

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messen von Ammoniak in der Außenluft
Probenahme mit beschichteten
Diffusionsabscheidern (Denudern)
Fotometrische oder ionenchromatografische Analyse

Measurement of ammonia in ambient air
Sampling with coated
diffusion separators (denuders)
Photometric or ion chromatographic analysis

VDI 3869

Blatt 3 / Part 3

Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English

*Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.
Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.*

*The draft of this guideline has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).
The German version of this guideline shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.*

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung	3	Preliminary note	3
Einleitung	3	Introduction	3
1 Anwendungsbereich	6	1 Scope	6
2 Begriffe	7	2 Terms and definitions	7
3 Formelzeichen und Abkürzungen	7	3 Symbols and abbreviations	7
4 Grundlage des Verfahrens	9	4 Basic principles of the method	9
4.1 Allgemeines	9	4.1 General	9
4.2 Grundlagen der Arbeit mit Denudern	10	4.2 Basics of working with denuders	10
4.3 Dimensionierung von Denudern	10	4.3 Dimensioning denuders	10
5 Geräte und Chemikalien	11	5 Apparatus and chemicals	11
5.1 Geräte für die Probenahme	11	5.1 Sampling equipment	11
5.2 Geräte für die Analyse	14	5.2 Apparatus for the analysis	14
5.3 Chemikalien	16	5.3 Chemicals	16
6 Durchführen der Messung	20	6 Measurement procedure	20
6.1 Messstrategie	20	6.1 Measurement strategy	20
6.2 Beschichtung und Vorbereitung der Denuder	20	6.2 Coating and preparing the denuders	20
6.3 Probenahme	20	6.3 Sampling	20
6.4 Anwendungshinweise	21	6.4 Practical instructions	21
7 Analyse	21	7 Analysis	21
7.1 Probenaufbereitung	21	7.1 Sample preparation	21
7.2 Analytische Bestimmung	21	7.2 Analytical determination	21
8 Qualitätssicherung	21	8 Quality assurance	21
8.1 Allgemeines	21	8.1 General	21
8.2 Probenahme	22	8.2 Sampling	22
8.3 Durchbruchskontrolle	22	8.3 Breakthrough check	22

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Fachbereich Umweltmesstechnik

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4: Analysen- und Messverfahren I

	Seite		Page	
8.4	Blindwerte	22	8.4 Blank values	22
8.5	Wiederfindungsraten	22	8.5 Recovery rates	22
8.6	Kalibrieren des analytischen Teilschritts	23	8.6 Calibrating the analytic step	23
9	Berechnen des Ergebnisses	23	9 Calculating the result	23
10	Verfahrenskenngrößen	24	10 Performance characteristics	24
10.1	Nachweisgrenze	24	10.1 Detection limit.	24
10.2	Standardabweichung aus Doppelbestimmungen	25	10.2 Standard deviation from parallel determinations	25
10.3	Störungen und Querempfindlichkeiten .	25	10.3 Interference and cross-sensitivities . . .	25
10.4	Rückverfolgbarkeit	26	10.4 Traceability	26
10.5	Messunsicherheit	26	10.5 Measurement uncertainty	26
11	Einsatzmöglichkeiten für Innenraumlufmessungen	28	11 Possibilities of use for indoor air measurements	28
Anhang A	Rechenbeispiel für die Dimensionierung von Denudern	29	Annex A Calculation example for dimensioning denuders.	29
A1	Allgemeines	29	A1 General	29
A2	Zylindrischer Denuder – Langzeitprobenahme.	30	A2 Cylindrical denuders – long-term sampling	30
A3	Ringspalt-denuder – Kurzzeitprobenahme	32	A3 Annular denuder – short-term sampling	32
Anhang B	Spektralfotometrie.	34	Annex B Spectrophotometry	34
B1	Allgemeines	34	B1 General	34
B2	Analyse	34	B2 Analysis	34
B3	Kalibrieren	34	B3 Calibration.	34
B4	Berechnung	35	B4 Calculation	35
Anhang C	Fließinjektionsanalyse.	36	Annex C Flow injection analysis.	36
C1	Allgemeines	36	C1 General	36
C2	Analyse	36	C2 Analysis	36
C3	Kalibrierung	36	C3 Calibration.	36
C4	Berechnung	36	C4 Calculation	36
Anhang D	Ionenchromatografie	37	Annex D Ion chromatography	37
D1	Allgemeines	37	D1 General	37
D2	Messung	37	D2 Measurement	37
D3	Kalibrieren und Überprüfen der Kalibrierung	38	D3 Calibrating and checking the calibration	38
D4	Berechnung	38	D4 Calculation	38
Anhang E	Eingangsdaten aus Doppelbestim- mungen mit zylindrischen Denudern in Labor- und Feldversuchen	39	Annex E Input data from repeated determi- nations with cylindrical denuders in laboratory and field tests.	39
E1	Daten aus Laboruntersuchungen.	39	E1 Data from laboratory tests.	39
E2	Daten aus Felduntersuchungen	40	E2 Data from field tests.	40
Anhang F	Konzentrationen.	41	Annex F Concentrations	41
Schrifttum	43	Bibliography	43

Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser VDI-Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen (www.vdi-richtlinien.de), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser VDI-Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter www.vdi.de/3869.

Einleitung

Zur Bedeutung von Ammoniak in der Troposphäre

Nach der deutlichen Verringerung des Einflusses von Schwefeldioxid und seinen Wirkungen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Atmosphäre sowie auf Vegetation, Gewässer und Werkstoffe wurde deutlich, welche wichtige Rolle den Stickstoffspezies zukommt. Nachdem hier das Hauptaugenmerk zunächst bei Stickstoffmonoxid (NO) und -dioxid (NO₂) lag, wurde in zunehmendem Maße die Bedeutung der anderen gasförmigen oxidierten Spezies, salpetrige Säure (HNO₂) und Salpetersäure (HNO₃), deutlich [1]. Die Bestimmung ihrer Konzentrationen sowie auch der von Ammoniak (NH₃) war zunächst nur nasschemisch nach Anreicherung möglich. So wurden die Wirkungen dieser Stoffe erst relativ spät untersucht. Auch die Quellen und Senken wurden vergleichsweise spät quantifiziert.

NH₃ wird in Europa im Wesentlichen aus landwirtschaftlichen Quellen emittiert (siehe Bild 1), aber auch der Kfz-Verkehr leistet lokal einen großen Beitrag [2 bis 4].

Die Verweildauer von NH₃ in der Atmosphäre liegt im Bereich weniger Stunden. NH₃, das etwa aus Ställen entweicht, wird in der Umgebungsluft schnell verdünnt; nach wenigen hundert Metern kann sich die Konzentration halbieren. Es wird schnell trocken deponiert, reagiert mit atmosphärischen Säuren oder wird mit Regentropfen ausgewaschen. Dies ist zurückzuführen auf seine hohe Wasserlöslichkeit und den Umstand, dass NH₃ in der Atmosphäre die einzige gasförmige Base in nennenswerten Konzentrationen ist.

Preliminary note

The content of this guideline has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the guideline VDI 1000.

All rights are reserved, including those of reprinting, reproduction (photocopying, micro copying), storage in data processing systems and translation, either of the full text or of extracts.

The use of this guideline without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions specified in the VDI notices (www.vdi-richtlinien.de).

We wish to express our gratitude to all honorary contributors to this guideline.

A catalogue of all available parts of this series of guidelines can be accessed on the internet at www.vdi.de/3869.

