



Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel Målekvalitet for NH₃ og HCl

Undertitel

Forfatter(e) Arne Oxbøl og Lars Gram

Arbejdet udført, år 2017 og 2018

Udgivelsesdato December 2018

Revideret, dato -



Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
1.1	Formål.....	3
1.2	Aktiviteter i projektet.....	3
2	Gennemgang af rapporten for præstationsprøvning 2014	4
2.1	Ammoniak	4
2.2	Saltsyre	4
3	Vurdering af laboratoriernes analyser af ammoniakprøverne	5
4	Konsekvensberegning for varierende niveauer.....	6
4.1	Analyselaboratorium 1	6
4.2	Analyselaboratorium 2	7
4.3	Konsekvenser af forskellen.....	7
5	Undersøgelse af målemetoder for ammoniak.....	8
5.1	Den danske metode – MEL-24.....	8
5.2	Den amerikanske metode USEPA CTM 27	9
5.3	Udkast til ISO-standard ISO/DIS 21877:2018 REV #01.....	9
5.4	Fejlkilder i MEL-24.....	10
6	Undersøgelse for saltsyre.....	11
6.1	DS/EN 1911	11
6.2	Den danske metode – MEL-19.....	12
6.3	Fejlkilder.....	13
7	Gennemgang af præstationsprøvning 2017	13
8	Hvad sker der fremover?.....	15
8.1	Revision af MEL-24.....	15
8.2	Nyligt afholdt præstationsprøvning	16
9	Konklusion	16
10	Referencer	17

1 Indledning

Denne rapport er udarbejdet af Referencelaboratoriet som baggrundsrapport for Miljøstyrelsen eller som fagligt input til en problemstilling inden for Referencelaboratoriets fagområde. Kun hvis det specifikt fremgår af rapporten, er indholdet udtryk for Miljøstyrelsens holdning. Miljøstyrelsen beslutter på baggrund af rapportens indhold, om det er påkrævet med ændringer i vejledninger og bekendtgørelser.

Ved præstationsprøvningen for NH₃ og HCl i 2014 var variationen på fire laboratoriers resultater set ud fra et fagligt synspunkt generelt utilfredsstillende. Resultaterne er dog fra målinger i lavt niveau og variationen er dermed ikke problematisk i forhold til Luftvejledningens grænseværdier (NH₃ er 500 mg/m³ n,t) og HCl er 100 mg/m³ (n,t).

Til brug for en QAL2, hvor AMS eller BREF-grænseværdier er relevante, er resultaterne mindre tilfredsstillende (grænseværdi for NH₃ på affaldsforbrænding er 10 mg/m³ (ref) og for HCl 10 mg/m³ (ref).

Referencelaboratoriets følgegruppe finder det væsentligt at forbedre metoderne, så variationen mellem laboratorier reduceres.

1.1 Formål

I gennemførelsen af projektet skal der ske en vurdering af behovet for en forbedring af målemetoderne for HCl og NH₃. Uanset behovet skal mulige fejlkilder i relation til anvendelsen af standarder og metodeblade identificeres (herunder skal der for NH₃ fokuseres på, at der opsamles både på filter og i absorptionsvæske).

Det skal vurderes, om der kan gøres noget for at forbedre metoderne, og evt. forbedringer skal afprøves ved den næstkommende præstationsprøvning.

Resultatet af projektet skal vise, om metoderne kan forbedres, og i givet fald hvordan i form af optimerede retningslinjer i forhold til standarder og metodeblade, som bidrager til at gøre laboratoriernes arbejde mere ensartet og forskellene mindre.

1.2 Aktiviteter i projektet

- Gennemgang af rapporten for præstationsprøvning 2014
- Konsekvensberegning for de varierende niveauer
 - Betydning for QAL2-beregninger
- Diskussion på workshop for emissionslaboratorier og opfordring til input fra laboratorierne
- Vurdering af laboratoriernes analyser af prøverne – er fejlen evt. i analysen. Laboratorierne tilsendes prøver med kendte koncentrationer
- Gennemgang af standard og metodeblad for identifikation af steder, hvor optimering/forenkling/ensretning evt. kan foretages
- Opstilling af forslag til ensartet prøvetagning
- Afprøvning af forslagene i forbindelse med præstationsprøvning 2017
- Notat/rapport om resultaterne og effekten af det foreslåede udarbejdes

Projektforløbet har ændret sig, bl.a. pga. forsinkelser i forhold til ny præstationsprøvning. De enkelte aktiviteter i projektet tager derfor udgangspunkt i både prøvningen fra 2014 og 2018. Hertil kommer, at der i

mellemtiden er kommet en et udkast til EN ISO standard for NH₃, og på baggrund af denne standard er der udarbejdet et revideret metodeblad for NH₃, som blev sendt i høring i november 2018.

2 Gennemgang af rapporten for præstationsprøvning 2014

2.1 Ammoniak

Hovedresultatet for ammoniak i prøvningen i 2014 er vist i Tabel 1.

