

**Bestemmelse af koncentrationer af ammoniak i strømmende gas**

Parameter	Ammoniak (NH <sub>3</sub> )
Anvendelsesområde	Måling af NH <sub>3</sub> i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Manuel opsamling ved absorption i 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (svovlsyre) med efterfølgende analyse for ammoniak spektrofotometrisk eller ved ionchromatografi
Referencer	USEPA CTM-027 [1] og ISO 7150 Part 1 [2].
År	Første udgave 2007

**Indholdsfortegnelse**

<b>1. BRUGERVEJLEDNING TIL MILJØMYNDIGHEDER.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ANVENDELSESOMRÅDE .....</b>	<b>3</b>
2.1 MÅLEOMRÅDE .....	3
2.2 BEGRÆNSNINGER.....	4
2.2.1. Generelt.....	4
2.2.2 Særlige forholdsregler ved måling af ammoniak i røggas efter DeNO <sub>x</sub> anlæg.....	4
<b>3. PRINCIP .....</b>	<b>5</b>
3.1 PRØVETAGNING .....	5
3.1.1 Varme gasser.....	7
3.1.3 Kolde gasser.....	8
3.1.4 Prøvehåndtering .....	9
3.2 ANALYSE .....	9
3.2.1 Omfang.....	9
3.2.2 Bestemmelse af opsamlet ammoniak .....	9
3.2.3 Bestemmelse af opsamlet ammonium .....	9
<b>4. Udstyr.....</b>	<b>10</b>
4.1 PRØVETAGNING .....	10
4.1.1 Varm gas .....	10
4.1.2 Kold gas .....	10
4.2 ANALYSE .....	10
4.2.1 Spektrofotometri.....	10
4.2.2 Ionchromatografi (IC) .....	11
<b>5. PLANLÆGNING.....</b>	<b>11</b>
<b>6. FREMGANGSMÅDE.....</b>	<b>11</b>
6.1 PRØVETAGNING .....	11
6.2 ANALYSE .....	12
6.2.1 Spektrofotometri.....	13
6.2.2 Ionchromatografi .....	13
<b>7. KVALITETSSIKRING .....</b>	<b>14</b>
7.1 GENERELT .....	14
7.2 PRØVETAGNING .....	14
7.3 ANALYSE .....	14
<b>8. USIKKERHED.....</b>	<b>15</b>
<b>9. RAPPORTERING .....</b>	<b>15</b>
<b>10. MODIFIKATIONER.....</b>	<b>16</b>
<b>11. REFERENCER .....</b>	<b>16</b>

**1. Brugervejledning til miljømyndigheder**

Kapitel 8 i Luftvejledningen [3] indeholder en liste over Miljøstyrelsens anbefalede metoder til måling af luftforurening fra virksomheder (emission). Metodelisten revideres og opdateres af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften. Den reviderede metodeliste kan findes på [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk). Ud over metodelisten udgiver Referencelaboratoriet endvidere en række metodeblade for udvalgte parametre. Disse metodeblade er i nyeste version tilgængelige på [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk). Metodeliste og metodeblade sendes i høring inden udgivelse og væsentlige ændringer.

**Metodelisten** er beregnet til brug ved miljøgodkendelser og sagsbehandling. Et vilkår bør altid indeholde målemetode samt henvisning til metodeblad, såfremt der er udarbejdet et. Vilkår uden angiven målemetode står juridisk svagt i en eventuel klagesag.

**Metodebladene** er målrettet til målefirmaer og andre med specialinteresse for målinger, og giver information på dansk om, hvordan målingerne skal udføres og hvilke særlige forholdsregler og modifikationer, der kan forekomme efter danske forhold. Formålet er at sikre ensartede måleresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler er påkrævet. For miljømyndighederne har metodebladene kun interesse i det omfang, der foreligger en mistanke om, at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet, eller hvis der er tvivl om tolkningen af resultater m.v. I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med spørgsmål, der vedrører måleteknik, kan miljømyndigheden med fordel referere til metodebladet.

Metodebladet for planlægning og rapportering, MEL-01 er aldrig blevet udgivet, men er i stedet indarbejdet som en del af kapitel 8 i Luftvejledningen [3], der indeholder generelle forskrifter vedr. indretning af målested samt adgangsforhold til målestedet. Indretningen af et målested kan være et væsentligt bidrag til et måleresultats troværdighed, og bør være en del af virksomhedens vilkår. Miljømyndighederne bør således ud over de almindelige vilkår også stille vilkår om målestedets indretning samt adgangsforhold til målestedet.

Vilkår bør i øvrigt indeholde krav til relevant produktion under præstationskontrol samt rapportering af produktionens reelle størrelse/omfang under målingernes gennemførelse. Uden et sådan krav kan præstationskontrol i værste fald være misvisende og ikke nødvendigvis et mål for den reelle emission på andre dage. Et sådant vilkår bør udarbejdes i samarbejde med virksomheden.

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling, bør der være tillid til, at målingen gennemføres efter forskrifterne i metodeblad, standard m.v. Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen eller ønsker at vurdere, om målemetoden rent faktisk er egnet til formålet. Til disse formål kan metodebladet læses af miljømyndigheden specielt med fokus på følgende emner:

- Målestedets indretning
- Dokumentation for produktionsforhold under målingen
- Anvendt prøvetagningssystem (materiale og temperatur)
- Feltblind
- Varme gasser med højt vandindhold (er der taget højde for risiko for kondensation)
- Interferens
- Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95 % og 115 % af korrekt isokinetisk flow ved alle partikelmålinger)
- Antallet af traverspunkter

- Laboratorieblind

Det er krævet i ISO 17025 [4], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne beregner usikkerheden på målingerne<sup>1</sup>. Usikkerheden på målingen angives i rapporten.

