

„Erfahrungen mit einem neuen photoakustischen Messverfahren für NH₃ - das Projekt AMMONISAX“

G. Spindler, E. Brüggemann, T. Gnauk, A. Gruener, E. Renner, H. Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., (IfT), Leipzig

Vorgestellt werden Ergebnisse aus einem 1 ½ jährigen Forschungsvorhaben (AMMONISAX, *Einfluss erhöhter NH₃-Konzentrationen auf die Partikelmassebildung PM₁₀ -Vergleich von NH₃-Messverfahren an drei Standorten mit unterschiedlichen Spurengaskonzentrationen in Niedersachsen und Sachsen*) zwischen dem Land Niedersachsen, vertreten durch das Staatliche Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim (LÜN) und dem Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. Leipzig (IfT).

Ammoniak (NH₃) ist ein atmosphärisches Spurengas, das hauptsächlich von der Landwirtschaft [1], aber auch anderen Quellen [2] darunter auch Kraftfahrzeugen mit Dreiwegekatalysatoren [3, 4, 5] emittiert wird. Eine zusätzliche NH₃-Emission kann aus Dieselfahrzeugen als Nebenprodukt der Harnstoffverwendung z.B. beim AdBlue®-Verfahren erwartet werden. Ammoniak kann sowohl am Boden deponiert als auch von dort emittiert werden. Es zeigt einen bidirektionalen Fluss [6,7]. 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 [8, 23]. Ammoniumnitrat ist thermisch instabil. Die Ammoniakkonzentration kann für eine sekundäre Bildung von Partikelmasse [9, 10, 11, 12] mit ausschlaggebend sein. Ammoniak wird auch im Zusammenhang mit der atmosphärischen Nukleation diskutiert [13, 14]. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, die Ammoniakkonzentration in der Troposphäre zu bestimmen, z.B. mit Passivsammlern, die das basische Ammoniak an sauren Oberflächen absorbieren [15, 16, 17, 18]. Ammoniak kann nach Oxidation zu NO und NO₂ mit Hilfe eines modifizierten Chemilumineszenzdetektors quantifiziert werden. Eine optische Detektion mit einem DOAS (Differentielle optische Absorptionsspektroskopie) ist möglich. Oftmals sind aber die Nachweisgrenzen dieser Methoden zu hoch, um die meist geringen Konzentrationen von NH₃ in der Troposphäre zu erfassen. Ein wesentliches Problem stellt bei der Konzentrationsmessung von NH₃ in der Troposphäre die Trennung von gasförmigem NH₃ und Ammonium aus Partikeln dar. Es wurden dafür kontinuierlich arbeitende nasschemische Methoden entwickelt, die eine Trennung zwischen Gas- und Partikelphase erlauben. Weit verbreitet sind rotierende, laminar durchströmte, nasse Ringspalt-denuder [21]. Hier wird das gasförmige NH₃ durch Absorption in einer sauren Natriumhydrogensulphatlösung oder Wasser von der Partikelphase, die den Denuder unverändert verlässt, abgetrennt. Das gasförmige NH₃ diffundiert durch eine Membran in hochreines Wasser und wird als NH₄⁺ konduktometrisch detektiert. Die AiRRmonia® [22] ist ein kommerziell verfügbares NH₃-Messgerät der Firma Mechatronics (Hoorn, Niederlande) und realisiert stark miniaturisiert das in der Einleitung beschriebene nasschemische Messprinzip.

Inzwischen sind neue physikalische Detektionsmethoden mit Hilfe von Diodenlasern [19], Ionenmobilitätspektrometern [23] oder der Photoakustik [20] erfolgreich.

Da bisher noch kein zuverlässiges messnetzzaugliches Verfahren für Ammoniak existiert, wurde das neue photoakustische NH₃-Immissions Messgerät TGA 310 der Firma „Omnisens (Schweiz) sowohl unter Laborbedingungen als auch an drei unterschiedlichen Standorten, auch im Vergleich zu anderen Messverfahren für NH₃ (modifizierte Chemilumineszenz, nasschemisch mit konduktometrischer Detektion und Passivsammler), umfangreich getestet.

Der prinzipielle Aufbau und das Funktionsprinzip sind in Abbildung 1 dargestellt.

