

Entwicklung eines Messgerätes zur selektiven und sensitiven Messung von Ammoniak (NH₃) und Ammonium (NH₄⁺) in der Atmosphäre

Abschlussbericht

Berichtszeitraum 01.05.2013 - 30.06.2016



Aktenzeichen DBU: 30626-31

Projektpartner: Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich 4 / Physikalische und Theoretische Chemie, Gaußstr. 20, D-42119 Wuppertal (*Bewilligungsempfänger*)
und

QUMA Elektronik & Analytik GmbH
Preußenstr. 11 – 13, D-42389 Wuppertal

Ansprechpartner: PD Dr. J. Kleffmann (BU Wuppertal), U.G. Matschulat (QUMA),

Telefon: 0202/439 3534 (BU Wuppertal)

0202/661723 (QUMA)

Telefax: 0202/439-2757 (BU Wuppertal)

0202/645638 (QUMA)

email: kleffman@uni-wuppertal.de

matschulat@quma.com

Inhaltsverzeichnis:

1	Wissenschaftliches Arbeitsziel.....	1
2	Arbeitsziele.....	1
3	Durchgeführte Arbeiten.....	3
3.1	Quelle zur kontinuierlichen Erzeugung von NH ₃ -Prüfgas	3
3.2	Quelle zur kontinuierlichen Erzeugung von NH ₄ ⁺ -Partikeln.....	6
3.3	Auswahl und Optimierung des LOPAP-Nachweisreagenzes.....	9
3.3.1	Konzentrationsvariationen: Hypochlorit, Nitroprussid und Thymol	10
3.3.2	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	11
3.3.3	NH ₄ ⁺ -Konzentrationsvariation	13
3.4	Optimierung des LOPAP-Sammelreagenzes.....	13
3.5	Aufbau des NH ₃ LOPAP-Messsystems.....	14
3.5.1	Sammeleinheit.....	16
3.5.2	19``-Messgerät	19
3.6	Datenauswertung	21
3.7	Optimierung der Systemparameter.....	22
3.7.1	Optimierung der Nachweisreagenzien	22
3.7.2	Bestimmung der Sammeleffizienz des Denuders und der Stripping-Coil	23
3.8	Kalibrierung.....	26
3.9	Abschätzung der Systemparameter	27
3.10	Bestimmung von Interferenzen	30
3.10.1	Interferenzen im Denuder.....	31
3.10.2	Interferenzen in der Stripping-Coil	33
3.11	Anwendungen des NH ₃ -LOPAPs.....	35
3.11.1	Vergleichs-Messkampagnen	35
3.11.2	NH ₃ -Bildung in verschiedenen Ionenquellen in der Massenspektrometrie	39
4	Abweichung vom Zeitplan.....	41
5	Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation.....	41
6	Marktaussichten	42
7	Fazit/Ausblick	42
8	Literatur.....	43

