

**Bestemmelse af koncentrationer af ammoniak (NH₃) i strømmende gas (manuel opsamling i vandig svovlsyre)**

Parameter	Ammoniak, NH ₃
Anvendelsesområde	Måling af NH ₃ i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling ved absorption i 0,05 M H ₂ SO ₄ (svovlsyre) med efterfølgende analyse for ammoniak spektrofotometrisk, ved kontinuerlig flowanalyse eller ved ionchromatografi
Referencer	ISO/DIS 21877: 2018, Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of ammonia – Manual method.
Først udgivet år	2007
Revideret år	2018

Høringsversion

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	4
2	Metodebladenes status, indhold og form	4
2.1	Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering	4
2.1.1	Standarder	5
2.1.2	Metodeliste	5
2.1.3	Metodeblade	5
2.1.4	Akkreditering	5
2.2	Generelt	6
3	Anvendelsesområde	6
3.1	Måleområde	7
3.2	Begrænsninger	7
4	Princip	8
4.1	Prøvetagning	8
4.2	Analyse	9
5	Absorptionsvæske og udstyr	9
5.1	Absorptionsvæske	9
5.2	Prøvetagning	9
5.3	Analyse	10
5.3.1	Spektrofotometri	10
5.3.2	Kontinuerlig flowanalyse	11
5.3.3	Ionchromatografi	11
6	Planlægning	11
7	Fremgangsmåde	11
7.1	Prøvetagningen	11
7.2	Analyse	13
7.2.1	Spektrofotometri	13
7.2.2	Kontinuerlig flowanalyse	13
7.2.3	Ionchromatografi	13
8	Beregninger	14
9	Kvalitetssikring	14
9.1	Prøvetagning	14
9.2	Analyse	14

10 Sikkerhed.....	14
11 Usikkerhed.....	15
12 Rapportering.....	15
13 Modifikationer	15
14 Referencer	16

Høringsversion

1 Indledning

Historik for metodebladet:

Udgave	Årstal (evt. måned)	Væsentlige ændringer siden sidste version
1. udgave	2007	Nyt metodeblad
2. udgave	2019-??	<p>Sidste udgave havde reference til USEPA CTM27 for prøvetagning og ISO 7150 for analysen. CTM-27 er fra 1997 og kan findes i historical Conditional methods under USEPA og må betragtes som værende forældet. ISO 7150 er en vandkvalitetsanalysestandard der anvender spektrofotometri.</p> <p>Dette metodeblad referer til en ny ISO EN standard, som når den udkommer automatisk bliver Standard Reference Metode for NH₃. Standarden henviser endvidere til tre forskellige analysestandarder, hvoraf en af dem er ISO 7150.</p> <p>Den ny standard fokuserer på prøvetagning af gasformig ammoniak og kræver bla. opvarmet sonde, opvarmet filter og isokinetisk prøvetagning ved risiko for dråber.</p> <p>Måling af ammoniumforbindelser og måling af summen af ammoniumforbindelser og ammoniak er nævnt som et supplement. I forrige version af metodebladet var der meget fokus på dette emne.</p> <p>Beskrivelsen af prøvetagningen er præciseret omkring isokinetisk udsugning ved indhold af dråber i gassen med indhold af ammoniak. Det er således beskrevet, at også en evt. sidestrøm til vaskeflasker skal justeres proportionalt med volumenstrømmen i de enkelte prøvetagningspunkter.</p> <p>Da der er tale om en helt ny standard er der en del flere ændringer end nævnt her.</p>

Metodebladet udgives med reference til ISO/DIS som er den teknisk færdige standard. Når standarden udkommer endeligt revideres metodebladet, så referencen bliver opdateret. Standarden forventes udkommet i 2019.

2 Metodebladenes status, indhold og form

Metodebladet er målrettet 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 analyseresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler kan være påkrævet.

2.1 Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering

I Referencelaboratoriets notat fra 2018 " Samspil mellem metodeliste, metodeblade, standarder og akkreditering", der kan findes på www.ref-lab.dk redegøres der i detaljer for systemets opbygning. Det følgende er en sammenfatning af notatet:

2.1.1 Standarder

Der foreligger CEN-standarder for næsten alle almindeligt forekommende måleparametre; for måleparametre som ikke har en CEN-standard findes der i de fleste tilfælde ISO-standarder eller nationale standarder.

2.1.2 Metodeliste

Miljøstyrelsens metodehåndbog anfører hvilke standarder, der skal måles efter ved emissionsmålinger i Danmark. Metodelisten vedligeholdes og opdateres af Referencelaboratoriet og kan findes på www.ref-lab.dk.