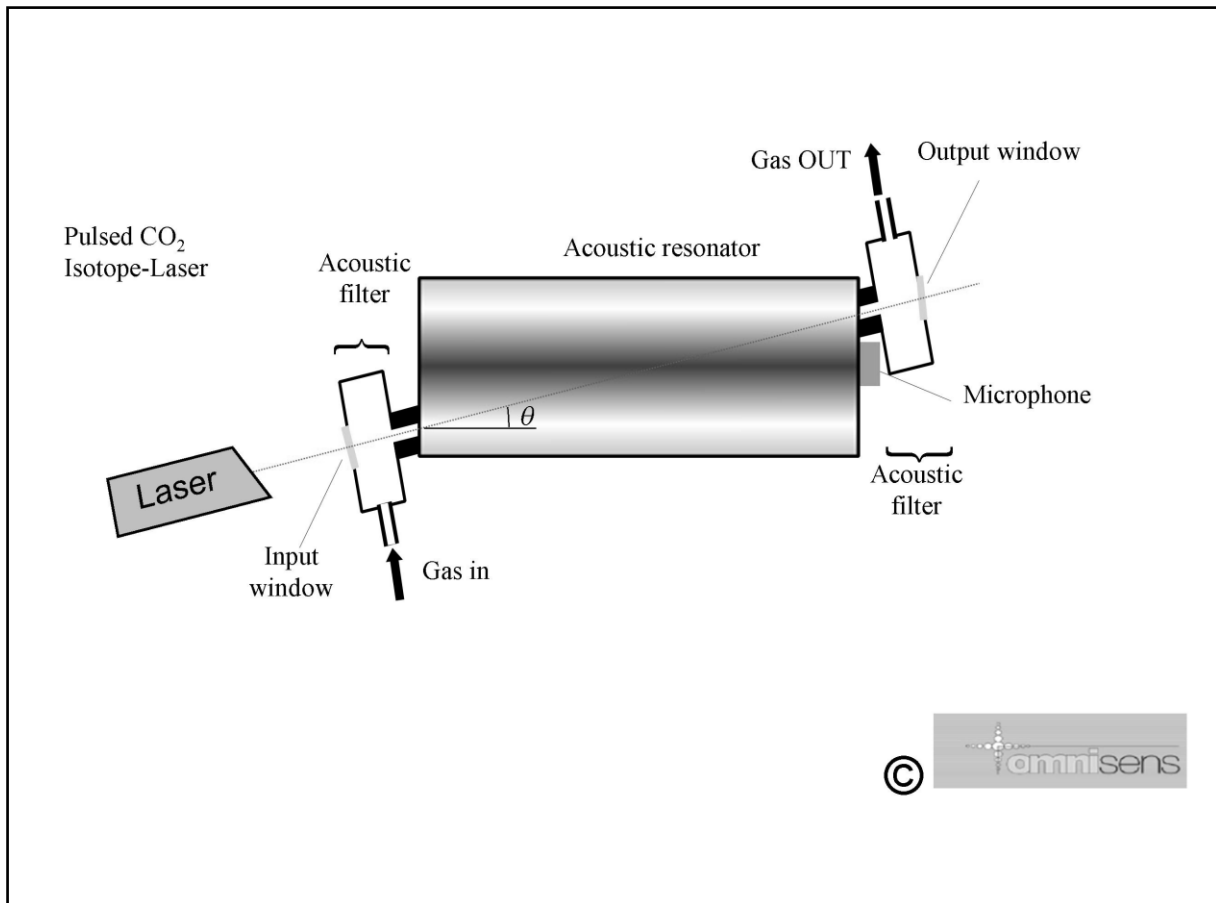


Abbildung 1 Aufbau und Funktionsprinzip des TGA 310 (Fa. OMNISENS, Schweiz)

Eine Ammoniakmessung in der Troposphäre ist nur möglich, wenn die Messung über zwei Kanäle erfolgt, da auch Wasser photoakustisch detektiert wird. Ein Kanal bietet ständig die zu messende Luft an (idealer Fluss 2 l/min), über einen zweiten Kanal wird die zu messende Luft parallel über einen mit Zitronensäure beschichteten Denuder geleitet (idealer Fluss 2 l/min), um enthaltenes Ammoniak zu entfernen („Scrubber“). Durch alternierende Messung ist es möglich, nach interner Differenzbildung den Ammoniakgehalt der Messluft zu berechnen. Die Software des Gerätes bietet die Möglichkeit, die Schaltzeiten auszuwählen und den Verlauf der Messung einmal über den Denuder und einmal direkt zu verfolgen. Abbildung 2 zeigt diesen „Diagnostik-Bildschirm“. Es werden jeweils vier 30-Sekundenmittel (letzte vier Punkte vor dem Messwertabfall, real grüne Punkte) und vier 30-Sekundenmittel (letzte vier Punkte vor Messwertanstieg, real blaue Punkte) von NH_3 und Feuchte bzw. nur der Feuchte im Hintergrund (nach Abscheidung von NH_3 im Denuder) gemessen. Die anderen Messpunkte (real rot bzw. pink gekennzeichnet) liegen in der „Übergangszeit“ und werden bei der Messwertberechnung nicht berücksichtigt.