I Luftvejledningen [3] kapitel 5.4.1 er det angivet, at: *Emissionsvilkåret anses for overholdt, når det aritmetiske gennemsnit af alle enkelt-målinger udført ved præstationskontrollen er mindre end eller lig med kravværdien*. Usikkerheden indgår således ikke i vurderingen af en præstationskontrol, og det er op til den enkelte tilsynsmyndighed, om den opnåede usikkerhed på målingen er tilfredsstillende.

## 2. Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af ammoniak (NH<sub>3</sub>) til luften fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes skorstene, ventilationsafkast eller kanaler gennem hvilke, der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren.

Miljøstyrelsens fastsatte emissionsgrænseværdier og B-værdi er defineret som maximale koncentrationer af gasformig ammoniak. Gasformig ammoniak vil i atmosfæren indgå en ligevægt med tilstedeværende syrer (såsom HCl, HNO<sub>3</sub> eller H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hvorved der dannes henholdsvis NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> eller (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De herved dannede ammoniumforbindelser kan frigive den optagne ammoniak igen. Frigivelsen afhænger af den aktuelle pH og temperatur. På samme måde vil fordelingen mellem NH<sub>3</sub> og NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i et emitterende afkast være afhængig af den aktuelle temperatur, og af indholdet af sure og alkaliske stoffer i gassen. Ud fra denne betragtning anbefales det, at emissioner af ammoniak bør måles som summen af NH<sub>3</sub> og NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, hvis der i den foreliggende situation er risiko for forekomst af væsentlige mængder ammoniumforbindelser i afkastet. Dette metodeblad indeholder derfor også anvisninger til, hvordan man måler emissionen af summen af NH<sub>3</sub> og NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### 2.1 Måleområde

Metodens måleområde er ved prøvetagningstid på 60 minutter (note <sup>2</sup>) 0,1 – 100 mg NH<sub>3</sub>/100 mL opsamlingsvæske, og dette svarer til et prøvetagningsflow på 1 L/min. til

$$2 - 1600 \text{ mg NH}_3/\text{m}^3(\text{n,t})$$

Måleområdet kan eventuelt reguleres ved at ændre prøvetagningstiden og/eller prøvetagningsflowet, og ved at fortynde den eksponerede prøve. Det aktuelle måleområde vil endvidere være afhængigt af kvantifikationsgrænserne for det anvendte analyseudstyr.

---

<sup>1</sup> Skal gennemføres i overensstemmelse med GUM [5], det vil sige enten ISO 14956 [6], eller de rapporter på Referencelaboratoriets hjemmeside ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)), der findes om emnet. For visse komponenter er der nyttig information i den standard, der beskriver metoden. Målestedets indretning bør indgå i beregningen af usikkerheden.

<sup>2</sup> Ved præstations- og stikprøvekontrol benyttes normalt prøvetagning over 60 minutter, med mindre særlige forhold er gældende, jfr. kap. 8 i Luftvejledningen [3].

## 2.2 Begrænsninger

### 2.2.1. Generelt

Ammoniak er meget vandopløseligt, og ethvert koldt punkt i prøvetagningssystemet vil udgøre en betydelig risiko for tab af ammoniak på grund af absorption i kondenseret vand.

Den spektrofotometriske analyse forstyrres ikke af tilstedeværelse af svovldioxid og nitrogendioxid i mængder på henholdsvis 10 mg og 6 mg pr. 100 mL opsamlingsvæske. Indhold af hydrogensulfid i en koncentration større end 150 µg pr. 100 mL opsamlingsvæske vil medføre negativ interferens på resultatet. Negativ interferens forårsages også af f.eks. pyridin, piperidin, diethylamin, cyclohexylamin og formaldehyd. Positiv interferens optræder f.eks. fra primære alifatiske monoaminer (bl.a. methylamin og ethylamin) samt fra anilin og derivater heraf.

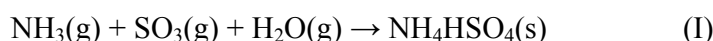
Ved den ionkromatografiske analyse kan der være risiko for positiv interferens fra en lang række kationer, herunder f.eks. ammoniumionerne af methylamin, dimethylamin, mono- og diethanolaminer.

Det vurderes, at aminer ikke vil forekomme i betydende mængder i røggas, og at det generelt er forsvarligt at se bort fra eventuelle interferenser ved analyserne. Såfremt dog der ved en analyse kan konstateres genererende interferenser, som f.eks. forkert farve af måleopløsningen ved den spektrofotometriske metode eller forstyrrende toppe som ikke kan adskilles ved den ionkromatografiske metode, bør den aktuelle interferens søges reduceret eller fjernet, f.eks. ved en indledende fortynding eller ved en destillation af prøven. En indledende destillation kan fjerne interfererende stoffer som f.eks. calcium og magnesium samt højere kogende aminer.

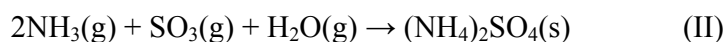
Opsamlede urenheder i absorptionsvæske og på filter kan medføre positiv interferens ved analysen. Dette vil især være af betydning, hvis filteret skal analyseres. Det må derfor anbefales, at analysere filter og opsamlingsvæsken hver for sig, jf. afsnit 3.2. Hvis filtreringen af partikler inden absorptionen ikke er effektiv, vil, for eksempel calcium- og magnesiumioner i opsamlingsvæsken, kunne interferere (note <sup>1</sup>). Hvis der forekommer interferens i forbindelse med analysen af filteret, kan ioner forsøges fjernet som beskrevet ovenfor eller der kan foretages en indledende destillation af prøven.

