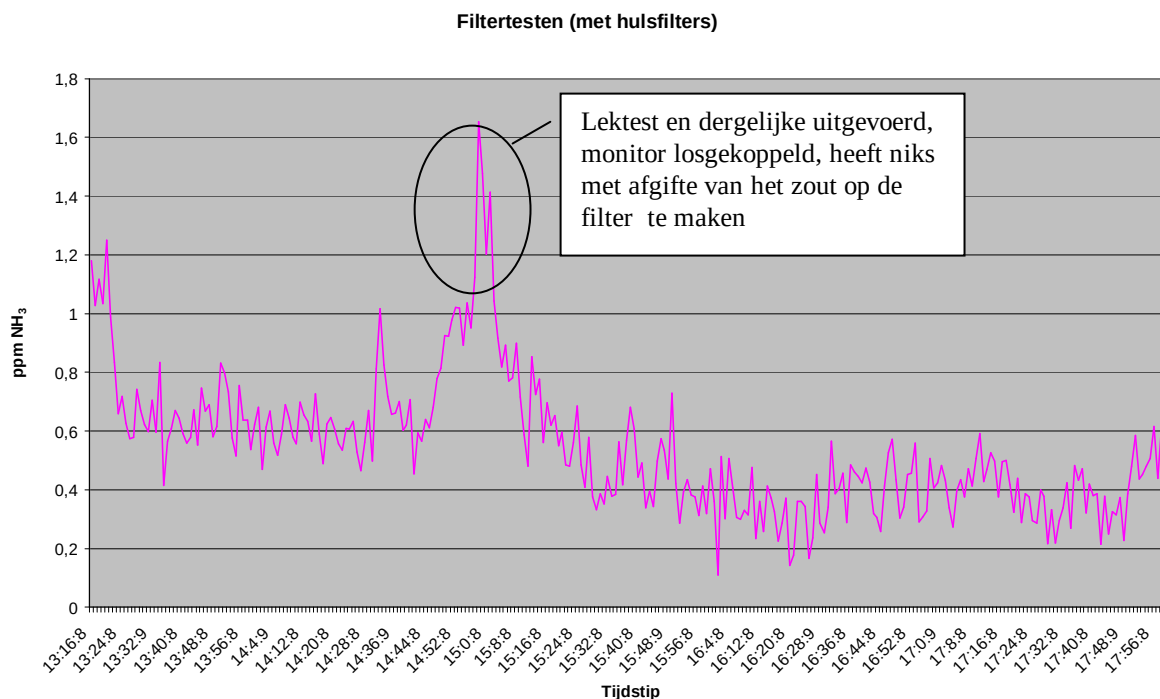
de meetcel zou neerslaan, werd een onverwarmde teflonleiding tussen verwarmd filterhuis en LaserGas monitor gebruikt.

De resultaten van het massaverlies van de filters zijn in Tabel 13 opgenomen. Tijdens deze testen werd maximum 3,28% van NH_4Cl op de hulsfilters vervluchtigd en 1,47% van NH_4NO_3 . Figuur 19 geeft het signaal van de monitor tijdens de testen weer. Tabel 12 geeft aan wanneer de verschillende filters in de sonde gemonteerd/gedemonteerd werden. Er werd geen NH_3 -afgifte van de filters met monitor vastgesteld.

Aangezien het massaverlies van de filters abnormaal laag leek bij een eindtemperatuur van 180°C , werd 1 filter per zout gedurende 30 minuten op 180°C in een droogstoof gelegd. Bij deze testen bleek 89,2% gewichtsverlies bij de filter met NH_4Cl op te treden, 2,47% gewichtsverlies van de filter met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en 95,8% gewichtsverlies van de filter met NH_4NO_3 (zie Tabel 14).

Tabel 12: Tijdstippen van de testen met hulsfilters beladen met $\pm 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}$ of NH_4NO_3 in de verwarmde sonde

Periode	Actie
13h16-14h46	Test met filter nr. 4 (beladen met NH_4Cl) Sonde losgekoppeld van N_2 (nog aanzuiging van lucht over filter)
14h46-15h35	Lektest met impinger voor sonde uitgevoerd (borrelt eerst niet); flens NH_3 -monitor aangedraaid (monitor even losgekoppeld)
15h35-16h20	Test met filter nr. 5 (beladen met 99,0 mg NH_4Cl)
17h10-17h52	Test met filter nr. 10 (beladen met 96,87 mg NH_4NO_3)



Figuur 19: Signaal van de NH_3 LaserGas monitor tijdens de testen met hulsfilters beladen met $\pm 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}$ of NH_4NO_3 in de verwarmde sonde

Als laatste test werden 3 filters per zout in de droogstoof gelegd en werd de temperatuur in de droogstoof van 105 naar 180°C verhoogd volgens eenzelfde traject (zie Figuur 18) als tijdens de testen van de filters in de sonde. Deze resultaten zijn weergegeven in Tabel 15. Na de test werd maximum $78,3\%$ massaverlies van de filter met NH_4Cl vastgesteld, $3,45\%$ massaverlies van de filter met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en $88,2\%$ massaverlies van de filter met NH_4NO_3 . Aangezien bij de testen in de droogstoof wel een groot massaverlies bij de filters met NH_4Cl en NH_4NO_3 waar te nemen is maar bij de testen in de sonde niet, kon geconcludeerd worden dat de temperatuur ter hoogte van de filter in de filterhouder de ingestelde temperatuur niet bereikt. Dit ondanks het feit dat sonde en filterbehuizing wel op de ingestelde temperatuur waren gekomen (meetwaarde regelaar stond op ingestelde temperatuur). Het concept van de sonde bleek dus niet te voldoen: de temperatuurregeling moet aan de filter zelf plaatsvinden, de warmte-overdracht tussen verwarmde behuizing en filterhouder was onvoldoende en de filterhouder kon niet ver genoeg in de verwarmde behuizing geschoven worden.

Na deze bevindingen werd besloten om voor het vervolg van de filtertesten over te schakelen naar een verwarmde Paul Gothe sonde (1 m) in titaan met vlakfilterhuis (zie §5.2.2). Deze sonde is uitgerust met een S-pitotbuis en thermokoppel en is voorzien van een aparte temperatuurregeling van filterhuis en sonde.

Tabel 13: Vervluchtiging van zouten op hulsfilters bij het doorlopen van een temperatuurstraject (105-180°C) in de verwarmde sonde

Zout op filter	m filter na voordrogen (2h 180°C-1h 0%RH)	m filter na spiken met zoutoplossing + drogen (1h 105°C + 1h 0%RH)	m zout theoretisch toegevoegd (20°C+50%RH)*	m zout op filter experimenteel bepaald (1h 105°C+1h 0%RH)	afwijking experimenteel tov theoretisch	m filter na temp. traject 105-180°C in sonde +1h 0% RH	massa-verlies filter	massa-verlies filter
	(g)	(g)	(mg)	(mg)	(%)	(g)	(mg)	(%)
NH ₄ Cl	1,21616	1,31526	100,76	99,10	-1,65	1,31201	3,25	3,28
NH ₄ Cl	1,56896	1,66796	100,88	99,00	-1,86	1,66729	0,67	0,68
NH ₄ NO ₃	1,38780	1,48467	100,07	96,87	-3,20	1,48325	1,42	1,47

Tabel 14: Vervluchtiging van zouten op hulsfilters die gedurende 30 minuten in een droogstoof op 180°C gestaan hebben

Zout op filter	m filter na voordrogen (2h 180°C-1h 0%RH)	m filter na spiken met zoutoplossing + drogen (1h 105°C + 1h 0%RH)	m zout theoretisch toegevoegd (20°C+50%RH)*	m zout op filter experimenteel bepaald (1h 105°C+1h 0%RH)	afwijking experimenteel tov theoretisch	m filter na 30' in droogstoof op 180°C-1h 0% RH	massa-verlies filter	massa-verlies filter
	(g)	(g)	(mg)	(mg)	(%)	(g)	(mg)	(%)
NH ₄ Cl	1,75563	1,85460	100,83	98,97	-1,84	1,76637	88,23	89,2
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,48682	1,59097	102,87	104,15	1,24	1,58840	2,57	2,47
NH ₄ NO ₃	1,47096	1,56793	100,38	96,97	-3,40	1,47502	92,91	95,8

* de filters werden met zout beladen in een geconditioneerde weegkamer op 20°C en 50% relatieve vochtigheid;

In Tabel 13, Tabel 14 en Tabel 15 wordt steeds tussen haakjes aangegeven bij welke temperatuur en gedurende welke tijd de filters voor- of nagedroogd werden. Na droging van de filters (of verhitting in de sonde) worden deze telkens gedurende een uur in een handschoenkast bij 0% relatieve vochtigheid afgekoeld en geconditioneerd. Het beladen van filters gebeurt in een weegkamer die geconditioneerd is op 20°C en 50% relatieve vochtigheid.

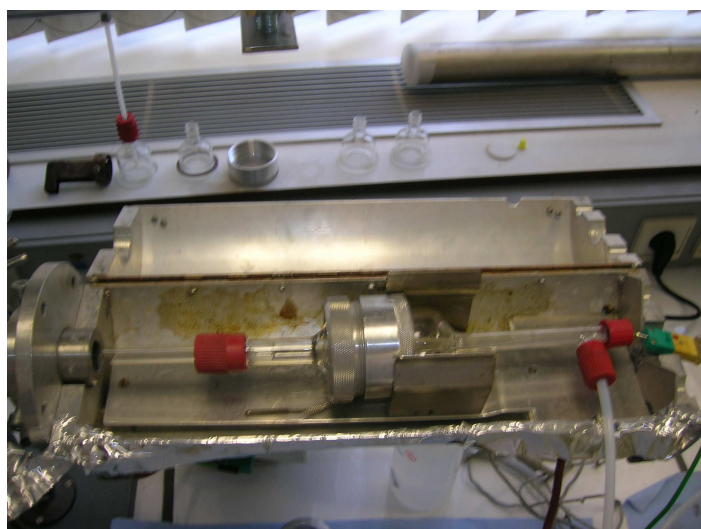
Tabel 15: Vervluchtiging van zouten op hulsfilters bij het doorlopen van een temperatuurstraject van 105 tot 180°C in een droogstoof

Zout op filter	m filter na voordrogen (2h 180°C-1h 0%RH)	m filter na spiken met zoutoplossing + drogen (1h 105°C + 1h 0%RH)	m zout theoretisch toegevoegd (20°C+50%RH)	m zout op filter experimenteel bepaald (1h 105°C+1h 0%RH)	afwijking experimenteel tov theoretisch	m filter na temp. traject 105-180°C in droogstoof 1h 0% RH	massa- verlies filter	massa- verlies filter
	(g)	(g)	(mg)	(mg)	(%)	(g)	(mg)	(%)
NH ₄ Cl	1,70870	1,80759	100,81	98,89	-1,91	1,73836	69,2	70,0
NH ₄ Cl	1,78992	1,89007	100,69	100,15	-0,54	1,81183	78,2	78,1
NH ₄ Cl	1,71107	1,80897	100,09	97,90	-2,19	1,73235	76,6	78,3
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,32889	1,43474	103,03	105,85	2,74	1,43234	2,40	2,27
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,62977	1,73753	102,97	107,76	4,65	1,73381	3,72	3,45
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,59902	1,70281	102,65	103,79	1,11	1,70154	1,27	1,22
NH ₄ NO ₃	1,46031	1,55691	100,35	96,60	-3,74	1,47173	85,18	88,2
NH ₄ NO ₃	1,40910	1,51264	101,33	103,54	2,18	1,42215	90,49	87,4
NH ₄ NO ₃	1,59518	1,69466	100,37	99,48	-0,89	1,6072	87,46	87,9

5.2.2 Testen met de verwarmde sonde met vlakfilterhuis

5.2.2.1 Beschrijving testen

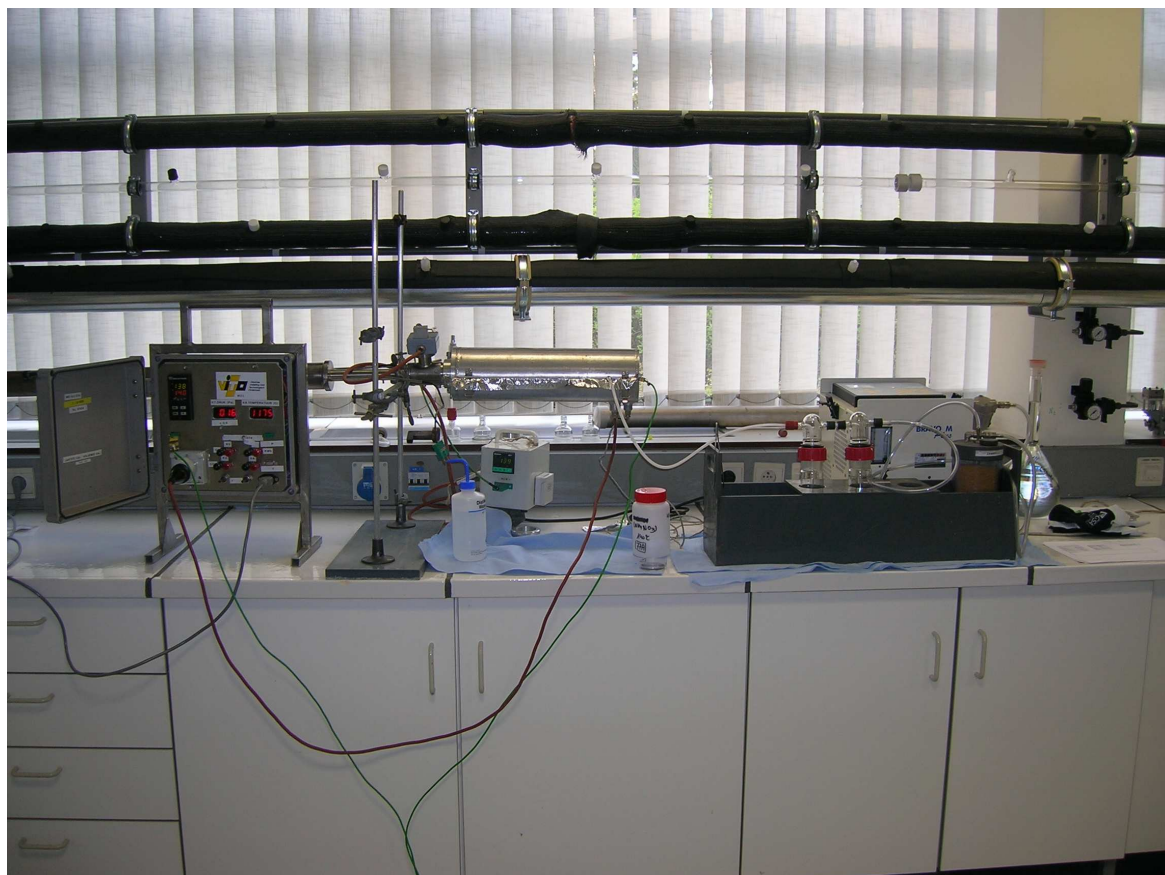
Een tweede reeks filtertesten werd uitgevoerd met een verwarmde Paul Gothe sonde (1 m) in titaan met vlakfilterhuis. Deze sonde is uitgerust met een S-pitotbuis en thermokoppel en is voorzien van een aparte temperatuurregeling van filterhuis en sonde. Voor de testen met deze sonde werden kwartsvezel vlakfilters gebruikt. Om na te gaan bij welke temperatuur de drie verschillende ammoniumzouten NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en NH_4NO_3 onder reële condities (in de sonde) van de filter beginnen te vervluchtigen werden filtertesten bij verschillende temperaturen van 105 tot 160°C uitgevoerd. Tijdens deze testen werd het thermokoppel van de temperatuurregelaar van het filterhuis via een T-stuk tegen de filter in de filterhouder geplaatst (zie Figuur 20). Het thermokoppel is nog wel gescheiden van de filter door een frit.



Figuur 20: Filterhouder met temperatuurmeting en verwarmingsmantel met temperatuurregeling

Bij de testen werd gedurende 30 minuten omgevingslucht aan een debiet van 5 l/min over de filter aangezogen wat in de praktijk overeenkomt met het aanzuigdebiet en de bemonsteringsduur bij een natchemische bemonstering van NH_3 in een gasstroom. De sonde met verwarmd vlakfilterhuis werd eerst op temperatuur gebracht en vervolgens werd de vlakfilter gemonteerd. Tijdens het aanbrengen van de filter trad tijdelijk een daling van de temperatuur in het filterhuis op. De 30-minuten durende bemonstering werd wel onmiddellijk opgestart na het monteren van de filter. De maximum bereikte gemeten eindtemperatuur werd per proef genoteerd alsook de tijd nodig om deze eindtemperatuur terug te bereiken na montering van de filter. Bij alle temperaturen werd een natchemische bemonstering na de sonde met filter uitgevoerd om te meten hoeveel zout vervluchtigd werd (zie Figuur 21). De filters werden na de test in de sonde eveneens geconditioneerd en nagewogen in een handschoenkast op 0% relatieve vochtigheid. Op deze manier kon het gewicht aan ammonium dat van de filter verdwenen is, vergeleken worden met de absolute hoeveelheid ammonium gemeten in de impingers met zwavelzuur. Als analysetechniek werd doorstroomspectrofotometrie (SKALAR) toegepast (zie 5.1.3).

