

DIN EN 17346

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.

ICS 13.040.20

**Außenluft –
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ammoniak mit
Passivsammlern;
Deutsche Fassung EN 17346:2020**

Ambient air –

Standard method for the determination of the concentration of ammonia using diffusive samplers;

German version EN 17346:2020

Air ambiant –

Méthode normalisée pour la détermination de la concentration en ammoniac au moyen d'échantillonneurs par diffusion;

Version allemande EN 17346:2020

Gesamtumfang 47 Seiten

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 17346:2020) wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe WG 11 „Außenluft – Passivsammler“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss, benannt worden sind, erarbeitet.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Deutsche Fassung

Außenluft —
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration
von Ammoniak mit Passivsammlern

Ambient air —
Standard method for the determination of the
concentration of ammonia using diffusive samplers

Air ambiant —
Méthode normalisée pour la détermination de la
concentration en ammoniac au moyen
d'échantillonneurs par diffusion

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 13. April 2020 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Beschreibung von Sammlern	10
4.1 Kurzbeschreibung	10
4.2 Umsetzung	10
4.3 Sammler des Röhrchentyps	11
4.4 Sammler des Plakettentyps	11
4.5 Radiale Sammler	11
5 Berechnung der NH_3 -Konzentration	11
5.1 Massenkonzentration	11
5.2 Umrechnung auf Normbedingungen von Temperatur und Druck	12
6 Qualitätslenkung/Qualitätssicherung	12
6.1 Qualitätslenkung	12
6.2 Qualitätssicherung	13
7 Bericht	13
8 Leistungsanforderungen und Messunsicherheit	14
Anhang A (informativ) Sammler des Röhrchentyps	16
A.1 Sammlerausführung	16
A.2 Extraktion und Analyse	16
A.3 Anwendungsbereich und -bedingungen	17
Anhang B (informativ) Sammler des Plakettentyps	18
B.1 Sammler des Plakettentyps (Typ 1)	18
B.1.1 Sammlerausführung	18
B.1.2 Extraktion und Analyse	19
B.1.3 Anwendungsbereich und -bedingungen	19
B.2 Sammler des Plakettentyps (Typ 2)	20
B.2.1 Sammlerausführung	20
B.2.2 Extraktion und Analyse	21
B.2.3 Anwendungsbereich und -bedingungen	23
B.3 Sammler des Plakettentyps (Typ 3)	23
B.3.1 Sammlerausführung	23
B.3.2 Extraktion und Analyse	24
B.3.3 Anwendungsbereich und -bedingungen	25
B.4 Sammler des Plakettentyps (Typ 4)	25
B.4.1 Sammlerausführung	25
B.4.2 Anwendungsbereich und -bedingungen	28
Anhang C (informativ) Radiale Sammler	29
C.1 Sammlerausführung	29
C.2 Extraktion und Analyse	30

C.2.1	Allgemeines	30
C.2.2	Spektrophotometrie.....	30
C.2.3	Fließinjektionsanalyse.....	30
C.2.4	Ionenchromatographie	31
C.3	Anwendungsbereich und -bedingungen	31
Anhang D (informativ) Zusammenstellung von Aufnahmezeiten durch Diffusionsvorgänge		32
Anhang E (normativ) Schätzung der Aufnahmezeit der Sammler		33
Anhang F (informativ) Berechnung der Messunsicherheit.....		35
F.1	Modellgleichung.....	35
F.2	Kombinierte Standardunsicherheit	35
F.3	Relative erweiterte Messunsicherheit.....	36
F.4	Unsicherheitsbeiträge	36
F.4.1	Aufnahmezeit	36
F.4.2	Ammoniummasse in der Probe.....	36
F.4.3	Ammoniummasse in der Blindprobe	38
F.4.4	Expositionszeit	38
F.4.5	Durchschnittliche Temperatur und durchschnittlicher Druck bei der Exposition	38
F.4.6	Beispiel.....	39
Literaturhinweise.....		41

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 17346:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis November 2020, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis November 2020 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Atmosphärisches Ammoniak (NH_3) ist ein Schadstoff mit hoher Bedeutung für die Umwelt, der sich nachteilig auf Wälder, Artenzusammensetzung naturnaher Ökosysteme und Böden auswirkt [1 bis 4]. Emissionen und Depositionen von NH_3 können erheblich zur Gesamtstickstoffdeposition in der Umwelt beitragen, was zur Eutrophierung (Nährstoffanreicherung) und Versauerung (Oxidation von NH_3 zu Stickstoff unter Freisetzung von H^+ -Ionen) von Land und Süßwasser und damit zur Verringerung der Boden- und Wasserqualität, zum Verlust an biologischer Vielfalt und zu Veränderungen der Ökosysteme führt [5 bis 10].