### 2.2.2 Særlige forholdsregler ved måling af ammoniak i røggas efter DeNO<sub>x</sub> anlæg.

Den anbefalede metode til måling af ammoniak udføres ved, at partikler fjernes ved filtrering inden den gasformige ammoniak opsamles. Når denne metode anvendes til måling af NH<sub>3</sub> i en røggas efter en SCR DeNO<sub>x</sub> katalysator, vil der være risiko for, at ammoniak omdannes til ammoniumsulfat eller ammoniumhydrogensulfat. Dette skyldes, at SO<sub>2</sub> i et vist omfang være omdannet til SO<sub>3</sub> i katalysatoren. Dannelsen af ammoniumforbindelser kan ske efter følgende reaktioner:



<sup>1</sup> Interferens fra calcium og magnesium kan forhindres ved tilsætning af natriumcitrat inden analyse [2].



Reaktioner mellem for eksempel HCl og HNO<sub>3</sub> kan også danne ammoniumforbindelser, men da disse ikke vil være relevante i en relativ varm røggas, vil det i praksis være reaktionerne (I) og (II), der er afgørende i forbindelse med emissionsmålinger på røggas efter et DeNO<sub>x</sub>-anlæg.

Reaktionerne (I) og (II) vil – afhængig af koncentrationerne af NH<sub>3</sub> og SO<sub>3</sub> – opstå i temperaturområdet 180 °C - 230 °C. Dette betyder, at man under prøvetagningen kan risikere tab af ammoniak, idet gasformig ammoniak kan blive afsat som partikelformig ammoniumsulfat eller ammoniumhydrogensulfat på partikelfilteret, inden opsamlingen i vaskeflaskerne med absorptionsvæske.

Kontinuert registrerende anlægsmålere (AMS), der benytter in-situ optisk måleprincip (eksempelvis DOAS) benytter ikke filtrering af partikler inden måling. Derfor vil in-situ AMS instrumenter af typen DOAS ikke i samme grad være påvirket af reaktionerne (I) og (II). Ved parallelmåling over for AMS instrumenter efter DeNO<sub>x</sub> anlæg skal der derfor tages hensyn til, at in-situ optiske anlægsmålere kan give lavere resultater i forhold til den her anbefalede metode. Sammenlignelighed over for in-situ metoder til måling af ammoniak i røggas kan tilstræbes ved filtrering ved røggastemperaturen. Hvor der er risiko for kondensation, anbefales filtreringstemperaturen at være op til 20 °C over røggastemperaturen, jf. afsnit 3.1.

### 3. Princip

#### 3.1 Prøvetagning

Prøvetagningen følger proceduren USEPA CTM-027 1997, anbefalet af USEPA for stationære kilder [1].

Princippet i prøvetagningen fremgår af figur 1. En delgasstrøm udsuges gennem et filter og et vaskeflaskesystem, der er serieforbundet med filteret. Selve sonderøret udgøres af et rør af glas, stål eller andet inert materiale. Sonderøret og filteret opvarmes ved måling i varme gasser til en temperatur, der afhænger af om der er risiko for ammoniumforbindelser i gassen:

- 1) Hvis der ikke er risiko for forekomst af ammoniumforbindelser i gassen, opvarmes til en temperatur på 180 °C, som er den normale temperatur for opvarmede prøvetagningssystemer til måling i røggasser. Der henvises til afsnit 3.1.1.1.
- 2) Hvis der er risiko for forekomst af ammoniumforbindelser i gassen, opvarmes til en temperatur, som er lidt over eller på niveau med den temperatur, som er i afkastet på målestedet. Hvor der kan forekomme vanddråber, som for eksempel efter en vådscriber, kan det være nødvendigt at opvarme til en temperatur på op til 20 °C over røggassens temperatur. Der henvises til afsnit 3.1.1.2.

Filteret kan placeres inde i kanalen, eller uden for kanalen i en opvarmet, temperaturkontrolleret boks (note<sup>1</sup>). Ved måling i varme gasser, hvor der kan forekomme kondensation af vand efter partikelfilteret, skal forbindelsesslangen mellem filteret og vaskeflaskerne (forbindelse mellem (3) og (9) på figur 1) skylles efter hver prøvetagning, og skyllevæskens indhold af ammoniak analyseres og medregnes som en del af den målte ammoniak. Hvis forbindelsesslangen er opvarmet, kan det undlades at skylle forbindelsesslangen, idet der i givet fald ikke vil ske kondensation af vand og dermed absorption af ammoniak inden vaskeflaskerne.

Hvis der er tale om en kold procesgas med lavt vandindhold, kan opvarmning af sonde og filter udelades. Der henvises til afsnit 3.1.2.

Vaskeflaskesystemet består af to seriekoblede vaskeflasker, hver indeholdende 0,05 M svovlsyre-opløsning, hvori ammoniak, der har passeret filteret, absorberes. Vaskeflaskerne kan eventuelt køles med isvand. Herefter tørres den udsugede gasprøve i et tørretårn ((4) på figur 1).

Gasprøven udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en kalibreret gasmåler, og et termometer til måling af temperaturen efter pumpen og inden gasmåleren. Den tørre gasmængde bestemmes ved hjælp af en kalibreret gasmåler, som aflæses før og efter hver prøvetagning.

**Tabel 1.** Valg af prøvetagningsmetode ved bestemmelse af emissioner af ammoniak.

NH <sub>3</sub> ønskes målt i afkast med	Ammoniumdannelse?	Isokinetisk prøvetagning?	Temp. indstilling sonde/filter?	Analyse	Resultatangivelse i rapport	Prøvetagning beskrevet i afsnit
Varm gas	Ingen ammoniumforbindelser, ingen vanddråber	Ikke nødvendig	Standardopvarmning til 180 °C	Kun vaskeflasker analyseres for ammoniak	Gasformig ammoniak	<u>3.1.1.1</u>
	Ammoniumforbindelser kan dannes, eller vanddråber er til stede i gassen	Isokinetisk prøvetagning påkrævet	Opvarmning	Partikelfilter og vaskeflasker analyseres for ammoniak/ammonium separat	Sum af ammoniak og ammonium	<u>3.1.1.2</u>
Kold gas	Ingen ammoniumforbindelser, lavt vandindhold	Ikke nødvendig	Ingen opvarmning	Kun vaskeflasker analyseres for ammoniak	Gasformig ammoniak	3.1.3
	Ammoniumforbindelser kan dannes, eller vanddråber er til stede i gassen	Isokinetisk prøvetagning påkrævet	Ingen opvarmning	Partikelfilter og vaskeflasker analyseres for ammoniak/ammonium separat	Sum af ammoniak og ammonium	3.1.3