2.1.3 Metodeblade

Metodebladene indeholder en beskrivelse på dansk af, hvordan målingerne skal udføres. Metodebladene beskriver udvalgte emner fra standarden og er ikke en fuldstændig afskrift af standarden. Der kan endvidere være tilføjet noget i metodebladet, som standarden ikke dækker, men som er vurderet relevant for emissionsmålinger i Danmark.

Metodebladene revideres, når der udkommer en ny standard eller, når eksisterende standarder revideres. Endvidere kan der som følge af tilbagemeldinger fra emissionslaboratorier eller på baggrund af resultater fra præstationsprøvninger gennemføres en revision af et metodeblad. Det er Referencelaboratoriets følge-gruppe, der prioriterer revision af metodebladene. Det kan således godt forekomme, at metodeblade ikke revideres umiddelbart efter, at standarden er revideret.

2.1.4 Akkreditering

Luftvejledningen /2/ anfører, at egenkontrol ved eksterne laboratorier bør udføres som akkrediterede målinger. DANAK akkrediterer på luftemissionsområdet i henhold til standarder og metodeblade, idet standarden skal følges, og de modifikationer og tilføjelser, der fremgår af metodebladet, bør følges af danske laboratorier.

I flere bekendtgørelser, bl.a. standardvilkårsbekendtgørelsen, refereres til at målinger skal ske i henhold til metodeblade (ikke standarder) og med mulighed for at anvende *internationale standarder med mindst samme analysepræcision og usikkerhedsniveau*. Med denne sætning er det således tilladt at benytte den standard som metodebladet refererer til uden at følge de modifikationer/tolkninger, der er anført i metodebladet. Man kan også anvende andre internationale standarder med samme analysepræcision og usikkerhedsniveau.

Praksis i Danmark, når danske, akkrediterede laboratorier udfører emissionsmålinger, er at følge standarden med de modifikationer, der er nævnt i metodebladet.

Ved nye udgaver af standarder, hvor metodebladet ikke er revideret:

ISO 17025 /3/ anfører, at et akkrediteret laboratorium skal sikre, at den gældende udgave af en standard anvendes. Det betyder i praksis, at et laboratorium hurtigst muligt skal referere til den nyeste udgave af en standard uanset, om det tilknyttede metodeblad er revideret.

Det er op til det enkelte laboratorium at tage stilling til hvordan en evt. konflikt mellem den reviderede standard og det ikke reviderede metodeblad håndteres, men som udgangspunkt bør standarden have forrang for metodebladet.

Ved nye udgaver af metodebladet, hvor standarden endnu ikke er udgivet:

Reviderede standarder:

- Der refereres til den gamle standard med det ny metodeblads modifikationer, indtil standarden udkommer. Herefter refereres der til den nye standard med det nye metodeblads modifikationer.
- Hvis der foreligger en prEN eller en ISO/DIS kan der søges akkreditering til den, hvis nødvendigt.

Ny standard og nyt metodeblad (dvs. i modsætning til en revideret standard):

- Hvis laboratoriet er akkrediteret til parameteren med en alternativ reference, så fortsættes der med denne reference, indtil den nye standard udkommer. Modifikationer i forhold til standarden i metodebladet bør implementeres i det omfang, de giver mening i relation til den alternative reference. Hvis laboratoriet ikke er akkrediteret til parameteren, må laboratoriet vente, til standarden udkommer, før laboratoriet kan opnå en akkreditering. Metodebladet og den teknisk færdige standard kan dog bruges til at forberede akkrediteringsprocessen. Så snart, der foreligger en prEN eller en ISO/DIS-version af en standard, kan der søges akkreditering til den.

2.2 Generelt

Referencelaboratoriet udvælger i samarbejde med Miljøstyrelsen metodeblade til granskning hvert år. Brugere af metodebladene er velkomne til at kontakte Referencelaboratoriet, hvis de bliver opmærksomme på behov for ændringer.

Alle modifikationer i forhold til standarden inklusiv deres mulige indvirkning på måleresultatet vil fremgå af kapitlet "Modifikationer" sidst i metodebladet. Samme sted vil der være reference til det sted i standarden, som er modificeret.

Fortolkninger af standardens tekst, supplementer til standarden eller vejledninger i brug af standarden bliver ikke nævnt under "Modifikationer", men vil i nødvendigt omfang blive anført i boks:

Information / Supplementer / Eksempler:

I metodebladet benyttes generelt en boks som denne. Boksene er nummererede, så der kan henvises til dem.