Tabel 1 Resultater ammoniak for fire laboratorier

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	2,11	2,44	10,29		
	2	3,5	2,9	13,4	13,2	14
	3	3,07	3,02	14,7	13,5	17,5
	4	3,4	3,33	15	16	19,8
z-scorer	1	1,8	0,9	1,4	-	-
	2	0,9	0,0	0,0	0,5	1,4
	3	0,1	0,2	0,6	0,3	0,2
	4	0,7	0,8	0,7	0,8	1,2
U _{lab, middel} (%)	-	18	18	18	19	18
U _{prøvning} (%)	-	41	25	32	21	33

I målingerne 3-5 er luften delvist ledt uden om den vådkemiske rensning for at få to niveauer at måle på. Den observerede variation er noget højere end laboratoriernes angivelser. Alle laboratorier har acceptable Z-scorer – beregnet på basis af spredningen mellem laboratorier. Det betyder, at ingen laboratorier skiller sig ud i forhold til de andre. I henhold til standarden for interlaboratorietest (ISO 17043) kan man imidlertid også vælge andre mål for acceptabel spredning. Ved en lavere acceptabel spredning kan nogle laboratorier vise sig at have en for stor afvigelse fra middelværdien.

2.2 Saltsyre

Hovedresultatet for saltsyre i prøvningen i 2014 er vist i Tabel 2.

Tabel 2 Resultater for saltsyre for tre laboratorier

	Måling	1	2	3	4	5
	Laboratorium	mg/m ³ (n,t)				
Total	1	0,8	1	0,7		
	2					
	3	1,14	1,1	2,89	3,81	5,1
	4	1,17	1	1,62	1,77	2,85
z-scorer	1	1,6	0,2	0,8	-	-
	2	-	-	-	-	-
	3	0,7	0,4	0,9	0,8	0,8
	4	0,9	0,2	0,1	0,8	0,8
U _{lab, middel} (%)	-	26	24	28	19	13
U _{prøvning} (%)	-	39	11	124	101	78

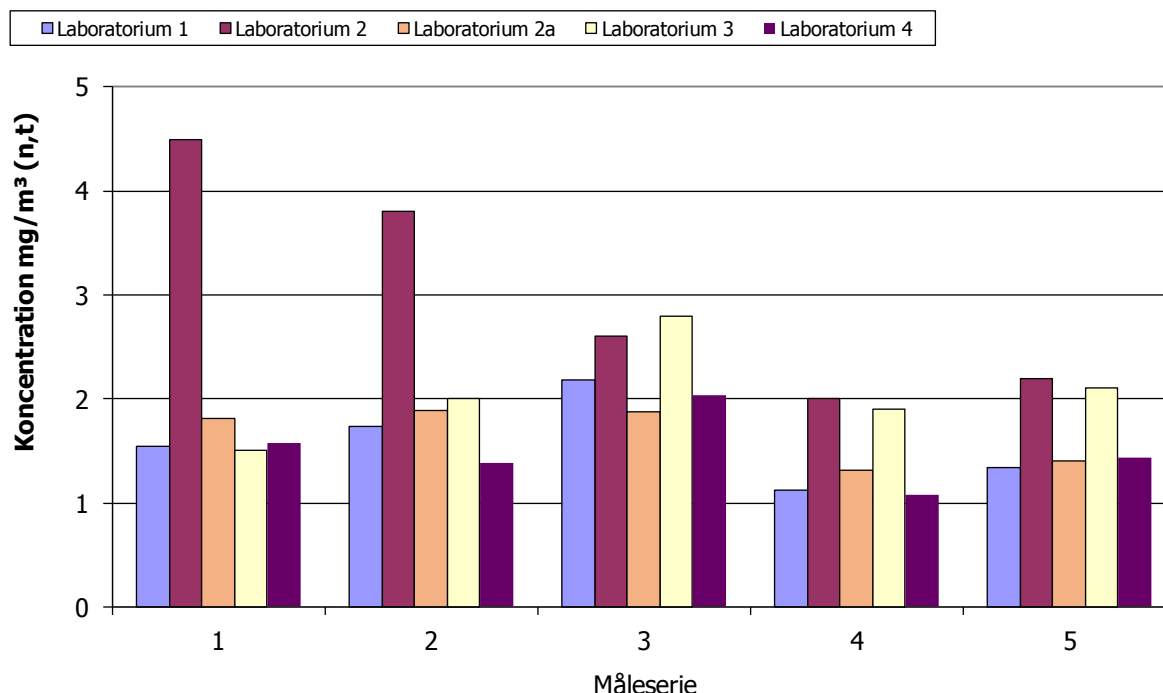
3 Vurdering af laboratoriernes analyser af ammoniakprøverne

Det var ikke muligt at få alle laboratorier med til en generel afprøvning af analysedelen i forbindelse med prøvningen i 2018. Der var imidlertid ét af laboratorierne, som på eget initiativ delte deres prøver fra prøvningen og sendte dem til to forskellige laboratorier. På basis af de to forskellige sæt analyser beregnede laboratoriet to sæt emissionskoncentrationer /1/. Resultaterne er vist i Figur 1.

Det er tydeligt, at emissionslaboratorium 2 med brug af analyselaboratorium 1's resultater får væsentligt højere værdier end alle de andre i de to første målinger og i de sidste tre målinger ligger i den høje ende. Med brug af analyselaboratorium 2's væskerresultater (emissionslaboratorium 2a) er værdierne meget mere på niveau med de øvrige emissionsmålelaboratorier. Valget af analyselaboratorium har således haft en afgørende betydning.

