

DIN EN 17346

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

ICS 13.040.20

Einsprüche bis 2019-03-25

Entwurf

**Außenluftqualität –
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ammoniak mit
Passivsammlern;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17346:2019**

Ambient Air Quality –
Standard method for the determination of the concentration of ammonia by diffusive
sampling;
German and English version prEN 17346:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-01-25 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-
Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de,
sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an krdl@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im
Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-
Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss,
40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39, VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 97 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17346:2019) 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.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Außenluftqualität — Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ammoniak mit Passivsammlern

Ambient Air Quality — Standard method for the determination of the concentration of ammonia by diffusive sampling

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Beschreibung von Sammlern	10
4.1 Allgemeines	10
4.2 Sammler vom Röhrchentyp	10
4.3 Sammler vom Plakettentyp	10
4.4 Radiale Sammler	10
5 Berechnung der Ammoniakkonzentration	11
5.1 Massenkonzentration	11
5.2 Umrechnung auf Normbedingungen von Temperatur und Druck	11
6 Qualitätslenkung/Qualitätssicherung	12
6.1 Qualitätslenkung	12
6.2 Qualitätssicherung	13
7 Bericht	13
8 Leistungsanforderungen und Messunsicherheit	14
8.1 Zu bewertende Parameter und Leistungsanforderungen	14
Anhang A (informativ) Sammler vom Röhrchentyp	15
A.1 Sammler vom Röhrchentyp (Typ 1)	15
A.1.1 Sammlerausführung	15
A.1.2 Extraktion und Analyse	15
A.1.3 Anwendungsbereich und -bedingungen	16
Anhang B (informativ) Sammler vom Plakettentyp	17
B.1 Sammler vom Plakettentyp (Typ 1)	17
B.1.1 Sammlerausführung	17
B.1.2 Extraktion und Analyse	18
B.1.3 Anwendungsbereich und -bedingungen	19
B.2 Sammler vom Plakettentyp (Typ 2)	19
B.2.1 Sammlerausführung	19
B.2.2 Extraktion und Analyse	20
B.2.3 Anwendungsbereich und -bedingungen	23
B.3 Sammler vom Plakettentyp (Typ 3)	23
B.3.1 Sammlerausführung	23
B.3.2 Extraktion und Analyse	24
B.3.3 Anwendungsbereich und -bedingungen	24
B.4 Sammler vom Plakettentyp (Typ 4)	25
B.4.1 Sammlerausführung	25
B.4.2 Anwendungsbereich und -bedingungen	27
Anhang C (informativ) Radiale Sammler	29
C.1 Radiale Sammler (Typ 1)	29

C.1.1	Sammlerausführung.....	29
C.1.2	Extraktion und Analyse.....	30
C.1.3	Anwendungsbereich und -bedingungen.....	31
Anhang D (informativ) Zusammenfassung von Aufnahmearten von Passivsammlern.....		33
Anhang E (normativ) Schätzung der Aufnahmearten der Sammler.....		34
Anhang F (informativ) Messunsicherheit.....		37
F.1	Berechnung der Unsicherheit.....	37
F.1.1	Modellgleichung.....	37
F.1.2	Kombinierte Standardunsicherheit.....	37
F.1.3	Erweiterte relative Messunsicherheit.....	38
F.1.4	Unsicherheitsbeiträge.....	38
Literaturhinweise.....		44

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17346:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Atmosphärisches Ammoniak (NH_3) ist ein Schadstoff mit hoher Relevanz für die Umwelt, der sich nachteilig auf Wälder, Artenzusammensetzung naturnaher Ökosysteme und Böden auswirkt [1 – 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 – 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 – 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 von 1999 und später in die Richtlinie über nationale Emissionshöchstmengen (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 Eutrophierungs- und Versauerungseffekte. Die Überarbeitung des Göteborg-Protokolls (2012) und der NEC-Richtlinie (2016) führte zu neuen, strengeren Emissionshöchstmengen für 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 (PM). Nach dem Göteborg-Protokoll der UNECE von 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 geschlossen, dass der Einfluss von NH_3 auf die Bildung von PM größer ist als ursprünglich angenommen. Daher dürfte die Einführung der oben genannten Ziele für 2020 nicht ausreichen, um die festgelegten Partikelgrenzwerte einzuhalten, und weitere lokale Maßnahmen für deren Einhaltung dürften erforderlich sein [14].

Eine weitere Regelung zur Senkung der Ammoniakemissionen ist die Richtlinie über Industrieemissionen (IED) (2010/75/EU), nach der Schweine- und Geflügelzuchtbetriebe (oberhalb festgelegter Betriebsgrößen) Emissionen mit den besten verfügbaren Techniken senken müssen. In Deutschland liegt die empfohlene Expositionsgrenze zum Schutz von Ökosystemen bei $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (TA Luft, Anhang 1, [15]). Zum Schutz von Vegetation und Ökosystemen wurden 2007 geänderte „kritische Werte“ (en: Critical Levels, CL) für NH_3 -Konzentrationen von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel zum Schutz von Moosen bzw. der Vegetation unter Feldbedingungen als Ersatz für den früheren CL-Jahresmittelwert von $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beschlossen. 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 ([16]).

Tabelle 1 — Zusammenfassung kritischer NH₃-Werte für Ökosysteme unter Feldbedingungen

Konzentration (µg/m ³)	Festlegung	Standorttypen
1	Kritische Werte nach UNECE für niedere Pflanzen (Flechten, Moose, Laubmoose)	Natura 2 000-Standorte: Habitat-Richtlinie. Hintergrundgebiete und naturnahe Gebiete
3	Kritische Werte nach UNECE für höhere Pflanzen	Empfindliche Lebensräume
10	Deutsche Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz: Maximum in der Nähe von Einrichtungen zur ökologischen Überwachung stattfindet	In der Nähe von Anlagen
23	Monatlicher kritischer Wert (nur für die 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 PM₁₀ und PM_{2,5};
- Wirksamkeit aktueller und zukünftiger Minderungsmaßnahmen zur Senkung von Ammoniakemissionen.

Die verfügbaren Techniken zur Messung von atmosphärischem Ammoniak werden in Tabelle 2 vorgestellt.

Tabelle 2 — Messverfahren zur Bestimmung atmosphärischer Ammoniak- und Ammoniumpartikelkonzentrationen

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 (ADS) mit getrennter chemischer Analyse	stündlich bis täglich	[22]
Bedingungsabhängige Probenahme mit Denudern in verschiedenen Höhen (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 (DOAS)	stündlich oder öfter, je nach Aufbau	[27]
Absorptionsspektroskopie mittels abstimmbarer Diodenlaser und Quantenkaskadenlaser (TDL bzw. 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 entwickelte Sammler. Eine vollständige Validierung von Passivsammelverfahren für Ammoniak nach der Europäischen Norm EN 13528-2 [31] ist kostenaufwendig und erfordert zudem 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 nicht möglich, da es derzeit kein anerkanntes Referenzverfahren gibt. Automatische kontinuierliche spektroskopische oder mit anderen Techniken arbeitende Messgeräte, wie sie für andere anorganische Gase eingesetzt werden, können für Messungen bei Umgebungskonzentrationen und -bedingungen nicht stabil kalibriert werden.

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, sich nach den Herstellerangaben zu richten.

ANMERKUNG Denuder dürfen als provisorische Referenzverfahren verwendet werden, bis verbesserte kontinuierliche optische Verfahren zur Verfügung stehen.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen für dieses 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:

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

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

[QUELLE: JGCM 200:2012] [32]

3.2 Extraktionsausbeute

Verhältnis der von einer Probenahmeverrichtung extrahierten zur aufgebrauchten Masse an Analyt

3.3 Passivsammler

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

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

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

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 $1,67 \times 10^{-10}$ 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

[QUELLE: JCGM 200:2012]

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.