Der henvises endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /9/.

3 Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af NH₃ til luften fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes her skorstene, ventilationsafkast eller kanaler gennem hvilke, der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren. Ammoniak, der er flygtig ved afkasttemperaturen bestemmes ved denne metode, der således giver værdier for det flygtige ammoniakindhold i luften i afkastet.

3.1 Måleområde

Metodens måleområde er ved prøvetagningstid på 60 minutter¹ 0,1 – 100 mg NH₃/100 mL opsamlingsvæske, og dette svarer til et prøvetagningsflow på 1 L/min. til 2 – 1.600 mg NH₃/m³(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.

Metoden er valideret i området 8-65 mg/m³.

3.2 Begrænsninger

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. Sikring af tilstrækkelig opvarmning af udstyret eliminerer denne begrænsning.

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 gas, og at det generelt er forsvarligt at se bort fra eventuelle interferenser ved analyserne. Såfremt der dog ved en analyse kan konstateres generende 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 koblede aminer.

Opsamlede urenheder i absorptionsvæsken kan medføre positiv interferens ved analysen. Hvis filtreringen af partikler inden absorptionen ikke er effektiv, vil for eksempel calcium- og magnesiumioner i opsamlingsvæsken kunne interferere².

SO₃ i røggassen, som fx kan forekomme efter en SCR DeNO_x katalysator kan betyde at der dannes ammoniumsalte på filteret, hvorved den gasformige ammoniak underestimeres ved metoden. AMS med in-situ optisk måleprincip (fx DOAS) benytter ikke filtrering og vil ikke i samme grad underestimere gasformig ammoniak. Der er dermed en risiko for at parallelmålinger ved QAL2/AST i denne situation ikke vil vise det samme resultat.

¹ Ved præstations- og stikprøvekontrol benyttes normalt prøvetagning over 60 minutter, med mindre særlige forhold er gældende, jfr. kap. 8 i Luftvejledningen /2/. Ved QAL2/AST er prøvetiden normalt mellem 30 og 60 minutter.

² Interferens fra calcium og magnesium kan forhindres ved tilsætning af natriumcitrat inden analyse /4/.

4 Princip

4.1 Prøvetagning

En delgasstrøm udsuges gennem et opvarmet filter og opvarmet sonderør efterfulgt af et vaskeflaskesystem. Filteret kan placeres i kanalen eller udenfor kanalen. Hvis filteret placeres i kanalen, er opvarmning af filteret ikke nødvendigt. Opvarmning til minimum 15°C over gassens dugpunkt.

Vaskeflaskesystemet består af to seriekoblede vaskeflasker indeholdende absorptionsvæske, hvori gasformigt NH₃ absorberes. Vaskeflaskerne kan eventuelt køles for at mindske fordampning af væske.

Gasprøven udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en gasmåler, et termometer og en trykmåler. Hvis gasmåleren er placeret efter pumpen er en trykmåler ikke nødvendig.

Hvis der er risiko for dråber skal prøvetagningen være isokinetisk.

Modifikation

ISO/DIS 21877 kræver opvarmet sonde og opvarmet filter, men i dette metodeblad accepteres følgende: Hvis der er tale om en kold procesgas med lavt vandindhold (og som følge heraf intet indhold af dråber), kan opvarmning af sonde og filter udelades.

Supplement

Hvis formålet med målingen er en bestemmelse af summen af ammoniak og ammoniumforbindelser kan der udføres isokinetisk prøvetagning, og de opsamlede partikler på filteret analyseres for ammonium. Skylning af sonde før filteret kan være relevant ved analyse for ammoniumforbindelser. Ammoniumsaltene opløses med 0,05 M svovlsyre (absorptionsvæske). Efter filtrering analyseres ekstraktet (eventuelt efter oprensning for interfererende urenheder) på samme måde som ammoniakprøven. De to prøver kan evt. hældes sammen inden analyse.

Barometer er ikke nødvendigt – det er tilstrækkeligt at hente den lokale barometerstand fra DMI's hjemmeside.

Gasmængden bestemmes ved hjælp af den kalibrerede gasmåler, som aflæses før og efter hver prøvetagning.

4.2 Analyse

Slutvolumen af absorptionsvæsken måles ved afmåling i måleglas eller ved vejning i f.eks. forvejede prøveflasker.