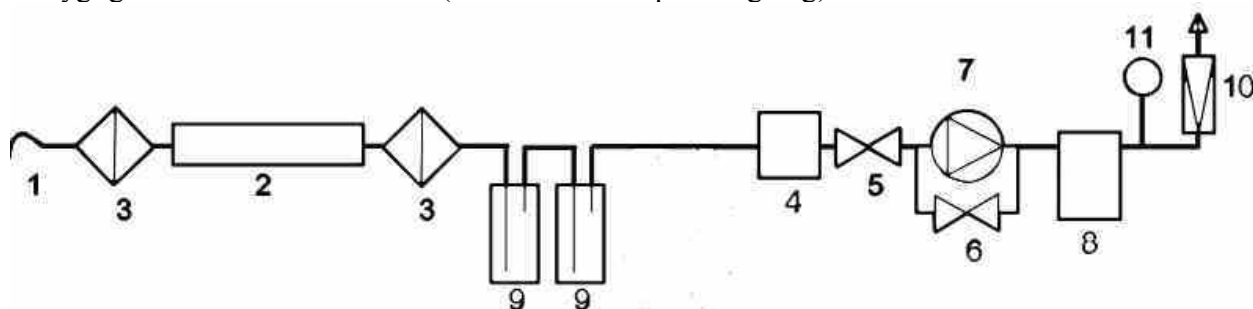
<sup>1</sup> Ved parallelmåling over for kontinuert registrerende anlægsmålere (AMS) skal det sikres, at temperaturen i prøvetagningssystemerne er overensstemmende. AMS, der baserer sig på in-situ metoder såsom DOAS, kan give lavere resultater i forhold til den her anbefalede metode, jf. afsnit 2.2.

### 3.1.1 Varme gasser

#### 3.1.1.1 Varme gasser uden indhold af ammoniumforbindelser

Figur 1 viser opstillingen, når der måles på en gas, hvor der ikke forventes at forekomme flygtige ammoniumforbindelser.

**Figur 1.** Prøvetagning af ammoniak i varme gasser, hvor der ikke er risiko for forekomst af flygtige ammoniumforbindelser (ikke-isokinetisk prøvetagning).

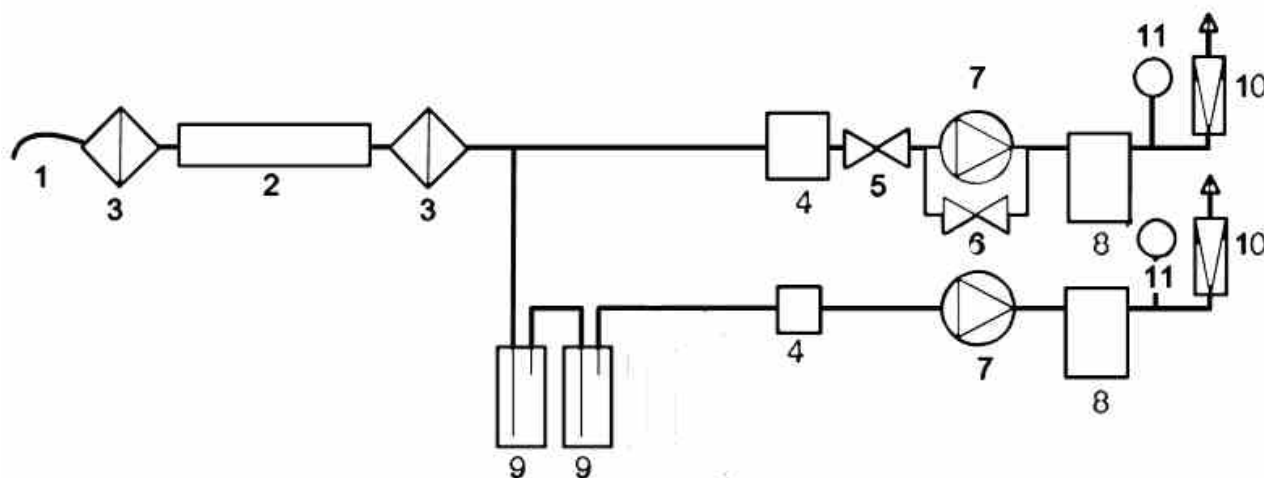


- 1) Dyse
- 2) Sonderør, opvarmet til 180°C
- 3) Filter, opvarmet til 180°C – enten placeret i skorstenen (in-stack) eller eksternt placeret (out-of-stack). Placeringen er valgfri, og begge positioner er vist på tegningen.
- 4) Tørreenhed (silicagel)
- 5) Ventil til regulering af prøvetagningsflow
- 6) By-pass ventil
- 7) Pumpe
- 8) Gasmåler
- 9) Vaskeflasker (2 stk., hvoraf den sidste er en back-up til kontrol for gennembrud)
- 10) Flowmeter
- 11) Tryk og temperaturmåling

#### 3.1.1.2 Varme gasser med indhold af ammoniumforbindelser, eller hvor vanddråber kan forekomme

Når ammoniak og halogenider (HCl, HBr eller HF) eller svovltrioxid (SO<sub>3</sub>) forekommer samtidigt i prøvegassen, eller hvis der forekommer vanddråber i prøvegassen, skal prøvetagningen ske isokinetisk. Herved sikres det, at partikelformigt ammonium (eller ammoniak opløst i vanddråber) opsamles korrekt. Der henvises til figur 2. For en beskrivelse af gennemførelsen af isokinetisk prøvetagning henvises til kapitel 8 i Luftvejledning [3].