Ein Messzyklus dauert im gezeigten Beispiel 20 mal 30 Sekunden. Davon erfolgt die direkte Messung vier mal 30 Sekunden und die über den Denuder ebenfalls vier mal 30 Sekunden. Aus diesen Messungen wird ein quasi 10-Minutenmittel der NH_3 -Konzentration berechnet. Für den weiteren Testbetrieb in den kommenden Monaten soll dieses Zeitregime nicht verändert werden. Irreführend und nicht exakt ist hier die Beschriftung der y-Achse (Abbildung 2). Hier müsste anstelle von „ NH_3 “ z.B. „ NH_3 -Äquivalente“ stehen, da ja auch Wasser im Messkanal mit quantifiziert wird.

Die umfassende Steuerungssoftware erlaubt die Online-Anzeige der in Archiven abgelegten Daten.

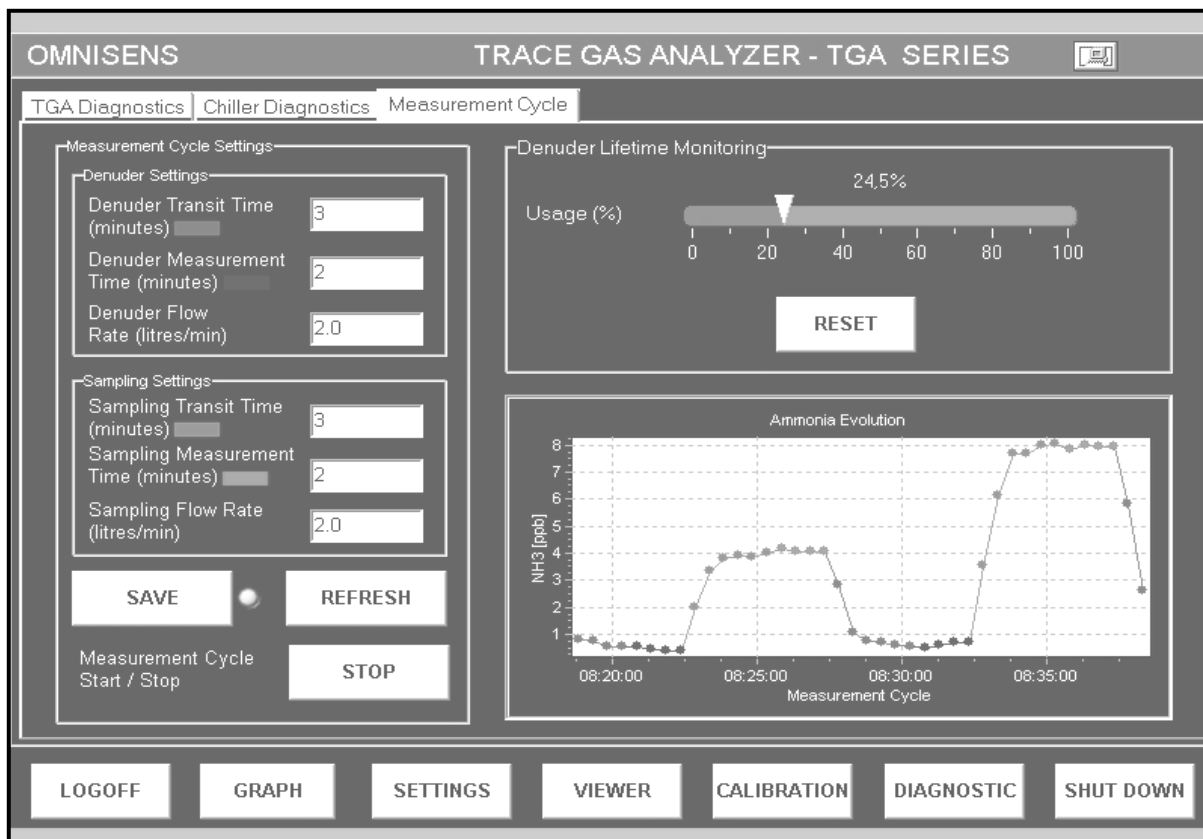


Abbildung 2 Diagnostik Bildschirm (OMNISEN, Schweiz) während einer Messung am IFT.