Zudem ist NH_3 der wesentliche Vorläufer für die Neutralisierung atmosphärischer Säuren, was sich auf die Länge der Ferntransportwege von SO_2 und NO_x auswirkt und zur Bildung sekundärer Partikel (vorwiegend Ammoniumsulfat und -nitrat) führt [11 bis 13]. Diese Partikel wirken sich unter anderem auf die Sichtweite in der Atmosphäre, die Lichtstreuung (und den Treibhauseffekt) und die Gesundheit des Menschen aus.

Die Erkenntnis, dass NH_3 ein relevanter Luftschadstoff ist, führte zu dessen Aufnahme in internationale Abkommen zur Verringerung luftverunreinigender Emissionen, zuerst in das Göteborg-Protokoll der UNECE aus dem Jahr 1999 und später in die Richtlinie über nationale Emissionshöchstmengen (en: National Emissions Ceilings Directive (NECD)) (2001/81/EG) der EU. Beide Abkommen haben die Einhaltung der für EU-Mitgliedsstaaten festgelegten NH_3 -Emissionshöchstmengen zum Ziel, mit Schwerpunkt insbesondere auf die Reduzierung des Ausmaßes der Überschreitung kritischer Lasten im Hinblick auf Versauerungs- und Eutrophierungseffekte. Die Überarbeitung des Göteborg-Protokolls (2012) und der NEC-Richtlinie (2016) führte zu neuen, strengeren Emissionshöchstmengen für das Jahr 2020, mit denen ein über die bisherigen Verpflichtungen hinausgehender Umweltschutz einschließlich der Verbesserung der Luftqualität angestrebt wird. Dazu gehört auch die Einführung einer Emissionshöchstmenge für Partikel (en: particulate matter (PM)). Nach dem Göteborg-Protokoll der UNECE aus dem Jahr 2012 müssen EU-Mitgliedsstaaten zwischen 2005 und 2020 ihre Emissionen von NH_3 um 6 % und von Partikeln um 22 % senken. Zur Senkung der Emissionen von $\text{PM}_{2,5}$ und PM_{10} ist es wichtig, Ammoniak als einen PM-Vorläufer zu kontrollieren. In einer aktuellen Studie mit drei chemischen Transportmodellen wurde herausgefunden, dass die Modelle die Bildung von Ammoniumpartikeln unterschätzen, und daraus geschlossen, dass der Einfluss von NH_3 auf die Bildung von PM größer ist als ursprünglich angenommen [14]. Daher dürfte die Einführung der oben genannten Ziele für das Jahr 2020 nicht ausreichen, die festgelegten Partikelgrenzwerte einzuhalten, und weitere lokale Maßnahmen für deren Einhaltung erforderlich machen.

Eine weitere Regelung zur Senkung der Ammoniakemissionen ist die Richtlinie über Industrieemissionen (en: Industrial Emissions Directive (IED)) (2010/75/EU), nach der Schweine- und Geflügelzuchtbetriebe (oberhalb festgelegter Betriebsgrößen) Emissionen mit den besten verfügbaren Techniken senken müssen. Zum Schutz von Vegetation und Ökosystemen wurden 2007 für die NH_3 -Konzentration geänderte kritische Werte (en: Critical Levels, CL) in Höhe von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel zum Schutz von Flechten/Moosen bzw. höheren Pflanzen unter Feldbedingungen als Ersatz für den früheren CL-Jahresmittelwert von $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beschlossen (siehe Tabelle 1). Ein monatlicher kritischer Wert von $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde einstweilig beibehalten, um mögliche Spitzenemissionen bei der Gülleausbringung (z. B. im Frühling) berücksichtigen zu können [15]. In Deutschland liegt die empfohlene Expositionsgrenze zum Schutz von Ökosystemen bei $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (TA Luft, Anhang 1, [16]).