Absorptionsvæsken analyseres ved en af følgende 3 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. kontinuerlig flowanalyse.
 - o Denne metode beskrives ikke nærmere i dette metodeblad, da den ikke vurderes anvendt i Danmark.
3. Ionchromatografisk analyse: Prøven analyseres direkte på en ionchromatograf med kation-bytter kolonne og ledningsevnedetektor.

5 Absorptionsvæske og udstyr

5.1 Absorptionsvæske

Fremstil en svovlsyrefortynding i ultra rent vand (ledningsevne $\sigma < 10\mu\text{S/m}$) til en koncentration på 0,05 M H₂SO₄ i vand.

Absorptionsvæsken lagres mørkt i tætte beholdere i glas eller PE beholdere i maksimalt et par uger³.

5.2 Prøvetagning

- Opvarmet (minimum eller 15°C over gassens dugpunkt) sonderør og filterholder i direkte forlængelse af sonderøret (ved in-stack måling skal filteret ikke opvarmes). Temperaturen efter filteret verificeres med en termoføler.
 - Alle dele i kontakt med røggassen før første vaskeflaske (sonderør og filterholder mv.) må ikke kunne reagere med NH₃ (kvarts- eller borosilikatglas, titan eller PTFE eller andet inert materiale⁴).
 - Filtermaterialet skal være kvartsfiber planfilter.
- To vaskeflasker i serie, hver indeholdende 0,05 M H₂SO₄-opløsning.
 - Forskellige modeller af vaskeflasker er mulige, det skal dog dokumenteres, at hver (type) vaskeflaske skal have en absorptions-effektivitet på mindst 95 % for den aktuelle situation eller indholdet i vaskeflaske to skal være under kvantifikationsgrænsen.
 - ISO/DIS 21877 indeholder ikke krav til vaskeflaskernes materiale.
- Dråbefang (valgfrit) efter anden vaskeflaske.
- Gastæt pumpe.
- Reguleringsventil og flowmeter til styring af prøvevoluminet (valgfri).

³ Hvis laboratoriet kan dokumentere længere holdbarhed kan dette accepteres. Vær opmærksom på at NH₃ kan optages fra luften ved opbevaring.

⁴ Information: stål er ikke egnet, da stål ved høje temperaturer kan virke som katalysator for ammoniakdannelse.

- Gasmåler (til tør eller våd gas)
 - Hvis der anvendes tør gasmåler skal gassen tørres, svarende til et dugpunkt på højst 10,5°C eller 1,25 vol % vand.
 - Hvis der anvendes våd gasmåler skal der korrigeres for vandindholdet.
- Slangeforbindelser og fittings.

Hvis der er risiko for dråber skal prøvetagningen udføres isokinetisk, herunder flowproportional udsugning i sidestrømmen. Der henvises til MEL-02 /11/ for beskrivelse af isokinetisk prøvetagning.

Modifikation
 Flowproportional udsugning i sidestrømmen kræves kun hvis der er store forskelle i hastigheden i kanalen. I mange tilfælde vil ændringerne i den isokinetiske udsugning fra punkt til punkt være minimale og uden betydning.

Minimum kvalitetskriterier for prøvetagningsystemet (L: Laboratorium, F: Felt):

Specifikation	L	F	Kvalitetskriterium
Volumenbestemmelse, absorptionsvæske (k=2) #		X	≤ 1,0 % af totalvolumen
Gasmåler (k=2) # - usikkerhed af prøvevolumen ^b - usikkerhed af temperatur ^b - usikkerhed af absolut tryk ^b	X ^a X ^a X ^a		≤ 5 % af total prøvevolumen ^{a5} ≤ 2,0 % af absolut temperatur ^a ≤ 2,0 % af absolut tryk ^a
Absorptions effektivitet (vaskeflasker) ^c		X	≥ 95 % eller flaske 2 skal være under kvantifikationsgrænsen
Lækflow		X	≤ 2,0 % af prøveluftflow
Feltblindprøvens værdi		X	≤ 10 % af laveste grænseværdi
^a Kriterierne relaterer til kalibreringsusikkerheden. ^b Usikkerheden af prøveluftvolumen er en kombination af usikkerheder fra kalibrering, drift (tilfældig og mellem 2 kalibreringer), opløsning og aflæsning. Usikkerheden af temperatur og absolut tryk ved gasmåleren er en kombination af usikkerheder fra: kalibrering, drift (tilfældig og mellem 2 kalibreringer), opløsning, aflæsning og reproducerbarhed. ^c Dette kriterium er en kvalitetskontrol af absorptionseffektiviteten i første. vaskeflaske, men kvantificerer ikke et muligt tab af absorption. Af samme grund indgår det ikke i en samlet usikkerhedsberegning. # Usikkerhederne er her gengivet ved 95 % konfidensinterval, ekspanderet usikkerhed eller k=2) ⁶ .			