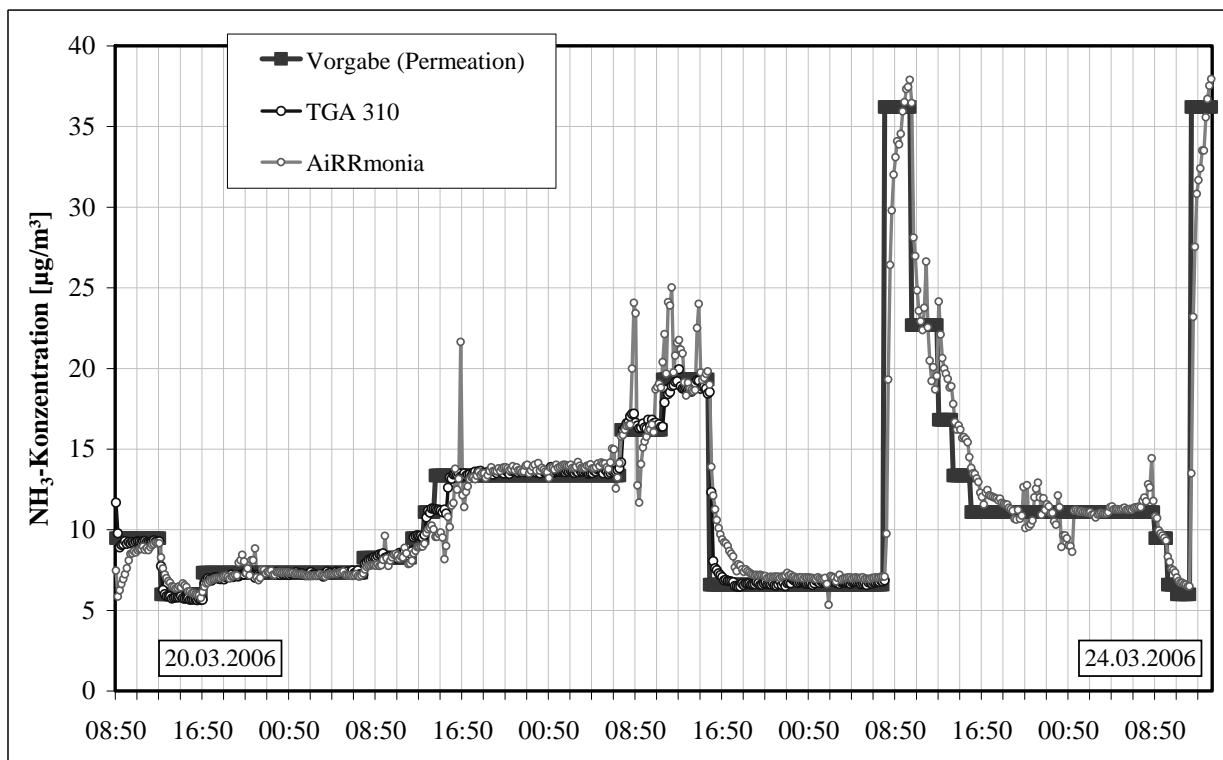


Abbildung 3 Paralleler Messwertverlauf für AiRRmonia® und TGA 310 gegenüber Prüfgasvorgabe