Bij drie temperaturen (105, 130 en 160°C) werd bij elk zout eveneens een filtertest uitgevoerd waarbij na de filter NH_3 gemeten werd met de LaserGas monitor. Een beschrijving van dit toestel is onder hoofdstuk 6 opgenomen.



Figuur 21: Opstelling voor filtertesten met verwarmde Paul Gothe sonde en natchemische trein

De uitgevoerde testen met NH_4Cl en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zijn weergegeven in Tabel 16, de testen met NH_4NO_3 in Tabel 17.

Tabel 16: Filterttesten met vlakfilters beladen met NH₄Cl of (NH₄)₂SO₄

Filter-nummer	Experimentele hoeveelheid zout op de filter uit verschilweging (20°C en 50%RH) mg	NH ₃ -conc. bij lineaire afgifte ppm *	Filtertemperatuur en duur filtertest	Meting na filter
Filters beladen met 667 µl van een oplossing NH₄Cl (60 g/l)				
43	38,48	107	30 min 105°C	lasermonitor
45	36,58	102	30 min 105°C	natchemisch**
42	37,87	106	30 min 110°C	natchemisch**
41	37,41	104	30 min 120°C	natchemisch**
44	35,85	100	30 min 130°C	lasermonitor
47	37,72	105	30 min 130°C	natchemisch**
49	37,44	105	30 min 140°C	natchemisch**
51	37,00	103	30 min 150°C	natchemisch**
46	37,07	103	30 min 160°C	lasermonitor
92	36,25	101	30 min 160°C	natchemisch**
Filters beladen met 667 µl van een oplossing (NH₄)₂SO₄ (60 g/l)				
54	41,48	94	30 min 105°C	lasermonitor
55	41,75	94	30 min 105°C	natchemisch**
57	41,68	94	30 min 110°C	natchemisch**
59	41,56	94	30 min 120°C	natchemisch**
56	41,53	94	30 min 130°C	lasermonitor
61	41,59	94	30 min 130°C	natchemisch**
63	41,86	95	30 min 140°C	natchemisch**
65	41,85	95	30 min 150°C	natchemisch**
58	41,61	94	30 min 160°C	lasermonitor
67	41,82	95	30 min 160°C	natchemisch**

* in de veronderstelling dat al het zout gedurende de bemonstering van 30 minuten lineair van de filter komt bij een aanzuigdebiet van 5 l/min over de filter

** natchemische bemonstering in 2 ijsgekoelde impingers met 100 ml 0,1 N H₂SO₄

Tabel 17: Filterttesten met vlakfilters beladen met NH_4NO_3

Filter-nummer	Experimentele hoeveelheid zout op de filter uit verschilweging (20°C en 50%RH) mg	NH_3-conc. bij lineaire afgifte ppm *	Filtertemperatuur en duur filtertest	Meting na filter
Filters beladen met 750 µl van een oplossing NH_4NO_3 (80 g/l)				
68	53,86	101	30 min 105°C	lasermonitor
69	55,01	103	30 min 105°C	natchemisch**
71	56,61	106	30 min 110°C	natchemisch**
73	54,90	102	30 min 120°C	natchemisch**
70	55,54	104	30 min 130°C	lasermonitor
75	55,60	104	30 min 130°C	natchemisch**
77	55,84	104	30 min 140°C	natchemisch**
79	55,01	103	30 min 150°C	natchemisch**
72	54,46	102	30 min 160°C	lasermonitor
81	56,27	105	30 min 160°C	natchemisch**

* in de veronderstelling dat al het zout gedurende de bemonstering van 30 minuten lineair van de filter komt bij een aanzuigdebiet van 5 l/min over de filter

** natchemische bemonstering in 2 ijsgekoelde impingers met 100 ml 0,1 N H_2SO_4

5.2.2.2 Resultaten

In Tabel 18, Tabel 19 en Tabel 20 is het massaverlies van de filter na de test weergegeven voor resp. NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en NH_4NO_3 . Dit massaverlies werd telkens bepaald uit verschilweging van de filter voor en na het experiment.

Tijdens de testen met een natchemische bemonstering na de filter werden gewichtsverliezen van resp. 13,6 % bij 105°C tot 60 à 68,8% vanaf 140°C voor NH_4Cl bekomen. Bij de testen waarbij na de filter met de lasermonitor gemeten werd, zijn de verliezen bij min of meer vergelijkbare temperatuurstrajecten lager: geen verlies bij 105°C, slechts 3,1% verlies bij 130°C en maximum 25,3% verlies bij 160°C. De temperatuur werd bij alle testen via een T-stuk in de filterhouder gemeten en geregeld. Het aanzuigdebiet doorheen de natte treinen en de LaserGas monitor was hetzelfde (5 l/min) en de testen met natte trein én monitor duurden even lang (telkens 30 minuten). De pulserende gasstroom bij de opstelling met natchemische trein geeft mogelijk een beter contact tussen gas en vaste stof waardoor de kristallen beter verdampen en dus meer zoutverlies optreedt. Bij de opstelling met NH_3 -monitor is deze pulsatie minder door het groter dood volume van de monitor.

Een aantal gelijkaardige testen werden gesimuleerd in een droogstoof met ventilatie. Bij 160°C werd in de droogstoof 63,0 en 64,7% massaverlies van de filter vastgesteld wat dus het best aansluit bij de test met filter nummer 92 (met natchemische bemonstering) waarbij 63,7% massaverlies opgetreden was. Bij 130°C was het massaverlies in de droogstoof 18,6% en ligt het resultaat tussen de resultaten van de testen in de verwarmde sonde met natchemische bemonstering en monitor. Tijdens een test waarbij 2 filters met NH_4Cl gedurende 30 minuten in een droogstoof op 130°C stonden, werd rond 30% massaverlies van de filter vastgesteld (zie). Deze proef bevestigt dat NH_4Cl bij 130°C reeds gedeeltelijk vervluchtigt. Uit verschilwegingen van de filters voor en na droging gedurende 1 uur op 105°C werd trouwens ook al $\pm 10\%$ zoutverlies opgemerkt. De maximum temperatuur tijdens de filtertest en het afgelegde temperatuurtraject tijdens de test spelen uiteraard een cruciale rol voor de vervluchtiging van het zout op de filter.

De manier waarop de zouten op de filters gekristalliseerd zijn tijdens het beladen en drogen en dus de homogeniteit van het zout op de filter kan eveneens bepalend zijn voor vervluchtiging van de zouten. Uit Tabel 21 worden echter kleine spreidingen op duplo-metingen met beladen filters in de droogstoof waargenomen. Dit duidt toch eerder op een vrij homogene belading van de filters, al zijn testen in een droogstoof natuurlijk niet volledig vergelijkbaar met testen in een sonde.

Het totale gewichtsverlies van de filter wordt omgerekend naar een hoeveelheid verlies van ammonium in de veronderstelling dat het verlies aan gewicht veroorzaakt wordt door vervluchtiging van het zout van de filter. De absolute hoeveelheid ammonium die teruggevonden werd in de impingers wordt vervolgens vergeleken met de hoeveelheid ammonium die volgens deze redenering van de filter verdwenen is. Deze vergelijking is voor de drie zouten opgenomen in Tabel 22. De hoeveelheid ammonium die van de filter verdwenen is op basis van de gewichtsafname van de filter, komt voor NH_4Cl zeer goed overeen met de hoeveelheid die in de impingers gemeten wordt.

Uit de verschilwegingen van de filters die met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beladen waren voor en na de filtertesten in de verwarmde sonde, blijkt volgens Tabel 19 maximaal 4,0% gewichtsverlies op

te treden bij 160°C. Bij de overige temperaturen treedt praktisch geen gewichtsverlies op. Nochtans wordt bij de test op 160°C na de filter gasvormig NH_3 met de Lasermonitor gemeten (zie Figuur 24) wat erop wijst dat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gedeeltelijk ontbindt met vrijstelling van NH_3 . Vermoedelijk wordt uit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 en NH_3 gevormd waarbij het NH_3 vervluchtigt en water in de plaats wordt aangetrokken door het hygroscopisch karakter van NH_4HSO_4 . Dit water zou dan het massaverlies door vervluchtiging van NH_3 compenseren en op die manier zou dan geen gewichtsverlies van de filter vastgesteld worden.

Enkele $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -filters werden na de testen in de sonde en de naweging met ± 20 ml water gedesorbeerd. De pH van de gedesorbeerde oplossingen werd gemeten en de sulfaat- en ammoniumconcentraties in de oplossingen werden bepaald. Uit deze concentraties en de hoeveelheid water voor desorptie werden absolute gedesorbeerde hoeveelheden ammonium en sulfaat berekend (zie Tabel 23). De hoeveelheid $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -zout die op de filter werd aangebracht en experimenteel bepaald werd uit verschilweging van de filter, wordt omgerekend naar initiële hoeveelheden ammonium en sulfaat op de filter. De absolute hoeveelheden ammonium op de filters na de testen in de sonde waren gedaald ten opzichte van de oorspronkelijk beladen hoeveelheden (maximum 1,3 mg van 11,3 mg of 11,5%), de absolute hoeveelheden sulfaat waren in beperkte mate toegenomen (zie Tabel 23). De verschillen tussen de massa's op de filter voor en na de test liggen echter binnen of rond de uitgebreide meetonzekerheid op de verschilbepaling. Het is dus moeilijk om op basis van deze gegevens conclusies over de reactie te trekken. Wel blijken de filters na de test in de sonde zuur geworden te zijn wat erop wijst dat er zuur tijdens de reactie gevormd wordt.

In Tabel 23 werd eveneens berekend hoeveel ammonium er op basis van het NH_3 monitorsignaal van de filters gekomen is. De maximale hoeveelheid ammonium bedroeg 1,9 of 17% van de oorspronkelijke hoeveelheid ammonium op de filter en dit bij filter 58 die gedurende 80 minuten op 160°C gestaan heeft. Bij filter 60 die gedurende 30 minuten op een temperatuur van 160°C geweest is, werd op basis van het monitorsignaal maximum 1,5% ammoniumverlies van de filter vastgesteld. De metingen van ammonium in de absorptievloeistof van de impingers na een aantal met ammoniumsulfaat beladen filters (Tabel 22) gaven bij 130 en 160°C hogere verliezen van ammonium dan de verliezen die op basis van het monitorsignaal (gasvormig NH_3) berekend werden:

- 2,2% bij een filter die gedurende 30 minuten op 130°C gestaan heeft ten opzichte van 0,7% verlies op basis van het monitorsignaal;
- 11,3% bij een filter die gedurende 30 minuten op 160°C gestaan heeft ten opzichte van 1,5% verlies op basis van het monitorsignaal;

Bij $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wijken de hoeveelheden ammonium die in de impingers na de filters gemeten worden het meest af ten opzichte van de hoeveelheden ammonium die op basis van de gewichtsverliezen van de filters lijken verdwenen te zijn. Bij dit zout treedt zoals reeds vermeld een reactie op de filter op waarbij vermoedelijk een hygroscopisch zout gevormd wordt dat water aantrekt en de weging beïnvloed: het eindgewicht zal een overschatting geven waardoor het gewichtsverlies onderschat wordt. Bij temperaturen lager of gelijk aan 140°C worden bij $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bovendien zeer kleine gewichtsverliezen vastgesteld die soms kleiner zijn dan de uitgebreide meetonzekerheid op de verschilweging (grootte-orde uitgebreide meetonzekerheid op de weging = $\pm 0,14$ mg). De natchemische analyses zijn wel voldoende nauwkeurig.

De bevindingen voor de filters beladen met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -zout kort samenvat zijn dus:

- Er wordt geen of slechts een heel beperkt massaverlies van de filters na de testen in de sonde vastgesteld;
- Met de natchemische methode en de LaserGas-monitor wordt bij 160°C wel resp. een hoeveelheid ammonium en gasvormig ammoniak na de filter gemeten die echter niet overeenkomt met het ammoniumverlies van de filter op basis van de weging;
- De filter wordt zuur tijdens de testen in de verwarmde sonde (hoe hoger de temperatuur van de filter, hoe zuurder de filter);

Op basis van deze vaststellingen kan geconcludeerd worden dat bij $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ een chemische reactie op de filter plaatsvindt waarbij een zure hygroscopische stof gevormd wordt en ammoniak van de filter wordt vrijgesteld. De metingen van NH_3 met laserGas monitor na de filters corresponderen met lagere ammoniumverliezen van de filter (door ontbinding van ammoniumsulfaat waarbij gasvormig ammoniak wordt vrijgesteld) dan dat volgens de metingen met natchemische bemonsteringen worden vastgesteld.

Voor NH_4NO_3 werden tijdens de filtertesten met natchemische bemonsteringen gewichtsverliezen tussen 15,6% bij 105°C en 62 à 70,5% vanaf 130°C bekomen (zie Tabel 20). Uit de drie filtertesten met lasermonitor volgen gewichtsverliezen van 4,1%, 16,0% en 39,3% bij resp. 105, 130 en 160°C dus minder dan bij de testen met natchemische bemonstering. Uit een simulatie in de droogstoof bij $\pm 130^\circ\text{C}$ blijkt een gewichtsverlies van 20,4% wat hier dus het best aansluit bij de test waarbij de lasermonitor werd ingezet. De absolute hoeveelheid ammonium die in de impingers na de filter gemeten werd komt bij NH_4NO_3 vrij goed overeen met de hoeveelheid ammonium die op basis van het gewichtsverlies van de filter van de filter verdwenen is (in de veronderstelling dat dit zoutverlies is): procentuele verhoudingen tussen beiden van 71 tot 103% worden bekomen (zie Tabel 22).

Voor de testen waarbij met de LaserGas monitor NH_3 na de filter gemeten werd kan de absolute hoeveelheid NH_3 dat tijdens de test van de filter vervluchtigd is, berekend worden vanuit het signaal van de monitor en het gemiddeld aanzuigdebiet over de filter (5 l/min). De resultaten zijn in de laatste kolommen van Tabel 18, Tabel 19 en Tabel 20 weergegeven. Voor NH_4Cl en NH_4NO_3 werd praktisch geen gasvormig NH_3 na de filter met de monitor gemeten (zie Figuur 22 en Figuur 23) ondanks het feit dat deze zouten wel degelijk van de filters verdwijnen. Tijdens de testen met filters die beladen waren met NH_4Cl was in de leiding naar de monitor wel duidelijk zoutneerslag zichtbaar. Bij de natchemische bemonsteringen werd deze leiding telkens mee uitgespoeld. Bij de testen met NH_4NO_3 -filters was geen zout in de aanzuigleiding naar de monitor zichtbaar, maar vermoedelijk was dit toch aanwezig aangezien er zout van de filter verdwijnt maar geen NH_3 met de monitor gemeten wordt.

Algemeen kan geconcludeerd worden dat zelfs bij 105°C gewichtsverlies van de met NH_4Cl en NH_4NO_3 beladen filters tijdens droging in de droogstoof en bij de meeste testen in de sonde wordt vastgesteld. Indien de temperatuur van sonde en filterhuis op maximum 105°C wordt ingesteld, treedt echter een minimale vervluchtiging van zouten en dus minimale overschatting van gasvormig NH_3 gemeten met de natchemische methode op en wordt condensatie of nat worden van de filter vermeden. Op basis van deze validatiestudie wordt de concentratie aan gasvormig ammoniak in emissies dus gedefinieerd als de NH_3 -concentratie (in mg/m^3) die bij een filtertemperatuur van 105°C met de natchemische bemonstering in de impingers gemeten wordt.

Om de concentratie aan totaal ammoniak+ammonium in de gasstroom te kennen, moet eveneens analyse van de filter uitgevoerd worden. Afhankelijk van de filtertemperatuur worden wisselende hoeveelheden gasvormig ammoniak+ vluchtig ammonium in de impingers en ammonium op de filter gemeten. Bij een filtertemperatuur die hoger is dan 105°C, is enkel de totale concentratie aan $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ in beide fasen dus betekenisvol.

Aanbevolen wordt om steeds de totale concentratie aan $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ in beide fasen te meten -en dus analyse van ammonium in de absorptievloeistof uit impingers/wasflessen en op de filter uit te voeren- tenzij gasvormig ammoniak is opgenomen in de te meten parameters. De sonde en filterhuis met filter moeten op een temperatuur worden ingesteld die minimum gelijk is aan de temperatuur tijdens een eventuele naconditionering van de filter.