Tabelle 1 — Zusammenfassung der Obergrenzen der NH_3 -Konzentration zum Schutz von Ökosystemen unter Feldbedingungen

Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Festlegung	Standorttypen
1	kritischer Wert (Jahresmittelwert) der UNECE für niedere Pflanzen (Flechten, Moose)	empfindliche Ökosysteme, in denen Flechten und Moose wichtige Bestandteile sind, z. B. ausgewiesene Gebiete zum Schutz der Natur und empfindlicher Arten, z. B. Natura-2 000-Gebiete
3	kritischer Wert (Jahresmittelwert) der UNECE für höhere Pflanzen	empfindliche Ökosysteme, in denen höhere Pflanzen wichtige Bestandteile sind, z. B. ausgewiesene Gebiete zum Schutz der Natur und empfindlicher Arten, z. B. Natura-2 000-Gebiete
10	Deutsche Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz: Maximum bei Anlagen, in deren Nähe ökologische Überwachung stattfindet	in der Nähe von Anlagen
23	kritischer Wert (Monatswert) der UNECE für Zeiten mit Emissionsspitzen, z. B. in Monaten mit Gülleausbringung	in unmittelbarer Nähe zu Emissionsquellen

Die Verbesserung der Kenntnisse zum Ammoniakgehalt in der Außenluft und in Quellnähe ist daher für die Bewertung folgender Aspekte wichtig:

- Umweltauswirkungen auf Ökosysteme (Beitrag zu Eutrophierungs- und Versauerungsprozessen);
- Beiträge zur Bildung von PM_{10} und $\text{PM}_{2,5}$;
- Wirksamkeit aktueller und zukünftiger Maßnahmen zur Senkung von Ammoniakemissionen.

Die einfachsten bis zu den modernsten Techniken zur Messung von atmosphärischem Ammoniak werden in Tabelle 2 vorgestellt.

Tabelle 2 — Zur Bestimmung atmosphärischer Ammoniak- und Ammoniumpartikelkonzentrationen geeignete Messverfahren

Messverfahren	Zeitauflösung	Literaturverweise
Integrative Verfahren: passiv		
Passivsammler	täglich bis monatlich	[17; 18; 19; 20]
Integrative Verfahren: aktiv		
einfache Denudersysteme mit getrennter chemischer Analyse	täglich bis monatlich	[17; 19; 21]
Ringspaltdenudersysteme (en: annular denuder systems (ADS)) mit getrennter chemischer Analyse	stündlich bis täglich	[22]
bedingungsabhängige Probenahme mit Denudern in verschiedenen Höhen (en: conditional time-averaged gradient (COTAG))	wöchentlich bis monatlich	[23]
Kontinuierlich: nasschemische Verfahren		
Ringspaltdenudersysteme mit direkter Analyse Membranstrippen mit direkter Analyse	stündlich oder öfter, je nach Aufbau	[24]
Dampfstrahl-Aerosolsammlersysteme für Gas und Aerosol	stündlich oder öfter, je nach Aufbau	[25; 26]
Kontinuierlich: optische Verfahren		
differentielle optische Absorptionsspektroskopie (en: Differential Optical Absorption Spectrometry (DOAS))	stündlich oder öfter, je nach Aufbau	[27]
Absorptionsspektroskopie mittels abstimmbarer Diodenlaser und Quantenkaskadenlaser (en: Tunable Diode Laser (TDL) bzw. Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometry (QCL AS))	stündlich oder öfter, je nach Aufbau	[28]
photoakustische Spektroskopie	stündlich oder öfter, je nach Aufbau	[29]
Chemilumineszenz mit katalytischer Umwandlung	stündlich oder öfter, je nach Aufbau	[30]