Introduction

The importance of ammonia in the troposphere

Following the marked reduction in the influence of sulphur dioxide and its effects on the chemical and physical properties of the atmosphere as well as on vegetation, bodies of water and materials, the important rôle played by the nitrogen species has become clear. The main focus of attention here was first on nitrogen monoxide (NO) and dioxide (NO₂), but the importance of the other gaseous oxidized species, nitrous acid (HNO₂) and nitric acid (HNO₃), has since become increasingly apparent [1]. Initially their concentrations and also that of ammonia (NH₃) could only be determined by wet-chemical methods following enrichment. The effects of these substances were not therefore investigated until relatively late on. Even their sources and sinks were quantified comparatively late.

In Europe NH₃ is for the most part emitted from agricultural sources (see Figure 1) although cars make a large contribution locally at well [2 to 4].

The residence time of NH₃ in the atmosphere is in the range of a few hours. NH₃ escaping from animal stalls, for example, is rapidly diluted in the ambient air; its concentration may halve after just a few hundred metres. It is quickly deposited dry, reacts with atmospheric acids or is washed out by rain. This is to be ascribed to its high water solubility and to the fact that NH₃ in the atmosphere is the only gaseous base present in significant concentrations.

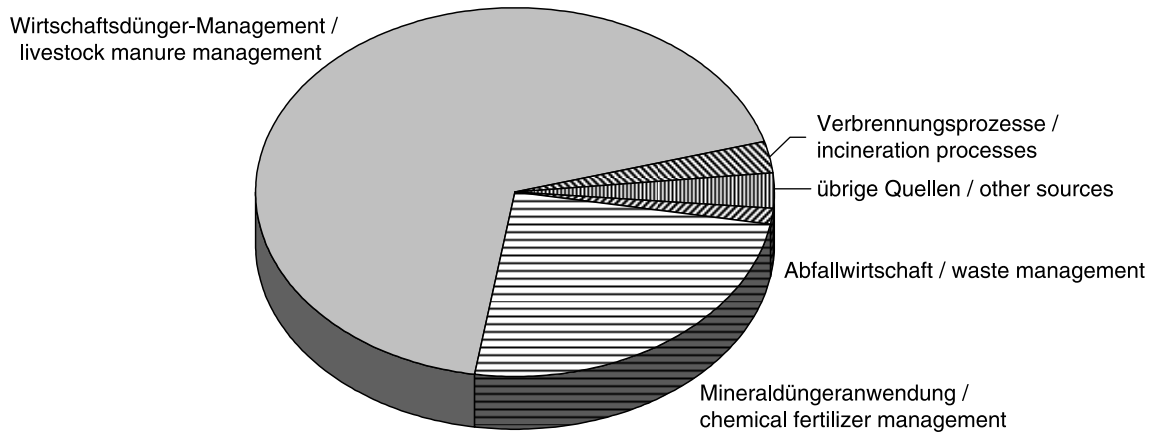
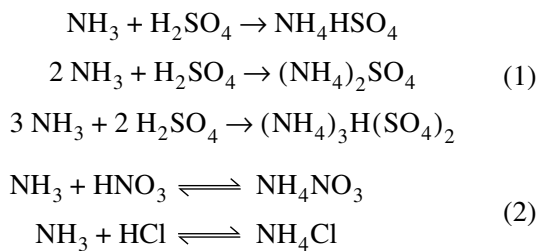


Bild 1. Primäre Ammoniak-Emissionen in Europa, aufgeteilt nach Hauptquellsektoren

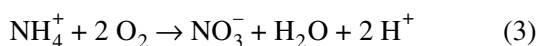
Figure 1. Primary ammonia emissions in Europe, classified by main source sectors

Die Reaktion mit den atmosphärischen Säuren liefert nach Gleichung (1) und Gleichung (2) Ammoniumsulfate wechselnder Zusammensetzung sowie Ammoniumnitrat und -chlorid; Letzteres ist allerdings meist vernachlässigbar. Die Reaktionen mit HNO₃ und HCl gemäß Gleichung (2) sind Gleichgewichtsreaktionen.