3.6

Feldblindprobe

verschlossener Sammler aus derselben Charge wie die für die NH_3 -Messung verwendeten Sammler, der ungeöffnet zum Messort genommen und nach beendeter Probenahme mit den exponierten Sammlern zurück transportiert wird

Anmerkung 1 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 Passivsammler ins Laboratorium zurück gebracht. 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 Sammlercharge wie die für die NH_3 -Messung verwendeten Sammler, der in einem Kühlschrank aufbewahrt wird, während die Probenahme mit den exponierten Sammlern erfolgt

3.8

Standardmessunsicherheit

Messunsicherheit, ausgedrückt als eine Standardabweichung

[QUELLE: JGCM 200:2012]

3.9

(Mess-)Unsicherheit

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 Fußnoten zu dieser Definition wird auf das bezogene Dokument JGCM 200:2012 verwiesen.

[QUELLE: JGCM 200:2012]

4 Beschreibung von Sammlern

4.1 Allgemeines

Der Passivsammler wird über eine gemessene Zeitspanne an der Luft exponiert. NH_3 diffundiert durch die Diffusionsstrecke des Sammlers und wird durch Reaktion auf dem entsprechenden Sorptionsmittel gesammelt.

Die Aufnahme­rate wird entweder durch numerische Berechnung anhand des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes (siehe EN 13528-3 [33]) über eine Kalibrierung durch Exposition in Standardatmosphären oder durch parallele Kalibrierungen im Vergleich zu einem anderen gut charakterisierten Verfahren im Feld ermittelt.

Die üblichen Sammlertypen werden nachfolgend kurz beschrieben.

4.2 Sammler vom Röhrchentyp

Sammler vom Röhrchentyp sind hohle zylindrische Röhrchen, die senkrecht angeordnet werden. Eine Kappe an den oberen Enden fixiert entweder ein Zellulosefilterpapier, einen Glasfaserfilter oder ein Gitter aus nichtrostendem Stahl, das mit einem das relevante Gas sammelnden Sorptionsmittel beschichtet ist. Dieser Sammlertyp weist ein großes Verhältnis von Länge zu Fläche des Röhrchens auf [15, 34]. Für die Ammoniakprobenahme werden als Sorptionsmittel Zitronen-, Phosphor-, Phosphon-, Schwefel- und Weinsäure verwendet [35]. Die Analyse erfolgt mithilfe verschiedener Verfahren, darunter Ionenchromatographie, Fließinjektionsanalyse mit Leitfähigkeitsdetektion und Spektrophotometrie.

Es gibt eine häufig eingesetzte Ausführung der Sammler vom Röhrchentyp, das 3,5 cm kurze Diffusionsröhrchen mit Membran.

Weitere Informationen sind Anhang A zu entnehmen.

4.3 Sammler vom Plakettyp

Sammler vom Plakettyp haben ein geringeres Verhältnis von Länge zu Fläche des Sammlerkörpers bei erhöhter Empfindlichkeit gegenüber Sammlern vom Röhrchentyp [15, 34]. 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 (Windeinfluss auf die Aufnahme­rate). Dieser Sammlertyp enthält ein Sorptionsmittel mit Bor-, Zitronen-, Phosphor-, Phosphon-, Schwefel- und Weinsäure. Die Analyse erfolgt mithilfe verschiedener Verfahren, darunter Ionenchromatographie, Fließinjektionsanalyse mit Leitfähigkeitsdetektion und Spektrophotometrie.

Weitere Informationen sind Anhang B zu entnehmen.

4.4 Radiale Sammler

Beim radialen Passivsammler fungiert die zylindrische Außenfläche als Diffusionsmembran fungiert [36]. Ammoniakmoleküle bewegen sich achsparallel auf ein Absorptionsbett zu, das ebenfalls zylindrisch und koaxial zur Sammeloberfläche ist. Bei diesem Sammlertyp wird Phosphorsäure als Sorptionsmittel verwendet. Exponierte Sammler werden mit verschiedenen Verfahren, darunter Spektrophotometrie, Fließinjektionsanalyse und Ionenchromatographie analysiert.

Weitere Informationen sind Anhang C zu entnehmen.

5 Berechnung der Ammoniakkonzentration

5.1 Massenkonzentration

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

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

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 die in der mittleren Laborblindprobe ermittelte Ammoniummasse in μg ;

ANMERKUNG 1 Bei üblichen Betrieb ist davon auszugehen, dass die Transport- und Feldblindproben im Vergleich zur Laborblindprobe ähnliche Ammoniummassen aufweisen. Wenn die Transport- und/oder Feldblindprobe größer als die Laborblindprobe ist, kann die Transport- oder Feldblindprobe für die Subtraktion verwendet werden. Dies ist zu dokumentieren.

v die Aufnahme rate bei Umgebungsbedingungen während der Probenahme in m^3/h ;

Die Aufnahme rate darf in $\mu\text{g}/(\text{nmol}/\text{mol})/\text{min}$ angegeben werden, wobei C in nmol/mol angegeben wird.

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 Aufnahme rate enthalten ist.

t die Probenahmedauer in h.

5.2 Umrechnung auf Normbedingungen von Temperatur und Druck

Die Massenkonzentration von NH_3 bei der Exposition in Luft wird bei Umgebungstemperatur und -druck mithilfe von Gleichung (1) berechnet. Diese Massenkonzentration muss nach EN 13528-2 [31] anhand von 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 NH_3 -Konzentration bei Normtemperatur und -druck in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

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

T die durchschnittliche Temperatur bei der Exposition in K;

P der durchschnittliche Druck bei der Exposition in kPa.

6 Qualitätslenkung/Qualitätssicherung

6.1 Qualitätslenkung

Für jede Analysenreihe müssen die folgenden Prüfungen durchgeführt und dokumentiert werden. Bei Überschreitung der vom Anwender festgelegten Grenzen müssen in Übereinstimmung mit den QA/QC-Verfahren des Labors Korrekturmaßnahmen durchgeführt werden, um die Qualität der NH_3 -Messergebnisse sicherzustellen.

ANMERKUNG Jeder Sammler wird auf Verunreinigungen, z. B. Vogelkot oder Gülle, überprüft. Die Sammler mit sichtbaren Verunreinigungen werden aussortiert und dies im Bericht festgehalten.

- a) Für jede Sammlercharge Analyse von Feldblindproben, Transportblindproben und/oder Laborblindproben, um Verunreinigungen von Sammlern beim Transport, im Feld und bei der anschließenden Lagerung und Handhabung vor der Analyse zu ermitteln;
- b) Analyse von Kalibrierprüflösungen, um Gerätedrift festzustellen und geeignete Rekalibrierintervalle festzulegen. Die Kalibrierungsprüfung muss an mindestens 3 Punkten (null, 50 % des Kalibrierbereichs und Messbereichsendwert) zu Beginn jedes Tags durchgeführt werden, an dem die Sammler analysiert werden, und in regelmäßigen Abständen, die das Erkennen einer Drift des Analysensystems während einer Analysenreihe ermöglichen.
- c) Analyse von Laborblindproben zur Ermittlung von Verunreinigungen bei der Vorbereitung oder Lagerung von Sammlern; mindestens ein Sammler muss für jede neu hergestellte Sammlercharge analysiert werden;

In regelmäßigen Abständen müssen die folgenden Prüfungen durchgeführt und dokumentiert werden:

- d) Analyse der Reagenzlösungen zur Ermittlung von Schwankungen bei Reagenzienblindwerten;
- e) Bestimmung der Extraktionseffizienz durch Dotieren beschichteter Sammler mit bekannten Ammoniummassen und anschließender Ermittlung ihrer Wiederfindung;

ANMERKUNG Es ist nicht erforderlich, den Wirkungsgrad der Ammoniumextraktion zu berücksichtigen, wenn er sich nicht signifikant von 100 % unterscheidet oder wenn er bereits in der Schätzung der Aufnahme rate enthalten ist.

