

NH₃-Konzentrationsmessungen mit einem nasschemischen Verfahren

Gerald Spindler, Achim Grüner und Hartmut Herrmann

*Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig
spindler@tropos.de, Tel. 0341 235 2865, Fax. 0341 235 2325*

Beitrag zum Schwerpunktthema: **Immissionsmessverfahren**

Ammoniak (NH₃) ist ein atmosphärisches Spurengas, das hauptsächlich von der Landwirtschaft (Misselbrook et al. 2000), aber auch anderen Quellen (Sutton et al. 2000), darunter auch Kraftfahrzeugen (Perrino, et al. 2002) emittiert wird. Ammoniak kann sowohl am Boden deponiert als auch von dort emittiert werden. Es zeigt einen bidirektionalen Fluss (Spindler et al. 2001). Ammoniak ist neben geringen Aminkonzentrationen das einzige basische Spurengas in der Troposphäre. Es neutralisiert Schwefeldioxid (SO₂) und die Oxidationsprodukte von Stickoxiden, letztlich Salpetersäure (HNO₃) zu Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat. Diese Salze bilden Partikelmasse. Die Ammoniakkonzentration ist mit ausschlaggebend für eine sekundäre Bildung von Partikelmasse (Erisman and Schaap, 2004). Ammoniak kann darüber hinaus Einfluss auf die homogene Nukleation von Partikeln (Korhonen, et al. 1999) haben. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten die Ammoniakkonzentration in der Troposphäre zu bestimmen, z.B. mit Passivsammlern, die das basische Ammoniak an sauren Oberflächen absorbieren (z.B. Hansen et al., 1999).

Ammoniak kann nach Oxidation zu NO mit Hilfe der Chemilumineszenz quantifiziert werden. Eine optische Detektion mit einem Laser oder DOAS (Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie) ist ebenfalls möglich. Oftmals sind aber die Nachweisgrenzen dieser Methoden zu hoch um die geringen Konzentrationen von NH₃ in der Troposphäre zu erfassen. Ein zusätzliches Problem stellt die Trennung von gasförmigen NH₃ und Ammonium in Partikeln dar. Es wurden deshalb parallel kontinuierlich arbeitende nasschemische Methoden entwickelt, die eine Trennung zwischen Gas- und Partikelphase erlauben. Am verbreitetsten sind rotierende, laminar durchströmte, nasse Ringspalt-denuder (Keuken et al., 1988). Hier wird das gasförmige NH₃ durch Adsorption in einer sauren Lösung von der Partikelphase, die den Denuder unverändert verlässt, abgetrennt. Die Detektion erfolgt als NH₄⁺, nach basischer Verdrängung als NH₃, passieren einer Membran und nach Aufnahme in hochreinem Wasser, erneut als NH₄⁺ konduktometrisch (Messprinzip AMMANDA, Wyers, 1993). Die AiRRmonia® (Mechatronics, Hoorn, Niederlande) ist ein Ammoniakmessgerät, in dem das beschriebene nasschemische Verfahren stark miniaturisiert realisiert wurde (Erisman et al. 2001). Der rotierende Ringspalt-denuder wurde durch ein Kanalsystem auf einer Teflonmembran, die durchlässig für NH₃, aber undurchlässig für NH₄⁺-haltige Partikel ist, ersetzt. Die Absorptionslösung strömt entgegengesetzt zum Messgastrom unter der Membran. Das Messgas durchströmt den Kanal (Denuder) laminar, das gesamte System ist so dimensioniert, dass das gesamte NH₃ aus dem Messgas durch die Membran in die Absorptionslösung als NH₄⁺ übergehen kann. Die Detektion erfolgt in einem weiteren Block, wo freigesetztes gasförmiges NH₃ durch eine Membran in hochreines Wasser übertritt und konduktometrisch quantifiziert wird. Die notwendigen geringen Flüssigkeitsströme werden mit Hilfe von mechanisch gesteuerten Spritzenpumpen realisiert.

Es werden Erfahrungen mit dem nasschemischen Verfahren zur NH₃-Konzentrationsmessung kritisch erörtert und Ergebnisse von Langzeitkonzentrationsmessungen an der Forschungsstation des IfT in Melpitz bei Torgau (12°56' OL, 51° 32' NB, 86 m über NN, Spindler et al. 2001) vorgestellt. Diese Ergebnisse werden verglichen mit Messungen aus dem Erzgebirge.

Literatur:

- Erisman, J.W., Schaap, M. (2004) The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reduction in Europe. *Environmental Pollution* 129, 159-163.
- Erisman, J. W., Otjes, R., Hensen, A., Jongejan, P., van den Bulk, P., Khlystov, A., Mols, H., Slanina, S. (2001) Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. *Atmospheric Environment*, 35, 1913 – 1922.
- Hansen, B., Wyers, G.P., Nørnberg, P., Nemitz, E., Sutton, M.A. (1999) Intercalibration of a passive wind-vane flux sampler against a continuous-flow denuder for the measurements of atmospheric ammonia concentrations and surface exchange fluxes. *Atmospheric Environment*, 33, 4379-4388
- Keuken, M.P., Schoonebeck, C.A.M., van Wensveen-Louter, A., Slanina, S. (1988) Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by a wet annular denuder system. *Atmospheric Environment* 22, 2541-2548.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R. and Seinfeld, J. H. (1999) Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, D104, 26,349 – 26,353
- Misselbrook, T.H., Van der Weerden, T.J., Pain, B.F., Jarvis, S.C., Chambers, B.J., Smith, K.A., Phillips, V.R., Monin, A.S., Obukhov, A.M. (2000) Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment* 34, 871-880.
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., Allegroni, I. (2002) Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment* 36, 5385-5394.
- Spindler, G., Teichmann, U., Sutton, M.A. (2001) Ammonia dry deposition over grassland – Micrometeorological flux-gradient measurements and bi-directional flux calculations using an Inferential Model. *Q.J.R.Meteorol.Soc.* 127, 795-814.
- Sutton, M. A., Dragosits, U., Tang, Y. S. and Fowler, D. 2000. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmos. Environ.*, 34, 855-869.
- Wyers, GP, Otjes, RP, Slanina, J (1993) A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange of ammonia. *Atmospheric Environment*, 27A, 2085-2090.