**Figur 2.** Prøvetagning af ammoniak i varme gasser, hvor der er risiko for forekomst af flygtige ammoniumforbindelser (isokinetisk prøvetagning), eller hvor der kan forekomme vanddråber i gassen.



- 1) Dyse
- 2) Sonderør, opvarmet til en temperatur på eller lige over røggastemperaturen. Hvor der kan forekomme vanddråber, som for eksempel efter en vådscriber, kan det være nødvendigt at opvarme til en temperatur på op til 20 °C over røggassens temperatur.
- 3) Filter, enten placeret i skorstenen (in-stack) eller eksternt placeret (out-of-stack). Placeringen er valgfri, og begge positioner er vist på tegningen. Filteret opvarmes til en temperatur på eller lige over røggastemperaturen. Hvor der kan forekomme vanddråber, som for eksempel efter en vådscriber, kan det være nødvendigt at opvarme til en temperatur på op til 20 °C over røggassens temperatur.
- 4) Tørreenhed (silicagel)
- 5) Ventil til regulering af prøvetagningsflow
- 6) By-pass ventil
- 7) Pumpe
- 8) Gasmåler
- 9) Vaskeflasker (2 stk., hvoraf den sidste er en back-up til kontrol for gennembrud)
- 10) Flowmeter
- 11) Tryk og temperaturmåling

### 3.1.3 Kolde gasser

Prøvetagning af ammoniak i kolde gasser, der emitteres fra for eksempel procesafkast, kan ske på samme måde som skitseret oven for, dog uden opvarmning af sonde og filter. Ofte vil mængden af partikulære ammoniumforbindelser ved lave temperaturer i procesgas være forsvindende lille i forhold til mængden af gasformig ammoniak, og derfor kan en opstilling som vist i figur 1 benyttes, med anvendelse af uopvarmet sonde og filter.

I de tilfælde, hvor ammoniumforbindelser måtte forekomme i kolde afkast, anbefales det, at prøvetagningen udføres isokinetisk, og at der udføres analyse på summen af ammoniak og ammonium.



### 3.1.4 Prøvehåndtering

Prøvetagningen vil resultere i to typer eksponerede prøver:

- Et eksponeret partikelfilter
- Et sæt vaskeflasker med eksponeret absorptionsvæske (1. og 2. sektion, hvor 2. sektion betegnes ”back-up flasken”)

Det eksponerede filter skal kun analyseres, hvis der vurderes at være en risiko for forekomst af væsentlige mængder af ammoniumforbindelser i gassen, dvs. når der er valgt en opstilling som vist i figur 2. I så tilfælde anbefales det, at filteret ekstraheres og analyseres separat og sideløbende med analysen af absorptionsvæsken, jf. afsnit 3.2.

## 3.2 Analyse

### 3.2.1 Omfang

Følgende omfattes af analysen:

- 1) Hvis der ikke er risiko for forekomst af ammoniumforbindelser i gassen, analyseres alene den opsamlede ammoniak i absorptionsvæsken.
- 2) Hvis der er risiko for forekomst af ammoniumforbindelser i gassen, analyseres både den opsamlede mængde ammonium på partikelfilteret og den opsamlede mængde ammoniak i absorptionsvæsken.

### 3.2.2 Bestemmelse af opsamlet ammoniak

Slutvolumen af absorptionsvæsken måles ved afmåling i måleglas eller ved vejning i f.eks. forvejede prøveflasker. Efter udmåling af slutvolumen analyseres absorptionsvæsken for ammoniak ved en af følgende 2 metoder:

- 1) Spektrofotometrisk analyse: Ammoniak reagerer med natriumsalicylat og hypochloritioner ved tilstedeværelse af natriumnitrosopentacyanoferrat(III) (natriumnitroprussid) i basisk væske og danner en blå-farvet forbindelse, der måles spektrofotometrisk ved 620 - 660 nm.
- 2) Ionchromatografisk analyse: Prøven analyseres direkte på en ionchromatograf med kation-bytter kolonne og ledningsevnedetektor.

### 3.2.3 Bestemmelse af opsamlet ammonium

Ammonium skal analyseres, såfremt der er risiko for dannelse af ammoniumforbindelser under prøvetagningen, jf. afsnit 2.2. Hvis filteret skal analyseres, opløses ammoniumforbindelser på filteret med 0,05 M svovlsyre (opsamlingsvæske). Efter filtrering analyseres ekstraktet (eventuelt efter oprensning for interfererende urenheder) på samme måde som opsamlingsvæsken.

## 4. Udstyr

### 4.1 Prøvetagning

#### 4.1.1 Varm gas

- a) Opvarmet sonderør af glas. Stål kan ved høje temperaturer influere, da jern kan virke som katalysator for ammoniak.
- b) Opvarmet filterholder i direkte forlængelse af sonderøret. Filtermaterialet skal være kvartsfiber eller kvartsuld. Temperaturen efter filteret verificeres med en termoføler.
- c) 2 vaskeflasker (med kugleslib eller anden gastæt samling) med en indsats med sintret glasfilter (fritte) til stor kontakt mellem gas og væske. Forskellige modeller af vaskeflasker er mulig, dog skal det dokumenteres, at hver (type) vaskeflaske skal have en absorptionseffektivitet på mindst 95 % for den aktuelle situation. Generelle retningslinier for validering af vaskeflaskers effektivitet er beskrevet i metodeblad nr. MEL-22 //, afsnit 8.1.2.
- d) Dråbefang (valgfrit) efter 2. vaskeflaske, og opbygget som den, men uden fritte.
- e) Varmekappe eller lignende og temperaturregulator til opvarmning af sonderøret, med kapacitet op til 200 °C.
- f) Gastæt pumpe der kan udsuge prøvegas indenfor 0,02 m<sup>3</sup>/h til omkring 0,2 m<sup>3</sup>/h i hele prøveperioden, mod et tryk på -10 kPa til -30 kPa.
- g) Flowmeter/rotameter til kontrol af udsugningshastigheden.
- h) Reguleringsventil (nåleventil), der kan justere udsugningshastigheden inden for området 0,02 m<sup>3</sup>/h til 0,2 m<sup>3</sup>/h.
- i) Gasmåler (til tør gas), der kan bestemme den udsugede gasmængde inden for området 0,02 m<sup>3</sup>/h til 0,2 m<sup>3</sup>/h, med fejl mindre end ± 2 % af den målte værdi. Gassens temperatur i måleren skal kunne måles.
- j) (Slange)forbindelser. Længde og indre diameter kan varieres. Alle dele af prøvetagningssystemet før første vaskeflaske skal være af materiale, der ikke reagerer med eller absorberer ammoniak. Efter vaskeflaskerne er der ingen krav til materialerne, men det anbefales, at de er korrosionsbestandige.