Efter at disse resultater har været diskuteret på workshoppen for emissionslaboratorier i oktober 2018, har ét af analyselaboratorierne, som har leveret data til emissionslaboratorium 2, trukket ét resultat tilbage. Det drejer sig om resultatet mærket serie 1, Laboratorium 2. Da fejlen er erkendt så sent hos analyselaboratoriet og kun efter de mange diskussioner, må man formode, at fejlen ville have bestået under "normale" omstændigheder. Det må derfor vurderes som realistisk, at analysefejl kan spille en væsentlig rolle i de konstaterede forskelle.

Total ammoniak



Figur 1 Illustration af prøvningsresultater 2018 for total ammoniak

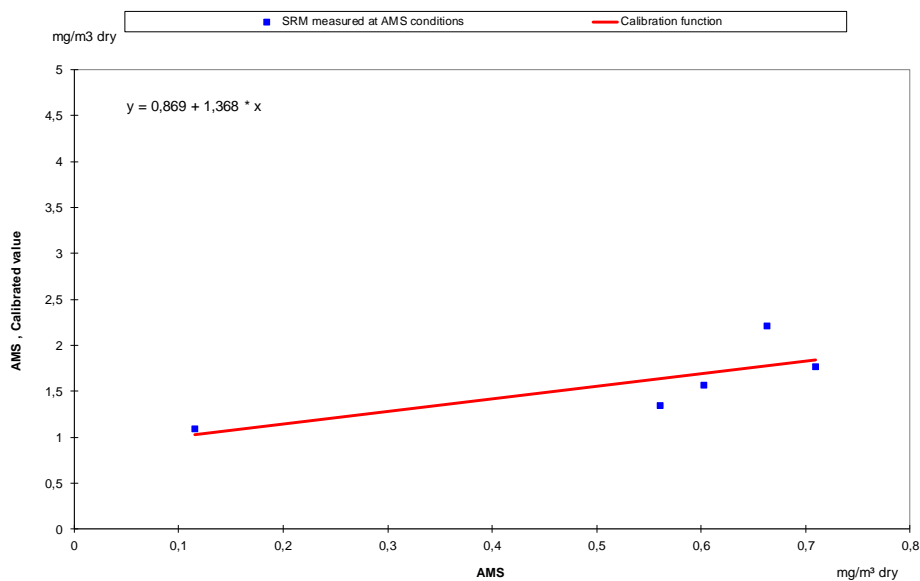
4 Konsekvensberegning for varierende niveauer

Projektforløbet har ændret sig, og der er udført en ny præstationsprøvning i 2018. Konsekvensberegningen er udført for to måleserier fra den nye prøvning.

Konsekvensberegningen er udført som to orienterende beregninger af kalibreringsfunktionen for værtens AMS. Ved præstationsprøvningen gennemføres kun fem måleserier, hvorfor beregningsresultatet ikke er gyldigt i en reguleringssituation, men kun illustrativt i dette projekt. Det er i denne sammenhæng uvæsentligt, om variabilitetstesten er bestået.

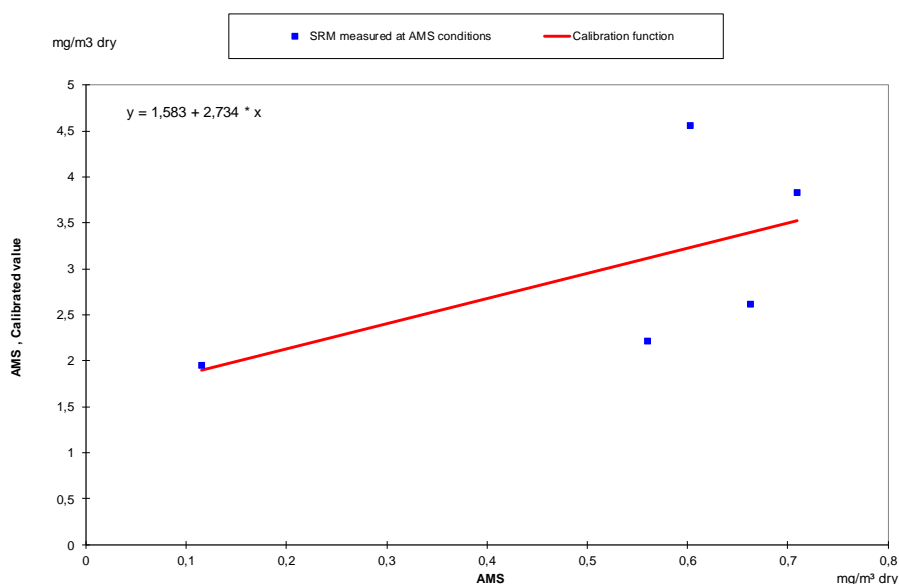
4.1 Analyselaboratorium 1

Beregningerne er gennemført med ammoniakresultater fra laboratorium 1 (de laveste værdier).