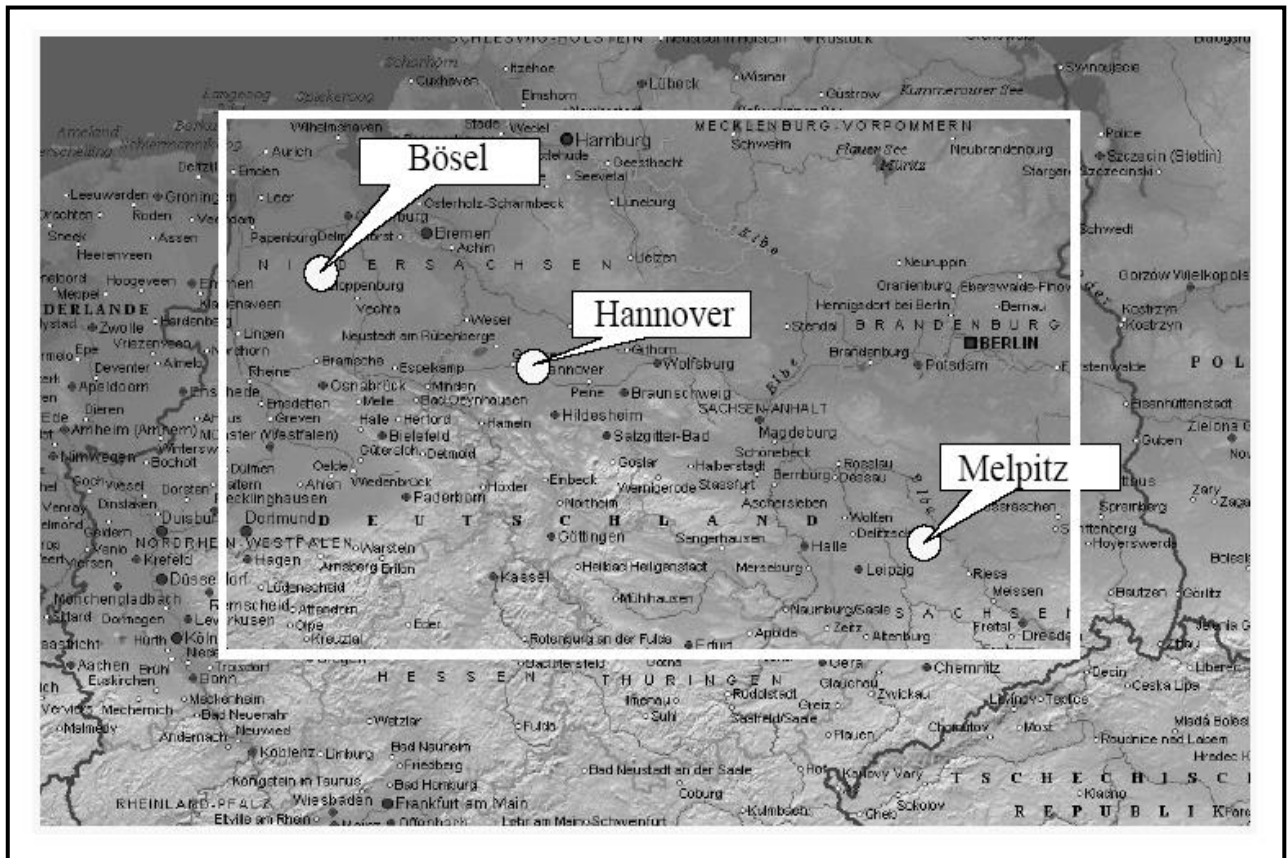


Abbildung 4 Lage der Orte, an denen Testmessungen mit dem TGA 310 ausgeführt wurden. Der weiße Rahmen stellt das Gebiet dar, in dem Modellrechnungen für NH₃ und sekundäre Partikelmassebildung ausgeführt wurden.

Zur Überprüfung der gemessenen NH₃-Konzentrationen wurde ein NH₃-Permeationssystem verwendet, dessen generierte Konzentrationen spektroskopisch am IfT geprüft wurden. Das Ergebnis einer Laborvergleichsmessung von AiRRmonia® und TGA 310 gegenüber einer NH₃-Prüfgasvorgabe aus dem Permeationssystem zeigt Abbildung 3.

Zusätzlich wurden im Projekt AMMONISAX die Massen-Konzentrationen von PM₁₀ und PM_{2.5} mit DIGITEL DA-H80 Filtersammlern als Tagesmittelwerte jeden zweiten Tag registriert und die Konzentrationen der wasserlöslichen Ionen ermittelt. Die Bildung anorganischer sekundärer Aerosolmasse, die hauptsächlich durch die Konzentration der Vorläufergase SO₂, NO_x und NH₃ sowie Luftfeuchte und Temperatur limitiert wird, wurde für zwei ausgewählte Zeiträume mit Hilfe eines Chemie-Transport-Modells (LM-MUSCAT [24,25]) für die Region der Messungen (Sachsen, Sachsen-Anhalt und Niedersachsen, vgl. Abbildung 4) berechnet.

Die Orte der Testmessung waren die Forschungsstation des IfT in Melpitz mit kontinentalen NH₃-Hintergrundkonzentrationen, die Station Bösel in Niedersachsen mit hohen NH₃-Konzentrationen durch landwirtschaftliche Emissionen in der Umgebung und die Göttinger Straße in Hannover mit starkem Einfluss des Kfz-Verkehrs. Die Lage der Messorte und des Gebietes für Modellrechnungen mit dem LM-MUSCAT in Deutschland zeigt Abbildung 4.