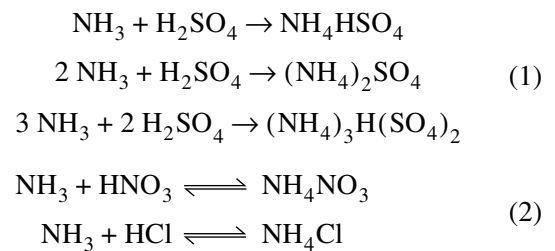
Die Reaktionsprodukte sind Feststoffe. Sie verringern die Sichtweite in Bodennähe und verändern den Wärmehaushalt der Atmosphäre durch die Streuung des Lichts. Man geht davon aus, dass sie direkt und über die von ihnen ausgehende Tröpfchen- und Wolkenbildung die Albedo der Erde erhöhen und damit einen kühlenden Effekt haben. Ammoniumsulfat und -nitrat bilden in Deutschland einen wesentlichen Anteil an der Feinstaubmasse (PM₁₀: etwa 20 % bis 50 %, siehe Bild 2).

Stickstoffspezies gelangen aus der Gasphase und partikelgebunden in die Ökosysteme. Direkte toxische Effekte werden nur in geringer Entfernung zu Quellen beobachtet. Die indirekten Effekte sind die Beiträge zu Versauerung und Eutrophierung der Systeme. Wichtig ist hierbei, dass auch reduzierter Stickstoff im Boden versauernd wirkt, da er zumindest teilweise gemäß Gleichung (3) oxidiert wird [5; 6]:



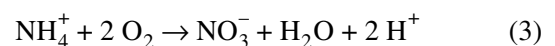
Die Stickstoffeinträge aus der Atmosphäre übersteigen in Deutschland in den meisten natürlichen oder naturnahen Ökosystemen (Wälder, Heiden, Trocken-

According to Equation (1) and Equation (2), reaction with atmospheric acids yields ammonium sulphates of varying composition as well as ammonium nitrate and chloride, although the latter is in most cases negligible. The reactions with HNO₃ and HCl as shown in Equation (2) are balanced reactions.



The reaction products are solids. Close to the ground they reduce visibility and by dispersing the light they change the heat balance of the atmosphere. It is assumed that they increase the albedo of the earth directly and also by creating droplets and clouds. They thus have a cooling effect. In Germany, ammonium sulphate and nitrate make up a considerable proportion of particulate matter (PM₁₀: approximately 20 % to 50 %, see Figure 2).

From the gas phase nitrogen species enter ecosystems particle-bound. Direct toxic effects are only observed at a short distance from sources. Indirect effects are their contributions to acidifying and eutrophication of the systems. What is important here is that even reduced nitrogen has an acidifying effect in the soil since according to Equation (3) it is at least partially oxidized [5; 6]:



In most natural or near-natural ecosystems in Germany (woodland, heath, dry grassland, still waters, and so on) nitrogen inputs from the atmosphere ex-

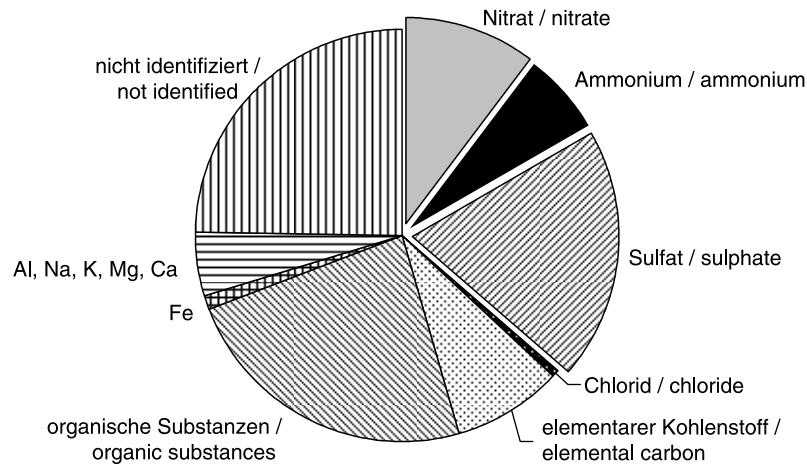


Bild 2. Beispielhafte Zusammensetzung der PM_{10} -Hintergrundbelastung (nach [1]; Gesamtkonzentration etwa $35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