Integrative Probenahmeverfahren wie Passiv- und Aktivsammler liefern über die gewählte Probenahmedauer gemittelte NH_3 -Konzentrationen. Zu den Passivsammlern gehören im Handel erhältliche und in Forschungsprogrammen zum Erreichen spezifischer Forschungsanforderungen entwickelte Sammler. Eine vollständige Validierung von Passivsammelverfahren für Ammoniak nach der Europäischen Norm EN 13528-2 [31] ist kostenaufwendig und erfordert spezielle Anlagen, die nur an gut ausgestatteten metrologischen Instituten zur Verfügung stehen. Die Validierung der quantitativen Messung von Ammoniak durch den Vergleich mit Referenzverfahren ist für Ammoniak problematisch, da es derzeit kein anerkanntes Referenzverfahren gibt. Automatische kontinuierliche spektroskopische oder mit anderen Techniken arbeitende Messgeräte (Tabelle 2) stehen zwar im Handel zur Verfügung, aber es mangelt an robusten veröffentlichten Kalibrierdaten und -verfahren für Feldmessungen bei Umgebungskonzentrationen und -bedingungen [32].

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Probenahme und Analyse von NH_3 in Außenluft mit Passivsammlern fest.

Es kann für NH_3 -Messungen bei Außenluftkonzentrationen verwendet werden; Konzentrationsbereich und Expositionszeit sind aber sammlerabhängig. Dem Anwender wird daher empfohlen, einen den Messanforderungen entsprechenden Sammlertyp zu wählen und sich an die Herstellerangaben zu halten.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp/ui>

3.1
kombinierte Standardmessunsicherheit
kombinierte Standardunsicherheit
Standardmessunsicherheit, die man erhält, indem man die einzelnen Standardmessunsicherheiten verwendet, die den Eingangsgrößen des Modells der Messung beigeordnet werden

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.31] [33]

3.2
Extraktionsausbeute
Verhältnis der von einer Probenahmeverrichtung extrahierten zur aufgebrauchten Masse an Analyt

3.3
Passivsammler
Vorrichtung, die in der Lage ist, Proben von Gasen oder Dämpfen aus der Atmosphäre zu nehmen, wobei die Aufnahmerate durch physikalische Prozesse wie Gasphasendiffusion durch eine ruhende Luftschicht oder ein poröses Material und/oder Permeation durch eine Membran geregelt wird, jedoch nicht durch aktive Bewegung der Luft durch den Sammler

Anmerkung 1 zum Begriff: Aktiv bezieht sich üblicherweise auf die durch eine Pumpe hervorgerufene Luftbewegung.

[QUELLE: EN 13528-2:2002, 3.6] [31]

3.4

Aufnahmerate durch Diffusionsvorgänge

Rate, mit der der Passivsammler ein bestimmtes Gas oder einen bestimmten Dampf aus der Atmosphäre sammelt

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Aufnahmerate wird üblicherweise in den Einheiten (m^3/h), (ml/min) oder (cm^3/min) angegeben.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Einheit cm^3/min kann mit dem Faktor $1,67 \times 10^{-8}$ in die SI-Einheit m^3/s umgerechnet werden.

3.5

erweiterte Messunsicherheit

Produkt aus einer kombinierten Standardmessunsicherheit und einem Faktor, der größer als eins ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Faktor hängt von der Art der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ausgangsgröße des Modells der Messung ab sowie von der gewählten Überdeckungswahrscheinlichkeit.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Benennung „Faktor“ in dieser Definition bezieht sich auf Erweiterungsfaktor.

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.35]

3.6

Feldblindprobe

unbenutzter Sammler, der aus derselben für die NH_3 -Messung verwendeten Charge entnommen und in der gleichen Weise wie der für die NH_3 -Messung verwendete Sammler behandelt wird, mit der Ausnahme, dass dieser nicht zum Sammeln einer Probe verwendet wird

Anmerkung 1 zum Begriff: In Anlehnung an EN 14902:2005, 3.1.6.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Ergebnisse der Analyse von Feldblindproben werden verwendet, um Kontaminationen der Probe zu bestimmen, die aus deren Handhabung im Gelände und während des Transports resultieren.

[QUELLE: EN 1540:2011, 3.3.8] [34]

Anmerkung 3 zum Begriff: Eine Transportblindprobe ist eine spezielle Feldblindprobe. Eine Transportblindprobe wird an den Messort gebracht, bleibt ungeöffnet und wird unmittelbar nach Platzierung oder Abholung der Sammler ins Laboratorium zurückgebracht. Mit Transportblindproben kann die mögliche Verunreinigung der Sammler während des Transports überprüft werden, wenn die Feldblindproben einen unzulässig hohen Ammoniumgehalt aufweisen. Diese Blindprobe wird nur für Zwecke der Qualitätslenkung verwendet.