- f) zweifache Analyse von Probenextrakten zur Überprüfung der Wiederholpräzision der Analyse;
- g) Analyse von im Feld parallel entnommenen Proben zur Überprüfung der Verfahrenspräzision;
- h) Überprüfung der Empfindlichkeit des angewandten Analyseverfahrens (z. B. die Steigung der Kalibrierkurve). Bei der routinemäßigen NH_3 -Überwachung mit Passivsammlern ist es erforderlich, weitere Maßnahmen der Qualitätslenkung (z. B. Gerätedrift) zu ergreifen, die die ordnungsgemäße Analyse über die Zeit sicherstellen;
- i) Überprüfung der relevanten Abmessungen der verschiedenen Teile der Sammler in geeigneten Zeitabständen, um signifikante Abweichungen festzustellen; die Abmessungen des Sammlers beeinflussen direkt die Aufnahme rate.
- j) Werden Komponenten von Passivsammlern wiederverwendet, muss nach deren Reinigung festgestellt werden, dass kein Ammonium mehr vorhanden ist, indem ein repräsentativer Satz gereinigter Komponenten einer Extraktion unterzogen wird und die Extrakte anschließend analysiert werden. Wenn das Prüfergebnis die Kriterien nicht erfüllt, müssen alle Materialien erneut gereinigt oder ersetzt werden.

6.2 Qualitätssicherung

Die Eignungsprüfungen müssen von einer zuständigen Stelle durchgeführt werden. Die Eignungsprüfungen müssen von oder im Auftrag der zuständigen Behörde anerkannt werden. Die die erforderlichen Prüfungen durchführende zuständige Stelle muss in der Lage sein, nachzuweisen, dass ihre Arbeit die Anforderungen international anerkannter Normen für Prüflaboratorien erfüllt.

ANMERKUNG 1 EN ISO/IEC 17025 [37] ist die geltende, international anerkannte harmonisierte Norm.

ANMERKUNG 2 Eine formale Akkreditierung durch eine Mitgliedskörperschaft der Europäischen Akkreditierungsstelle nach EN ISO/IEC 17025 stellt einen Nachweis der Konformität dar.

7 Bericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Informationen enthalten:

- Typ des verwendeten Sammlers;
- vollständige Kennzeichnung des (der) Sammler;
- Probenahmeort(e), Probenahmedauer(n);
- durchschnittlicher Luftdruck und durchschnittliche Temperatur während der Probenahme, falls relevant;

ANMERKUNG 1 Der durchschnittliche Luftdruck und die durchschnittliche Temperatur können aus Daten von nahegelegenen meteorologischen Stationen gewonnen werden.

- alle bei den Messungen beobachteten Auffälligkeiten;
- Wert(e) der verwendeten NH_3 -Aufnahmerate(n) mit Angabe der Unsicherheit und Referenz;
- angewandtes Analyseverfahren;
- Analyseergebnisse;
- ermittelte NH_3 -Konzentrationen mit Angabe der Unsicherheit;
- alle Abweichungen von den in dieser Europäischen Norm beschriebenen Verfahren;
- die für die Überprüfung der Analyse, der Berechnung der Prüfergebnisse und deren Unsicherheiten verantwortliche Person.

ANMERKUNG 2 Weitere Metadaten wie an Durchführung und Analyse beteiligte Personen dürfen enthalten sein.

Die folgenden Angaben brauchen nicht in den Prüfbericht aufgenommen werden, müssen jedoch auf Anfrage zur Verfügung gestellt werden:

- Datum der Vorbereitung und das Verfahren zur Vorbereitung des Sammlers, oder, wenn handelsübliche Sammler verwendet werden, der Kennzeichnungscode der Sammlerserie;
- Ergebnisse für die Feld-/Transportblindproben;
- Höhe der Probennahme.

8 Leistungsanforderungen und Messunsicherheit

8.1 Zu bewertende Parameter und Leistungsanforderungen

Die in Tabelle 3 genannten Parameter tragen zur Unsicherheit der mit Passivsammlern und anschließender Analyse gemessenen NH_3 -Konzentrationen bei.

Tabelle 3 — Unsicherheitsparameter und Mindestanforderungen für eine einzelne Expositionsdauer von Passivsammlern

Unsicherheitsquelle	Symbol	Kriterium
Luftprobenvolumen		
Aufnahmerate	v	Relative Unsicherheit $\leq 10 \%$
Probenahmedauer	t	Relative Unsicherheit $\leq 0,2 \%$
Mittlere Lufttemperatur während der Exposition für die Umrechnung auf Normtemperatur und -druck	T	Relative Unsicherheit $\leq 2 \%$
Mittlerer Luftdruck während der Exposition für die Umrechnung auf Normtemperatur und -druck	P	Relative Unsicherheit $\leq 2 \%$
Extraktionseffizienz	E	In der tatsächlichen Aufnahmerate berücksichtigt; wenn sie getrennt berechnet wird, muss die relative Unsicherheit $\leq 5 \%$ betragen
Ermittelte Ammoniummasse		
Konzentration der Kalibrierstandards	m_{CS}	Relative Unsicherheit $\leq 3 \%$, Nullkonzentration ausgenommen
Abweichung von der Linearität der Kalibrierfunktion	δ_i	Relative Residuen über den Kalibrierbereich $\leq 2 \%$, null ausgenommen
Drift der Messwerte zwischen Kalibrierungen	D	$\leq 5 \%$
Wiederholpräzision der Analyse	R	$\leq 5 \%$

Eine aktuelle Laborstudie hat gezeigt, dass die erweiterte Messunsicherheit im Bereich von $1 - 23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Sammler vom Röhrchen- und Plakettyp im Bereich von 10% – 12% und für Sammler vom Radialtyp zwischen 15% – 23% liegt. Die Sammler vom Röhrchentyp und Plakettyp wurden 4 Wochen, die Sammler vom Radialtyp 2 Wochen exponiert [38].

Für die erweiterte Messunsicherheit von Passivsammlern nach Ferm siehe VDI 3869-4 [60].

Anhang A (informativ)

Sammler vom Röhrchentyp

A.1 Sammler vom Röhrchentyp (Typ 1)

A.1.1 Sammlerausführung

Es gibt eine häufig eingesetzte Ausführung der Sammler vom Röhrchentyp, das 3,5 cm kurze Diffusionsröhrchen mit Membran.