5.3 Analyse

5.3.1 Spektrofotometri

Spektrofotometer, der kan måle i området 620-660 nm og med en lysvej på 10-50 mm.
 Se detaljeret beskrivelse i bilag B i ISO/DIS 21877 /1/ og analysestandarden /4/.

⁵ Hvis volumen korrigeres med en kalibreringsfaktor ved beregning kan større usikkerheder accepteres.

⁶ Standarden anfører i tabel 1 usikkerhederne ved k=1 og i selve teksten både som k=2 og k=1, men de fleste steder uden klar beskrivelse af hvilket niveau usikkerhederne er angivet ved.

5.3.2 Kontinuerlig flowanalyse

Se detaljeret beskrivelse i bilag C i ISO/DIS 21877 /1/ og analysestandarden /5/.

5.3.3 Ionchromatografi

Analyseudstyret består af et komplet analytisk system med en ionchromatograf og alle de nødvendige tilbehør, inklusive kanyler, kolonner, gasser, datalogningssystemer og databehandlingsystemer mv.

Se detaljeret beskrivelse i bilag D i ISO/DIS 21877 /1/ og analysestandarden /6/.

6 Planlægning

Hvis intet andet er angivet eller forlangt, tilstræbes det, at der ved præstationskontrol udtages i alt 3 prøver, hvor hver prøve har en varighed på ca. 1 time, som angivet i Luftvejledningen /2/. Ved QAL2 og AST følges reglerne i EN 14181. Der kan i øvrigt være forhold i processen, og hensyn til øvre og nedre detektionsgrænser o.lign., som berettiger til kortere eller længere prøvetagningstider.

Se desuden MEL-22 /9/.

7 Fremgangsmåde

7.1 Prøvetagningen

Prøvetagningen skal planlægges i henhold til DS/EN 15259 /10/ og MEL-22 /9/, med henblik på at sikre at målingen bliver repræsentativ. Hvis der er risiko for dråber skal prøvetagningen udføres isokinetisk. Der henvises til MEL-02 /11/ for beskrivelse af isokinetisk prøvetagning.

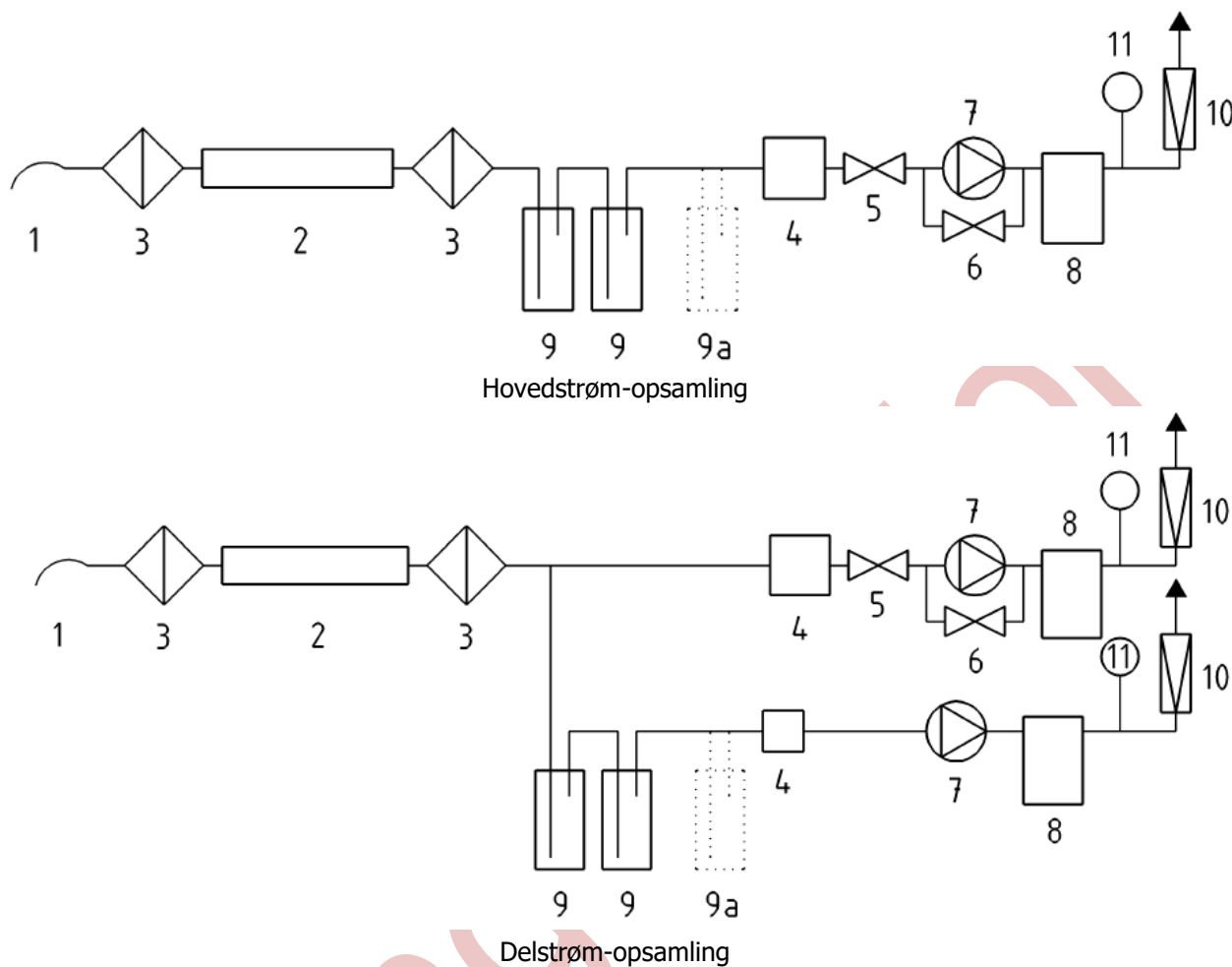
ISO/DIS 21877 anfører, at der skal udføres traverseringsmålinger med mindre der er dokumenteret homogenitet ved en homogenitetstest for NH₃. MEL-22 /9/ afsnit 8.4 beskriver hvornår og på hvilke anlæg og for hvilke parametre der skal udføres homogenitetstest.