3.7

Laborblindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Charge wie die für die NH_3 -Messung verwendeten Sammler, der für die Dauer der Sammlung gelagert und gleichzeitig mit den exponierten Sammlern analysiert wird

3.8

Messunsicherheit

nichtnegativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Grundlage der verwendeten Information beigeordnet ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Bezüglich der Anmerkungen zur Definition siehe JCGM 200:2012.

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.26]

3.9

Standardmessunsicherheit

Standardunsicherheit

Messunsicherheit, ausgedrückt als eine Standardabweichung

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.30]

4 Beschreibung von Sammlern

4.1 Kurzbeschreibung

Der Passivsammler wird über eine gemessene Zeitspanne an der Luft exponiert. NH_3 diffundiert entlang einer Diffusionsstrecke mit definierten Dimensionen durch den Sammler und wird durch Reaktion auf einem sauren Sorbens gesammelt.

Die Bestimmung der Aufnahme­rate von NH_3 -Passivsammlern bei der Anwendung im Feld ist unerlässlich und kann erfolgen durch

- Berechnung anhand des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes (siehe EN 13528-3 [35] und Anhang E),
- Kalibrierung durch Exposition in Standardatmosphären, oder
- parallele Kalibrierungen mit einem anderen gut charakterisierten NH_3 -Messverfahren im Feld.

ANMERKUNG Denuder können als kostengünstiges Ersatz-Referenzverfahren verwendet werden, bis verbesserte kontinuierliche optische Verfahren zur Verfügung stehen.

Einzelheiten dieser Vorgehensweisen sind zu dokumentieren.

Für die Sammler können vom Hersteller ermittelte Aufnahme­raten zur Verfügung stehen. Bei Sammlern in Messnetzen werden die Aufnahme­raten häufig fortlaufend ermittelt. Anwender können auch eine lokale Aufnahme­rate berechnen. Aufnahme­raten sind auch in der Literatur dokumentiert (siehe [36] und Anhang D).

Die Aufnahme­rate im Feld wird von den lokalen Wetterbedingungen beeinflusst. Sammler können mit Schutzgehäusen versehen werden, um meteorologische Einflüsse zu minimieren. Dabei sollte der Anwender bei allen Sammlern einheitlich vorgehen. Idealerweise sollte der Einfluss des Gehäuses auf die Sammlerleistung festgestellt sein.

4.2 Umsetzung

Sammler müssen verschlossen sein und gekühlt, z. B. bei Temperaturen zwischen 0 °C und 4 °C, im Dunkeln aufbewahrt werden, um unerwünschte Reaktionen vor und nach der Exposition zu minimieren. Nach der Exposition müssen Sammler so bald wie möglich entsprechend den Herstellerangaben analysiert werden.

Es müssen immer Einweghandschuhe getragen werden, auch bei der Aufstellung der Sammler im Feld. Dadurch werden die Sammler vor Kontamination durch Kontakt mit der Haut geschützt. Auch sollte nicht direkt auf die Proben geatmet werden, da ausgeatmete Luft NH_3 enthält.

Die üblichen Sammlerausführungen werden nachfolgend kurz beschrieben.

4.3 Sammler des Röhrchentyps

Sammler des Röhrchentyps sind hohle zylindrische, senkrecht angeordnete Röhrchen. Eine Kappe am oberen Ende fixiert entweder ein Zellulosefilterpapier, einen Glasfaserfilter oder ein Gitter aus nichtrostendem Stahl, das mit einem das betreffende Gas sammelnden Sorptionsmittel beschichtet ist. Dieser Sammlertyp weist ein großes Verhältnis von Länge zu Querschnittsfläche des Röhrchens auf [15, 37]. Für die NH_3 -Probenahme werden als Sorptionsmittel Citronen-, Phosphor-, Phosphon-, Schwefel- und Weinsäure verwendet [38]. Die Analyse erfolgt mithilfe verschiedener Verfahren, darunter Ionenchromatographie, Fließinjektionsanalyse mit Leitfähigkeitsdetektion und Spektrophotometrie.