4.2 Analyzelaboratorium 2

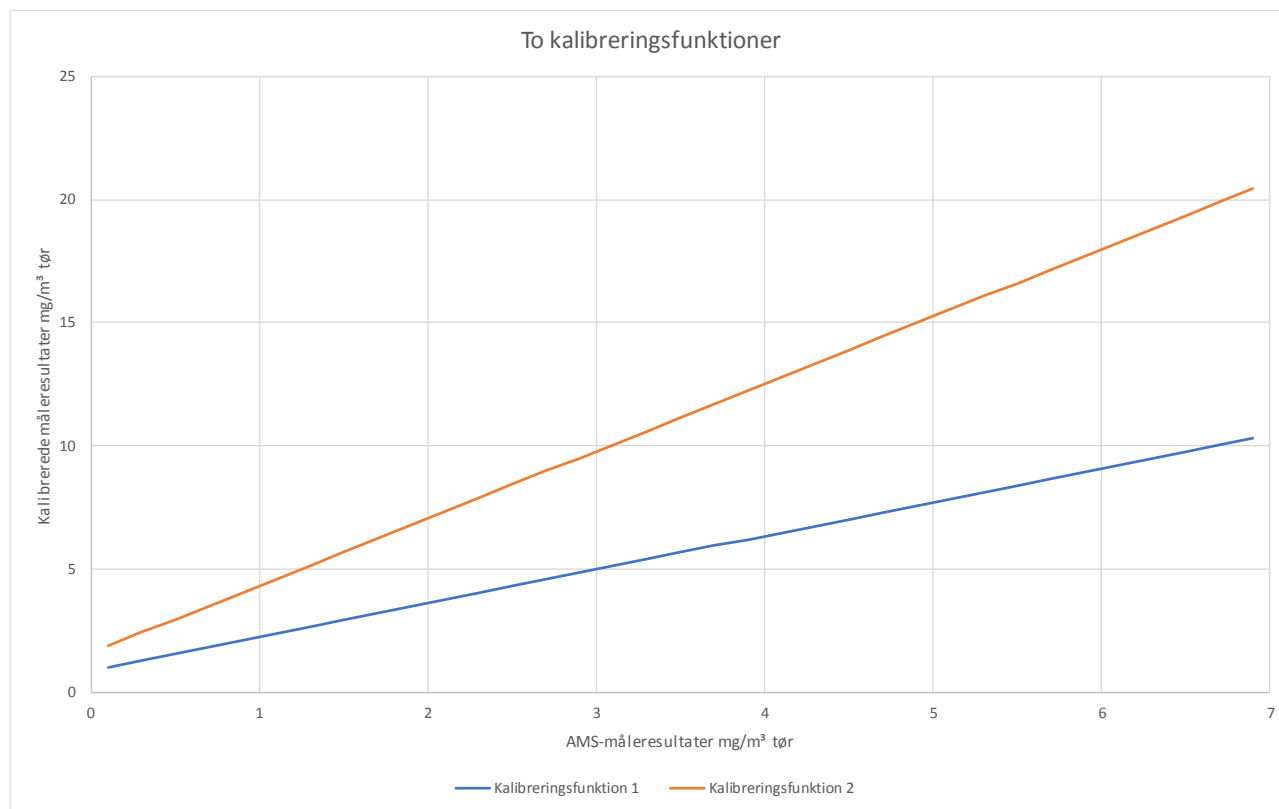
Beregningerne er gennemført med ammoniakresultater fra laboratorium 2 (de højeste værdier).



4.3 Konsekvenser af forskellen

Grænseværdien på det aktuelle anlæg er 5 mg/m³. Figur 2 viser betydningen af, om AMS'en er kalibreret med den ene eller den anden kalibreringsfunktion. Med kalibreringsfunktion 1 svarer et AMS-resultat på ca. 3 mg/m³ til en kalibreret værdi svarende til grænseværdien. Med kalibreringsfunktion 2 rammer den kalibrerede værdi grænseværdien allerede ved et AMS-resultat på ca. 1,2 mg/m³.

Det er således ikke uvæsentligt, at laboratorierne måler rigtigt også i de lave koncentrationsområder.



Figur 2 To kalibreringsfunktioner

5 Undersøgelse af målemetoder for ammoniak

5.1 Den danske metode – MEL-24

MEL-24 beskriver metoder til at bestemme summen af ammoniak og ammonium. Gasformig ammoniak opsamles i absorptionsflasker og partikulære ammoniumforbindelser på filter. Begge dele analyseres og kan summeres, hvis total ammoniak/ammonium ønskes.

Der beskrives varierende kombinationer afhængig af gassens temperatur og forventet forekomst af ammoniumforbindelser og vanddråber. Kombinationerne forekommer imidlertid ikke helt logiske – f.eks. forskrives "standardopvarmning til 180°C, hvis der i varm gas ikke forventes ammoniumforbindelser eller vanddråber" og efterfølgende analyse af kun vaskeflasker. Forventes ammoniumforbindelser eller vanddråber foreskrives kun opvarmning, men analyse af filter og vaskeflasker.

Kommentar: Ammoniumsulfat smelter/går i stykker først ved 235°C og må forventes at overleve som fast stof ved 180°C. Ammoniumhydrogensulfat smelter ved 146.9°C og vil måske gå i stykker og over i gasfasen ved 180°C. Ammoniumchlorid sublimerer (går på gasfase) ved 340°C og vil nok overleve 180°C.

Umiddelbart er det svært at se, hvorfor netop 180°C er vigtigt, og hvorfor der skal opvarmes, når der ikke forventes ammoniumforbindelser eller vanddråber.