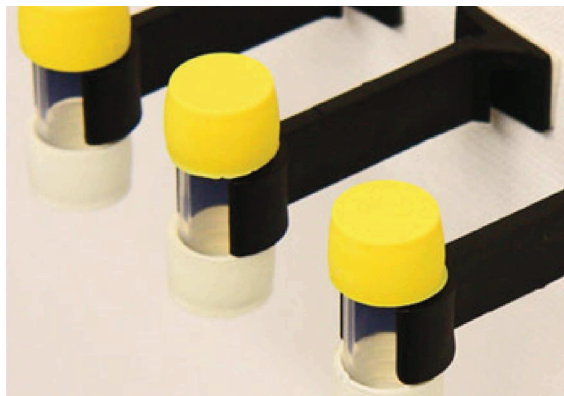


Bild A.1 — Sammler vom Röhrchentyp (Typ 1)

Sammler vom Röhrchentyp (Typ 1) bestehen aus einem hohlen zylindrischen Röhrchen, das senkrecht angeordnet ist. Eine Kappe an den oberen Enden fixiert entweder ein Filterpapier oder ein Gitter aus nichtrostendem Stahl, das mit einem das relevante Gas sammelnde Absorptionsmittel beschichtet ist. Für die NH_3 -Probenahme wurde eine Reihe an Säuren verwendet, darunter Zitronen-, Phosphor-, Phosphon-, Schwefel- und Weinsäure [39]. Das untere Ende ist mit einer Membran verschlossen [40].

Sammler vom Röhrchentyp (Typ 1) haben eine gasdurchlässige Membran am Einlass, die eine turbulenzfreie Luftschicht im Sammler erzeugt [41]. Die Membran erzeugt jedoch einen zusätzlichen Widerstand gegen Gasdiffusion, der beim Ermitteln der effektiven Aufnahmezeit eines Sammlers berücksichtigt werden sollte.

A.1.2 Extraktion und Analyse

Mit Säure imprägnierte Gitter in Diffusionsröhrchen werden üblicherweise mit deionisiertem Wasser extrahiert und mit einem IC-Verfahren analysiert. Dieses Analyseverfahren ist bei kommerziellen Laboren verfügbar. Andere Labore verwenden andere Techniken, zum Beispiel verwendet Sutton et al. [18] das Verfahren der Fließinjektionsanalyse Leitfähigkeitsdetektion ([42]).

A.1.3 Anwendungsbereich und -bedingungen

Die von Herstellern oder Wissenschaftlern empfohlenen Anwendungsbereiche Anwendungsbedingungen sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Tabelle A.1 — Leistungsdaten von Sammlern vom Röhrchentyp (Typ 1)

Parameter	Wert(e)
Aufnahmerate	3,27 ml/min 2,53 ml/min 2,70 ml/min
Arbeitsbereich	1-35 µg/m ³
Probenahmedauer	Wöchentlich – 8 Wochen
Nachweisgrenze	0,3 µg/m ³ bei einer Exposition von 4 Wochen < 1,5 µg/m ³ bei einer Exposition von 4 Wochen
Äußere Einflüsse: Windgeschwindigkeit Temperatur Relative Feuchte	Einfluss der Windgeschwindigkeit < 10 % bis zu 4,5 m/s mit Schutzgehäusen T: kein Einfluss zwischen 10 °C und 30 °C RF: kein Einfluss zwischen 20 % und 80 %
Lagerung	Vor Verwendung: 8 Wochen ab Präparation
Störungen	Möglicherweise NH ₄ ⁺ enthaltende Partikel flüchtiger Aerosole auf die permeable Membran. Wird durch Entfernen der Membran nach der Probenahme und dem dichten Verschließen des Einlasses mit einer sauberen Kappe vermieden.
Erweiterte Messunsicherheit	12 % bei einem Niveau von 1 µg/m ³ , Laborbedingungen

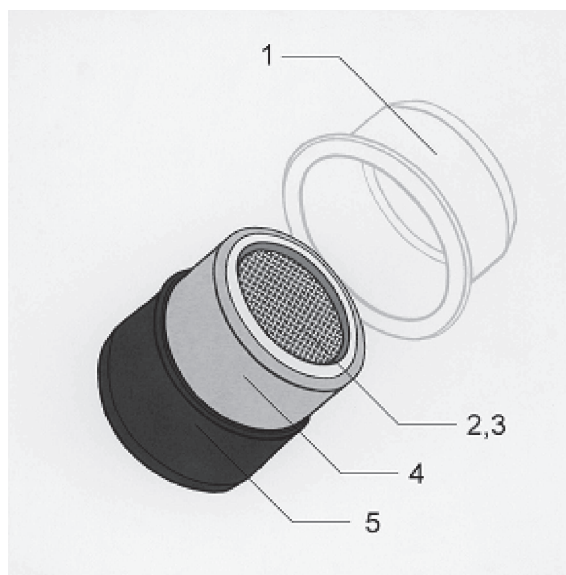
Anhang B (informativ)

Sammler vom Plakettentyp

B.1 Sammler vom Plakettentyp (Typ 1)

B.1.1 Sammlerausführung

Der Sammler vom Plakettentyp (Typ 1) sammelt Ammoniakmoleküle auf einem absorbierenden Material, das mit Phosphorsäure imprägniert ist. NH_3 wird somit als Ammoniumphosphat auf dem absorbierenden Material gesammelt. Bild B.1 zeigt den schematischen Aufbau des Sammlers. Er besteht aus einem Polypropylengehäuse (Sammlerbehälter) mit einem Innendurchmesser von 23 mm und einer Länge von 20 mm. Die Öffnung ist mit einem Windschutz (Glasfaser und Stahlgitter) versehen, um den Einfluss des Winds auf die Aufnahme zu verringern. Zudem sollten die Sammler in einem Schutzgehäuse angebracht werden, um die Einflüsse durch Umgebungsfaktoren (z. B. Wind, Regen, Sonnenlicht) zu minimieren, siehe Bild B.2.



Legende

- | | | | |
|---|-------------|---|----------------|
| 1 | Kappe | 4 | Sammlergehäuse |
| 2 | Glasfaser | 5 | feste Kappe |
| 3 | Stahlgitter | | |

Bild B.1 — Schematische Darstellung des Sammlers vom Plakettentyp (Typ 1)

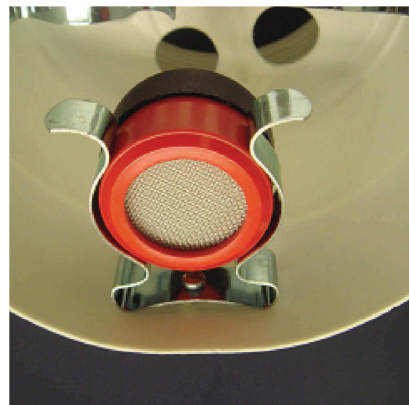


Bild B.2 — Schutzgehäuse für Sammler (links) und Befestigung eines Sammlers mit Klemmen (rechts)

B.1.2 Extraktion und Analyse

Durch Reaktion von Phenol mit alkalischem Natriumhypochlorit entsteht der blaue Farbstoff Indophenol. Diese Reaktion wird durch die Zugabe von Natriumnitroprussid als Katalysator beschleunigt. Es dürfen zwei Lösungstypen verwendet werden:

- Lösung I: 10 g Phenol, 50 mg Natriumnitroprussid, mit hochreinem Wasser auf 1 l aufgefüllt;
- Lösung II: 5 g Natriumhydroxid, 4,2 ml Natriumhypochlorit (12 % verfügbares Chlor), mit hochreinem Wasser (spezifischer Widerstand größer oder gleich 18 M Ω cm bei 298 K) auf 1 l aufgefüllt.

Der Glasfaserfilter wird aus dem Sammler entnommen und in ein 10-ml-Polypropylenröhrchen gegeben. Es werden 2,0 ml Wasser hinzugefügt und gründlich mit einem Vortexer geschüttelt. Anschließend werden 1,0 ml Reagenz I und 1,0 ml Reagenz II zugefügt. Nach 30 min Farbentwicklung wird die Probe zentrifugiert und die Absorption der Probe bei 630 nm spektrophotometrisch gemessen.