Figure 2. Example of the composition of PM_{10} background levels (according to [1]); total concentration about $35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

rasen, Stillgewässer usw.) die ökologisch vertretbaren Mengen und führen längerfristig zu Beeinträchtigungen der Funktion und der Zusammensetzung dieser Systeme.

Luftverschmutzung durch Feinstaub wird als gesundheitsbelastend für den Menschen angesehen [7; 8]. Die in Bild 2 dargestellte Zusammensetzung macht deutlich, dass der Verringerung der NH_3 -Emissionen eine wichtige Rolle bei der Minderung der Luftbelastung durch Stäube zukommt.

In dieser Richtlinie wird ein Messverfahren für die Bestimmung der Massenkonzentration gasförmigen Ammoniaks in der Außenluft beschrieben. Wegen der niedrigen Außenluftkonzentrationen an NH_3 wird eine anreichernde aktive Probenahme verwendet. In der vorliegenden Richtlinie wird eine selektive Abtrennung des gasförmigen NH_3 durch Ausnutzung des Diffusionsprinzips beschrieben.

Grundlage des Messverfahrens

Obwohl Diffusionsabscheider (Denuder) als Vorrichtung zum Sammeln von reaktiven Gasen bereits seit mehr als 100 Jahren bekannt sind, werden sie erst in jüngerer Zeit zur Analytik von Spurengasen eingesetzt [9]. Insbesondere werden sie seit 1979 [10] in vielen Fällen zur selektiven Analyse von NH_3 -Konzentrationen oder in mehrstufigen Denudern und Denuder-Filter-Kombinationen zur simultanen Analyse von NH_3 , seinen Reaktionspartnern (SO_2 , HNO_3 , HCl) und seinem Reaktionsprodukt NH_4^+ in der Atmosphäre eingesetzt [11; 12].

Detaillierte Ausführungen der dieser Technik zugrunde liegenden theoretischen Betrachtungen finden sich in [13 bis 16]. Wegen der geringen Verbreitung der Denudertechnik werden hier praktische Erfahrungen an zwei verschiedenen Systemen beschrieben.

ceed ecologically acceptable quantities and in the longer term will result in impairments of the function and composition of these systems.

Air pollution by particulate matter is regarded as a burden on human health [7; 8]. The composition shown in Figure 2 clearly demonstrates that reducing NH_3 emissions plays an important rôle in cutting atmospheric pollution due to different types of dust.

In this guideline a measuring procedure for determining the mass concentration of gaseous ammonia in ambient air is described. On account of the low concentrations of NH_3 in ambient air, an enriching active sampling method is used. In the present guideline a selective separation of the gaseous NH_3 by application of the principle of diffusion is described.

Basis of the measurement method

Although diffusion separators (denuders) as a device for collecting reactive gases have been known for over 100 years, they have only been used relatively recently in the analysis of trace gases [9]. They have, in particular, been used in many cases since 1979 [10] for the selective analysis of NH_3 concentrations or in multi-stage denuders and denuder-filter combinations for the simultaneous analysis of NH_3 , its reaction partners (SO_2 , HNO_3 , HCl) and its reaction product NH_4^+ as present in the atmosphere [11; 12].

Detailed information on the theoretical considerations underlying the method may be found in [13 to 16]. Since denuder methods have not spread at all widely, practical experience with two different systems is described here.