Tabel 18: Resultaten filtertesten met NH₄Cl

Filter-nummer	Voor-opgestelde temperatuur °C	Experimentele hoeveelheid zout op filter uit verschilweging (1h 105°C + 1h 0% RH) mg	Afwijking tov theoretisch beladen gewicht tgv droging na beladen %	Begintemperatuur test na monitoring filter °C	Maximum temp. tijdens test °C	Voor-opgestelde temp. bereikt na minuten	massa-verlies filter mg	massa-verlies filter %	mg NH ₃ na filter (op basis van meting monitor)
43	105	38,48	-6,0	40	118	16	-0,79*	-2,1*	0,03
45	105	36,58	-10,6	85	105	10	4,97	13,6	
42	110	37,87	-7,5	79	110	9,2	5,93	15,7	
41	120	37,41	-9,4	84	120	7,3	14,55	38,9	
44	130	35,85	-12,4	77	139	15	1,10	3,1	0,06
52	130	36,49	-10,8	74	133	15	6,79	18,6	
47	130	37,72	-7,7	40	130	15	15,69	41,6	
49	140	37,44	-8,7	95	140	12	22,48	60,0	
51	150	37,00	-9,7	116	150	10	25,46	68,8	
46	160	37,07	-9,5	102	163	22	9,38	25,3	0,07
48	160	35,75	-12,8	99	162	24,6	23,13	64,7	
50	160	37,52	-8,3	99	162	24,6	23,63	63,0	
92	160	36,25	-11,5	77	160	20	23,09	63,7	

* gewichtstoename

- ☐ meting na filter met natchemische bemonstering
- ☐ meting na filter met NH₃-lasermonitor
- ☐ simulatie filtertest in droogstoof

Tabel 19: Resultaten filtertesten met (NH₄)₂SO₄

Filter-nummer	Voor-opgestelde temperatuur °C	Experimentele hoeveelheid zout op filter uit verschilweging (1h 105°C + 1h 0% RH) mg	Afwijking tov theoretisch beladen gewicht tgv droging na beladen %	Begintemperatuur test na monitoring filter °C	Maximum temp. tijdens test °C	Voorop-gestelde temp. bereikt na minuten	massa-verlies filter mg	massa-verlies filter %	mg NH ₃ na filter (op basis van meting monitor)
54	105	41,48	0,3	93	112	8	-0,34*	-0,8*	0,04
55	105	41,75	0,5	101	105	2	0,00	0,0	
57	110	41,68	0,4	99	110	6	0,27	0,6	
59	120	41,56	0,1	111	120	12	-0,02*	-0,0*	
56	130	41,53	0,1	103	137	10	0,34	0,8	0,08
61	130	41,59	0,1	111	130	11	0,26	0,6	
63	140	41,86	0,4	113	140	7	0,00	0,0	
65	150	41,85	0,4	105	150	8	0,54	1,3	
58**	160	41,61	0,1	85	164	22	0,40	1,0	1,8
60	160	41,67	0,2	90	161	28	-0,42	-1,0	0,16
67	160	41,82	0,4	114	160	10	1,68	4,0	

* gewichtstoename

** filter heeft gedurende 1h20 in sonde gezeten in plaats van 30 minuten

☐ meting na filter met natchemische bemonstering

☒ meting na filter met NH₃-lasermonitor

Tabel 20: Resultaten filtertesten met NH₄NO₃

Filter-nummer	Voor-opgestelde temperatuur °C	Experimentele hoeveelheid zout op filter uit verschilweging (1h 105°C + 1h 0% RH) mg	Afwijking tov theoretisch beladen gewicht tgv droging na beladen %	Begintemperatuur test na montering filter °C	Maximum temp. tijdens test °C	Voorop-gestelde temp. bereikt na minuten	massa-verlies filter mg	massa-verlies filter %	mg NH ₃ na filter (op basis van meting monitor)
68	105	53,86	-7,2	91	108	4	2,21	4,1	0,05
69	105	55,01	-6,7	100	105	3	8,59	15,6	
71	110	56,61	-4,9	96	110	4	9,24	16,3	
73	120	54,90	-7,9	81	120	13	16,22	29,5	
70	130	55,54	-6,2	96	134	17	8,89	16,0	0,06
99	130	54,68	-8,5	96	134	17,6	11,13	20,4	
75	130	55,60	-6,8	90	130	8	34,45	62,0	
77	140	55,84	-6,3	105	140	8	38,25	68,5	
79	150	55,01	-7,8	104	150	15	38,78	70,5	
72	160	54,46	-8,5	96	162	25	21,39	39,3	0,06
81	160	56,27	-5,6	106	160	12	37,17	66,1	

☐ meting na filter met natchemische bemonstering

☐ meting na filter met NH₃-lasermonitor

☐ simulatie filtertest in droogstoof

Tabel 21: Bijkomende testen met vlakfilters in een droogstoof

Filternummer	Zout op filter	Experimentele hoeveelheid zout op filter uit verschilweging (1h 105°C + 1h 0% RH) mg	Massaverlies filter mg	Massaverlies filter %
Filters 30' op 160°C In realiteit: 137-160°C/18,3', dan op 160°C Totaalduur 30'				
82	NH ₄ Cl	37,53	35,60	94,9
91	NH ₄ Cl	36,32	35,59	98,0
62	(NH ₄) ₂ SO ₄	41,72	-0,20*	-0,5*
64	(NH ₄) ₂ SO ₄	41,74	-0,07*	-0,2*
74	NH ₄ NO ₃	55,49	49,33	88,9
76	NH ₄ NO ₃	55,65	49,67	89,3
Filters 30' op 130°C In realiteit: 118-130°C/1,4', dan op 130°C Totaalduur 30'				
93	NH ₄ Cl	36,47	12,19	33,4
94	NH ₄ Cl	37,62	10,82	28,8
95	(NH ₄) ₂ SO ₄	42,17	-0,06*	-0,1*
96	(NH ₄) ₂ SO ₄	41,92	-0,06*	-0,1*
78	NH ₄ NO ₃	55,09	10,58	19,2
80	NH ₄ NO ₃	53,72	10,56	19,7

* gewichtstoename

Tabel 22: NH_4^+ gemeten in de absorptievloeistoffen (in mg) ten opzichte van verlies van NH_4^+ van de filter (in mg)

Nr. Natchemisch staal/filtnummer	Eindtemperatuur filter (°C)	mg NH_4^+ op filter beladen (op basis van weging zoutmassa)	mg gewichtsverlies van filter	mg NH_4^+ - verlies van filter*	mg NH_4^+ gemeten in impingers	mg NH_4^+ in impingers/ mg NH_4^+ verlies filters (in %)	% verlies van NH_4^+ van de filter op basis van de analyse van absorptievloeistof
Testen met filters beladen met NH_4Cl							
45A/45	105	12,3	4,97	1,7	1,7	100	14
42A/42	110	12,7	5,93	2,0	2,1	105	16
41A/41	120	12,6	14,55	4,9	4,9	100	39
47A/47	130	12,7	15,69	5,3	5,1	97	40
49A/49	140	12,6	22,48	7,6	8,0	106	63
51A/51	150	12,4	25,46	8,6	8,9	104	72
92A/92	160	12,2	23,09	7,8	7,9	102	65
Testen met filters beladen met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$							
55A/55	105	11,4	0,00	0,00	0,04	-	0,4
57A/57	110	11,4	0,27	0,07	0,06	75,1	0,5
59A/59	120	11,3	-0,02	0,00	0,07	-	0,6
61A/61	130	11,3	0,23	0,06	0,25	398	2,2
63A/63	140	11,4	0,00	0,00	0,38	-	3,3
65A/65	150	11,4	0,54	0,15	0,49	333	4,3
67A/67	160	11,4	1,68	0,46	1,29	281	11,3
Testen met filters beladen met NH_4NO_3							
69A/69	105	12,4	8,59	1,93	1,4	71	11
71A/71	110	12,7	9,24	2,08	1,5	72	12
73A/73	120	12,4	16,22	3,65	3,2	88	26
75A/75	130	12,5	34,45	7,75	6,6	85	53
77A/77	140	12,6	38,25	8,61	8,9	103	71
79A/79	150	12,4	38,78	8,73	9,1	104	74
81A/81	160	12,7	37,17	8,36	8,6	103	68

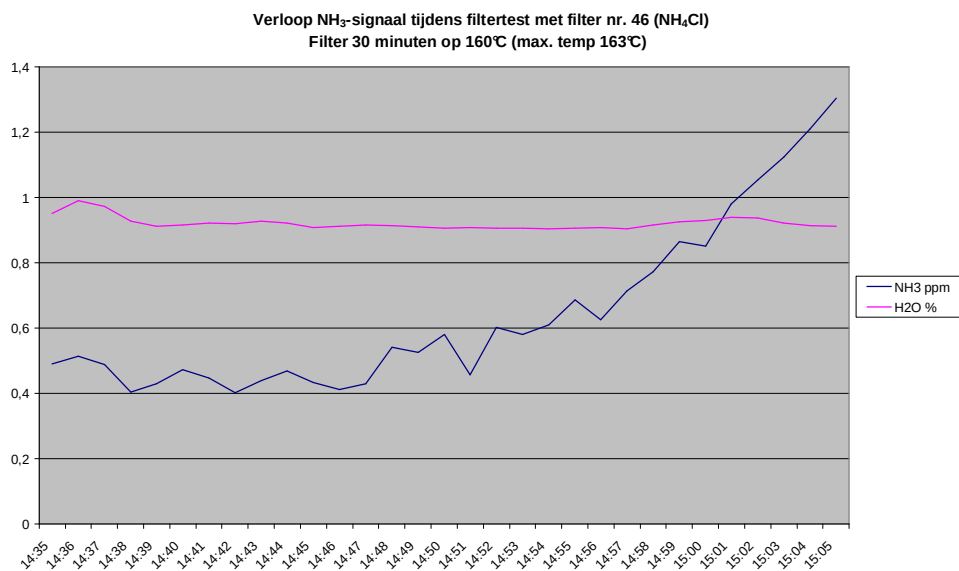
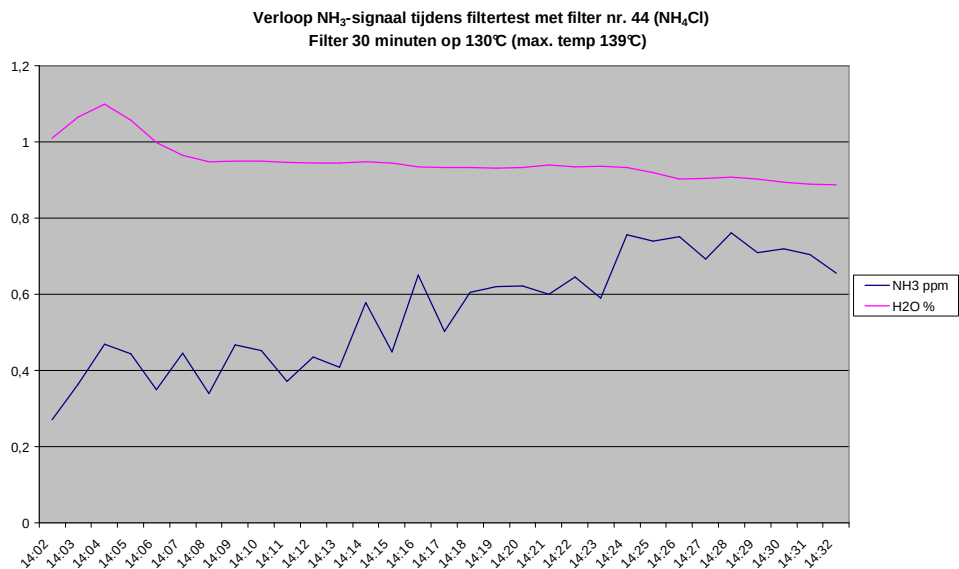
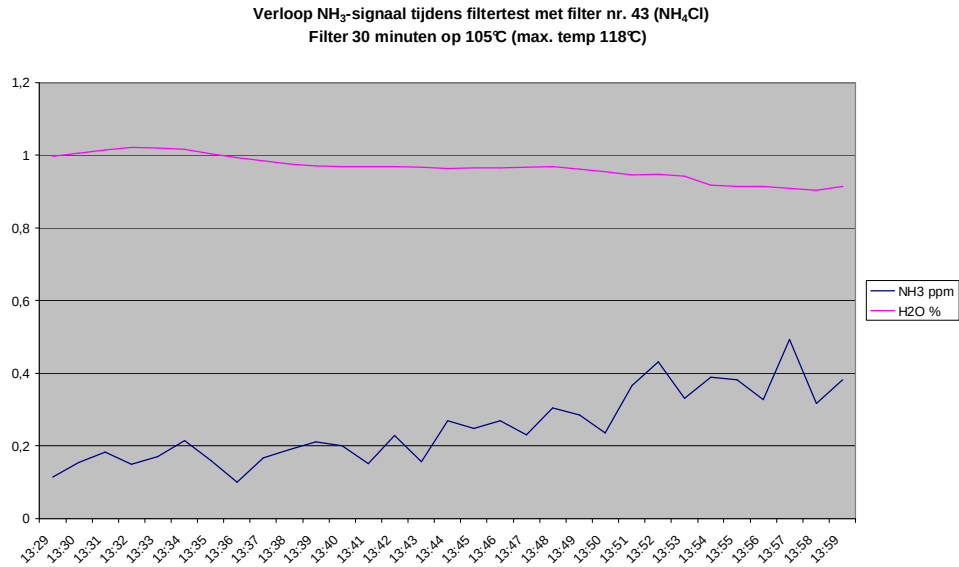
* in de veronderstelling dat het gewichtsverlies van de filter = zoutverlies

Tabel 23: Resultaten gedesorbeerde (NH₄)₂SO₄-filters (desorptie na filtertesten in sonde)

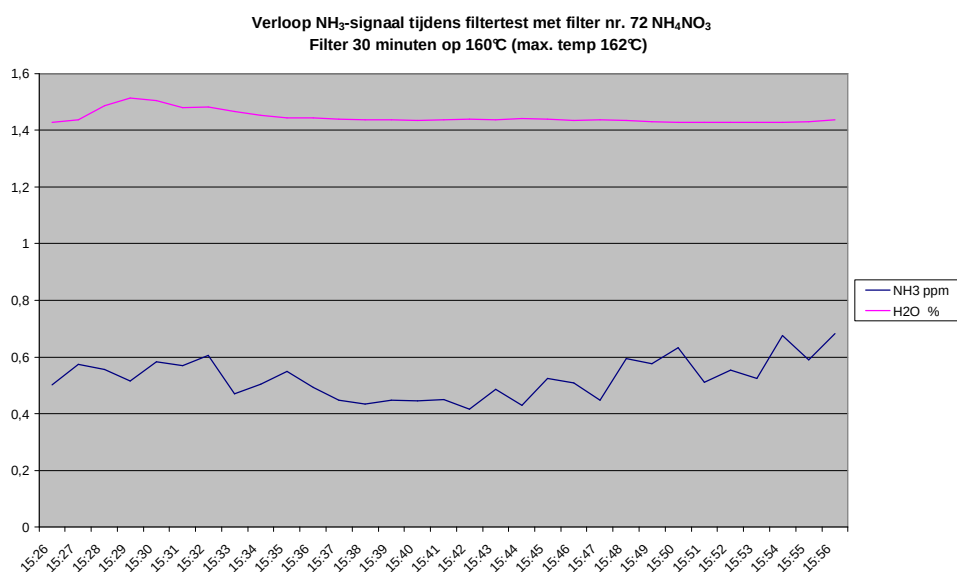
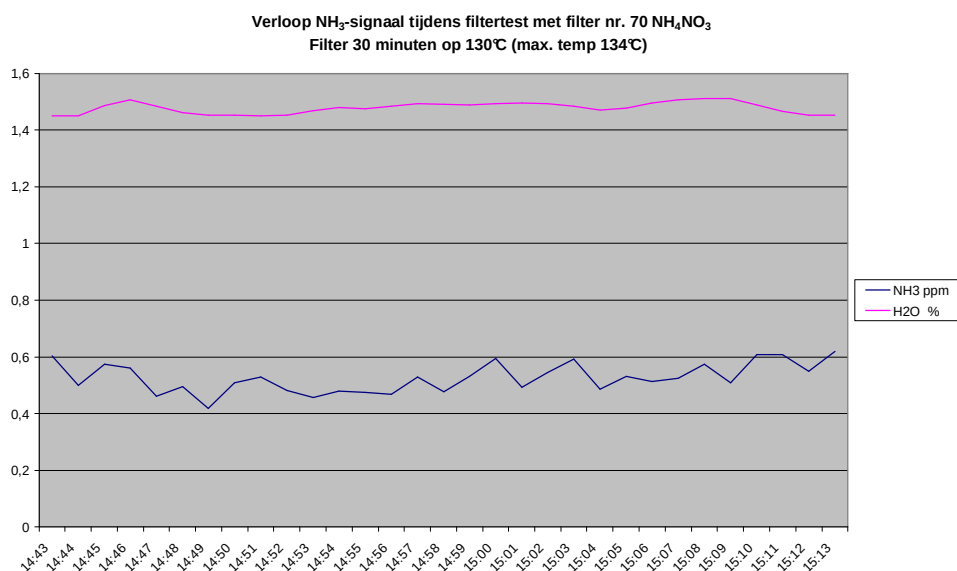
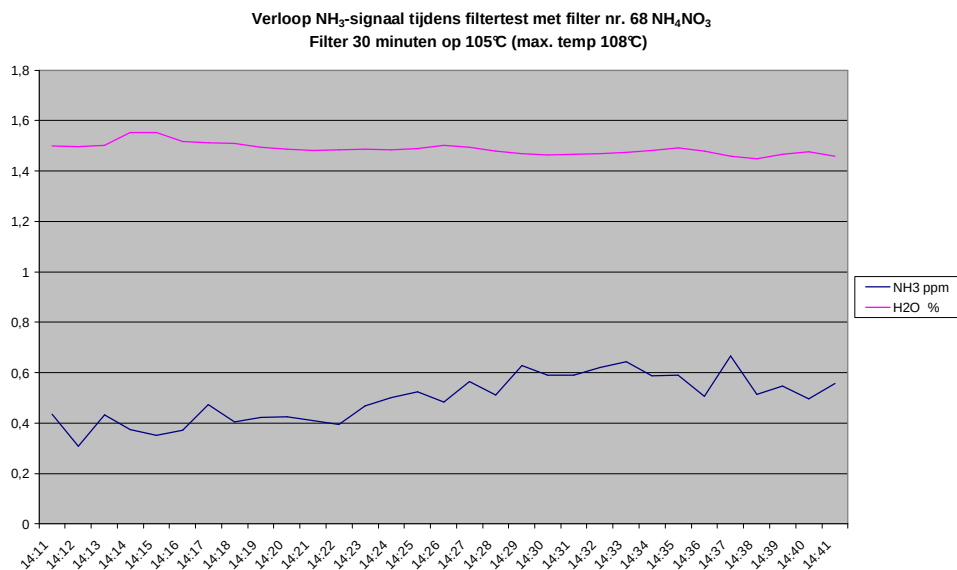
Filter-nummer	Temperatuurs-traject	Max. temp. °C	Experimentele hoeveelheid zout op filter uit verschilweging mg	Exp. hoeveelheid NH ₄ ⁺ op filter mg	Exp. hoeveelheid SO ₄ ⁻² op filter mg	pH (pH-temp.)	Gedesorbeerd e hoeveelheid NH ₄ ⁺ mg na filtertest mg	Gedesorbeerd e hoeveelheid SO ₄ ⁻² mg na filtertest mg	verlies NH ₄ ⁺ mg	NH ₄ ⁺ verlies filter volgens meting monitor* mg	verlies SO ₄ ⁻² mg
54	30 min 105°C	112	41,48	11,3	30,2	5,6 (24,7°C)	10,6	30,5	0,7	0,04 (0,4% NH ₄ ⁺ -verlies)	-0,3**
56	30 min 130°C	137	41,53	11,3	30,2	4,99 (24,4°C)	10,0	30,3	1,3	0,08 (0,7% NH ₄ ⁺ -verlies)	-0,1**
60	30 min 160°C	161	41,67	11,4	30,3	3,13 (24,4°C)	10,2	32,2	1,2	0,17 (1,5% NH ₄ ⁺ -verlies)	-1,9**
58	80 min 160°C	164	41,61	11,3	30,3	4,67 (25,0°C)	10,9	30,7	0,4	1,9 (17% NH ₄ ⁺ -verlies)	-0,4**
Blanco filter 1	-	-	-	-	-	6,51 (25,4°C)	<0,003	<0,02			
Blanco filter 2	-	-	-	-	-	6,03 (24,7°C)	<0,003	<0,02			
Blanco filter 3	-	-	-	-	-	6,27 (24,8°C)	<0,003	<0,02			