B.1.3 Anwendungsbereich und -bedingungen

Die Leistungsdaten werden jährlich entsprechend dem zugehörigen Qualitätsbericht überarbeitet.

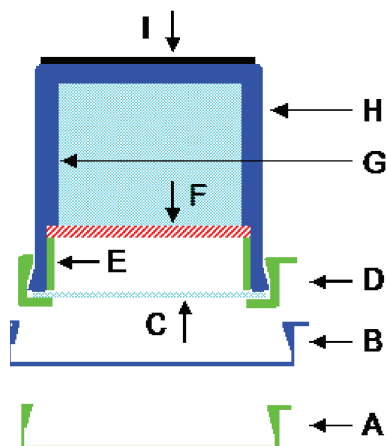
Tabelle B.1 — Leistungskennwerte von Sammlern vom Plakettyp vom Typ 1

Parameter	Wert(e)
Aufnahmerate	31,5 ml/min bei 20 °C
Arbeitsbereich	0,5 – 30 µg/m ³
Probenahmedauer	2 – 4 Wochen
Nachweisgrenze	0,2 µg/m ³ bei einer Expositionszeit von einem Monat
Äußere Einflüsse: Windgeschwindigkeit Temperatur Luftfeuchte	Einfluss der Windgeschwindigkeit < 10 % bis zu 4,5 m/s mit Schutzgehäusen kein Einfluss zwischen 10 °C und 30 °C kein Einfluss zwischen 20 % und 80 %
Lagerung	Vor Verwendung: 6 Monate Nach Exposition: 2 Monate
Störungen	Ammoniumpartikel werden nicht gesammelt
Erweiterte Messunsicherheit	29,3 % bei einem Niveau von 1 µg/m ³ bis 5 µg/m ³

B.2 Sammler vom Plakettyp (Typ 2)

B.2.1 Sammlerausführung

Der Passivsammler vom Plakettyp (Typ 2) wurde vom Centre for Ecology & Hydrology im Vereinigten Königreich entwickelt [41]. Der Sammler (Legende Bild B.3) besteht aus einem runden Polyethylenzylinder (Höhe 26 mm, Durchmesser 27 mm) mit einem offenen Ende. Eine innere Verstärkung (G, Höhe 17 mm) stützt einen Filter (F, Durchmesser 24 mm). Der Filter ist mit einer Säure, beispielsweise Zitronensäure, zur Erfassung des Ammoniaks beschichtet. Er wird von einem Polyethylenring (E, Höhe 6 mm) gehalten. Das offene Ende ist mit einer Polyethylenkappe mit einer ausgestanzten Öffnung in der Mitte (D, Durchmesser 23 mm) verschlossen, mit der eine weiße PTFE-Membran (Teflon) (C, Durchmesser 27 mm, Porengröße 5 µm) befestigt wird, durch die gasförmiges Ammoniak diffundieren kann. Das Ende wird nach unten ausgerichtet. Das Sammlerende mit der Membrankappe wird mit einer Schutzkappe (B) dicht verschlossen, die vor der Exposition entfernt wird. Am Ende der Exposition wird die Membrankappe einschließlich der Membran entfernt und mit einer festen Ersatzkappe (A) ersetzt.



Legende

A	feste Ersatzkappe	F	Filterpapier
B	obere Schutzkappe	G	innere Verstärkung zum Stützen des Filterpapiers
C	PTFE-Membran von 5 µm, (Durchmesser 27 mm)	H	erweiterter Körper zur einfachen Handhabung
D	Kappe mit Öffnung für die Membran	I	Klettband zur Befestigung am Halter
E	Stützring (Höhe 6 mm)		

Bild B.3 — Schematische Darstellung des Sammlers vom Plakettyp (Typ 2)

Die Geometrie des Sammlers vom Plakettyp (Typ 2) sorgt für eine optimierte Aufnahme für die Langzeitprobenahme (1 – 2 Monate) und eine hohe Empfindlichkeit, um Messungen von niedrigen Konzentrationen ($< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NH}_3$) in Hintergrundgebieten zu ermöglichen. Der Membraneinlass wird direkt am Eingang des Sammlers angebracht, was die Bildung einer Grenzschicht vor der Membran minimiert und dabei eine stabile, turbulenzfreie Diffusionsstrecke hinter der Membran erzeugt.

Zur Vereinfachung der Handhabung wurde der Sammlerkörper hinter dem beschichteten Filter erweitert. Die PTFE-Membran und die Membrankappe werden am Ende der Exposition entfernt und der Sammler mit der Ersatzkappe verschlossen. Das dient der Vermeidung möglicher Verunreinigungen durch die mögliche Verflüchtigung flüchtiger Ammoniumsalze an der Außenseite der PTFE-Membran bei der Exposition.

B.2.2 Extraktion und Analyse

B.2.2.1 Allgemeines

Exponierte Proben werden bis zur Analyse bei 4 °C gelagert. Um eine mögliche Verunreinigung beim Extraktionsvorgang zu vermeiden, sollte bei der Handhabung der Sammler vom Plakettyp (Typ 2) und den Komponenten mit Sorgfalt vorgegangen werden. Es sollten immer Einweghandschuhe getragen werden. Dies dient dem Schutz der Proben vor Verunreinigung durch die Haut. Es wird zudem empfohlen, nicht direkt auf die Proben zu atmen, da ausgestoßener Atem Ammoniak enthält.

B.2.2.2 Extraktion von säurebeschichtetem Filterpapier

Die folgenden Schritte werden bei der Analytextraktion durchgeführt:

- 1) Mit einer Pinzette wird der Kunststoffbefestigungsring aus dem Sammler gehoben.
- 2) Das offene Ende des Sammlers wird über einen 20-ml-Polystyrolbehälter (oder einen anderen geeigneten Behälter) gehalten und der Sammler leicht gegen den Behälter geklopft, bis das beschichtete Filterpapier in den Behälter fällt. Wenn das Papier nicht herausfällt, wird das beschichtete Filterpapier mit einer sauberen Pinzette vorsichtig entnommen.
- 3) Zu dem Filterpapier werden 3 ml deionisiertes Wasser in den Behälter gegeben. Der Behälter wird mit einer sauberen Kappe verschlossen, mit dem Probenamen beschriftet und mindestens eine Stunde extrahiert. Diese Extraktion wird mit allen Proben (einschließlich einer geeigneten Anzahl an Blindproben des Sammlers) wiederholt; der Zeitpunkt des Extraktionsbeginns wird notiert.
- 4) Mit einer sauberen Pinzette (die Pinzette wird zwischen den Proben mit deionisiertem Wasser gespült) wird eine Kante des Filterpapiers gegriffen und ein paar Mal eingetaucht, um zu sicherzustellen, dass alle relevanten Spezies in das Extraktionsmittel übergehen und dass die Lösung gründlich vermischt ist.
- 5) Zur Analyse im Fließinjektionsanalysesystem AMFIA (en: AMmonia Flow Injection Analysis) wird 1,5 ml extrahierte Lösung in 3-ml-Autosamplerröhrchen gefüllt. Es sollte darauf geachtet werden, dass keine losen Faserteile, die sich vom Filterpapier lösen, in die Autosamplerröhrchen gelangen, da sie zu einer Verstopfung in AMFIA führen können.