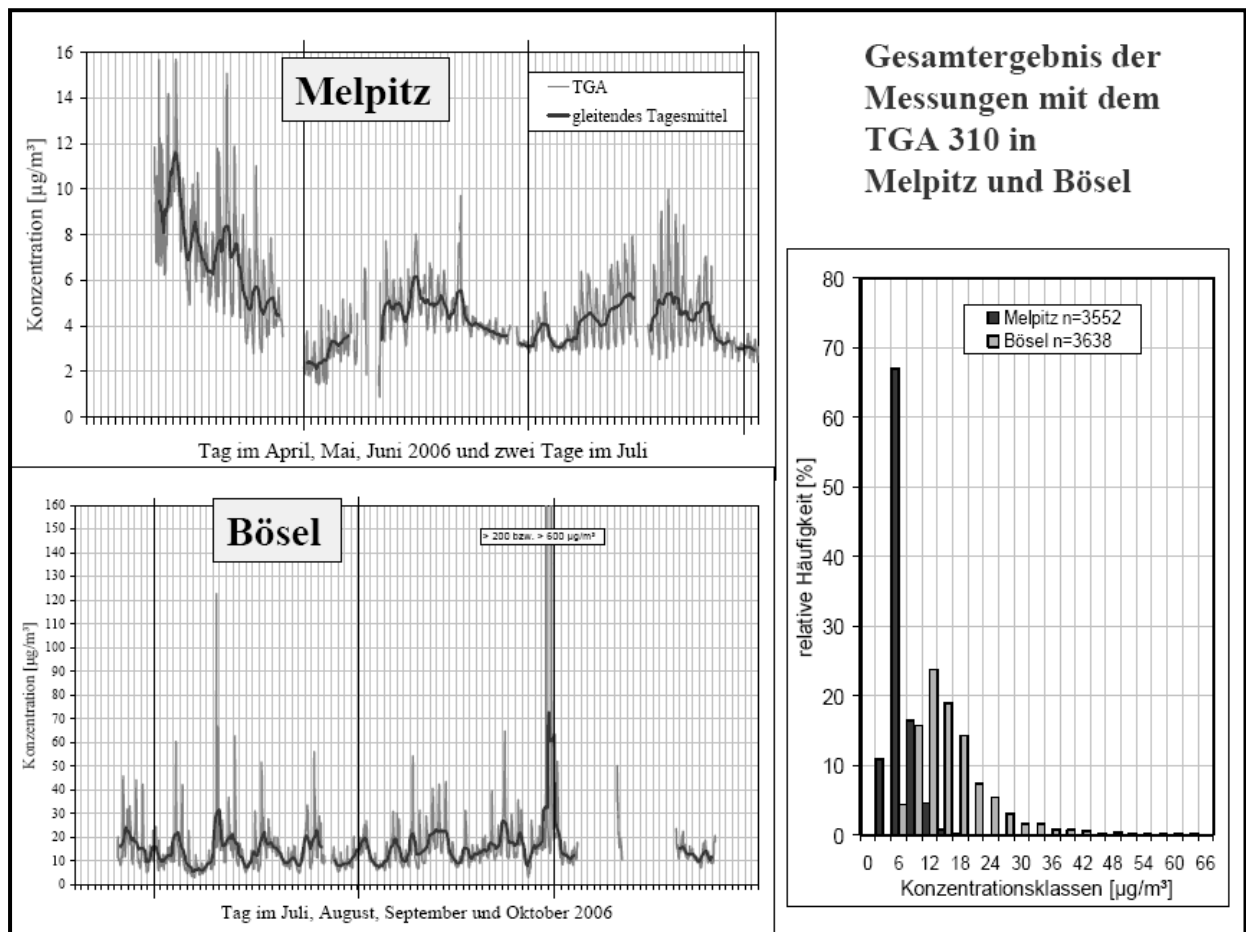


Abbildung 5 NH₃-Konzentrationsverlauf (Halbstundenmittel) und relative Häufigkeitsverteilung der Messwerte für Melpitz und Bösel

Den Konzentrationsverlauf in Melpitz und in Bösel für NH₃, gemessen mit dem TGA-310 zeigt Abbildung 5. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Messungen sowohl in Melpitz mit relativ geringer NH₃-Belastung, als auch in Bösel mit etwa 5mal höheren NH₃-Durchschnittswerten und eingelagerten kurzzeitigen Konzentrationsspitzen, möglich waren.

Abbildung 6 zeigt den Messwertevergleich für alle drei kontinuierlichen Verfahren über 92 Tage in Bösel. Alle drei Geräte zeigen in Bösel „ähnliche“ Konzentrationszeitverläufe. Denkbare Ursache für die Abweichungen könnte beim TGA 310 ein „Memoryeffekt“ des Denuders sein. Kurzzeitig im Denuder aufgenommenes NH₃ (nach kurzzeitigen extrem hohen Konzentrationen), das wieder freigesetzt wird, könnte sehr schnell folgende niedrige NH₃-Konzentrationen etwas zu hoch wiedergeben. Beim TE 42 könnte bei den hohen Temperaturen des Inconel-Konverters (870 °C) Stickstoff aus der Luft mit gemessen werden. Kritisch ist bei der „AiRRmonia®“ eine Veränderung der Teflonmembran über die Laufzeit oder ein Eindringen von Luftblasen durch undichte Spritzen. Dies sind einige mögliche Ursachen für die Abweichungen.