* de totale absolute hoeveelheid NH₃ in mg die volgens de meting met de LaserGas monitor is vrijgesteld tijdens de filtertest werd omgerekend naar een hoeveelheid NH₄⁺ verlies van de filter (in de veronderstelling dat de reactie (NH₄)₂SO₄ → NH₄HSO₄ + NH₃ opgaat waarbij NH₄HSO₄ op de filter blijft en NH₃ vervluchtigt)

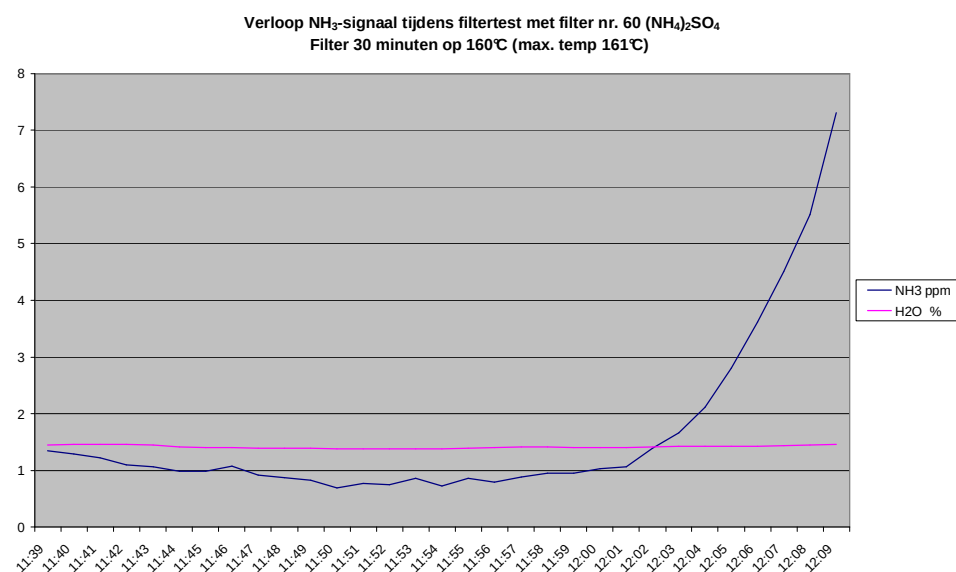
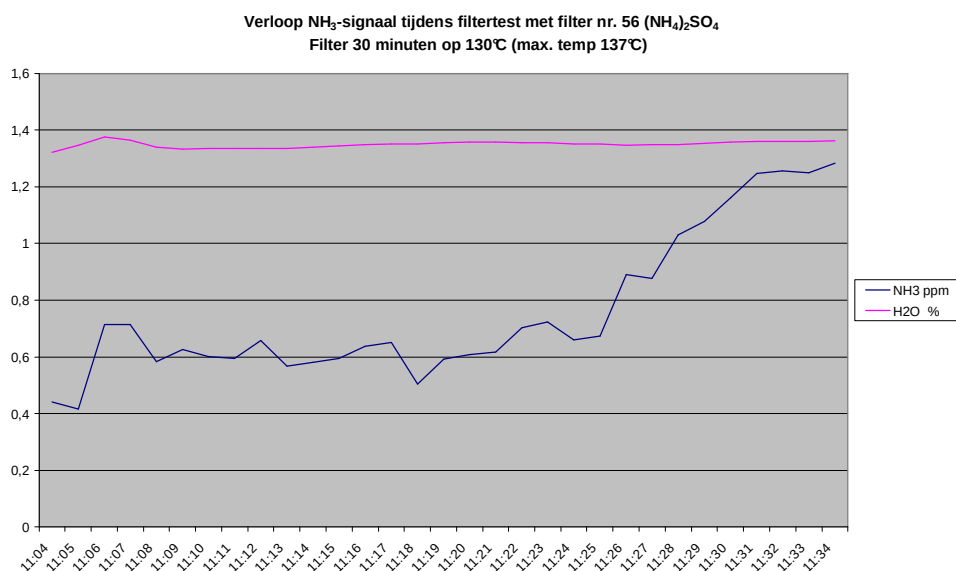
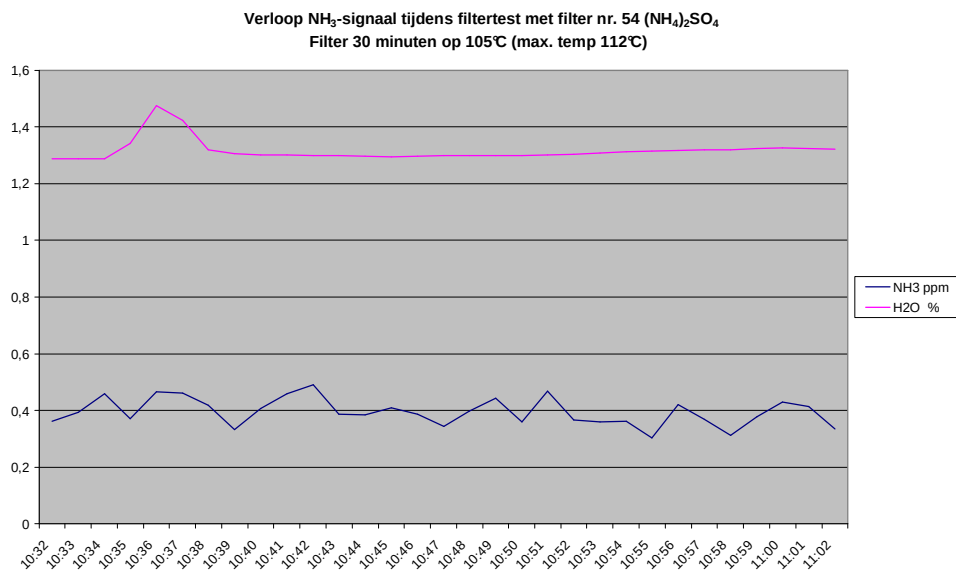
** gewichtstoename



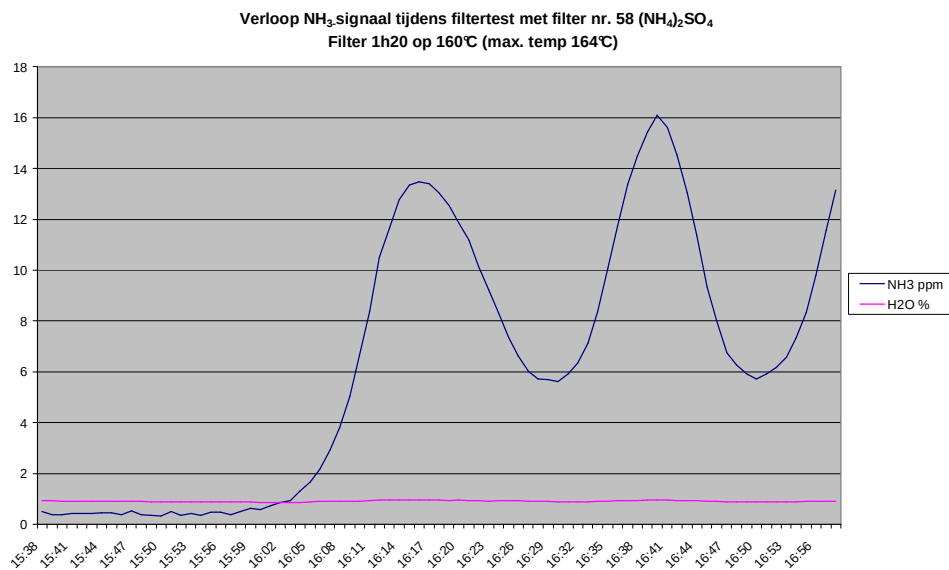
Figuur 22: NH₃- en H₂O-signalen LaserGas monitor tijdens filtertesten met NH₄Cl



Figuur 23: NH₃- en H₂O-signalen LaserGas monitor tijdens filtertesten met NH₄NO₃



Figuur 24: NH₃- en H₂O-signalen LaserGas monitor tijdens filtertesten met (NH₄)₂SO₄



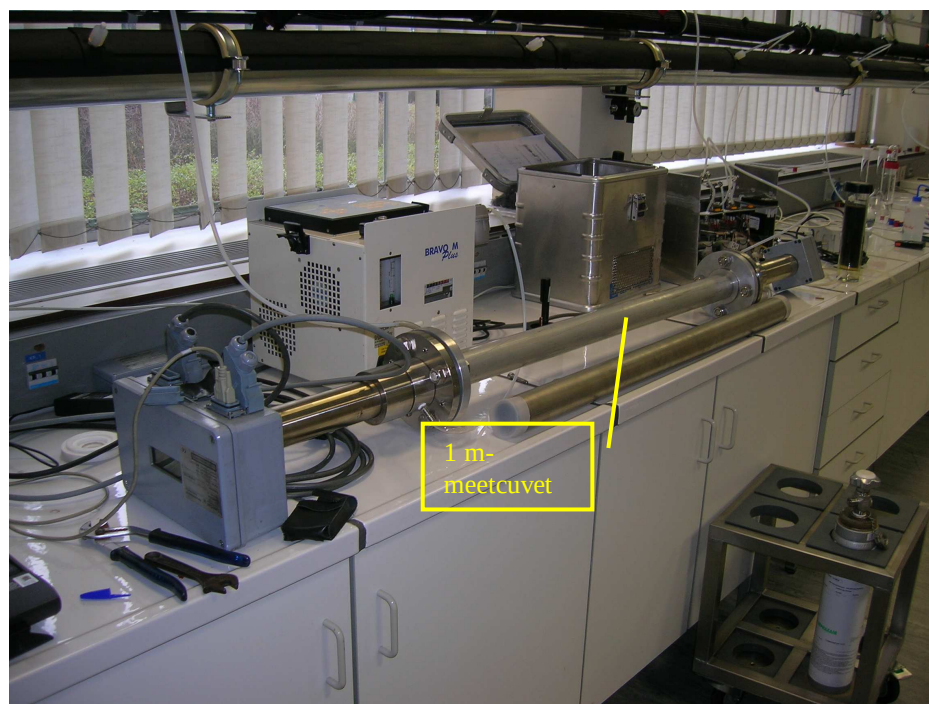
Figuur 24: NH₃- en H₂O-signalen LaserGas monitor tijdens filtertesten met (NH₄)₂SO₄ (vervolg)

6 VALIDATIE VAN EEN LASERGAS NH₃ MONITOR

6.1 Beschrijving toestel



(a) De LaserGas II single path (SP) monitor van Neo Monitors AS



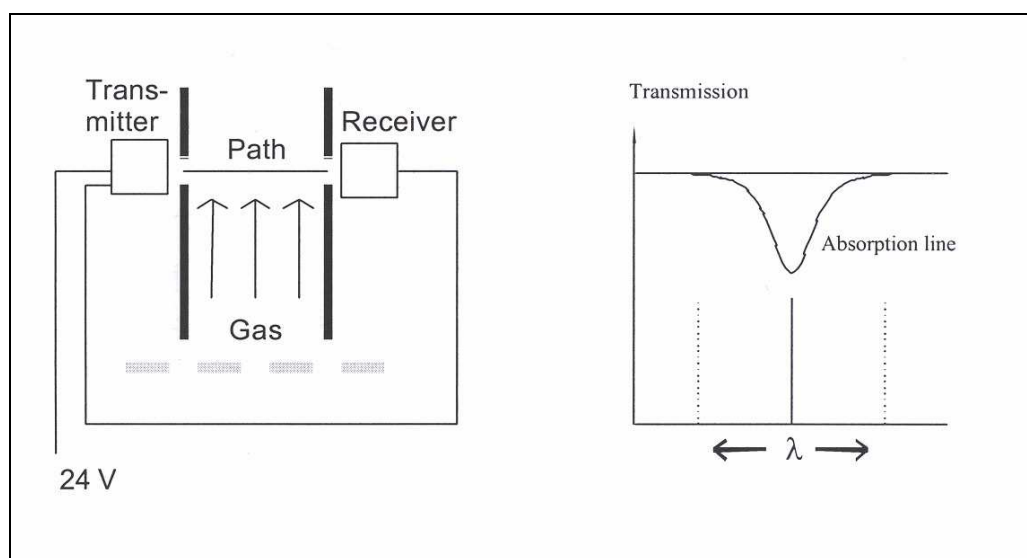
(b) De LaserGas II single path (SP) monitor met 1 m-meetcuvet (aanpassing door VITO)

Figuur 25: LaserGas II single path (SP) monitor

De NEO (Norsk Elektro Optikk) LaserGas Monitor is een optisch instrument: de meettechniek is gebaseerd op het meten van lichtabsorptie door de gasmoleculen in een gaskanaal. De absorptie is evenredig met de gasconcentratie in het gaskanaal. Vanuit een zendereenheid die zich aan de ene kant van het gaskanaal bevindt, wordt infrarood laserlicht uitgezonden naar de ontvangereenheid die lijnrecht aan de tegenoverliggende kant van het gaskanaal staat opgesteld. Het toestel werd door VITO uitgerust met een 1-meter cuvet zodat het eveneens als een extractief toestel bruikbaar is.

Op Figuur 26 wordt het meetprincipe weergegeven. De diode lasergolflengte wordt gescand over een geselecteerde absorptielijn en de gedetecteerde lichtintensiteit varieert in functie van de lasergolflengte doordat absorptie door specifieke gasmoleculen in het optische pad tussen de diodelaser en de detector optreedt. Om de gevoeligheid te verhogen wordt de golflengtemodulatietechniek toegepast.