Die üblicherweise eingesetzte Ausführung dieses Sammlertyps ist das 3,5 cm kurze Membran-Diffusionsröhrchen.

Weitere Informationen sind Anhang A zu entnehmen.

4.4 Sammler des Plakettentyps

Sammler des Plakettentyps haben ein geringeres Verhältnis von Länge zu Fläche des Sammlerkörpers, mit erhöhter Empfindlichkeit gegenüber Sammlern vom Röhrchentyp [15, 37]. Es gibt unterschiedliche Typen mit unterschiedlicher Geometrie. Aufgrund der kurzen Diffusionsstrecke haben sie eine gasdurchlässige Barriere zur Verhinderung von durch Wind verursachter turbulenter Diffusion am Einlass (Verringerung der Aufnahme rate). Die Sorbentien zur Sammlung von Ammoniak sind dieselben wie beim Sammler des Röhrchentyps und auch zur Analyse werden dieselben Techniken angewendet.

Weitere Informationen sind Anhang B zu entnehmen.

4.5 Radiale Sammler

Beim radialen Passivsammler fungiert die zylindrische Außenfläche als Permeationsbarriere, durch die NH_3 diffundiert [39]. Ammoniakmoleküle bewegen sich achsparallel auf ein Absorptionsbett zu, das ebenfalls zylindrisch und koaxial zur Sammeloberfläche ist. Bei diesem Sammlertyp wird Phosphorsäure als Sorptionsmittel verwendet. Die Analyse der exponierten Sammler erfolgt mit verschiedenen Verfahren, z. B. Spektrophotometrie und Ionenchromatographie.

Weitere Informationen sind Anhang C zu entnehmen.

5 Berechnung der NH_3 -Konzentration

5.1 Massenkonzentration

Die NH_3 -Konzentration in der Außenluft unter den gegebenen Probenahmebedingungen wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$c = \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_4^+}} \cdot \frac{m_s - m_b}{e \cdot v \cdot t} \quad (1)$$

Dabei ist

c die NH_3 -Konzentration bei Umgebungsbedingungen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

M_{NH_3} die molare Masse von NH_3 in g/mol ;

$M_{\text{NH}_4^+}$ die molare Masse von NH_4^+ in g/mol ;

m_s die in der Probe ermittelte Ammoniummasse in μg ;

m_b der mittlere Laborblindwert für Ammonium in μg ;

ANMERKUNG 1 Bei üblichem Betrieb ist davon auszugehen, dass die Transport- und Feldblindproben ähnliche Ammoniummassen aufweisen wie die Laborblindprobe. Wenn der Transport- und/oder Feldblindwert höher ist als der Laborblindwert, kann der Transport- oder Feldblindwert subtrahiert werden. Dies ist eindeutig zu dokumentieren.

v die Aufnahmerate bei Umgebungsbedingungen während der Probenahme in m³/h;

e die Effizienz der Ammoniumextraktion;

ANMERKUNG 2 Es ist nicht erforderlich, die Effizienz der Ammoniumextraktion zu berücksichtigen, wenn sie sich nicht signifikant von 100 % unterscheidet oder wenn sie bereits in der Schätzung der Aufnahmerate enthalten ist.

t die Probenahmedauer in h.

ANMERKUNG 3 Die Aufnahmerate kann in µg/(nmol/mol)/min angegeben werden, wobei c in nmol/mol angegeben wird.

5.2 Umrechnung auf Normbedingungen von Temperatur und Druck

Die Massenkonzentration von NH₃ in Luft bei der Exposition wird bei Umgebungstemperatur und -druck mit Gleichung (1) berechnet. Diese Massenkonzentration muss, wie in Richtlinie 2008/50/EU [40] gefordert und z. B. in EN 16339 [41] definiert, nach Gleichung (2) auf Normbedingungen von Temperatur und Druck bezogen werden:

$$c_{\text{STP}} = c \cdot \frac{T}{293} \cdot \frac{101,3}{P} \quad (2)$$

Dabei ist

c_{STP} die NH₃-Konzentration bei Normtemperatur und -druck in µg/m³;

c die NH₃-Konzentration bei Umgebungsbedingungen in µg/m³;

T die durchschnittliche Temperatur bei der Exposition in K;

P der durchschnittliche Druck bei der Exposition in kPa.