B.2.2.3 Analyse

B.2.2.3.1 Ammoniummessgeräte für Fließinjektions- und Leitfähigkeitsanalyse

Ammonium wird in den extrahierten Proben beim CEH mit den AMFIA (ECN)- und FloRRia-Systemen (eine aktualisierte Version von AMFIA; RR Mechatronics, <http://www.mechatronics.nl/products/florria/>) analysiert. Dieses Analysesystem beruht auf einer selektiven Dialyse von Ammonium über eine Membran bei hohem pH-Wert mit anschließender Leitfähigkeitsmessung. Der üblicherweise verwendete Kalibrierbereich liegt bei 0 – 10 mg/l (Kalibrierstandards 0,1 mg/l, 1 mg/l und 10 mg/l) und die verwendeten QC sind 0,2 mg/l (niedrige QC), 0,9 mg/l (hohe QC), 2 (niedrige QC) und 9 mg/l (hohe QC). Es kann erforderlich sein, die extrahierten Proben zu verdünnen oder die Analyse zu wiederholen, wenn sie sich außerhalb des Kalibrierbereichs befinden.

Messeigenschaften:

- Dynamischer Messbereich 5 – 30 000 µg/l;
- Auflösung 5 µg/l;
- Genauigkeit 5 %.



Bild B.4 — Ammonium-Fließinjektionsanalysator

B.2.2.3.2 Spektrophotometrie

A. Salicylatverfahren [43]

Ammoniak reagiert mit Salicylat und Hypochlorit in einer gepufferten alkalischen Lösung in Gegenwart von Natriumnitroferrocyanid (pH 12,8 – 13,0) und bildet das Salicylsäure-Analogon zu Indophenolblau. Die entstandene blaugrüne Farbe wird bei 660 nm gemessen.

B. Berthelot-Mikroplattenverfahren für Ammonium

Das Reagenz nach Berthelot ist eine alkalische Lösung aus Phenol und Hypochlorit. Ammoniak reagiert mit diesem Reagenz unter Bildung eines blauen Produkts, das für das kolorimetrische Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak verwendet wird. Das Phenol im Reagenz nach Berthelot kann durch eine Vielzahl an Phenol-Reagenzien ersetzt werden, wovon das gebräuchlichste das deutlich weniger toxische Natriumsalicylat ist [44]. Der Ersatz von Phenol durch 2-Phenylphenol verringert Störeinflüsse durch verschiedene Boden- und Wasserbestandteile und verbessert die Farbstabilität bei leicht niedrigerem pH-Wert [Rhine et al. 1998 [46]]. Das Reagenz nach Berthelot wird häufig verwendet. Es wird oft bei kolorimetrischen Verfahren, beim Autoanalyser, Spektralphotometer oder Multiwellplatten-Spektralphotometer verwendet. Dem Reagenz mangelt es an Empfindlichkeit, wenn sowohl Amine als auch Ammoniak vorliegen. Dies kann jedoch zum Teil durch die Verwendung von 2-Phenylphenol anstelle von Phenol ausgeglichen werden.

C. Indophenolverfahren

Das Ammoniumion wird durch Spektrometrie im sichtbaren Bereich als Indophenol quantifiziert: Bei basisch gepuffertem pH reagiert das Ammoniumion mit Phenol und Natriumhypochlorit mit Pentacyanonitrosylferratkatalyse (nachfolgend Cyanoferrat) zu Indophenol. Das Reaktionsprodukt ist intensiv blau gefärbt und seine Absorbanz wird bei 635 nm gemessen.

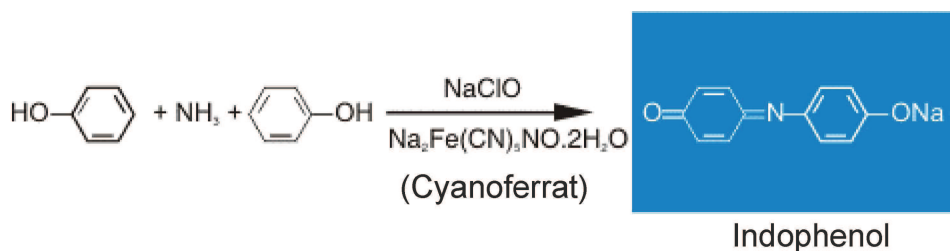


Bild B.5 — Indophenolreaktion

B.2.2.3.3 Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie kann zur Bestimmung der Ammoniumionen in den Extrakten der imprägnierten Filter verwendet werden (wie im EMEP-Handbuch [46] empfohlen). Ein kleines Volumen der Probe, in der Regel weniger als 0,5 ml, wird in das Injektionssystem eines Ionenchromatographen gegeben. Die Probe wird mit einem Eluenten durch eine Schutzsäule, eine Trennsäule, einen Suppressor und einen Detektor, üblicherweise eine Leitfähigkeitsmesszelle, gepumpt.

Die Trennsäule ist eine Ionenaustauschsäule, die die relevanten Ionen trennen kann. Der Trennsäule geht oft eine kürzere Schutzsäule mit dem gleichen Substrat wie in der Trennsäule voraus, um die Trennsäule vor Überladung und Partikel zu schützen. Es werden verschiedene Trennsäulen, Eluenten und Suppressoren für Anionen bzw. Kationen verwendet. Jedes Ion wird durch seine Retentionszeit in der Trennsäule bestimmt. Die Probenionen werden in der Detektorzelle nachgewiesen und die erzeugten Signale (Chromatogramme) auf einem Mehrkanal-Messschreiber oder einem mit der für Messung der Peakhöhe oder -fläche erforderlichen Software ausgestatteten PC dargestellt. Der Ionenchromatograph wird mit Standardlösungen mit bekannten Konzentrationen der relevanten Ionen kalibriert. Anhand von Kalibrierkurven wird die Konzentration jedes Ions in der unbekannten Probe bestimmt.

B.2.3 Anwendungsbereich und -bedingungen

Die Nachweisgrenze für eine Exposition über 1 Monat liegt bei Verwendung von Fließinjektions- und Leitfähigkeitsanalyse oder Farbmessung (Salicylsäure) bei $\sim 0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die meteorologischen Bedingungen, bei denen die Sammler vom Plakettyp (Typ 2) anwendbar sind, sind in Tabelle B.2 angegeben.

Tabelle B.2 — Anwendungsbereich von Sammlern vom Plakettyp (Typ 2)

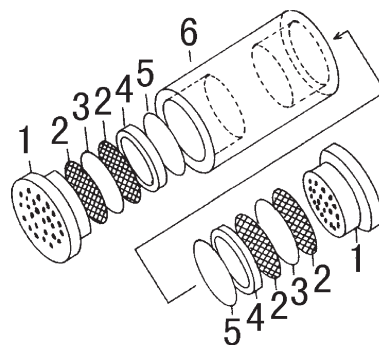
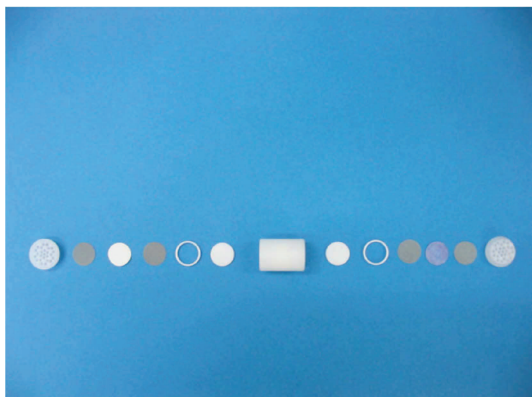
Parameter	Bereich, in dem kein Einfluss auf die Aufnahmerate beobachtet wird
Temperatur	–10 bis 35 °C
Relative Feuchte	10 % bis 100 %
Windgeschwindigkeit	0 m/s bis 40 m/s
Probenahmedauer	24 h bis 3 Monate

Nach Herstellerangaben sind die Sammler mindestens 6 Monate vor und nach der Exposition stabil, wenn sie bei $\sim 4 \text{ °C}$ in einer ammoniakfreien Umgebung aufbewahrt werden. 10 % einer Probencharge sollten als Blindproben zurückbehalten werden.