Der skal ikke traverseres i følgende situationer:

- Målestedet er dokumenteret homogent for NH₃.
- Der skal ikke udføres homogenitetstest i henhold til MEL-22 /9/.

Der skal traverseres i følgende situationer:

- Hvis målestedet er dokumenteret inhomogent for NH₃.
- Hvis der burde være udført en homogenitetstest på et målested og den ikke er udført.
- Hvis der i øvrigt er en mistanke om inhomogenitet.



- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 Dyse | 7 Pumpe |
| 2 Opvarmet sonderør | 8 Gasur |
| 3 Filter (opvarmet ved outstack) | 9 Vaskeflasker |
| 4 Tørreenhed | 9a Sikkerhedsflaske |
| 5 Ventil | 10 Flowmeter |
| 6 By-pass ventil | 11 Måling af temperatur og tryk |

Figur 1 Skitse af mulige prøvetagningsopstillinger (Figurerne er fra EN 14791 (SO₂-standarden))⁷

1. Udstyret samles som angivet i ISO/DIS 21877, se også Figur 1.
 - 1.1. Dødvoluminet i sonderør, filterholder, slangeforbindelser m.v. før første vaskeflaske skal minimeres.
2. Vaskeflaskerne fyldes med absorptionsvæske. Start opvarmningen af sonderør, filterholder m.v. Indstil temperaturregulatoren således den udsugede gas opvarmes til en temperatur på minimum 120°C eller minimum 15°C over gassens dugpunkt.
3. Der skal udføres en læktest ved en passende metode (se MEL-22 /9/). Ved flowmeter metoden må lækflowet maksimalt være 2 % af det forventede prøveluftflow.

⁷ For at fastholde en ensartethed i metodebladene anvendes samme figurer som i SO₂ standarden. Principet for prøvetagning er identisk.