Die aktive Anreicherung von NH₃ auf imprägnierten Membranfiltern ist nicht selektiv, weil gleichzeitig abgeschiedene Ammoniumsalze aus dem Aerosol stören. Auch die Abscheidung von NH₃ in Säuren mithilfe von Waschflaschen oder Impingern ist nicht empfehlenswert, da auch diese Bestimmung quersensitiv gegenüber partikelgebundenes NH₄⁺ ist.

Die Bestimmung von NH₃ ist auch mit Passivsammlern möglich, die mit dem hier beschriebenen Messverfahren kalibriert werden können. Dieses Verfahren wird in der Richtlinie VDI 3869 Blatt 4 beschrieben.

NH₃ wird im Allgemeinen über NH₄⁺ als Analyten spektralfotometrisch oder mit der Ionenchromatografie bestimmt.

1 Anwendungsbereich

Das hier beschriebene Messverfahren für NH₃ in Außenluft ist im Massenkonzentrationsbereich bis 25 µg · m⁻³ (als Monatsmittelwert) anwendbar. Je nach der Aufgabenstellung ist die Ermittlung von Stunden- bis Monatsmittelwerten bei verringerter Probenahmedauer auch bei höheren Konzentrationen möglich.

Üblicherweise werden für Langzeitprobenahmen zylindrische Denuder eingesetzt. Zur Bestimmung von Tages- oder Stundenmittelwerten haben sich Ringspaltdenuder bewährt.

Bei der Aufstellung der Denuder ist zu beachten, dass die Vegetation sowohl als Quelle als auch als Senke für NH₃ wirken kann. Deshalb ist eine geeignete Höhe über der Vegetation einzuhalten (siehe Abschnitt 6.3), da ausgeprägte vertikale Konzentrationsgradienten bestehen können.

Tabelle 1 enthält typische Konzentrationsbereiche für unterschiedliche Immissionssituationen.

Die Tabelle in Anhang F zeigt die Streuung der Werte für die einzelnen Immissionsklassen.

Tabelle 1. Typische Konzentrationsbereiche

Immissionsklasse	Konzentrationsbereich in µg · m ⁻³
Emittententfern	0,5 bis 2
Wälder	ca. 2
Extensive Landwirtschaft	2 bis 3
Intensive Landwirtschaft ohne Punktquellen	5 bis 10
Hohe Verkehrsbelastung	5 bis 10
In der Umgebung von Punktquellen	mehrere Hundert

Active enrichment of NH₃ on impregnated membrane filters is not selective since ammonium salts being deposited at the same time from the aerosol interfere in the analysis. Nor can the deposition of NH₃ in acids with the aid of wash bottles or impingers be recommended since even this mode of determination is cross-sensitive to particle-bound NH₄⁺.

It is also possible to measure NH₃ with passive samplers, which can be calibrated by the measurement method described here. This technique is described in guideline VDI 3869 Part 4.

In general NH₃ is determined either spectrophotometrically with NH₄⁺ as analyte or by ion chromatography.

1 Scope

The measurement method for NH₃ in ambient air described here can only be used in the mass concentration range up to 25 µg · m⁻³ (as monthly mean). Depending on the task, it is possible to determine hourly to monthly mean values with a shorter sampling period even at higher concentrations.

Normally cylindrical denuders are used for long-term sampling while annular denuders have proven themselves in determining daily or hourly mean values.

When setting up the denuders, it should be noted that vegetation can act not only as a source but also as a sink for NH₃. For this reason a suitable height above the vegetation should be observed (see Section 6.3) since marked vertical concentration gradients could be present.

Table 1 shows typical concentration ranges for different immission situations.

The table in Annex F shows the scatter in values for the individual immission classes.

Table 1. Typical concentration ranges

Immission class	Concentration range in µg · m ⁻³
Far from emitters	0,5 to 2
Forests/wooded areas	approx. 2
Extensive farming	2 to 3
Intensive farming without point sources	5 to 10
High volume of traffic	5 to 10
In the environment of point sources	several hundred