Er vindt geen interferentie van andere gassen plaats aangezien absorptielijnen van andere gassen niet aanwezig zijn bij de specifieke golflengte. Er kan echter wel een ander type van interferentie optreden die de gemeten concentratie kan beïnvloeden nl. het verbreden van de absorptielijn door moleculaire botsingen. Verschillende types van moleculen zoals water kunnen de absorptielijn in verschillende mate breder maken. De LaserGas monitor kan elke variatie van de breedte van de absorptielijn ten gevolge van de aanwezigheid van andere gassen automatisch compenseren.



Figuur 26: Meetprincipe LaserGas II NH₃/H₂O monitor

6.2 Geteste validatieparameters

Tijdens de bemonsteringen met natchemische meetmethode werd eveneens continu met de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ LaserGas monitor gemeten. Uit deze testen kan de herhaalbaarheid van het toestel worden afgeleid. Aangezien er geen ijkgascilinder voor het toestel beschikbaar was, werd het toestel met een zelf gegenereerd gas van ± 100 ppm in N_2 bijgesteld. De juistheid van het toestel kan niet bepaald worden aangezien het enkel de juistheid van de aangemaakte gasstroom zou omvatten.

Volgende validatietesten werden met de monitor alleen uitgevoerd:

- Bepaling responstijd (t_{90}) bij verschillende aanzuigdebieten
- Bepaling aantoonbaarheids- en bepalingsgrens
- Bepaling lineariteit
- Verschil respons gasstroom in N_2 /lucht
- Interferenties van water en CO_2

6.3 Resultaten

6.3.1 Herhaalbaarheid monitor

Tijdens de testen van de natchemische bemonsteringsmethode voor gasvormig ammoniak, werd ook simultaan met de NH_3 NEO LaserGas monitor gemeten. Minuutsgemiddelde ammoniakconcentraties werden hierbij gelogd. De procedure voor bepaling van de herhaalbaarheid en juistheid van een monitor bestaat normaal gezien uit:

- Aanbieden van zerogas en bijregeling van de monitor;
- Aanbieden van spangas en bijregeling van de monitor;
- Aanbieden van de te meten concentratie;

Deze cyclus wordt vervolgens tenminste 5 keer herhaald. De standaardafwijking s op de gemiddeld gemeten concentratie en de relatieve standaardafwijking of variatiecoëfficiënt (in %) zijn een maat voor de herhaalbaarheid.

Het telkens aanbieden van zero- en spangas aan het toestel is bij deze testen niet gebeurd aangezien er geen onafhankelijk kalibratiegas voor de monitor ter beschikking was. De juistheid van het toestel kan dus niet uit deze testen bepaald worden. De spreiding op het gemiddeld signaal van de monitor tijdens de simultane meetperiode met de natchemische bemonsteringen bij eenzelfde concentratieniveau wordt hier als maat voor de herhaalbaarheid van het toestel genomen. Deze spreiding wordt in Tabel 24 uitgedrukt als standaardafwijking (stdev) en relatieve standaardafwijking (%rsd).

Tabel 24: Resultaten herhaalbaarheid monitor

Datum	Periode meting	Gegenereerde NH ₃ -concentratie (ppm)	Gem. gemeten NH ₃ -concentratie (ppm) ± stdev	# minuutsgem. NH ₃ -conc.*	% rsd
08/02/07	12h09-14h05	0,69 (in N ₂)	0,74±0,14	117	19
08/02/07	14h31-16h57	61,9 (in N ₂)	72,7±0,4	147	0,60
12/02/07	09h20-16h20	63,7 (in N ₂)	74,1±0,5	421	0,61
13/02/07	08h59-10h49	65,6 (in perslucht)	89,7±0,5	111	0,52
13/02/07	11h27-12h58	15,0 (in N ₂)	17,1±0,2	92	1,1

* minuutsgem. NH₃-conc.: minuutsgemiddelde NH₃-concentraties gebruikt voor berekening van gemiddelde en standaardafwijking;

De herhaalbaarheid van het toestel is zeer goed bij gegenereerde concentraties van ± 15 en 70 ppm. Bij de laagst gegenereerde concentratie treedt wel een grotere spreiding op de gemiddelde meetwaarde op.

6.3.2 Responstijd (t₉₀)

Onder §4.6 is een definitie van de responstijd of t₉₀ opgenomen. Voor de bepaling van de responstijd wordt gebruik gemaakt van zero- en spangas (± 100 ppm aangemaakt vanuit 100% NH₃). De responstesten werden met twee verschillende gasverdeelingen voor zero- en spangas uitgevoerd. Door één van deze leidingen werd continu spangas gestuurd, door de tweede zerogas. Op die manier moest het gasgeneratiesysteem voor generatie van spangas tijdens de proeven niet onderbroken worden om over te schakelen van spangas naar zerogas en werden stabiele gasstromen gegarandeerd. De dode tijd om de leidingen telkens met zero- of spangas te vullen werd zo uitgeschakeld. De aanzuigleiding van de monitor werd telkens van leiding gewisseld.

Opname van de responscurve gebeurt als volgt:

- Aanbieden van zerogas aan de monitor en het signaal laten stabiliseren;
- Aanbieden van spangas (100 ppm NH₃ in N₂ of perslucht);
- Wachten tot 100% van de spangasconcentratie bereikt is;
- Opnieuw N₂-gas aanbieden;
- Wachten tot het signaal van de monitor op nul teruggevallen is;

De tijdstippen van het aanbieden van zero- en spangas worden genoteerd. Deze cyclus van aanbieden van zero- en spangas wordt 5 keer herhaald en het signaal van de monitor wordt hierbij per seconde gelogd. Het gemiddelde van 5 responstijden-rise en van 5 responstijden-fall wordt berekend.

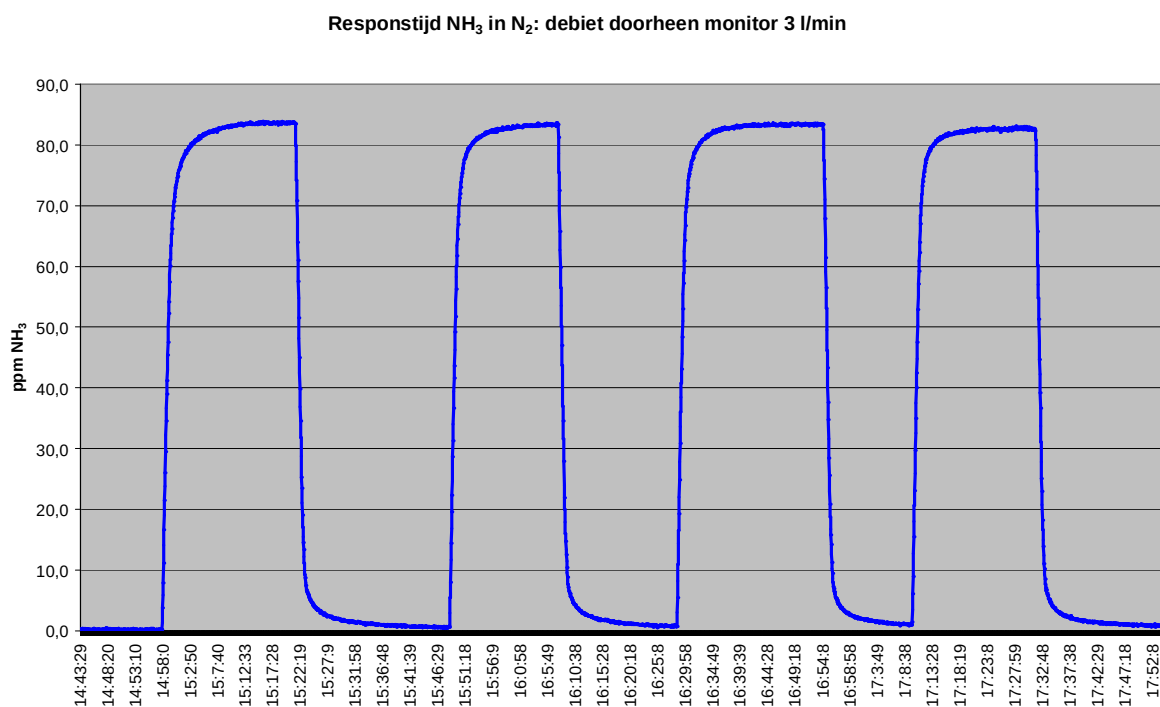
De responstijd van de LaserGas II monitor werd bij 3 verschillende aanzuigdebieten getest: bij ± 3 , 5 en 10 l/min, bij de eerste twee debieten telkens in N₂ en perslucht. Het zerogas en het verdunningsgas voor aanmaak van het spangas zijn steeds gelijk (ofwel beiden N₂ ofwel beiden perslucht).

De gegevens van de aanmaak van spangas ter bepaling van de responstijd zijn in Tabel 25 samengevat.

Tabel 25: Generatiegegevens responstijd (t_{90})

Datum	Debiet doorheen monitor l/min	Verdunningsgas	Pompdebiet NH ₃ Nml/min	Nl/min verdunningsgas	ppm NH ₃ gegenereerd
02/02/07	3	N ₂	2,532	31,0	81,6
05/02/07	3	perslucht	2,81 2,76	31,0 31,1	90,8 <u>88,7</u> gem. 89,8
06/02/07	10	N ₂	2,82	30,8	91,5
06/02/07	5	N ₂			
06/02/07	5	perslucht			

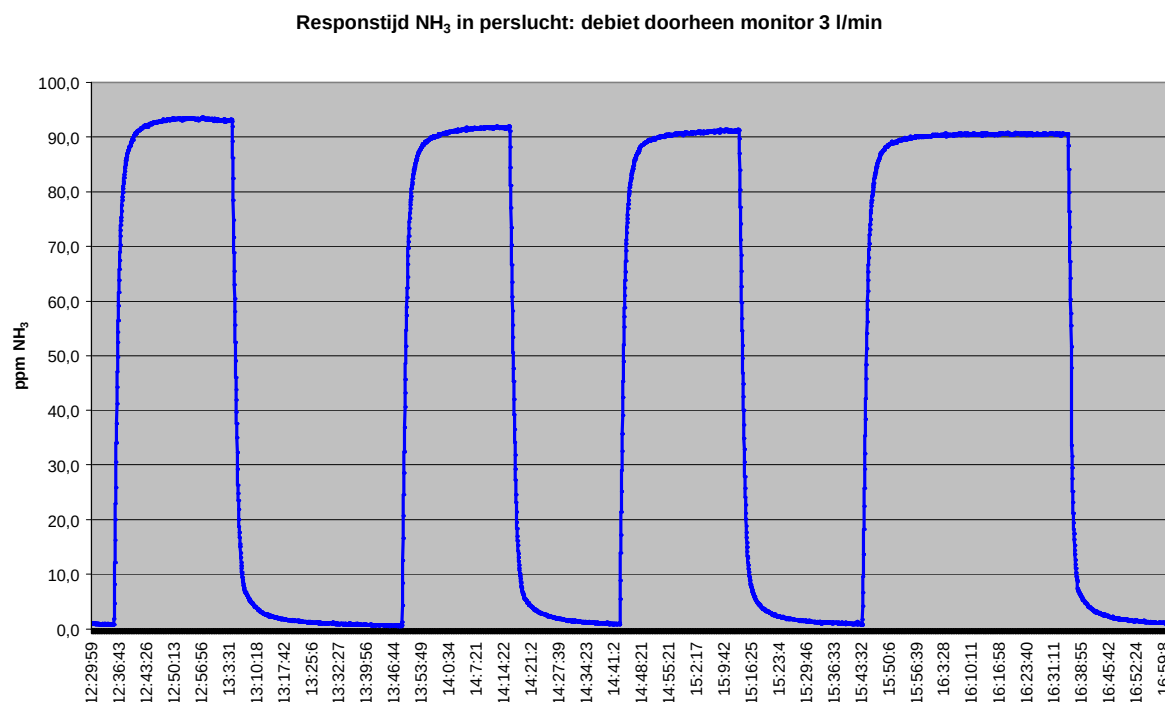
Figuur 27 en Figuur 28 geven de responscurves bij een debiet doorheen de monitor van ± 3 l/min in resp. N₂ en perslucht. De berekende responstijden ("rise" en "fall") bij dit debiet zijn in Tabel 26 en Tabel 27 opgenomen.



Figuur 27: Responstijd-curve LaserGas II monitor bij 3 l/min (in N₂)

Tabel 26: Responstijd (t₉₀) van de NH₃ lasergas monitor bij een NH₃-gasstroom in N₂ en een debiet doorheen de monitor van ± 3 l/min

Cyclus	Starttijd aanbieden spangas	Starttijd aanbieden zerogas	Responstijd (Rise) min	Responstijd (Fall) min	NH ₃ eindconc. ppm
1	14h56	15h20	4:40	2:40	83,6
2	15h47	16h06	3:42	3:18	83,3
3	16h27	16h52	3:40	3:55	83,4
4	17h08	17h30	3:49	3:13	82,7
Gem (laatste drie cycli)			3:43	3:28	

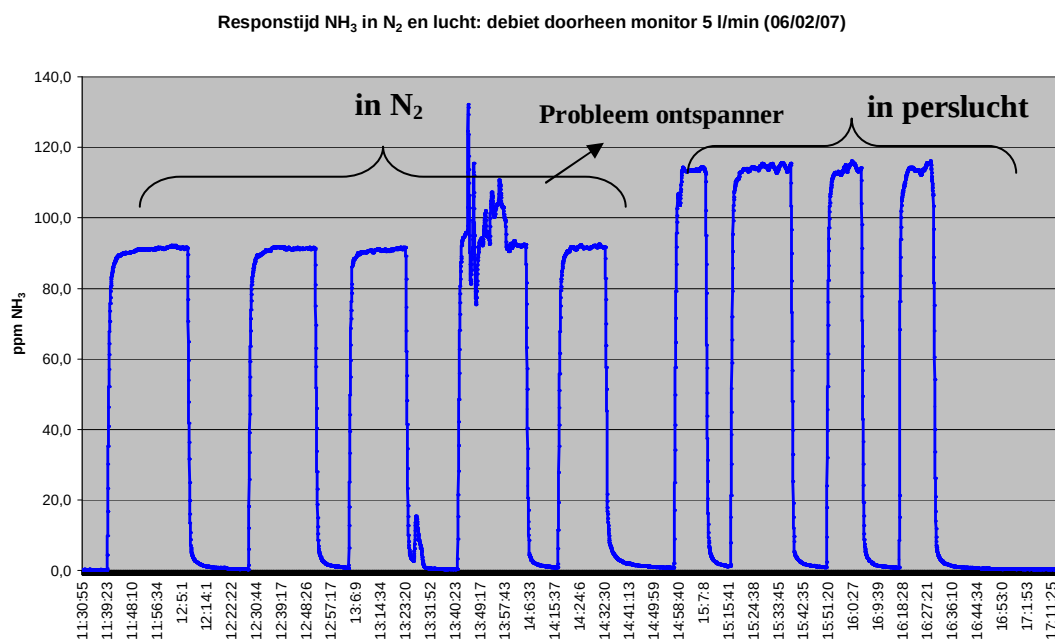


Figuur 28: Responstijd-curve LaserGas II monitor bij 3 l/min (in perslucht)

Tabel 27: Responstijd (t_{90}) van de NH₃ lasergas monitor bij een NH₃-gasstroom in perslucht en een debiet doorheen de monitor van ± 3 l/min

Cyclus	Starttijd aanbieden spangas	Starttijd aanbieden zerogas	Responstijd (Rise) min	Responstijd (Fall) min	NH ₃ eindconc. ppm
1	12h34	13h02	4:03	4:48	93,2
2	13h48	14h14	3:38	4:17	91,7
3	14h41	15h12	4:23	3:54	91,1
4	15h42	16h33	4:21	4:26	90,6
Gem			4:06	4:21	

Figuur 29 geeft de responscurves bij een debiet doorheen de monitor van ± 5 l/min in N₂ en perslucht. De berekende responstijden ("rise" en "fall") bij dit debiet voor N₂ en lucht zijn resp. in Tabel 28 en Tabel 29 opgenomen.