4. Gasmålerens visning aflæses og noteres.
5. Sonden placeres i et repræsentativt punkt i kanalen/skorsten, så vidt muligt i kanalens midte. For større kanaler kan sonde-enden placeres tættere på måleporten, men ikke så tæt at forstyrrelser i flow eller koncentration fra måleporten kan forekomme.
 - 5.1. Ved inhomogenitet skal målingen traverseres. Se MEL-22 for antal og placering af traverseringspunkter.
6. Når opvarmningen er slut, startes pumpen. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til det ønskede.
7. Aflæs gasmålerens temperatur og tryk efter mindst 5 minutters udsugning og ved afslutningen af prøvetagningen (ikke efter).
8. Efter endt prøvetagning, stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/ skorstenen, og gasmålerens visning aflæses og noteres.
9. Ved traverseringsmåling bør læktesten gentages efter målingen.
10. Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæsken overføres kvantitativt til rene prøveflasker (fx. glas eller PE). Prøveflaskerne mærkes entydigt. Flaske 1 og 2 kan hældes sammen med mindre der er behov for at kontrollere flaskernes effektivitet, hvor de analyseres hver for sig.
11. Vaskeflasker og fritter (og alle uopvarmede dele fra filterholderen frem til 2. vaskeflaske) skylles grundigt med ubrugt absorptionsvæske. Skyllevæsken overføres til prøveflasken.
12. Bestem prøvolumen inklusiv skyllevæske med en ekspanderet usikkerhed på maksimalt 1,0 % af prøvolumen.
13. Ved præ-fyldte vaskeflasker kan mange af ovenstående procedurer flyttes til laboratoriet, med en minimering af risikoen for kontaminering, spild og tab til følge.
14. Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen.
15. Der udtages feltblindprøver, hvor hele ovenstående procedure gennemføres inklusiv og opvarmning, men eksklusiv montering i kanal og udsugning. Se afsnit 9.1 vedr. antal.
16. Prøvetagningsfilteret skiftes afhængigt af gassens partikelindhold. Dog skal filteret minimum skiftes for hvert målested og for hver måledag.

7.2 Analyse

7.2.1 Spektrofotometri

Se detaljeret beskrivelse i bilag B i ISO/DIS 21877 /1/ og analysestandarden /4/.

7.2.2 Kontinuerlig flowanalyse

Se detaljeret beskrivelse i bilag C i ISO/DIS 21877 /1/ og analysestandarden /5/.

7.2.3 Ionchromatografi

Se detaljeret beskrivelse i bilag D i ISO/DIS 21877 /1/ og analysestandarden /6/.

8 Beregninger

Resultater fra feltblind beregnes ud fra middelpøvevolumen for de prøver som feltblindprøven repræsenterer. Måleresultater korrigeres IKKE for feltblind.

Effektiviteten af første vaskeflaske (ε) beregnes ud fra analyseresultatet af flaske 1 (q_{s1}) og vaskeflaske 2 (q_{s2}):

$$\varepsilon = \frac{q_{s1}}{(q_{s1} + q_{s2})} \cdot 100\%$$

9 Kvalitetssikring

9.1 Prøvetagning

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

Gasmåler, flowmeter etc. kalibreres i henhold til det udførende laboratoriums akkreditering.

Modifikation

ISO/DIS 21877 forlanger at effektivitetstesten udføres ved hver eneste måling, men hyppigheden af denne test nedsættes i dette metodeblad:

Test af første vaskeflaskes effektivitet udføres mindst én gang hvert femte år. Testen skal udføres i felten på en anlæg med høje NH₃ koncentrationer. Testresultatet skal være ≥ 95 % eller flaske 2 skal være under kvantifikationsgrænsen.

Der udføres læktest før hver prøve i henhold til beskrivelsen i MEL-22 /9/. Hvis der anvendes flowmeter til læktesten skal lækagen være mindre end 2,0 % af det forventede prøvetagningsflow.

Feltblindprøver

Der udtages mindst 1 feltblindprøve pr. prøveserie og mindst 1 om dagen. Ved QAL2 er det tilstrækkeligt med en feltblindprøve pr. tre dage (måleserie). Hvis udstyret der er i kontakt med prøvegassen renses og genbruges (fx vaskeflaskerne) så skal der også tages en feltblindprøve efter en prøveserie. Hvis der udføres prøver på flere linier af ens processer, så er det tilstrækkeligt med én feltblindprøve før og én efter prøveserien.

Feltblindværdien må ikke overskride 10 % af emissionsgrænseværdien.

Måleresultater under feltblindprøvens værdi skal rapporteres som værende mindre end feltblindværdien.

9.2 Analyse

Der henvises generelt til kvalitetssikringsbeskrivelser i ISO/DIS 21877 /1/ og analysestandarderne /4/, /5/ og /6/.

10 Sikkerhed

Håndtering af absorptionsvæsker skal foregå således at hud- og øjenkontakt undgås.

Ved egen-fremstilling af absorptionsvæske: almindelige sikkerhedsregler ved håndtering af svovlsyre.