ANMERKUNG Temperatur- und Druckdaten können von in der Nähe gelegenen Wetterstationen bezogen werden.

6 Qualitätslenkung/Qualitätssicherung

6.1 Qualitätslenkung

Für jede Analysenreihe müssen folgende Prüfungen durchgeführt und dokumentiert werden:

- a) Sichtprüfung jedes Sammlers vor und nach Exposition. Sammler mit sichtbaren Beschädigungen oder Kontaminationen sind zu verwerfen. Dies ist im Bericht festzuhalten;
- b) Analyse von Feld-, Transport- und/oder Laborblindproben für jede Sammlercharge, um Verunreinigungen von Sammlern beim Transport, im Feld und bei der anschließenden Lagerung und Handhabung festzustellen;
- c) Analyse von Kalibrierlösungen, um Gerätedrift festzustellen und geeignete Rekalibrierintervalle, z. B. zu Beginn jedes Tages, festzulegen. Falls das Ergebnis der Kalibrierprüfung außerhalb der erwarteten Leistungskriterien des Instruments liegt, dann ist eine weitere Untersuchung zum Nachweis seines korrekten Funktionierens erforderlich.

ANMERKUNG Bei einer linearen Kalibrierkurve kann die Prüfung mit mindestens 3 Kalibrierpunkten (null, 50 % des Kalibrierbereichs und Messbereichsendwert) durchgeführt werden.

In regelmäßigen Abständen sind die folgenden Prüfungen durchzuführen und zu dokumentieren:

- d) Analyse der Reagenzlösungen zur Ermittlung von Änderungen der Reagenzienblindwerte;
- e) Bestimmung der Extraktionsausbeute durch Dotieren von Sammlern mit bekannten Ammoniummassen und anschließender Ermittlung der Wiederfindung;
- f) zweifache Analyse von Probenextrakten zur Überprüfung der Wiederholpräzision der Analyse;
- g) Analyse von im Feld parallel entnommenen Proben zur Überprüfung der Vergleichpräzision;
- h) Überprüfung der Empfindlichkeit des angewandten Analyseverfahrens (z. B. Steigung der Kalibrierkurve). Bei der routinemäßigen NH_3 -Überwachung mit Passivsammlern ist es erforderlich, ergänzende Maßnahmen der Qualitätslenkung (z. B. Gerätedrift) zu ergreifen, um eine zuverlässige Analyse über die Zeit sicherzustellen;
- i) Prüfung der Abwesenheit von Ammonium bei neuen Sammlern und wiederverwendeten Komponenten von Passivsammlern.

Korrekturmaßnahmen sind bei Überschreitung der internen, vom Anwender festgelegten Grenzen für die Qualitätslenkung und entsprechend den QA/QC-Verfahren des Labors durchzuführen, um die Qualität der Ergebnisse von NH_3 -Messungen sicherzustellen.

6.2 Qualitätssicherung

Das Verfahren ist von einer zuständigen Stelle (oder zuständigen Stellen) durchzuführen. Die zuständige(n) Stelle(n) müssen nachweisen können, dass die Anforderungen international anerkannter Normen für Prüflaboratorien erfüllt werden.

ANMERKUNG 1 EN ISO/IEC 17025 [42] ist die geltende, international anerkannte harmonisierte Norm.

ANMERKUNG 2 Eine formale Akkreditierung durch ein Mitglied der European Accreditation Organization nach EN ISO/IEC 17025 ist ein Nachweis der Konformität.

7 Bericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- Typ des verwendeten Sammlers;
- vollständige Kennzeichnung des (der) Sammler;
- Probenahmeort(e), Probenahmedauer(n);
- mittlerer Luftdruck und mittlere Temperatur während der Probenahme, sofern relevant;

ANMERKUNG 1 Mittlerer Luftdruck und mittlere Temperatur können aus Daten von in der Nähe gelegenen Wetterstationen gewonnen werden.

- alle bei den Messungen beobachteten Auffälligkeiten;
- Wert(e) der verwendeten NH_3 -Aufnahmerate(n) mit Unsicherheit und Quellenangabe;
- angewandtes Analyseverfahren;