MEL-24 har fået nogle tilføjelser, der skal tilgodese vanskeligheder i forbindelse med QAL2 og AST af AMS'er. Hvordan en QAL2 skal udføres må afhænge nøje af AMS'ens virkemåde. Hvis det er en ekstrativ måler, der varmer op til måske 180°, bør referencemetoden også varme op til 180°C. Er AMS'en en lysoptisk metode, ser den kun gasformig ammoniak og forbindelser heraf ved røggastemperaturen. Referencemetoden bør derfor også bestemme gasformig ammoniak og forbindelser heraf ved denne temperatur.

Analysen udføres på én af to måder:

Spektrofotometrisk analyse: MEL-24 anfører, at f.eks. calcium, magnesium og visse aminer kan give forkert farve og dermed forkert resultat. Der anføres en række muligheder for såvel negative som positive interferenser. Flere af disse forekommer ikke meget relevante, men f.eks. sulfid og formaldehyd forekommer i røggas.

Ionchromatografisk analyse: MEL-24 anfører, at der kan være risiko for positiv interferens fra en lang række kationer, især ammoniumioner fra aminer.

Generelt anbefales, at absorptionsvæsken (og evt. oplukningsvæske for filter) filtreres inden analyse.

5.2 Den amerikanske metode USEPA CTM 27

Den amerikanske standard, USEPA CTM 27 /3/, er grundlaget for MEL-24. Den anviser brug af glasudstyr, borosilikat eller kvarts og glasfiberfilter.

Filter og prøvetagningssonde opvarmes til lige over røggastemperaturen.

Efter prøvetagning gemmes filteret for evt. ekstraktion og analyse, hvis det viser sig nødvendigt.

Denne metode beskriver bestemmelse af gasformig ammoniak ved røggastemperaturen med mulighed for også at bestemme partikulære ammoniumforbindelser.

5.3 Udkast til ISO-standard ISO/DIS 21877:2018 REV #01

ISO/TC 146/SC 1/WG 33 arbejder med at lave en ny standard for ammoniakmåling. Per 7. november 2018 er der udsendt et udkast til standard /4/.

Scope siger, at formålet er at specificere en metode omfattende prøvetagning og forskellige analysemetoder til bestemmelse af "the mass concentration of ammonia (NH₃) in the waste gas of industrial plants, for example combustion plants or agricultural plants. All compounds which are volatile at the sampling temperature and produce ammonium ions upon dissociation during sampling in the absorption solution are measured by this method, which gives therefore the volatile ammonia content of the waste gas."

Det nævnes videre, at denne metode kan bruges til bl.a. kalibrering og validering af AMS-systemer for ammoniak.

I afsnittet om metodens princip anføres, at isokinetisk prøvetagning er nødvendig, hvis gassen indeholder dråber. Prøvetagningssonden skal varmes op til en temperatur, som forhindrer kondensation af vand i prøvegassen. Partikler, som kan separeres ved denne temperatur opsamles på et partikelfilter. Der kan anvendes in-stack filter (anbefales) eller out-stack (skal opvarmes).

Ammoniak og forbindelser heraf, som kan passere filteret, opsamles i vaskeflasker med svovlsyre. Det understreges i en note, at analyse af opsamlede partikler ikke er omfattet af standarden.

Prøvetagningen skal ske ved en temperatur, der er mindst 120°C eller mindst 15°C over røggassens dugpunkt for at forhindre kondensation.

Kommentar: Ved denne metode bestemmes som i USEPA-metoden således gasformig ammoniak ved en temperatur tæt på røggastemperaturen.

Om prøvetagningssystemet står, at prøben skal kunne opvarmes og være udført af titanium eller kvartsglas, borosilikatglas eller PTFE (Teflon). Partikelfilteret skal være kvartsfiler og kunne opvarmes ved out-stack prøvetagning. Absorptionsflaskerne skal være med fritte (porøsitet D1 eller finere) ved prøvetagning med lavt flow hhv. Impinger ved prøvetagning med højt flow.

Om "Performance characteristics" hedder det, at den relative, ekspanderede usikkerhed beregnet ved et usikkerhedsbudget ikke må overstige 20% af den anvendte "standard" for anlægget, f.eks. en daglig emissionsgrænseværdi eller den laveste grænseværdi for anlægget. Der er en række krav til delelementer i prøvetagnings- og analysedelen.

Kommentar: Med forbehold for, at der stadig er tale om et udkast til standard, kan det konstateres, at målinger efter standarden bestemmer gasformig ammoniak. Resultatet af metoden vil derfor være indholdet af gasformig ammoniak ved lige over røggastemperaturen.