B.3 Sammler vom Plakettyp (Typ 3)

B.3.1 Sammlerausführung

Der Sammler vom Plakettyp (Typ 3) [47] kann mit einem Probenahmefilter auf beiden Seiten des Sammlerkörpers ausgestattet werden. Die Probenahmefilter bestehen aus Glasfaser. Beide Filter können für die Ammoniakprobenahme mit Zitronensäure beschichtet sein, auch wenn in anderen Studien andere Substrate verwendet wurden (Phosphorsäure [48], Borsäure [49], Phosphonsäure [50]). Beschichtete Filter werden vom Hersteller geliefert. Filter dürfen auch von den Anwendern selbst beschichtet werden. Ein Verfahren dafür ist in [51] beschrieben.



Legende

- | | | | |
|---|--|---|---|
| 1 | Endkappe der Diffusionsstrecke | 4 | Teflonring |
| 2 | Netz aus nichtrostendem Stahl | 5 | Teflonscheibe |
| 3 | Probenahmefilter (Durchmesser 14,5 mm) | 6 | Körper (Innendurchmesser 15 mm; Außendurchmesser 19 mm; Länge 6 mm) |

Bild B.6 — Sammler vom Plakettentyp (Typ 3)

Der zweite Filter ermöglicht:

- die Verdopplung der gesammelten Ammoniakmasse, wenn beide Filter zusammen analysiert werden;
- die Bestimmung der Präzision der Probenahme und Analyse durch separate Analyse beider Filter.

B.3.2 Extraktion und Analyse

Der Hersteller beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des gesammelten Ammoniaks durch Ionenchromatographie nach Extraktion mit Wasser [48]. Das Verfahren ist wie folgt:

- 1) Ein oder zwei Probenahmepads (wenn Pads von beiden Enden kombiniert werden) werden in ein 25-ml-Prüfröhrchen gegeben. Zum Röhrchen werden 8 ml deionisiertes Wasser hinzugefügt;
- 2) die Pads werden unter Ultraschall 30 min extrahiert. Anschließend wird das Röhrchen geschüttelt, um das Extrakt zu homogenisieren;
- 3) das Extrakt wird mit Ionenchromatographie analysiert.

Im Literaturverzeichnis werden verschiedene auf Ionenchromatographie oder Farbmessung basierende Analyseverfahren beschrieben ([51-56] [49], [50]).

B.3.3 Anwendungsbereich und -bedingungen

Der Hersteller gibt keine Empfehlungen für Mindest- und Höchstexpositionen oder für Mindest- oder Höchstkonzentrationen an, die bei der Messung realisierbar sind.

In praktischen Studien schwanken die Expositionszeiten zwischen 5 min bei Messung von Ammoniak in Quellnähe [51] bis zu 3 Wochen [55]. In einer Studie lag die berechnete Nachweisgrenze bei $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für eine Exposition von 3 Wochen [55]; in einer ausführlicheren Studie wurde gezeigt, dass die Nachweisgrenze nahezu linear mit sinkenden Expositionszeiten steigt [51]. Die Nachweisgrenze wird von der Sauberkeit bei der Vorbereitung, Handhabung und Lagerung der Proben beeinflusst. [48]. Die in der Praxis erreichten oberen Konzentrationsgrenzen liegen bei $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei einer Exposition von 7 Tagen [52] und bei etwa $8\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei einer Exposition von 5 min [51]. Bei der Probenahme solcher hoher Konzentrationen ist die Kapazität des Sammlers durch Diffusion und Sorption im Filterpad beschränkt. Die geschätzte maximale Ammoniakbeladung unter diesen Bedingungen liegt bei $12 \mu\text{g}$ [51].

Der Hersteller gibt keine Empfehlungen zu Temperaturbereichen und relativer Feuchte an, bei denen der Sammler benutzt werden darf. Keine der hier genannten Studien bietet weitere Informationen zu den Umweltbedingungen, für die der Sammler geeignet ist.

Der Sammler sollte immer mit einem Schutzgehäuse exponiert werden, das vom Hersteller geliefert wird. Der Hersteller legt folgende Bedingungen für die gekühlte Lagerung beschichteter Filter, Sammler und benutzter Filter fest:

- Beschichtete Filter in dicht verschlossenen Original-Glasfläschchen mit Aluminiumbeutel: 90 Tage;
- Sammler mit einem oder mehreren eingesetzten beschichteten Filtern in einem Beutel in dicht verschlossenem Braunglasfläschchen: 90 Tage;
- Exponierte Sammler in einem Beutel in dicht verschlossenem Braunglasfläschchen: 14 Tage;
- Filterextrakt in dicht verschlossenem Braunglasfläschchen: 90 Tage.

Filter sollten so schnell wie möglich nach der Exposition analysiert werden.

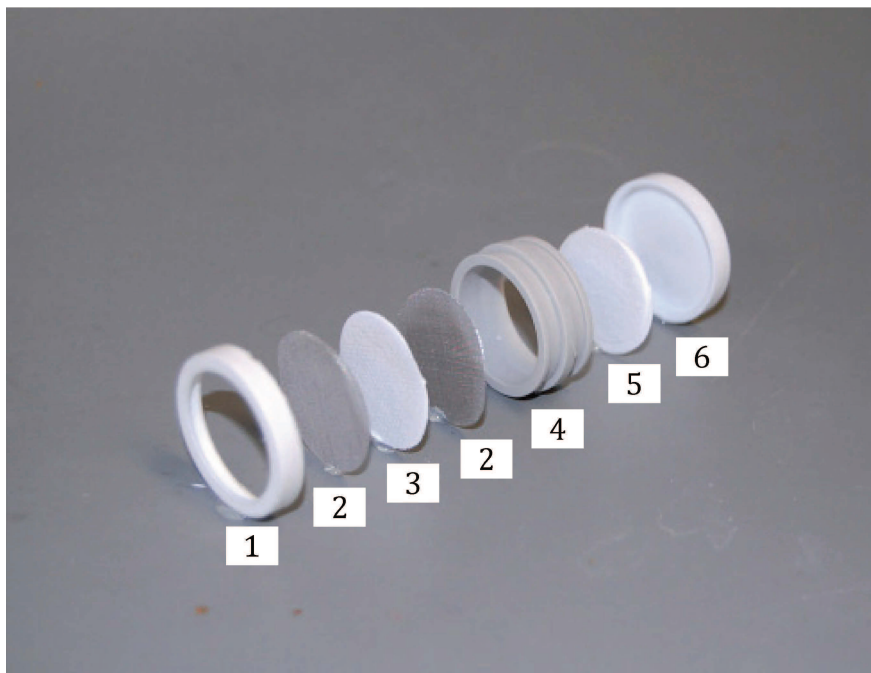
B.4 Sammler vom Plakettentyp (Typ 4)

B.4.1 Sammlerausführung

Der Sammler vom Plakettentyp (Typ 4) [57] ist mit einer PTFE-Membran oder einer Turbulenzbarriere aus einem Quarzfaserfilter sowie einem in der Regel mit Zitronensäure beschichteten Filter [58, 59] ausgestattet, wobei auch über die Verwendung von Phosphorsäure berichtet wurde. In der Literatur sind mehrere Verfahren zur Herstellung der Probenahmefilter zu finden:

- Anwendung von 125 µl einer 3 %-igen (w/v) Zitronensäurelösung in Ethanol/Wasser 50/50 (v/v) auf einem nicht festgelegten Filtertyp¹⁾;
- Anwendung von 50 µl einer 2 %-igen Zitronensäurelösung in Aceton auf einem vorgewaschenem und getrockneten Zellulosefilter [60 – 64]
- Anwendung einer 5 %-igen Zitronensäurelösung auf einem Glasfaserfilter (nicht spezifiziertes Lösemittel) [65]
- Anwendung eines nicht spezifizierten Volumens 2 %-iger Zitronensäure in Methanol [66].