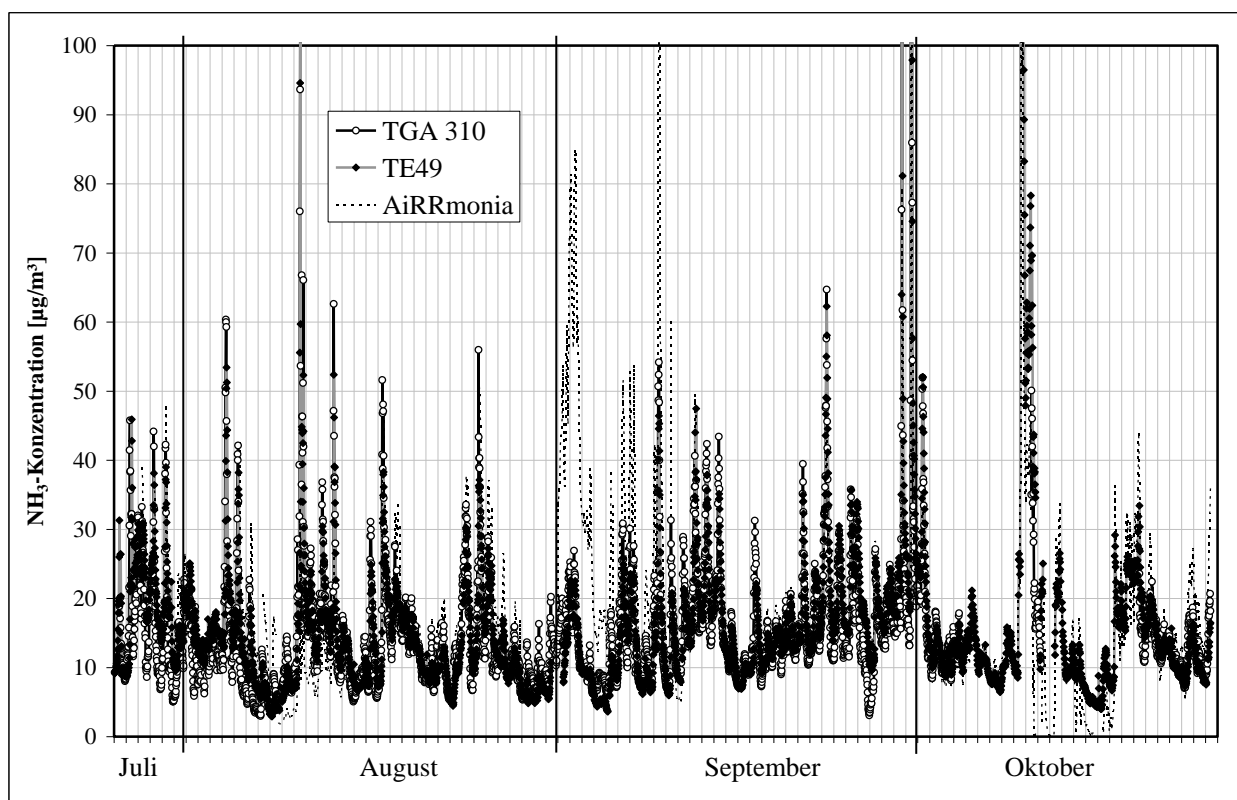


Abbildung 6 Vergleichsmessung als Konzentrations-Zeitverlauf (Halbstundenmittel) über 92 Tage in Bösel (26.7. bis 25.10.2006)

Als eine Hauptaussage des Forschungsvorhabens AMMONISAX kann eingeschätzt werden, dass sich das photoakustische Messverfahren zur NH_3 -Immissionsmessung an unterschiedlichen Standorten eignet. Es ist nach einigen technischen Anpassungen für Messaufgaben im Feld geeignet. Dabei erreicht das Gerät eine gute Zeitauflösung (10-Minuten) und eine hohe Datenverfügbarkeit.