*NOTE: Eksempler på anvendeligt materiale til prøvetagningssystemet for vaskeflaskerne er borosilikat glas, kvarts glas og polytetrafluoroethylen (PTFE). Efter vaskeflaskerne kan polyethylen og/eller siliconegummi med fordel anvendes.*

#### 4.1.2 Kold gas

Der anvendes samme udstyr som nævnt oven for til måling på varm gas, dog med følgende ændring for pkt. a) og b):

- a) Uopvarmet sonderør af glas, stål eller andet inert materiale.
- b) Uopvarmet filterholder i direkte forlængelse af sonderøret. Filtermaterialet skal være kvartsfiber eller kvartsuld.

## 4.2 Analyse

### 4.2.1 Spektrofotometri

- a) Spektrofotometer, der kan måle i området 620-660 nm og med en lysvej på 10-50 mm.

- b) Vægte og volumetrisk udstyr samt andet nødvendigt laboratorieudstyr.
- c) Kemikalier skal være af analysekvalitet.
- d) Opløsninger skal fremstilles og kontrolleres som beskrevet i den benyttede analysemetode [2] eller [8].

#### 4.2.2 Ionchromatografi (IC)

- a) Ionchromatograf med ledningsevnedetektor og kation-chromatografisk kolonne (f.eks. DIONEX CS 16 + guard-kolonne CG 16 (4 mm)). Autoinjektion kan benyttes.
- b) Suppressorsystem.
- c) Vægte og volumetrisk udstyr samt andet nødvendigt laboratorieudstyr.
- d) Kemikalier skal være af analysekvalitet.
- e) Opløsninger skal fremstilles og kontrolleres som beskrevet i den benyttede analysemetode [1].

## 5. Planlægning

Der henvises her til kapitel 8 i Luftvejledningen [3].

## 6. Fremgangsmåde

### 6.1 Prøvetagning

Prøvetagningen gennemføres efter nedenstående procedure:

- 1) Udstyret samles som vist på figur 1. Hvis der er risiko for forekomst/dannelse af ammoniumforbindelser, eller hvis gassen indeholder vanddråber, skal prøvetagningen udføres isokinetisk, og udstyret samles som vist på figur 2. Der påføres absorptionsvæske i vaskeflaskerne. Mængden af absorptionsvæske afhænger af den forventede koncentration i gassen. Dødvoluminet i sonderør, filterholder, slangeforbindelser m.v. før første vaskeflaske skal minimeres.
- 2) Ved måling på varme gasser startes opvarmningen af sonderør og filterholder, og temperaturregulatoren indstilles således, at den udsugede gas har en temperatur, der svarer til eller er 5-10 °C højere end temperaturen i afkastet på målestedet.
- 3) Spidsen af sonderøret blokeres med en glasprop eller lignende, og pumpen startes for lækagekontrol. Denne gennemføres ved at undersøge, om gasmålerens tæller står stille, mens sonderøret blokeres. Alternativt et undertryk på ca. 300 mbar, der skal kunne holdes i ca. 10 sekunder, efter at pumpen er standset. BEMÆRK: Vær forsigtig, når blokeringen af sonderøret fjernes.
- 4) Gasmålerens visning aflæses og noteres.
- 5) Udstyret placeres i kanalen/skorstenen. Målingen udføres kun isokinetisk, såfremt ammoniak og halogenider (HCl, HBr eller HF) eller svovltrioxid (SO<sub>2</sub>) forekommer samtidigt i prøvegassen, eller hvis der forekommer vanddråber i prøvegassen. Hvis der ikke er risiko for forekomst af væsentlige mængder af partikulære, flygtige ammoniumforbindelser, kan målingen foretages uden isokinetik og i ét punkt, såfremt

målestedets indretning overholder kravene i Miljøstyrelsens Luftvejledning [3]. Ved afvigelser herfra bør det undersøges, om der er lagdeling. Ved forekomst af dråber i gassen, skal prøvetagningen foretages isokinetisk (jf. metodeblad for støv, MEL-02 [7]).

- 6) Pumpen startes. Ved måling på varme gasser gøres dette først, når opvarmningen til den ønskede temperatur er opnået. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til det ønskede.  
*NOTE: Der foreskrives et flow på 0,06 m<sup>3</sup>/h (L/min.). Større flow kan anvendes, så længe det sikres, at en absorptionseffektivitet på 95 % overholdes.*
- 7) Med jævne mellemrum under prøvetagningen aflæses gasmålertemperaturen, og prøvetagningsflowet kontrolleres (og justeres)
- 8) Efter endt prøvetagning stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/skorstenen, og gasmålerens visning aflæses og noteres.
- 9) Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæsken overføres kvantitativt til en 250 mL prøveflaske. Rene glas eller polyethylen flasker skal anvendes. Prøveflaskerne mærkes entydigt.
- 10) Hvis filteret skal analyseres (dvs. såfremt der kan forventes forekomst af ammoniumforbindelser, jf. afsnit 3.2) skal filteret tages ud af filterholderen og placeres i en separat prøveflaske som tilsættes en kendt mængde ren absorptionsvæske (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Den tilsatte mængde absorptionsvæske skal kunne dække filteret og være minimum 50 mL.
- 11) Vaskeflaskerne skylles grundigt med ubrugt absorptionsvæske. Skyllevæsken overføres til prøveflasken.
- 12) Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen.
- 13) Under eller i umiddelbar forlængelse af prøvetagningen udtages en feltblindprøve, idet der overføres ca. 100 mL ubrugt absorptionsvæske til en prøveflaske.
- 14) Prøvetagningsfilteret skiftes mellem hver prøve, såfremt det skal analyseres for ammonium, dvs. ved isokinetisk udtagning. I alle andre tilfælde skiftes filteret afhængigt af gassens partikelindhold. Dog skal filteret minimum skiftes for hvert målested og for hver måledag.