1) Vermutlich handelt es sich um einen Zellulosefilter.

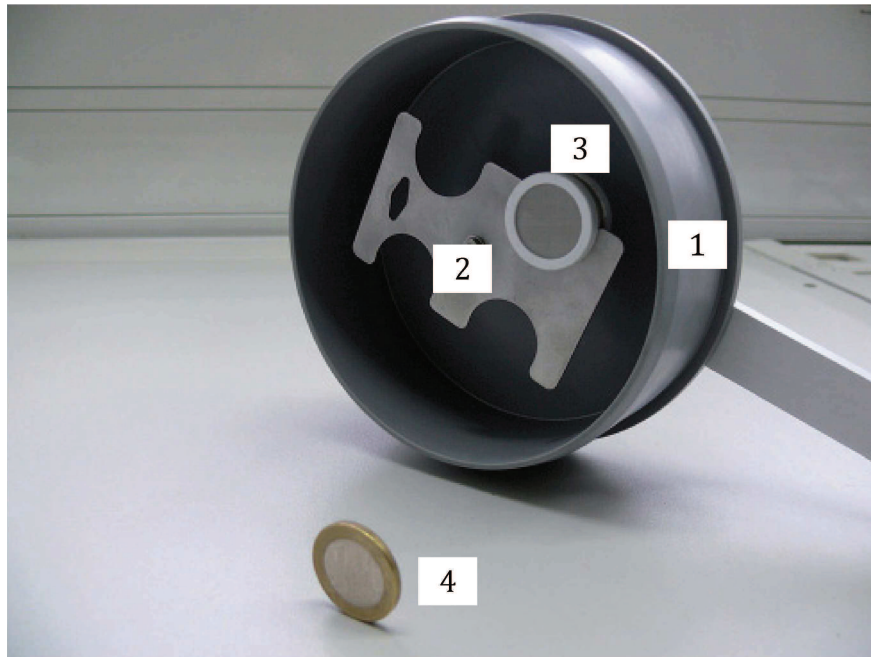


Legende

- | | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | Endkappe der Diffusionsstrecke(Polyethylen) | 4 | Sammlerkörper (Polypropylen, Länge 10 mm, Innendurchmesser 20 mm) |
| 2 | Netz aus nichtrostendem Stahl | 5 | Probenahmefilter |
| 3 | Membranfilter (Turbulenzbarriere) | 6 | Endkappe (Polyethylen) |

Bild B.7 — Sammler vom Plakettentyp (Typ 4)

Da die VDI-Richtlinie [59] auf bisherigen Erkenntnissen beruht, ist anzunehmen, dass das hier beschriebene Verfahren das optimale Verfahren ist. Es wird empfohlen, den Sammler mit einer Schutzabdeckung zu verwenden. Eine bei Dammgen [58], in der VDI-Richtlinie [59] und in [65] verwendete Abdeckung ist in Bild B.8 dargestellt.



Legende

- | | | | |
|---|----------------------|---|-----------------------------------|
| 1 | Schutzabdeckung | 3 | exponierter Sammler |
| 2 | Halter für 4 Sammler | 4 | Endkappe zum dichten Verschließen |

Bild B.8 — Schutzabdeckung des Sammlers

Der Literatur konnten keine quantitativen Informationen zur Stabilität der beschichteten, nicht exponierten Sammler entnommen werden. Die VDI-Richtlinie [59] gibt an, dass der Sammler einige Monate stabil ist, wenn er luftdicht bei Umgebungsbedingungen gelagert wird. Zum Schutz exponierter Sammler wird empfohlen, ein mit Zitronensäure beschichtetes Filterpapiers in den Behälter zu geben [59, 60]. Dieses Verfahren kann vermutlich auch für nicht exponierte Sammler angewendet werden. Das gesammelte Ammoniak wird mit 5 ml Wasser und Schütteln oder Ultraschallextraktion als Ammonium freigesetzt. Die Bestimmung der Massenkonzentration des Ammoniums im Extrakt kann mit folgenden Verfahren erfolgen:

- Spektralphotometrie nach Reaktion mit Hypochlorit und Salicylat in Gegenwart von Natriumnitroprussid zu einem blaugrünen Indophenol-Farbstoff;
- Fließinjektionsanalyse nach Umwandlung des Ammoniums zu Ammoniak, das durch eine durchlässige Membran in einen Trägerstrom diffundiert und Leitfähigkeitsdetektion oder Spektralphotometrie;
- Ionenchromatographie.

Verfahren zur Durchführung der Analysen mit den oben genannten Techniken wurden beschrieben und sind auch in den genannten Literaturverweisen behandelt.

B.4.2 Anwendungsbereich und -bedingungen

Der Sammler wird in der Regel über eine Zeit von 7, 14 oder 28 Tagen exponiert. Der Einsatzbereich des Sammlers wird in [1] für eine Expositionszeit von einem Monat als 1 bis 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben. Höhere Konzentrationen können durch Verkürzung der Expositionszeit gemessen werden. Dammgen [58] gibt an, dass, basierend auf Laborversuchen, die Höchstkonzentration bei einer einstündigen Exposition 1 ppm (700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) nicht überschreiten sollte. In der VDI-Richtlinie [59] wird jedoch die Verwendung einer geänderten Sammlergeometrie erwähnt, ohne genauer auf die Änderung einzugehen. Folglich sollte diese Einschätzung mit Vorsicht bewertet werden.

Die Nachweisgrenze des Sammlers ist umgekehrt proportional zur Expositionszeit. In der Literatur finden sich mehrere Angaben von Nachweisgrenzen, meist als Dreifaches der Standardabweichung der Ergebnisse der Blindprobensammler. In Tabelle B.3 sind die ermittelten Werte als Funktion der Expositionszeit angegeben. Die Buchstaben in Klammern geben das verwendete Analyseverfahren an (siehe oben).

Tabelle B.3 — Nachweisgrenzen von Sammler vom Plakettentyp (Typ 4)

Expositionszeit (Tage)	Nachweisgrenze ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Literaturverweis
14	1,3 1,6	[59]
7	0,8	[61]
14	1	[65]
28	1	[63]
28	0,5	[64]

Der Hersteller gibt keine Empfehlungen zu Bereichen für Temperatur und relative Feuchte an, in denen der Sammler benutzt werden darf. Keine der hier genannten Studien gibt weitere Informationen zu den Umgebungsbedingungen, für die der Sammler geeignet ist. Kirchner [61] nennt wöchentliche Durchschnittstemperaturen, bei denen Sammler zwischen etwa -3 °C bis $+18\text{ °C}$ exponiert wurden und deren tägliche Extremwerte zwischen -10 °C und $+27\text{ °C}$ liegen. Es wurden keine negativen Auswirkungen von extremen Temperaturen auf die Leistung der Sammler erwähnt.