Literatur

- [1] 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.: Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment* 34 (2000) 19 S. 871-880
- [2] Sutton, M. A., Dragosits, U., Tang, Y. S., Fowler, D.: Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment* 34 (2000) 14 S 855-869
- [3] Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., Allegroni, I.: Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment* 36 (2002) 9 S 5385-5394
- [4] Kean, A.J., Harley, R.A.: On-Road Measurement of Ammonia and Other Motor Vehicle Exhaust Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4 S 3535-3539
- [5] Fraser, M.,P., Cass, G.R.: Detection of Excess Ammonia Emissions from In-Use Vehicles and the Implication for Fine Particle Control. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 5 S 1053-1059
- [6] Bytnerowicz, A., Fenn, M. A.: Nitrogen deposition in California Forests: A review. *Environmental. Pollution* 92 (1996) 19 S 127-146
- [7] Spindler, G., Teichmann, U., Sutton, M.A.: Ammonia dry deposition over grassland – Micrometeorological flux-gradient measurements and bi-directional flux calculations

- using an Inferential Modell. *Q.J.R.Meteorol.Soc.* 127 (2001) 795-814
- [8] Seinfeld, J. H., Pandis, S., N.: Atmospheric chemistry and physics. New York: John Wiley and Sons Inc. 1998, 1326 S
- [9] Erisman, J.W., Schaap, M.: The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reduction in Europe. *Environmental Pollution* 129 (2004) 14 S 159-163
- [10] Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q.: Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution* 129 (2004) 9 S 89-98
- [11] Walker, J.T., Whittall, D.R., Robarge, W., Paerl, H.W.: Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 11 S 1235-1246
- [12] Held, A., Wrzesinsky, T., Mangold, A., Gerchau, J., Klemm, O.: Atmospheric phase distribution of oxidized and reduced nitrogen at a forest ecosystem research site. *Chemosphere* 48 (2002) 9 S 697-706
- [13] Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., MCGraw, R. and Seinfeld, J. H.: Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, D104 (1999) 4 S 26,349 – 26,353
- [14] Berndt, T., Böge, O., Stratmann, F., Heintzenberg, J., Kulmala, M.: Rapid Formation of Sulfuric Acid Particles at Near-Atmospheric Conditions. *Science* 307 (2005) 3 S 698-700
- [15] Spindler, G., Brüggemann, E., Grüner, A., Herrmann, H.: Bestimmung des trockenen NH₃-Eintrages mit Hilfe von Passivsammlern. Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben des UBA 298 42 290 (2005) 55 Seiten
- [16] Hansen, B., Wyers, G.P., Nørnberg, P., Nemitz, E., Sutton, M.A.: 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 (1999) 9 S 4379-4388
- [17] Dämmgen, U., Grünhagen, L., Küsters, A., Zimmerling, R., Jäger, H.J.: Konzentration und Flüsse reaktiver Stickstoff-Spezies in der bodennahen Atmosphäre – Messungen über landwirtschaftlichen Nutzflächen im Raume Braunschweig. *Braunsch. Naturkd. Schr.* 4 (1992) 16 S 181-197
- [18] Spindler, G., Gnauk, T., Rolle, W.: Ein einfaches nasschemisches Verfahren zur Charakterisierung von Immissionen. *Z. Chem.* 29 (1989) 2 S 257-258
- [19] Famulari, D., Fowler, D., Hargreaves, K., Milford, C., Nemitz, E., Sutton, M.A., Weston, K.: Measuring eddy covariance fluxes of ammonia using tunable diode laser absorption spectroscopy. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 4 (2004) 7 S 151-158
- [20] Pushkarsky, M.B., Webber, M.E., Patel, C.K.N.: Ultrasensitive ambient ammonia detection using CO₂-laser-based photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B* 77 (2003) 4 S 381-385
- [21] Keuken, M.P., Schoonebeck, C.A.M., van Wensveen-Louter, A., Slanina, S.: Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by a wet annular denuder system. *Atmospheric Environment* 22 (1988) 7 S 2541-2548
- [22] Erisman, J. W., Otjes, R., Hensen, A., Jongejan, P., van den Bulk, P., Khlystov, A., Mols, H., Slanina, S.: Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. *Atmospheric Environment* 35 (2001) 9 S 1913 – 1922
- [23] Myles, L., Meyers, T., P., Robinson, L.: Atmospheric ammonia measurements with an ion mobility spectrometer. *Atmospheric Environment*, 40, 5745-5752
- [24] Wolke R., Hellmuth, O., Knoth, O., Schröder, W., Heinrich, B., Renner, E. The chemistry-transport modeling system LM-MUSCAT: Description and CITYDELTA applications. C. Borrego and S. Incecik (Ed.). In: *Air Pollution Modeling and its Application XVI*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, (2004) 427-439
- [25] Renner, E., Hinneburg, D., Heinrich, B., Schröder, W., Theiss, D., Wolke, R. Modellierung der Sekundärpartikelbildung und -ausbreitung von Großfeuerungsanlagen in Sachsen. Abschlussbericht zum FuE-Vorhaben. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (LfUG) Dresden und Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. Leipzig, (2005) 1-71