## 6.2 Analyse

Hvis analysen ikke udføres umiddelbart efter ankomsten til laboratoriet, opbevares prøverne på køl ved max. 5 °C inden analyse.

Hvis filteret skal analyseres jf. afsnit 3.2, ekstraheres dette med den tilsatte mængde absorptionsvæske jf. 6.1 punkt 10) ved ½ times rystning eller ultralydsbehandling af prøveflasken. Ekstraktet filtreres gennem et 0,45 µm membranfilter (f.eks. et cellulosenitrat eller et PTFE filter) og filtratet behandles og analyseres som opsamlingsvæsken. Ved tegn på interfererende stoffer i ekstraktet af filteret (f.eks. store mængder støv på filteret eller kraftig farvning af ekstraktet) skal disse fjernes forud for analysen som beskrevet i den benyttede analysemetode.

Det anbefales at analysere opsamlingsvæske og ekstraktet af det tilhørende filter hver for sig.

Ammoniak/ammonium, opsamlet i vaskeflaskerne og i ekstrakterne af filtrene, analyseres med en af følgende metoder:

### 6.2.1 Spektrofotometri

- 1) Prøven neutraliseres med en fortyndet NaOH-opløsning. OBS: pH må ikke komme over 8. Slutvolumen udmåles, hvorefter ammoniak bestemmes efter ISO 7450 – Part 1 [2] eller DS 224 [8].
- 2) Spektrofotometret klargøres, og evt. funktionskontrol udføres. Absorbansen af standarder, prøver og kontrol måles over for reagens blind ved den i analysemetoden benyttede bølgelængde og lysvej.
- 3) Indholdet i gasprøven beregnes med følgende formel (alt ammonium beregnes som ammoniak):

$$C = \frac{C_a \cdot V_a \cdot F}{V_g \cdot 1000}$$

C	koncentration af ammoniak i kanal/skorsten (mg/m <sup>3</sup> (n,t))
C <sub>a</sub>	koncentration af ammoniak i absorptionsvæsken (µg/mL)
V <sub>a</sub>	slutvolumen af prøven (mL)
V <sub>g</sub>	volumen af den tørrede opsamlede luftmængde i normstilstand (m <sup>3</sup> (n,t))
F	Fortyndingsfaktor

- 4) Indholdet i første vaskeflaske og back-up flasken analyseres hver for sig (hvis de ikke er samlet til én prøve) og lægges sammen. Indholdet i back-up flasken (den bageste vaskeflaske, jf. fig. 1 og 2) tillægges (hvis denne ikke er samlet med prøveflasken til en prøve<sup>1</sup>). Den fundne mængde i back-up flasken må maksimalt være 30 % af den samlede mængde. Hvis indholdet i back-up flasken er over 30 %, skal det sammen med resultatet tydeligt markeres, at der er risiko for gennembrud ved opsamlingen af den givne prøve, og at det fundne resultat af samme grund, kan være for lavt. Med gennembrud menes, at ikke alt det gennemstrømmede ammoniak er absorberet i opsamlingsvæskerne.
- 5) Koncentrationen af partikulære ammonium forbindelser på filtret (beregnet som ammoniak) beregnes tilsvarende. Resultatet rapporteres særskilt.
- 6) Den analytiske detektionsgrænse bør som minimum være 0,1 µg NH<sub>3</sub>/mL

### 6.2.2 Ionchromatografi

- 1) Ionchromatograf gøres klar, og der afventes en passende basislinie stabilitet. Herefter udføres evt. funktionskontrol samt analysen af standarder, kontrol og prøver.
- 2) Slutvolumen udmåles, hvorefter ammoniak bestemmes efter USEPA CTM-027 [1]. Bestemmelsen af ammoniak kan modificeres mht. til valg af kolonne, eluent og evt. suppressor, hvis det kan godtgøres, at dette giver samme resultat eller bedre.
- 3) Indholdet i gasprøven beregnes med følgende formel (alt ammonium beregnes som ammoniak):

$$C = \frac{C_a \cdot V_a \cdot F}{V_g \cdot 1000}$$

C	koncentration af ammoniak i kanal/skorsten (mg/m <sup>3</sup> (n,t))
---	--

---

<sup>1</sup> Det kan vælges at

---

$C_a$	koncentration af ammoniak i absorptionsvæsken ( $\mu\text{g/mL}$ )
$V_a$	slutvolumen af prøven (mL)
$V_g$	volumen af den tørrede opsamlede luftmængde i normstilstand ( $\text{m}^3(\text{n,t})$ )
F	Fortyndingsfaktor

- 4) Indholdet i første vaskeflaske og back-up flasken analyseres hver for sig (hvis de ikke er samlet til én prøve) og lægges sammen. Indholdet i back-up flasken (den bageste vaskeflaske, jf. fig. 1 og 2) tillægges (hvis denne ikke er samlet med prøveflasken til en prøve<sup>1</sup>). Den fundne mængde i back-up flasken må maksimalt være 30 % af den samlede mængde. Hvis indholdet i back-up flasken er over 30 %, skal det sammen med resultatet tydeligt markeres, at der er risiko for gennembrud ved opsamlingen af den givne prøve, og at det fundne resultat af samme grund kan være for lavt. Med gennembrud menes, at ikke alt det gennemstrømmede ammoniak er absorberet i opsamlingsvæskerne.
- 5) Koncentrationen af partikulære ammonium forbindelser på filtret (beregnet som ammoniak) beregnes tilsvarende. Resultatet rapporteres særskilt.
- 6) Den analytiske detektionsgrænse bør som minimum være  $0,1 \mu\text{g NH}_3/\text{mL}$ .