Figuur 29: Responstijd-curve LaserGas II monitor bij 5 l/min (in N₂ en perslucht)

Tabel 28: Responstijd (t₉₀) van de NH₃ lasergas monitor bij een NH₃-gasstroom in N₂ en een debiet doorheen de monitor van ± 5 l/min

Cyclus	Starttijd aanbieden spangas	Starttijd aanbieden zerogas	Responstijd (Rise) min	Responstijd (Fall) min	NH ₃ eindconc. ppm
1	11h38	12h05	2:46	2:56	91,7
2	12h26	12h50	3:17	2:32	91,3
3	13h02	13h22	2:52	2:27	91,1
4*	13h39	14h03	-	-	-
5	14h16	14h30	1:55	4:26	91,7
Gem			2:42	2:38**	

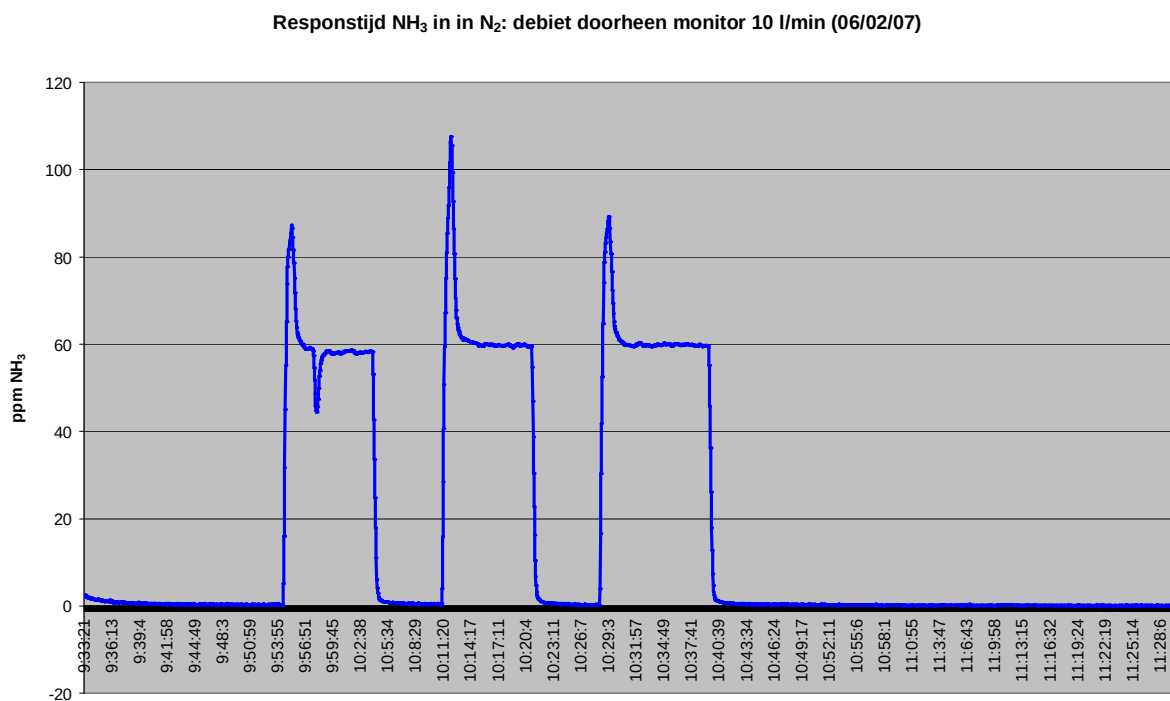
*Tijdens de 4de cyclus was er een probleem met een ontspanner

** Gemiddelde van de eerste drie cycli genomen

Tabel 29: Responstijd (t₉₀) van de NH₃ lasergas monitor bij een NH₃-gasstroom in perslucht en een debiet doorheen de monitor van ± 5 l/min

Cyclus	Starttijd aanbieden spangas	Starttijd aanbieden zerogas	Responstijd (Rise) min	Responstijd (Fall) min	NH ₃ eindconc. ppm
1	14h55	15h06	3:07	2:46	113
2	15h15	15h36	2:26	3:01	115
3	15h50	16h02	1:52	2:14	115
4	16h15	-	3:06	-	114
Gem			2:37	2:40	

Tenslotte werd de responstijd (t_{90}) van de NH_3 LaserGas II monitor bij een debiet doorheen de cel van 10 l/min getest. De opgenomen curves zijn weergegeven op Figuur 30. Uit deze curves blijkt dat het monitorsignaal bij aanbieden van een spangasconcentratie telkens eerst naar een maximum gaat en vervolgens stabiliseert op een te lage waarde ten opzichte van de gegenereerde concentratie van 91,5 ppm. Aangezien bij verdere testen een maximaal debiet doorheen de monitor van 5 l/min zal gebruikt worden, werden voor het debiet van 10 l/min geen responstijden berekend.



Figuur 30: Responstijd-curve LaserGas II monitor bij 10 l/min (in N_2)

6.3.3 Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

Volgens de prénorm prEN 15267:2007 voor certificatie van automatische meetsystemen wordt de herhaalbaarheids-standaardafwijking op zero-niveau bepaald door het aanbieden van zerogas en het berekenen van de standaarddeviatie op de respons van het automatisch meetsysteem. Na het aanbieden van het zerogas moet er minstens een tijd gewacht worden die gelijk is aan de tijd van een "independent reading". Een "independent reading" is een uitlezing die niet wordt beïnvloed door een voorgaande individuele uitlezing doordat twee individuele uitlezingen door een tijd van minstens 4 keer de responstijd van mekaar gescheiden zijn. Vervolgens worden 20 opeenvolgende individuele uitlezingen opgenomen. Een individuele meetwaarde is een meetwaarde die uitgemiddeld wordt over een tijd die gelijk is aan de responstijd van het toestel. De herhaalbaarheids-standaardafwijking op zero-niveau wordt dan gedefinieerd als:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

met

s_r : herhaalbaarheids-standaardafwijking

X_i : i-de meetwaarde

$\bar{X}$: gemiddelde van de meetwaarden X_i

n : aantal metingen ($n=20$)

Bij een debiet doorheen het toestel van ± 5 l/min en aangemaakte NH_3 -concentraties in stikstof bedroegen de responstijd-rise en responstijd-fall resp. 2:42 en 2:38 minuten. Volgens bovenvernoemde norm moeten dus 20 meetwaarden van telkens 2:42 min (=responstijd) uitgemiddeld worden. Van 14 februari 18h15 tot 15 februari 15h45 werd stikstof aan de monitor aangeboden en werd het monitorsignaal continu (per seconde) gelogd. Het signaal werd vervolgens omgezet tot 5-minuutsgemiddelde meetwaarden. De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens worden hier berekend met de laatste 20 (5-minuutsgemiddelde) meetwaarden en zijn in Tabel 30 opgenomen.

Tabel 30: Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens NH₃-LaserGas II monitor

	ppm NH ₃	mg/Nm ³ NH ₃
14h06-14h10	0,16	
14h11-14h15	0,21	
14h16-14h20	0,25	
14h21-14h25	0,18	
14h26-14h30	0,21	
14h31-14h35	0,19	
14h36-14h40	0,32	
14h41-14h45	0,17	
14h46-14h50	0,21	
14h51-14h55	0,23	
14h56-15h00	0,19	
15h01-15h05	0,30	
15h06-15h10	0,17	
15h11-15h15	0,23	
15h16-15h20	0,20	
15h21-15h25	0,13	
15h26-15h30	0,04	
15h31-15h35	-0,01	
15h36-15h40	0,10	
15h41-15h45	0,16	
Gemiddelde concentratie	0,18	0,14
Stdev op gemiddelde (=S _r op zeroniveau)	0,08	0,06
3 * stdev	0,23	0,17
6 * stdev	0,46	0,35
Aantoonbaarheidsgrens= Gem. + 3 *stdev	0,4	0,3
Bepalingsgrens= Gem. + 6 *stdev	0,6	0,5

6.3.4 Verschil tussen meting van NH₃ in N₂ of perslucht

Tijdens de bepaling van de respons van de NH₃-monitor voor NH₃ in N₂ enerzijds en in perslucht anderzijds bij een aanzuigdebiet van ± 5 l/min, zijn ook gegevens van blanco N₂ en perslucht beschikbaar (zie Tabel 31). De blanco N₂-waarden in deze tabel zijn 6-minuutsgemiddelde waarden, de blanco perslucht-waarden zijn 2-minuutsgemiddelde waarden.

Tabel 31: Blanco meetwaarden voor N₂ en perslucht

Meetwaarde	N ₂	perslucht
1 (begin responstesten)	0,17	1,53
2	0,56	1,07
3	1,24	0,99
4	0,46	
5	1,21	
gem	0,73	1,20

De blanco waarde voor N₂ ligt hier gemiddeld hoger dan de meetwaarde die bij de bepaling van de aantoonbaarheidsgrens bekomen werd, omdat het zeer lang duurde vooraleer het toestel het eind-blanco-signaal bereikte. Bij de wisselingen tussen zero- en spangasconcentraties ter bepaling van de responstijd kon slechts een beperkte tijd gewacht worden.

Bij de testen ter bepaling van de responstijd werden zowel spangasconcentraties van NH₃ in N₂ als in perslucht aangemaakt. De meetwaarden van de monitor ten opzichte van de aanmaakwaarden zijn in volgende tabel weergegeven. Het toestel werd bij aanvang van de metingen op een NH₃-gasstroom van ± 100 ppm in N₂ gekalibreerd.

Tabel 32: Verschil metingen van NH₃-gasstromen in N₂ of perslucht aangemaakt

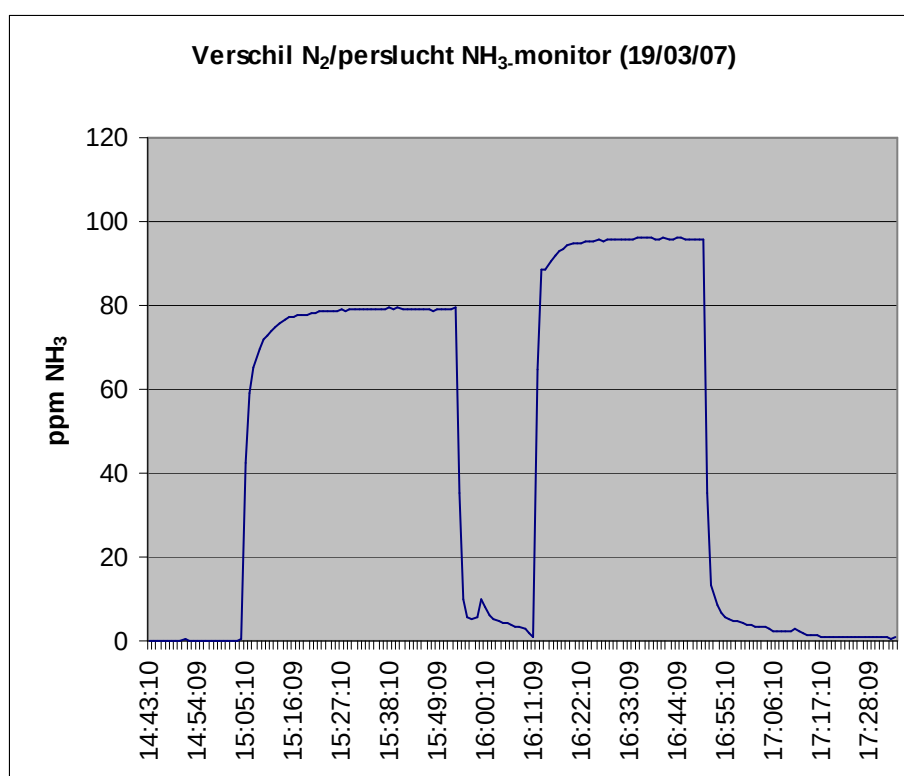
Aanzuigdebiet doorheen monitor l/min	verdunningsgas	Gemiddelde NH ₃ - generatiewaarde ppm	Gemiddelde NH ₃ - meetwaarde ppm	% recovery tov aanmaak
3	N ₂	81,6	83,3	102,1
3	perslucht	89,8	91,7	102,1
5	N ₂	91,5	91,5	100,0
5	perslucht	91,5	114,4	125,0

Uit Tabel 32 blijkt dat de recovery van de NH₃-monitor ten opzichte van de aanmaakwaarde bij een aanzuigdebiet van 3 l/min rond de 100% ligt en dit zowel voor N₂ als voor perslucht. De test bij 3 l/min in N₂ en perslucht werd op verschillende dagen uitgevoerd, zodat de aanmaakwaarde in perslucht op 5/02/07 verschilde van de aanmaakwaarde in N₂ op 2/02/07.

Bij een aanzuigdebiet van 5 l/min ligt de meetwaarde van de NH₃-monitor bij een in perslucht gegenereerde gasstroom hoger dan bij eenzelfde NH₃-gasstroom in N₂. Aangezien er bij 3 l/min geen verschil in de meetwaarde van de monitor bekomen werd bij aanbieden van gasstromen in N₂ of perslucht en bij 5 l/min wel, werd een bijkomende test bij 5 l/min uitgevoerd (zie Tabel 33).

Tabel 33: Verschil van het NH₃-signaal van de Lasergas monitor bij meting van eenzelfde gasstroom in N₂/perslucht (aanzuigdebiet 5 l/min)

Periode meting	Gegenereerde NH ₃ -gasstroom ppm	Gasstroom aangemaakt in	NH ₃ -Meetwaarde Lasergas monitor ppm	% recovery tov aanmaak
15h25-15h53	90,3	N ₂	79,1	88
16h31-16h49	90,9	perslucht	95,9	106
			Verhouding lucht/N₂	1,21
14h43-15h03	0	N ₂	0,15	-
18h48-21h03	0	perslucht	0,15	-



Figuur 31: Meting van eenzelfde NH₃-gasstroom in N₂ en perslucht met de Lasergas monitor

Ook bij deze extra test blijkt het signaal van de NH₃-monitor voor de gasstroom in perslucht 21% hoger te liggen dan voor de gasstroom in N₂. Er is echter geen verschil tussen het blanco-signaal voor N₂ en perslucht.

6.3.5 Lineariteit

Om de lineariteit van de NH₃ LaserGas-monitor te testen werden zero-gas en 7 verschillende NH₃-concentraties van 3,9 tot 150 ppm NH₃ (= van 2,94 tot 114 mg NH₃/Nm³) aan het toestel aangeboden. Tabel 34 en Tabel 35 geven de verschillende instellingen bij de NH₃-generaties met resp. 1 en 2 verdunningsstap(pen) (2 = bij laagste concentratie).

De monitor werd bij aanvang van de lineariteitscurve eerst op ±100 ppm bijgesteld. Aangezien er geen onafhankelijk kalibratiegas in dit concentratie-bereik ter beschikking was, gebeurde dit eveneens met ijkgas dat in het referentielaboratorium werd aangemaakt vanuit 100% zuiver gas. De juistheid van het toestel kan dus niet vanuit deze testen bepaald worden.

Tabel 34: Generatie-instellingen bij NH₃-concentraties aangemaakt in 2 verdunningsstappen

Datum	Verdunningsstap 1		NH ₃ -conc in glazen mengkamer na stap 1	Verdunningsstap 2		NH ₃ -conc in de verdeelleiding na stap 2	
	Nl/min N ₂	Nml/min pomp NH ₃		Nml/min capillair	Nl/min N ₂	ppm NH ₃	mg/Nm ³ NH ₃
07/02/07	29,4	2,75	93,6	959	22,3	3,87	2,94

Tabel 35: Generatie-instellingen bij NH₃-concentraties aangemaakt in 1 verdunningsstap

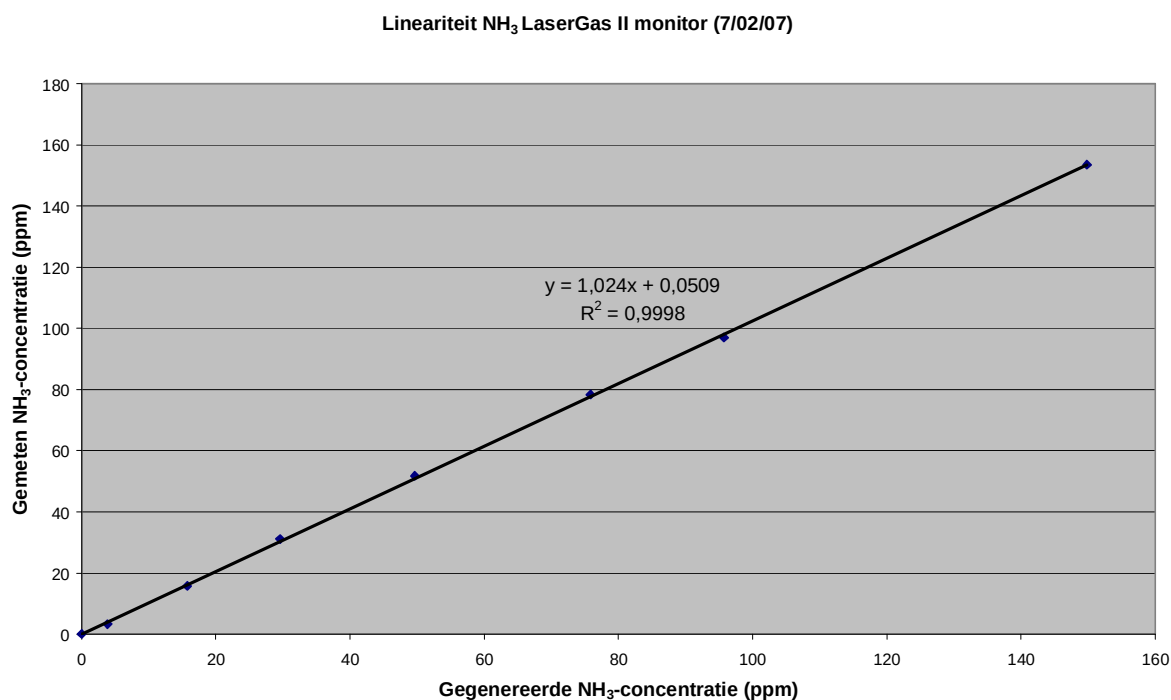
Datum	Pompdebiet Nml/min NH ₃	Nl/min N ₂ verdunningsgas	Gegenereerde NH ₃ - concentratie	
			ppm NH ₃	mg NH ₃ /Nm ³
07/02/07	2,788	174,9	15,7	11,9
	<u>2,721</u>			
	2,754			
	2,788	94,2	29,6	22,5
	<u>2,721</u>			
	2,754			
	2,788	56,1	49,7	37,7
	<u>2,721</u>			
	2,754			
	2,788	36,8	75,8	57,5
	<u>2,721</u>			
	2,754			
	2,788	28,8	95,7	72,6
	<u>2,721</u>			
	2,754			
	2,788	28,8	149,8	114
	<u>2,721</u>			
	2,754			

De maximum afwijking tussen de meetwaarde (y) en de met de regressielijn berekende meetwaarde ($\hat{y}$) en deze afwijking uitgedrukt als % van het meetbereik wordt berekend als maat voor de lack of fit. Deze bedragen resp. 1,2 ppm NH₃ of 0,8 % lineariteitsafwijking uitgedrukt ten opzichte van een meetbereik van 150 ppm NH₃ (zie Tabel 36). De lineariteit van het geteste toestel is dus goed.