5.4 Fejkilder i MEL-24

Der er identificeret følgende mulige fejkilder:

Tabel 3 Fejlkilder

MEL-24: 2007			MEL-24: 2019
Prøvetagning	Spektrofotometrisk analyse	Potentiometrisk analyse	-
Dannelse af ammoniumforbindelser i røggassen og formål med bestemmelsen stiller krav til vurdering af prøvetagningsmetoden	Negative og/eller positive interferenser	Positive interferenser	Ingen fejlkilde - kun gasformig ammoniakbestemmelse.
Kondensation af vand på kolde steder: risiko for opløsning af ammoniak (tab)	Urenheder i absorptionsvæske eller oplukningsvæske for filtre	Urenheder i absorptionsvæske eller oplukningsvæske for filtre	Opvarmning til over dugpunkt kræves.
Vanddråber i røggassen, samme risiko som ved kondensation			Isokinetisk prøvetagning krævet ved dråbeforekomst.
Afsætning af partikler i prøvetagningsudstyr			Ingen fejlkilde - kun gasformig ammoniakbestemmelse.
Adsorption af gasformig ammoniak til partikler (tab)			Samme.
Utilstrækkelig absorptionseffektivitet i vaskeflasker – MEL-24 har ingen krav til effektivitet (tab)			Krav til effektivitet (95%)

6 Undersøgelse for saltsyre

6.1 DS/EN 1911

DS/EN 1911 /5/ er den europæiske standard for måling af saltsyre og danner grundlag for Miljøstyrelsens metodeblad for bestemmelse af saltsyre. Standardens scope siger, at standarden "determines the concentration of chlorinated compounds in a flue gas that – after passage of the sampling system including a particle filter – give Cl⁻ ions in the absorption solution." På grund af frafiltrering af evt. Chloridsalte omfatter metoden kun bestemmelse af chloridholdige forbindelser, der er gasformige ved prøvetagningstemperaturen. Indholdet udtrykkes som mængde af saltsyre.

Metodeprincippet er opsamling af opvarmet og filtreret røggas i absorptionsvæske (chloridfrit vand). Absorptionsvæsken analyseres ved én af tre metoder:

- Potentiometrisk sølvtitrering
- Kviksølv-thiocyanat spektrofotometri
- Ionbytningschromatografi

Prøvetagning skal foretages ved en temperatur, der er mindst 20K over røggassens dugpunkt. Filtrering kan ske både outstack og instack. Instack filtrering kræver dog, at røggassen er mindst 20K højere end dugpunktet.

Hvis røggassen indeholder dråber, skal prøvetagningen foretages isokinetisk således, at indholdet af chlorider i dråberne bestemmes forholdsmæssigt korrekt. Dråberne, som fanges på filteret skal nå at fordampe.

Proben skal udføres i henhold til EN 13284-1, dvs. korrosionsbestandigt (f.eks. rustfrit stål, titanium, kvarts eller glas). Absorptionsflaskerne skal være af borosilikat glas, PTFE (Teflon) eller PE (polyethylen).

Om "Characteristics of the method" hedder det, at den relative usikkerhed beregnet ved et usikkerhedsbudget ikke må overstige 30% af den anvendte "standard" for anlægget, f.eks. en daglig emissionsgrænseværdi eller den laveste grænseværdi for anlægget. Det fremgår ikke eksplicit, at der er tale om ekspanderet usikkerhed (95% konfidensinterval), men det må være tilfældet. Der er en række krav til delelementer i prøvetagnings- og analysedelen.

6.2 Den danske metode – MEL-19

MEL-19 /6/ foreskriver, at HCl opsamles i 0,1 N NaOH, hvor standarden anbefaler rent vand. Modifikationen skyldes et ønske om at kunne måle HF samtidig med HCl, og HF opsamles i basisk opløsning.

Metodebladet lægger sig meget tæt op ad standarden, dog er der en mindre modifikation i forhold til analysen. Metodebladet anbefaler, at man ikke anvender kviksølv-thiocyanat spektrofotometri pga. miljø- og arbejdsmiljø risici ved håndtering af kviksølvforbindelser.

Som i standarden foreskrives prøvetagning ved en temperatur mindst 20°C over røggassens temperatur for at undgå kondensation gennem sonderør af borosilikatglas eller lignende. Filtermaterialet skal være glas, kvartsfiber eller kvartsuld.

Analysen udføres på én af to måder:

Ionkromatografi: MEL-19 anfører, at chloridtoppen skal være adskilt fra øvrige toppe med en resolution til nærmeste toppe på ikke under 1,3. Denne bestemmes ved en matematisk beregning, hvori indgår toppenes retentionstider bredder ved basis.

Potentiometrisk titrering: MEL-19 anfører, at der er mulighed for interferens fra bromid, iodid, sulfid, sulfid, sulfat og carbonat. Interferens fra sulfid kan imødegås ved behandling med hydrogenperoxid. Metoden i MEL-19 anvender 0,1 N NaOH opløsning i vaskeflaskerne, hvilket er en modificering af standardens beskrivelse, der omtaler brug af rent vand. Dannelse af carbonat er derfor en større risiko ved MEL-19's metode end ved standardens.

6.3 Fejlkilder

Tabel 4 viser mulige fejlkilder.