## 7. Kvalitetssikring

### 7.1 Generelt

For ammoniak gælder, at en måleserie betragtes som korrekt gennemført, hvis mængden af ammoniak opsamlet i vaskeflaskerne er:

- 10 gange højere end feltblindværdien (for koncentrationer over  $5 \text{ mg/m}^3$ )
- 5 gange højere end feltblindværdien (for koncentrationer mellem 2 og  $5 \text{ mg/m}^3$ )

Ved koncentrationer under  $5 \text{ mg/m}^3$  skal feltblindværdien angives sammen med måleresultatet.

### 7.2 Prøvetagning

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår under prøvetagningen i felten som beskrevet under afsnit 4.

Såfremt front og back-up flaskerne sammenblandes inden analyse, skal absorptions-effektiviteten i den aktuelle matrice være dokumenteret, og redokumenteres med passende mellemrum.

### 7.3 Analyse

**Ved spektrofotometri:** Hvis opsamlingsvæsken indeholder egenfarve, der interfererer med det blå-farvede ammoniak kompleks, skal der kompenseres passende for egenfarve eventuelt ved fortynding af prøven.

Meget høje indhold af ammoniak i prøven kan virke affarvende på det blå ammoniak-komplex. Dette kan kontrolleres ved analyse af en f.eks. 500 gange fortyndet prøve.

---

<sup>1</sup> Det kan vælges at

**Ved ionchromatografi:** Ammonium-toppen i chromatogrammet skal være adskilt fra øvrige toppe i chromatogrammet, som f.eks. stammende fra ammoniumionerne af methylamin, dimethylamin, mono- og diethanolaminer eller andre kationer. Resolutionen til nærmeste top må ikke være under 1,3.

Laboratorieblindprøver medtages for at kontrollere evt. kontaminering under oplagring eller analysen.

Der udføres dobbeltbestemmelse – dvs. alle prøver analyseres to gange. Afvigelsen imellem dobbeltbestemmelserne bør ikke overstige 10 %. Middelværdien anvendes som resultat. Der skal anvendes kontrolprøver og føres kontrolkort for analysen.

Hvis et certificeret referencemateriale foreligger, bør der regelmæssigt udføres analyse af referencematerialet for at dokumentere sporbarhed.

Laboratoriet bør deltage i præstationsprøvninger, når der er mulighed herfor.

## 8. Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en prøvetagningsusikkerhed og en analyseusikkerhed eller en samlet usikkerhed for både prøvetagning og analyse.

Usikkerheden er normalt estimeret i et usikkerhedsbudget. Der henvises til DS/EN ISO 14956 [6] for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse.

Usikkerheden vil blandt andet afhænge af sammensætningen af den gas, der skal måles på. Det vurderes, at der ved at følge metodebladets anvisninger bør kunne opnås en samlet usikkerhed (målt som præcision og nøjagtighed), der er mindre end  $\pm 10$  % relativt.

## 9. Rapportering

Rapporten bør indholde en vurdering af, om prøvegassen kan have indeholdt ammoniumforbindelser. Hvis der har været risiko for forekomst eller dannelse af ammoniumforbindelser under prøvetagningen, skal rapporten indeholde resultater for

- den fundne koncentration af partikulært ammonium (ud fra det kvantificerede indhold af ammonium på partikelfilteret), og for
- den fundne koncentration af gasformig ammoniak (ud fra det kvantificerede indhold af ammoniak i absorptionsvæsken), samt for
- koncentrationen af total ammoniak/ammonium (bestemt som summen af ammoniak og ammonium).

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen [3] samt i ISO 17025 [4].

I rapporten skal der henvises til valget af metode for prøvetagning (varm eller kold, isokinetisk eller ikke-isokinetisk) og til valget af analysemetode (spektrofotometri eller ionchromatografi). Enhver afvigelse fra standarder, eller valgfrie operationer, skal angives i rapporten.

Hvis den fundne koncentration af ammoniak i en prøve er mindre end 3 gange feltblindværdien, skal feltblindværdien rapporteres. Rapporten skal altid indeholde en vurdering af usikkerheden på den aktuelle måling.

## 10. Modifikationer

Den spektrofometriske metode er modificeret i forhold til standarderne ([2] og [8]), idet disse beskriver analyse af ammoniak i vand/spildevand/havvand. Modifikationen består i en neutralisation af den svovlsyreholdige opsamlingsvæske før analysen.

Den ionchromatografiske metode er modificeret i forhold til standarden [1], idet der i stedet for saltsyre som mobil fase benyttes en opløsning af methansulfonsyre som anbefalet af DIONEX til det benyttede kolonnesystem [10].

## 11. Referencer

- [1] USEPA CTM-027 1997: Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources.
- [2] ISO 7150 – 1984/1986: Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method.
- [3] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [4] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.
- [5] DS/ISO/CEN Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 2000.
- [6] DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
- [7] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas ([www.reflab.dk](http://www.reflab.dk)).
- [8] DS 224 – 1975: Vandundersøgelse – Bestemmelse af ammonium-nitrogen
- [9] Kvalitet i emissionsmålinger. Metodeblad fra Referencelaboratoriet nr. MEL-22. Kan downloades fra [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk).
- [10] DIONEX Application note 141: Determination of inorganic Cations and Ammonium in Environmental Waters by Ion Chromatography, Using The IonPac CS16 Column.