11 Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en vurdering af usikkerheden på den aktuelle måling. Der tages udgangspunkt i metodens generelt bedst opnåelige usikkerhed, der kan estimeres enten ved hjælp af usikkerhedsbudgetter eller ved parvise målinger. Der henvises til DS/EN ISO 14956 /8/ for beregning af målingens usikkerhed. Annex E i ISO/DIS 21877 /1/ indeholder et eksempel på usikkerhedsberegninger. Annex F i ISO/DIS 21877 indeholder et eksempel på usikkerhedsberegninger ved korrektion for vand og ilt.

Ved præstationsmålinger og parallelmålinger ved QAL2/AST skal usikkerheden⁸ ($k=2$) (ved grænseværditilstanden) på den samlede måling (middelværdi af en måleserie (ved QAL2/AST måledag)) være mindre end eller lig med 40 %⁹ af emissionsgrænseværdien (døgngrenseværdien for QAL2/AST). Ved måleresultater der overskrider emissionsgrænseværdien med en faktor 1,2 eller mere kan større usikkerheder accepteres. Ved målinger med andre formål: 40 %⁹ af den målte værdi. Eksemplet i ISO/DIS 21877s bilag E giver en usikkerhed på ca. 11 % ($k=2$).

Alle usikkerhedsangivelser i dette metodeblad er som ekspanderet usikkerhed¹⁰.

12 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i ISO 17025 /3/ og i EN 15259 /10/.

I rapporten skal der refereres til ISO/DIS 21877 /1/ og dette metodeblad. Enhver afvigelse herfra, eller valgfri operationer, skal angives i rapporten.

Hvis det ikke er muligt at få adgang til et egnet målested eller hvis målingerne er udført ved ikke-stabile driftssituationer, som kan lede til en øgning af usikkerheden på måleresultater skal dette anføres i rapporten.

Feltblind skal rapporteres individuelt.

Det skal anføres i rapporten at vaskeflaskeeffektiviteten er bedre end den krævede værdi.

Beskrivelse af målepunkters placering i kanalen skal anføres i rapporten.

Se endvidere afsnittet om rapportering i MEL-22 /9/.

13 Modifikationer

ISO/DIS 21877 kræver opvarmet sonde og opvarmet filter, men i dette metodeblad accepteres følgende: Hvis der er tale om en kold procesgas med lavt vandindhold (og som følge heraf intet indhold af dråber), kan opvarmning af sonde og filter udelades. Se afsnit 4.1.

⁸ Usikkerheden på middelværdien af en måleserie må deles med \sqrt{n} , hvor n er antallet af enkeltmålinger i måleserien. En måleserie bør omfatte ens konditioner fx konstant drift på anlægget i hele måleserien, hvis der deles med \sqrt{n} .

⁹ 40 % er Miljøstyrelsens anbefalede godhedskrav ved NH₃ målinger på store fyr. Se FAQ for store fyr Brefen på Miljøstyrelsens hjemmeside.

¹⁰ $k=2$ eller 95 % konfidensinterval.

Flowproportional udsugning i sidestrømmen kræves kun hvis der er store forskelle i hastigheden i kanalen. I mange tilfælde vil ændringerne i den isokinetiske udsugning fra punkt til punkt være minimale og uden betydning. Se afsnit 5.2.

ISO/DIS 21877 forlanger at effektivitetstesten udføres ved hver eneste måling, men hyppigheden af denne test nedsættes i dette metodeblad:

Test af første vaskeflaskes effektivitet udføres mindst én gang hvert femte år. Testen skal udføres i felten på en anlæg med høje NH₃ koncentrationer. Testresultatet skal være ≥ 95 % eller flaske 2 skal være under kvantifikationsgrænsen. Se afsnit 9.1.

14 Referencer

- /1/ ISO/DIS 21877: 2018, Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of ammonia – Manual method.
- /2/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /3/ DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.
- /4/ ISO 7150: 1984 - Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method.
- /5/ DS/EN ISO 11732: 2005 - Vandundersøgelse - Ammonium-nitrogen - Flowanalyse (CFA og FIA) og spektrometrisk detektion
- /6/ DS/EN ISO 14911: 2000 - Vandundersøgelse. Opløst Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ og Ba²⁺ ved anvendelse af Ionkromatografi. Metode til vand og spildevand
- /7/ DS/ISO/IEC Guide 98-3: 2008: Guide to the estimation of Uncertainty in Measurements, GUM
- /8/ DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
- /9/ MEL-22 Kvalitet i emissionsmåling (www.ref-lab.dk)
- /10/ EN 15259: 2007 Air quality - Measurement of stationary source emissions - Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report.
- /11/ MEL-02 Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas (www.ref-lab.dk)