Tabel 4 Fejlkilder

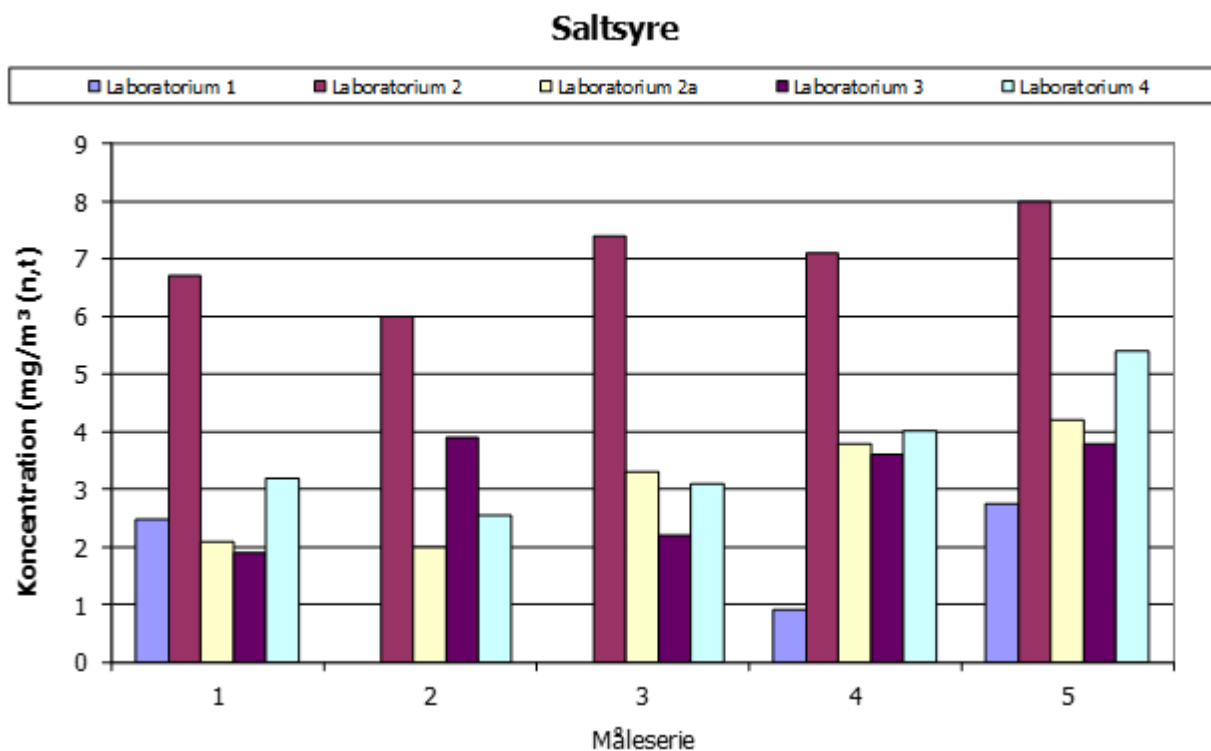
Prøvetagning	Spektrofotometrisk analyse	Potentiometrisk analyse
Kondensation af vand på kolde steder: risiko for opløsning af chlorid	Dårlig adskillelse af toppe	Interferenser fra andre anioner, bl.a. carbonat
Partikulært chlorid passerer filter og kommer med i vaskeflasker	Urenheder i absorptionsvæsken	Urenheder i absorptionsvæsken
Reaktionsprodukter i røggassen, f.eks. ammoniumchlorid giver tab		
Absorption i vaskeflasker <95% i hver		

7 Gennemgang af præstationsprøvning 2017

Præstationsprøvningen for ammoniak og saltsyre skulle have været udført i 2017, men pga. nedbrud på blok 2 på Avedøreværket, måtte prøvningen udsættes til 2018. Rapporten blev udgivet i august 2018 /7/, men efter en kommentar fra Referencelaboratoriets styregruppe om de statistiske forudsætninger, blev der foretaget nye statistiske beregninger. Inden den reviderede rapport blev udgivet og efter diskussion på workshoppen 2018 for emissionslaboratorier har ét analyselaboratorium trukket et sæt analyseresultater for ammoniak tilbage, og et emissionslaboratorium har trukket to resultater for saltsyre tilbage. Den reviderede rapport er udkommet i december 2018.

Af Figur 1 fremgår det, at emissionslaboratorium 2's resultater med brug analyseresultater fra analyselaboratorium 1 er noget højere end alle øvrige resultater. Referencelaboratoriet kan ikke éntydigt konkludere, at de store forskelle alene skyldes analyseforskelle/-fejl. Men resultaterne sætter fokus på, at håndtering af prøver/analyse af prøver er en væsentlig del af en måling.

For saltsyre blev der konstateret en tilsvarende forskel for emissionslaboratorium 2 ved anvendelse af resultater fra analyselaboratorium 1, se Figur 3. Det er heller ikke i dette tilfælde muligt at konkludere éntydigt, at analysen er ansvarlig for hele forskellen, men der må også her være fokus på analyse og håndtering af prøver.



Figur 3 Illustration af prøvningsresultater 2018 for saltsyre

Når der ses bort fra resultaterne for emissionslaboratorium 2 (analyselaboratorium 1) for både ammoniak (se Tabel 1) og saltsyre, ser resultaterne samlet set fornuftige ud. Laboratorierne blev bedt om at informere om materialevalg og analysemetode, hvilket ses i Tabel 5.