Tabel 36: Lineariteitsafwijking NH₃-monitor

Periode aanmaak conc.	NH ₃ -conc aangemaakt (ppm)	NH ₃ -conc gemeten (ppm)	Met regressielijn berekende meetwaarde $\hat{y}$	Residuen $ y - \hat{y} $	% lineariteits- afwijking op meetbereik van 150 ppm
16h00-16h44	149,8	153,6	153,5	0,1	0,1
10h05-10h30	95,7	96,9	98,1	1,2	0,8
11h36-11h46	75,8	78,3	77,7	0,6	0,4
11h47-12h01	49,7	51,7	50,9	0,8	0,5
12h02-12h20	29,6	31,1	30,3	0,8	0,5
13h09-13h28	15,7	15,7	16,2	0,4	0,3
13h56-14h15	3,87	3,35	4,0	0,7	0,4
14h55-15h55	0	0,07	0,1	0,0	0,0
				Max. afwijking	0,8

Het lineaire regressiemodel wordt weergegeven op Figuur 32.



Figuur 32: Lineariteit LaserGas II NH₃-monitor

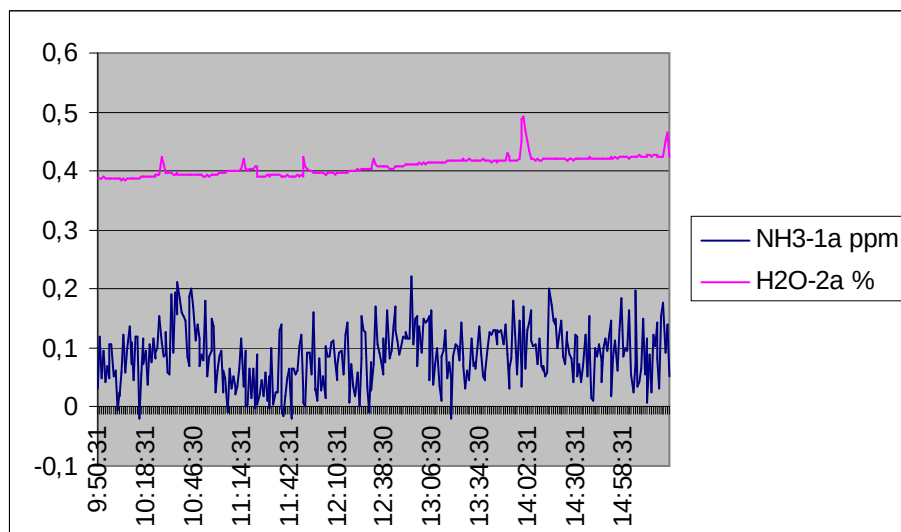
6.3.6 Interferenties

De interferentie van CO₂ en H₂O op het signaal van de NH₃ Lasergas monitor werd nagegaan. Bij de CO₂-interferentietesten werden gasstromen met verschillende CO₂-gehaltes in N₂ zonder NH₃ aangemaakt (zie Tabel 37) en aangeboden aan de NH₃ Lasergas monitor. Het signaal van de monitor werd hierbij geregistreerd en uitgemiddeld.

Tabel 37: Interferentie van CO₂ op het signaal van de NH₃ Lasergas monitor

Periode meting	NH ₃ -conc. gegenereerd ppm	CO ₂ -concentratie gegenereerd	NH ₃ -conc. gemeten ppm
10h21-11h11	0	1378 ppm	0,1
11h19-11h48	0	11,4%	0,04

Figuur 33 geeft de signalen van het ammoniak- en het waterkanaal van de Lasergas monitor tijdens de CO₂-interferentietest weer. Er werd geen interferentie van CO₂ op het NH₃-kanaal van de Lasergas monitor vastgesteld.



Figuur 33: Test van de interferentie van CO₂ op het signaal van de NH₃ Lasergas monitor

Bij de H₂O-interferentietesten werd een NH₃-gasstroom met een concentratie van ± 71 ppm zonder water en met verschillende watergehaltes tot $\pm 2\%$ aangemaakt en aan de Lasergas monitor aangeboden. Er werd eveneens een gasstroom zonder NH₃ en met $\pm 2\%$ H₂O aan het toestel aangeboden. Bij deze testen werd het NH₃- en H₂O-signaal van de monitor gelogd (zie Figuur 34). De verschillende stappen en de resultaten zijn weergegeven in Tabel 38.

Tabel 38: Interferentie van water op het signaal van de NH₃ Lasergas monitor

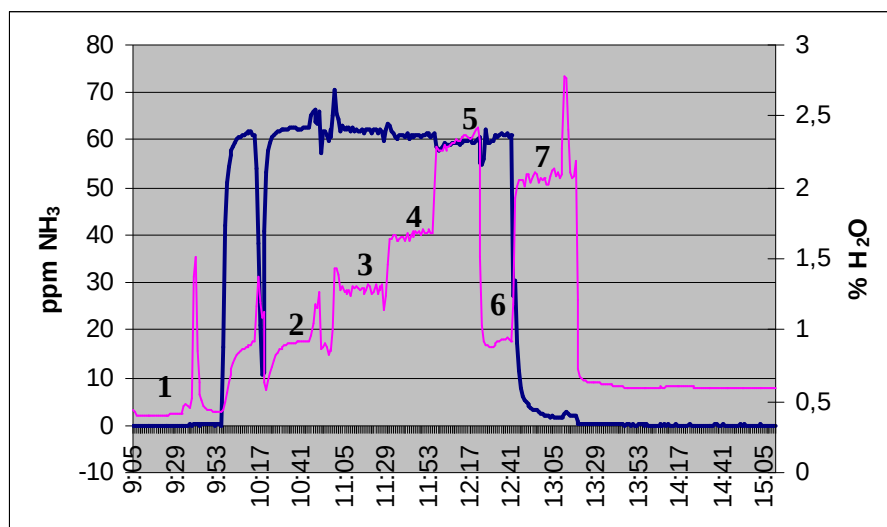
Stap	Periode meting	NH ₃ -conc. gegenereerd ppm	H ₂ O-gehalte gegenereerd %	NH ₃ -conc. gemeten ppm	H ₂ O-gehalte gemeten* %	% NH ₃ -meting/ NH ₃ generatie
Metingen van 26/03/07						
1	9h05-9h50	0	0,0	0,1	0,48	
2	10h26-10h43	71,5	0,0	62,4	0,90 (0,41)	87,3
3	11h05-11h28	71,1 ppm nat	0,56	61,9	1,28 (0,80)	87,1
4	11h35-11h50	70,7 ppm nat	1,07	60,9	1,66 (1,18)	86,1
5	12h00-12h20	70,1 ppm nat	1,93	59,3	2,33 (1,84)	84,6
6	12h25-12h40	71,5	0,0	60,4	0,91 (0,43)	84,5
7	12h45-13h05	0	1,93	3,7	2,07 (1,17)	
Herhaalmeting stap 7 (30/03/07)						
7 (herh)	11h21-11h57	0	1,90	0,6**	1,94	

* de NH₃ Lasergas monitor is voorzien van een kanaal voor het meten van water

** het NH₃-signaal was niet stabiel; hier werd de gemiddelde meetwaarde tijdens het aanbieden van 1,9% water weergegeven

(Italic): H₂O-meetwaarde gecorrigeerd voor het blanco watersignaal van 0,48% tijdens stap 1

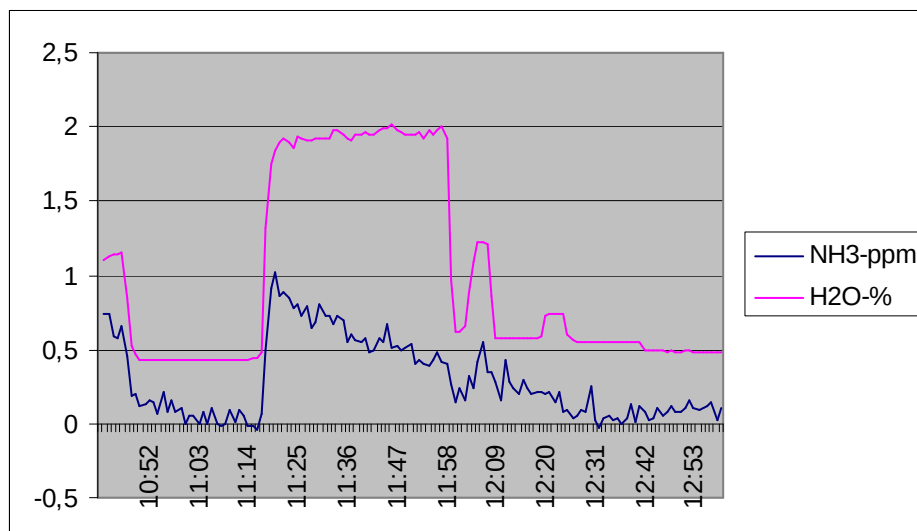
Tijdens de verschillende stappen werden de debieten aan verdunningsgas (N₂) en NH₃ constant gehouden. Aangezien het debiet aan toegevoegde waterdamp wel verschilt per stap en het totale verdunningsdebiet dus ook, variëren de gegenereerde NH₃-concentraties tijdens de verschillende stappen in lichte mate.



Figuur 34: Test van de interferentie van verschillende watergehaltes op het signaal van de NH₃ Lasergas monitor (blauw = NH₃-signaal; roze= H₂O signaal)

Uit Tabel 38 kunnen volgende conclusies getrokken worden:

- de procentuele verhouding van de gemeten op de aangeboden ammoniakconcentratie blijft ongewijzigd tijdens stap 5 met 1,93% water en stap 6 met eenzelfde NH_3 -concentratie zonder water. Tijdens stap 5 wordt dus geen interferentie van water op het NH_3 -signaal vastgesteld.
- Uit vergelijking van stappen 2 en 3 kan eveneens geconcludeerd worden dat 0,56% water geen interferentie op het NH_3 -signaal van de monitor geeft.
- Er bestaat 2 ppm verschil (=2,8% van de aangeboden NH_3 -concentratie) tussen de ammoniakmeetwaarden bij de identieke stappen 2 en 6; de kleine verschillen tussen de procentuele verhoudingen van de gemeten op de aangeboden NH_3 -concentraties bij de verschillende watergehaltes lijken dus eerder een gevolg van drift van het NH_3 -signaal dan van waterinterferentie.
- Indien geen ammoniak of water wordt aangeboden (stap 1), staat het watersignaal niet op 0 maar op 0,48%. Hierbij moet opgemerkt worden dat het waterkanaal niet gekalibreerd werd.
- Het watersignaal stijgt indien ammoniakgas in de gasstroom aanwezig is (vergelijking stap 1 en 2);
- Tijdens stap 7 waarbij een gasstroom met 1,93% water zonder NH_3 gegenereerd werd, wordt 3,7 ppm NH_3 gemeten. Aangezien water hier dus wel een NH_3 -signaal geeft, werd deze stap op 30/03/07 herhaald (zie Figuur 35). Gemiddeld wordt nu nog slechts 0,6 ppm NH_3 gemeten.



Figuur 35: Herhaling van interferentiestap 7 op 30/03/07 (gasstroom met 0 ppm NH_3 en 1,9% H_2O)

De interferentie van water op het NH_3 -signaal is dus verwaarloosbaar.

7 REFERENTIES

NEN 2826

Luchtkwaliteit - Uitworp door stationaire puntbronnen

Monsterneming en bepaling van het gehalte aan gasvormig ammoniak

1e druk, april 1999

NEN 6646:2006

Water - Fotometrische bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl met behulp van een doorstroomanalysesysteem

NEN-EN-ISO 11732 (CFA):2005

Water - Bepaling van ammonium stikstof - Methode voor doorstroomanalyse (CFA en FIA) en spectrometrische detectie

NEN-ISO 7150-1: 2002

Water - Bepaling van ammonium - Deel 1: handmatige spectrometrische methode

VDI 3496 Blatt 1 - Messen gasförmiger Emissionen

Bestimmung der durch Absorption in Schwefelsäure erfaßbaren basischen Stickstoffverbindungen

April 1982

VDI 2461 Blatt 1, März 1974

Messung gasförmiger Immissionen

Messen der Ammoniak-Konzentration

Indophenol-Verfahren

VDI 2461 Blatt 2, Mai 1976

Messung gasförmiger Immissionen

Messen der Ammoniak-Konzentration

Nessler-Verfahren

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>

Draft prEN 15267:2007

Air quality -Certification of automated measuring systems -Part 3: performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources

February 2007

Validatie van analysemethoden

Compendium voor monsterneming en analyse (CMA) in uitvoering van het afvalstoffendecreet en bodemsaneringsdecreet

Ministerieel goedgekeurde versie van 27 februari 2006

CMA/6/A Prestatiekenmerken 12/2005

CMA/6/B Meetonzekerheden 01/2005

<http://www.vito.be>

ISO GUM / NBN X40-001 (1995)

Guide to the expression of uncertainty in measurement

Procedure MIM-AN-029, versie 02/00, 29/05/06

Bepaling van ammonium met een doorstroomanalysesysteem

K. Duyssens

Titel II van het VLAREM

<http://www.mina.be/vlarem-teksten.html>

NeR (Nederlandse emissierichtlijn lucht)

<http://www.infomil.nl/ner>

Beste Beschikbare Technieken voor het be- en verwerken van dierlijke mest

Derden, A. Vaesen, F. Konings, P. ten Have en R. Dijkmans

VITO-rapport nr. 1997/PPE/R/077

Studie uitgevoerd door het Vlaams Kenniscentrum voor Beste Beschikbare Technieken (VITO) in opdracht van het Vlaams Gewest

Opstellen van procedures voor het meten van lachgas- en ammoniakemissies bij verschillende mestverwerkingstechnieken

I. Vanderreydt, R. De Fré, W. Swaans, J. Govaerts

VITO-rapport 2004/MIM/R/124, oktober 2004

Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen, Onderzoek inzake de mest- en ammoniakproblematiek in de veehouderij 16, Wageningen, april 1993

Van Ouwerkerk E.N.J. (IMAG-DLO)

Sampling and Measurement of Ammonia Concentration at Animal Facilities- A review

Ji-Qin NI, Ph. D., Senior Research Associate, Albert J. Heber, Ph. D., P.E., Associate Professor

Paper Number: 01-4090, an ASAE Meeting Presentation

Written for presentation at the 2001 ASAE Annual International Meeting

July 30- August 1, 2001

KUL-RUG onderzoek

Ontwikkeling van een eenvoudige procedure voor de bepaling van geur- en ammoniakemissies van agrarische constructies ten behoeve van een aangepaste milieureglementering in Vlaanderen

Deel3 Voorstel beoordelingsrichtlijn

Eindverslag januari 2001

Emission of Nitrous Oxide and other Trace Gases during Composting of Grass and Green Waste

H.J. Hellebrand

Journal of agricultural Engineering Research (1998) 69, 365-375

VDI 4219 Entwurf, Ermittlung der Unsicherheiten von Emissionsmessungen, Geordnetes Schätzverfahren: Schrittweise Abschätzung der Beiträge zur Unsicherheit eines Messergebnisses

BIJLAGE I:
RESULTATEN BEPALING DETECTIELIMIET, JUISTHEID EN
PRECISIE NATCHEMISCHE BEMONSTERINGEN

Tabel 39: Overzicht resultaten blanco test apparatuur 07/02/2007

Datum/uur Bemonstering	Staal-nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie-vloeistof	mg NH ₃ /Nm ³ dr	Juistheid (%)
7/02/07-14h57	NH3-1	286,6	163,65	<0,07	-
7/02/07-14h57	NH3-2	283,0	150,11	<0,06	-
7/02/07-14h57	NH3-3	285,4	154,54	<0,07	-
7/02/07-16h15	NH3-4	287,2	142,49	<0,06	-
7/02/07-16h15	NH3-5	283,7	153,18	<0,07	-
7/02/07-16h15	NH3-6	286,1	141,14	<0,06	-
			Gem	<0,06	-
			Stdev	0,004	-
			Rsd (%)	5,6	-