Tabel 5 Informationer om materialevalg og analysemetoder

Laboratorium	1	2	3	4
Dyse	Titanium	Kvarts	Titanium	Glas
Sonde	Titanium	Kvarts	Titanium	Glas
Filter	Kvarts	Kvarts	Kvarts	Glas
Filterholder	Kvarts	Kvarts	Titanium	Glas
Vaskeflasker	Kvarts	Kvarts	Glas	Glas
Fittings	PTFE	PTFE	Teflon	Glas
Temperatur, pr. 1	170	168	170	170
Temperatur, pr. 2	170	172	170	170
Temperatur, pr. 3	170	173	170	170
Temperatur, pr. 4	170	173	170	170
Temperatur, pr. 5	180	181	170	180
Analyse, NH ₃	DS224	Spektrofotometri	Ionkromatografi	Spektrofotometri
Analyse, HCl	Ionkromatografi	Ionkromatografi	Ionkromatografi	Ionkromatografi

Der er forskelle i materialevalg, men alle materialer lever op til beskrivelserne i standarderne. Laboratorierne var blevet bedt om at opsamle partikler isokinetisk i ét punkt ved røggastemperaturen for at eliminere evt. påvirkning fra forskellig temperatur. Alle laboratorier foretog målingerne én meter inde i kanalen, dvs. i samme ring i skorsten. Det antages derfor, at strømningsforholdene og koncentrationerne er ens i alle de udvalgte målepunkter.

Laboratorierne har således udført prøvningen så ens som muligt under de givne forhold og under hensyntagen til standardernes/metodebladenes krav. Det er ikke muligt at pege på én faktor, som er afgørende for observerede forskelle i prøvningen i 2017.

8 Hvad sker der fremover?

8.1 Revision af MEL-24

MEL-24 er blevet revideret og sendt i høring ultimo november 2018. I revisionen er standardudkastets metode og fokus på gasformig ammoniak taget til efterretning. Metodebladets beskrivelser er således forenklet og de vigtigste ændringer er:

- Sidste udgave af MEL-24 havde reference til USEPA CTM27 for prøvetagning og ISO 7150 for analysen. USEPA 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.
- Dette metodeblad referer til en kommende, 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.
- Den ny standard fokuserer på prøvetagning af gasformig ammoniak og kræver bl.a. opvarmet sonde, opvarmet filter og isokinetisk prøvetagning ved risiko for dråber.

- 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.
- 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.

8.2 Nyligt afholdt præstationsprøvning

Der er i oktober 2018 afholdt en præstationsprøvning for bl.a. ammoniak i høje koncentrationer. I tilknytning til prøvningen sendes to sæt væskeprøver med kendt indhold af ammoniak til hvert af de tre analyselaboratorier, der betjener emissionslaboratorierne ved disse målinger. De to sæt væskeprøver har en lav og en høj koncentration, og resultaterne rapporteres i rapporten for præstationsprøvningen. Rapporten forventes udgivet i februar 2019.

9 Konklusion

To præstationsprøvninger og gennemgang af standarder og metodeblade for bestemmelse af ammoniak og saltsyre har primært sat fokus på prøvetagningstemperaturen for ammoniakbestemmelse, filtrering og bestemmelse af ammoniumforbindelser og betydningen af analysernes præcision og håndteringen af prøverne.

En ny standard for ammoniak fokuserer på gasformig ammoniak, og det vil forenkle prøvetagning og analyse og dermed reducere fejlmulighederne. Standarden foreskriver opvarmning til mindst 120°C eller mindst 15°C over røggassens dugpunktstemperatur.

Standarden for saltsyre foreskriver opvarmning til mindst 20°C over røggassens dugpunktstemperatur. Det vil således være muligt at foretage prøvetagning for begge parametre ved en temperatur på mindst 120°C eller mindst 20°C over røggassens dugpunktstemperatur.

For begge parametre skal der filtreres for at undgå partikler, og partiklerne skal ikke analyseres. Begge metoder omfatter kun bestemmelse af gasformige komponenter.

Der skal foretages isokinetisk udsugning ved mistanke om dråbedannelse i røggassen, idet dråber kan indeholde vandopløseligt stoffer (aktuelt ammoniak og saltsyre).

Det er ikke muligt at pege på en faktor, der er afgørende for de forskelle, der er konstateret i afholdte præstationsprøvninger. Der er dog sat lidt fokus på analysen af prøverne. De udførte forsøg med dobbeltbestemmelse kan imidlertid ikke éntydigt pege på analyseforskelle som den afgørende faktor, men analysen er en væsentlig del af bestemmelsen.

En ny præstationsprøvning afholdt i oktober 2018 med samtidig test af analyser kaster forhåbentligt nyt lys over udførelsen af metoderne.

10 Referencer

- /1/ Rapport 74: Præstationsprøvning 2014, Ammoniak og saltsyre i strømmende gas, Arne Oxbøl og Lars K. Gram, Referencelaboratoriet, 2015
- /2/ MEL-24: Bestemmelse af koncentrationer af ammoniak i strømmende gas, 2007. revideret udgave sendt i høring i november 2018.
- /3/ USEPA CTM0027 1997: Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources.
- /4/ ISO/DIS 21877: 2018, Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of ammonia – Manual method, udkast - dokument N0045 i WG33.
- /5/ DS/EN 1911: 2010. Stationary source emissions – Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl – Standard reference method.
- /6/ MEL-19: Bestemmelse af koncentrationer af hydrogenklorid og hydrogenfluorid i strømmende gas (manuel opsamling i svag NaOH), 2013.
- /7/ Rapport 83: Præstationsprøvning 2017 – Prøvning for NH₃, HCl, CO, NO_x og O₂, første version, 2018.