Tabel 40: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid-bemonsteringen bij ± 0,5 mg NH₃/Nm³dr

Datum/uur Bemonstering	Staal-nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie-vloeistof	mg NH ₃ /Nm ³ dr	Juistheid (%)
8/02/07-12h16	NH3-10	144,6	146,37	0,52	98,6
8/02/07-12h16	NH3-11	138,8	114,93	0,54	104
8/02/07-12h16	NH3-12	140,8	134,87	0,49	93,3
8/02/07-13h16	NH3-13	145,0	138,06	0,50	95,0
8/02/07-13h16	NH3-14	139,2	125,12	0,51	98,0
8/02/07-13h16	NH3-15	140,7	155,73	0,50	95,0
			Gem	0,51	97,2
			Stdev	0,02	3,7
			Rsd (%)	3,8	3,8
			3*stdev	0,06	
			6*stdev	0,12	

Tabel 41: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid-bemonsteringen bij ± 10 mg $\text{NH}_3/\text{Nm}^3\text{dr}$

Datum/uur Bemonstering	Staal- nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie- vloeistof	mg $\text{NH}_3/\text{Nm}^3\text{dr}$	Juistheid (%)
13/02/07 11h14	NH3-55	142,2	254,01	11,1	97,1
13/02/07 11h14	NH3-56 IMP1	161,4	119,39	11,7	102,4
13/02/07 11h14	NH3-56 IMP2	161,4	103,48	<0,08	<0,68
			$\Sigma\text{IMP1}+\text{IMP2}$	11,8	103,1
13/02/07 11h14	NH3-57 IMP1	137,9	117,23	12,4	108,6
13/02/07 11h14	NH3-57 IMP2	137,9	117,23	<0,10	<0,91
			$\Sigma\text{IMP1}+\text{IMP2}$	12,5	109,5
13/02/07 12h15	NH3-58	142,3	304,48	11,4	100,2
13/02/07 12h15	NH3-59 IMP1	147,4	133,83	11,0	96,7
13/02/07 12h15	NH3-59 IMP2	147,4	111,65	<0,09	<0,81
			$\Sigma\text{IMP1}+\text{IMP2}$	11,1	97,5
13/02/07 12h15	IMP-60	137,0	226,08	11,0	96,7
			Gem	11,5	100,7
			Stdev	0,6	5,0
			Rsd (%)	4,9	4,9

Tabel 42: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid: invloed koeling impingers bij ± 5 l/min en ± 50 mg NH₃/Nm³dr

Datum/uur Bemonstering	Staal-nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptievloeistof	mg NH ₃ /Nm ³ dr	Juistheid (%)
2 impingers met ± 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, zonder koeling impingers					
8/02/07-14h28	NH3-16	144,1	214,74	43,4	92
8/02/07-14h28	NH3-17	138,8	225,53	43,4	92
8/02/07-14h28	NH3-18	141,3	208,31	43,0	91
8/02/07-15h22	NH3-19	144,0	218,31	44,2	94
8/02/07-15h22	NH3-20	139,1	215,29	45,1	96
8/02/07-15h22	NH3-21	73,5*	214,72	49,7*	106*
			Gem (zonder laatste staal)	43,8	93,3
			Stdev	0,8	1,8
			Rsd (%)	1,9	1,9
2 impingers met ± 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, met koeling impingers					
8/02/07-16h20	NH3-22	144,7	217,94	43,9	93,4
8/02/07-16h20	NH3-23 IMP1	139,3	106,49	46,4	98,8
	NH3-23 IMP2	139,3	109,21	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	46,5	99,0
8/02/07-16h20	NH3-24 IMP1	135,7	100,44	47,6	101
	NH3-24 IMP2	135,7	111,39	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	47,7	102
			Gem	46,0	98,0
			Stdev	2,0	4,2
			Rsd (%)	4,3	4,3

* het debiet van de gebruikte Tecora was sterk gedaald gedurende de bemonstering waardoor veel minder werd aangezogen. Deze bemonstering wordt daarom niet mee uitgemiddeld.

Tabel 43: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid: invloed koeling impingers bij ± 7 l/min en bij ± 50 mg NH₃/Nm³dr

Datum/uur Bemonstering	Staal-nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie-vloeistof	mg NH ₃ /Nm ³ dr	Juistheid (%)
2 impingers met ± 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 7 l/min, zonder koeling impingers					
12/02/07-14h48	NH3-43 IMP1	189,4	109,21	48,3	100,4
	NH3-43 IMP2	189,4	106,85	0,09	0,2
			ΣIMP1+IMP2	48,4	101
12/02/07-14h48	NH3-44	203,6	224,76	46,9	97,5
12/02/07-14h48	NH3-45 IMP1	194,1	107,91	47,2	98,2
	NH3-45 IMP2	194,1	100,69	0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	47,3	98,4
12/02/07-15h40	NH3-46	187,6	227,69	47,2	98,0
12/02/07-15h40	NH3-47 IMP1	203,8	99,98	45,3	94,1
	NH3-47 IMP2	203,8	90,73	0,09	0,2
			ΣIMP1+IMP2	45,4	94,3
12/02/07-15h40	NH3-48	194,3	216,18	45,9	95,4
			Gem	46,9	97,4
			Stdev	1,1	1,4
			Rsd (%)	2,3	2,3
2 impingers met ± 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 7 l/min, met koeling impingers					
12/02/07-10h46	NH3-31	194,8	219,61	52,0	108
12/02/07-10h46	NH3-32 IMP1	198,4	102,55	46,5	96,5
	NH3-32 IMP2	198,4	103,77	0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	46,5	96,7
12/02/07-10h46	NH3-33	194,2	227,88	47,0	97,7
12/02/07-11h32	NH3-34 IMP1	209,9	115,58	44,8	93,1
	NH3-34 IMP2	209,9	110,35	0,12	0,3
			ΣIMP1+IMP2	44,9*	93,3*
12/02/07-11h32	NH3-35	198,4	200,20	46,6	96,7
12/02/07-11h32	NH3-36 IMP1	193,1	99,85	47,7	99,2
	NH3-36 IMP2	193,1	103,41	0,22	0,5
			ΣIMP1+IMP2	48,0	99,7
			Gem	47,5	98,7
			Stdev	2,4	5,0
			Rsd (%)	5,1	5,1

*Staal NH3-34: processor van de Tecora was tijdens de bemonstering vastgelopen. Ter berekening van het aangezogen volume in NI wordt de gem. temperatuur van de andere twee bemonsteringen gebruikt

Tabel 44: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid: invloed concentratie H₂SO₄-absorptievloeistof - Bemonsteringen bij ± 50 mg NH₃/Nm³dr

Datum/uur Bemonstering	Staal-nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie-vloeistof	mg NH ₃ /Nm ³ dr	Juistheid (%)
2 impingers met ± 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, met koeling impingers					
8/02/07-16h20	NH3-22	144,7	217,94	43,9	93,4
8/02/07-16h20	NH3-23 IMP1	139,3	106,49	46,4	98,8
	NH3-23 IMP2	139,3	109,21	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	46,5	99,0
8/02/07-16h20	NH3-24 IMP1	135,7	100,44	47,6	101
	NH3-24 IMP2	135,7	111,39	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	47,7	102
			Gem	46,0	98,0
			Stdev	2,0	4,2
			Rsd (%)	4,3	4,3
2 impingers met ± 100 ml 0,01 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, met koeling impingers					
12/02/07-9h11	NH3-25	144,8	217,29	47,4	98,4
12/02/07-9h11	NH3-26 IMP1	139,9	118,26	49,3	102
	NH3-26 IMP2	139,9	111,40	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	49,4	103
12/02/07-9h11	NH3-27 IMP1	135,6	92,59	48,1	100
	NH3-27 IMP2	135,6	109,76	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	48,2	100
12/02/07-9h56	NH3-28	144,2	217,23	47,6	98,9
12/02/07-9h56	NH3-29 IMP1	139,5	114,37	48,8	101
	NH3-29 IMP2	139,5	103,26	0,12	0,2
			ΣIMP1+IMP2	48,9	102
12/02/07-9h56	NH3-30	137,4	223,34	47,4	98,5
			Gem	48,1	100
			Stdev	0,9	1,8
			Rsd (%)	1,8	1,8

Tabel 45: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid
Invloed aanzuigdebiet bij $\pm 50 \text{ mg NH}_3/\text{Nm}^3 \text{ dr}$

Datum/uur Bemonstering	Staal- nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie- vloeistof	mg $\text{NH}_3/\text{Nm}^3 \text{ dr}$	Juistheid (%)
2 impingers met $\pm 100 \text{ ml } 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ absorptievloeistof, met koeling impingers aanzuigdebiet 3 l/min					
12/02/07-12h35	NH3-37 IMP1	87,9	112,28	48,1	100,0
	NH3-37- IMP2	87,9	100,42	0,15	0,3
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2}$	48,3	100,3
12/02/07-12h35	NH3-38	79,7	206,77	47,3	98,2
12/02/07-12h35	NH3-39 IMP1	77,0	94,81	47,8	99,4
	NH3-39 IMP2	77,0	105,00	<0,17	0,3
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2}$	48,0	99,8
12/02/07-13h38	NH3-40	79,7	216,87	49,6	103
	NH3-41	79,8	203,15	46,4	96,4
	NH3-42	76,5	207,70	46,1	95,9
			Gem	47,6	98,9
			Stdev	1,3	2,7
			Rsd (%)	2,7	2,7
2 impingers met $\pm 100 \text{ ml } 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ absorptievloeistof, met koeling impingers aanzuigdebiet 7 l/min					
12/02/07-10h46	NH3-31	194,8	219,61	52,0	108
12/02/07-10h46	NH3-32 IMP1	198,4	102,55	46,5	96,5
	NH3-32 IMP2	198,4	103,77	0,10	0,2
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2}$	46,5	96,7
12/02/07-10h46	NH3-33	194,2	227,88	47,0	97,7
12/02/07-11h32	NH3-34 IMP1	209,9	115,58	44,8	93,1
	NH3-34 IMP2	209,9	110,35	0,12	0,3
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2}$	44,9*	93,3*
12/02/07-11h32	NH3-35	198,4	200,20	46,6	96,7
12/02/07-11h32	NH3-36 IMP1	193,1	99,85	47,7	99,2
	NH3-36 IMP2	193,1	103,41	0,22	0,5
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2}$	48,0	99,7
			Gem	47,5	98,7
			Stdev	2,4	5,0
			Rsd (%)	5,1	5,1

Tabel 46: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid: invloed aanmaak NH₃-gasstroom in N₂ of perslucht bij ± 50 mg NH₃/Nm³dr

Datum/uur Bemonstering	Staal-nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie-vloeistof	mg NH ₃ /Nm ³ dr	Juistheid (%)
2 impingers met ± 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, met koeling impingers - Aanmaak gasstroom in N₂					
8/02/07-16h20	NH3-22	144,7	217,94	43,9	93,4
8/02/07-16h20	NH3-23 IMP1	139,3	106,49	46,4	98,8
	NH3-23 IMP2	139,3	109,21	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	46,5	99,0
8/02/07-16h20	NH3-24 IMP1	135,7	100,44	47,6	101
	NH3-24 IMP2	135,7	111,39	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	47,7	102
			Gem	46,0	98,0
			Stdev	2,0	4,2
			Rsd (%)	4,3	4,3
2 impingers met ± 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, met koeling impingers - Aanmaak gasstroom in perslucht					
13/02/07	NH3-49 IMP1	111,32	140,3	48,2	97
	NH3-49 IMP2	110,45	140,3	<0,10	0
			ΣIMP1+IMP2	48,3	97
13/02/07	NH3-50	203,08	145,1	51,0	102
13/02/07	NH3-51 IMP1	104,35	133,4	49,4	99,2
	NH3-51 IMP2	105,63	133,4	0,2	0,3
			ΣIMP1+IMP2	49,6	99,5
13/02/07	NH3-52	246,42	139,2	49,4	99,3
13/02/07	NH3-53	219,67	144,5	49,8	100,1
13/02/07	NH3-54 IMP1	131,81	134,9	48,7	97,7
	NH3-54 IMP2	122,61	134,9	0,2	0,3
			ΣIMP1+IMP2	48,8	98,0
			Gem	49,5	99,4
			Stdev	0,9	1,9
			Rsd (%)	1,9	1,9

Tabel 47: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid: invloed van water in de gegenereerde NH₃-gasstroom (conc. $\pm$ 50 mg NH₃/Nm³dr)

Datum/uur Bemonstering	Staal-nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie-vloeistof	mg NH ₃ /Nm ³ dr	Juistheid (%)
2 impingers met $\pm$ 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, met koeling impingers - Aanmaak gasstroom in N₂ (droog)					
8/02/07-16h20	NH3-22	144,7	217,94	43,9	93,4
8/02/07-16h20	NH3-23 IMP1	139,3	106,49	46,4	98,8
	NH3-23 IMP2	139,3	109,21	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	46,5	99,0
8/02/07-16h20	NH3-24 IMP1	135,7	100,44	47,6	101
	NH3-24 IMP2	135,7	111,39	<0,10	0,2
			ΣIMP1+IMP2	47,7	102
			Gem	46,0	98,0
			Stdev	2,0	4,2
			Rsd (%)	4,3	4,3
2 impingers met $\pm$ 100 ml 0,1 N H₂SO₄ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, met koeling impingers - Aanmaak gasstroom in N₂ + 1,88 % water					
13/02/07	NH3-61	141,3	242,33	50,0	94,5
13/02/07	NH3-62	147,2	210,95	50,5	95,4
13/02/07	NH3-63 IMP1	137,1	128,20	48,8	92,3
	NH3-63 IMP2	137,1	157,42	<0,14	<0,26
			ΣIMP1+IMP2	49,0	92,6
13/02/07	NH3-64 IMP1	140,2	156,01	50,0	94,5
	NH3-64 IMP2	140,2	144,93	<0,13	<0,24
			ΣIMP1+IMP2	50,1	94,8
13/02/07	NH3-65	147,5	271,34	49,1	92,9
13/02/07	NH3-66	137,3	280,00	49,5	93,7
			Gem	49,7	94,0
			Stdev	0,6	1,1
			Rsd (%)	1,2	1,2

Tabel 48: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid - bemonsteringen bij $\pm 5000 \text{ mg NH}_3/\text{Nm}^3\text{dr}$

Datum/uur Bemonstering	Staal- nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie- vloeistof	mg $\text{NH}_3/\text{Nm}^3\text{dr}$	Juistheid (%)
2 impingers met $\pm 100 \text{ ml } 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ absorptievloeistof, aanzuigdebiet 5 l/min, met koeling impingers - Aanmaak gasstroom in N_2					
29/06/07 13h49	NH3-74 IMP1+2	138,4	330,53	4815	99,9
29/06/07 13h49	NH3-74 IMP3	138,4	159,79	3,5	0,1
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4818	100
29/06/07 13h49	NH3-75 IMP1+2	139,2	332,09	4780	99,2
29/06/07 13h49	NH3-75 IMP3	139,2	124,83	3,1	0,1
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4783	99,3
29/06/07 13h49	NH3-76 IMP1+2	137,2	328,44	4709	97,7
29/06/07 13h49	NH3-76 IMP3	137,2	132,86	2,7	0,1
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4711	97,8
29/06/07 14h48	NH3-77 IMP1+2	137,7	323,73	4840	100,4
29/06/07 14h48	NH3-77 IMP3	137,7	163,84	3,7	0,1
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4844	101
29/06/07 14h48	NH3-78 IMP1+2	138,5	342,35	4714	97,8
29/06/07 14h48	NH3-78 IMP3	138,5	148,19	2,4	0,1
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4716	97,9
29/06/07 14h48	NH3-79 IMP1+2	137,0	345,06	4665	96,8
29/06/07 14h48	NH3-79 IMP3	137,0	157,34	2,0	0,0
			$\Sigma \text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4667	96,8

Tabel 48: Overzicht juistheid en herhaalbaarheid - bemonsteringen bij ± 5000 mg $\text{NH}_3/\text{Nm}^3\text{dr}$ (vervolg)

Datum/uur Bemonstering	Staal- nummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie- vloeistof	mg $\text{NH}_3/\text{Nm}^3\text{dr}$	Juistheid (%)
29/06/07 15h39	NH3-80 IMP1+2	137,6	315,44	4996	104
29/06/07 15h39	NH3-80 IMP3	137,6	175,42	1,9	0,0
			$\Sigma\text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4998	104
29/06/07 15h39	NH3-81 IMP1+2	138,0	353,32	4725	98,1
29/06/07 15h39	NH3-81 IMP3	138,0	161,15	2,0	0,0
			$\Sigma\text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4727	98,1
29/06/07 15h39	NH3-82 IMP1+2	137,1	306,37	4709	97,7
29/06/07 15h39	NH3-82 IMP3	137,1	137,23	1,8	0,0
			$\Sigma\text{IMP1+IMP2+IMP3}$	4711	97,8
			Gem	4775	99,1
			Stdev	101	2,1
			Rsd (%)	2,1	2,1

BIJLAGE II : Schets van de gebruikte impinger