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 3.1-1:	Schematischer Aufbau des „Stripping-Coil“-Reaktors.....	3
Abb. 3.1-2:	Abhängigkeit der NH_3 -Gasphasenkonzentration von der NH_4^+ -Konzentration in der NH_3 -Quelle gemessen mit dem NH_3 -LOPAP.	5
Abb. 3.1-3:	Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante. Der Vergleich der Messdaten mit Literaturdaten [7, 8] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.	6
Abb. 3.1-4:	Präzision der neuen NH_3 -Quelle.....	6
Abb. 3.2-1:	Schematische Darstellung der Aerosol-Quelle nach Liu und Lee [10].....	7
Abb. 3.2-2:	Schema des Aufbaus zur Bestimmung der Partikelkonzentration und Größenverteilung des neuen Aerosolgenerators mit nachgeschaltetem Diffusionstrockner.	8
Abb. 3.2-3:	Abhängigkeit der Partikelanzahldichte vom Flüssigfluss.....	8
Abb. 3.2-4:	Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung von der Konzentration der NH_4^+ -Salzlösung.....	9
Abb. 3.3-1:	Absorptionsspektrum von Indothymol in Wasser.....	10
Abb. 3.3-2:	Abhängigkeit der maximalen Farbstoffabsorption (690 nm) von der Hypochlorit-Konzentration (NH_4^+ -Standard: 1 mg l^{-1} , Nitroprussid: $1,3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, Thymol: $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, pH: 12,3, Temperatur: 22°C , 1 cm Küvette).	11
Abb. 3.3-3:	Temperierbarer Küvettenhalter (Aluminium) mit Kühlwasseranschlüssen (rechts).....	12
Abb. 3.3-4:	Temperaturabhängigkeit der maximalen Absorption sowie der Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung (NH_4^+ -Standard: 1 mg l^{-1} , Nitroprussid: $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, Thymol: $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, pH: 12,3, 1 cm Küvette).	12
Abb. 3.3-5:	Abhängigkeit der Absorption von der NH_4^+ -Konzentration.....	13
Abb. 3.5-1:	Aufnahme eines des NH_3 -LOPAP-Messgerätes.....	14
Abb. 3.5-2:	Schematischen Aufbau des LOPAP-Messgerätes.	15
Abb. 3.5-3:	Temperierbarer Minidenuder mit Kühlwasseranschlüssen (30 cm Länge, 4 mm i.D.).....	17
Abb. 3.5-4:	Schematische Darstellung der horizontalen Sammeleinheit mit zwei hintereinander liegender Stripping-Coils.	18
Abb. 3.5-5:	Externe Sammeleinheit mit Doppel-Stripping-Coil.....	19
Abb. 3.6-1:	Beispiel für eine schrittweise Auswertung einer NH_3 -Messung: a) Rohdaten; b) Nulllufttrend mit Polynomen zur Korrektur; c) Daten nach „Nullluftsignal“-Korrektur, Kalibrierung am Ende der Messung (ab 18:00 Uhr); d) Daten nach Umrechnung der Absorption in NH_3 -Mischungsverhältnisse.	22
Abb. 3.7-1:	Sammeffizienz als Funktion des Gasflusses; Rot: Messdaten LOPAP, Blau: Berechnung nach Gormley und Kennedy (GK) mit $D(\text{NH}_3, 15^\circ\text{C}, 731 \text{ Torr}) = 0,2289 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [26]. Schwarz: Berechnung nach GK mit $D(\text{NH}_3, 18^\circ\text{C}, 731 \text{ Torr}) = 0,2260 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [27], Hellblau: Berechnung nach GK mit $D(\text{NH}_3, 15^\circ\text{C}, 731 \text{ Torr}) = 0,2214 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [27].....	25

Abb. 3.7-2: Abhängigkeit der Absorption im Kanal 1 in Abhängigkeit vom Gasfluss bei zwei unterschiedlichen Gasphasenkonzentrationen (Dunkelblau: ca. 42 ppbV NH ₃ , Hellblau: ca. 12 ppbV NH ₃).....	26
Abb. 3.8-1: Abhängigkeit des LOPAP-Signals von der theoretischen NH ₃ -Konzentration während einer Kalibrierung mit NH ₄ ⁺ -Standard.	27
Abb. 3.9-1: Bestimmung der Nachweisgrenze über die Nullluftmethode. Die Nachweisgrenze, die hier als zweifacher Wert der Standardabweichung des Nullluftsignals definiert ist, ergibt sich für diese Messung zu 70 pptV. (Absorptionsstrecke: 95 cm, Gasfluss: 650 ml min ⁻¹ , Flüssigfluss: 0,36 ml min ⁻¹).	28
Abb. 3.9-2: Abhängigkeit der Lichtintensität von der Wellenlänge bei unterschiedlichen Längen der Absorptionsschläuche (Teflon AF 2400).....	29
Abb. 3.9-3: Messung zur Abschätzung der Systemparameter.	30
Abb. 3.10-1: Abhängigkeit der maximalen Farbstoffabsorption (Empfindlichkeit) von der Hypochlorit-Konzentration.	33
Abb. 3.10-2: Auftragung des Interferenzsignals des LOPAPs gegen die NH ₄ ⁺ -Konzentration des MARGA-Systems während einer Vergleichskampagne in Melpitz.	34
Abb. 3.11-1: Messstation Melpitz (GAW, emep Station DE44), ländliche Hintergrundmessung.....	35
Abb. 3.11-2: Messcontainer mit seitlichem PM ₁₀ -Gaseinlass.....	36
Abb. 3.11-3: Gaseinlass mit Teflon- Verteiler im Messcontainer; Anschluss der LOPAP Sammeleinheit (vorne), MARGA (mittig), PAS 87 (hinten).	37
Abb. 3.11-4: Vergleich der Messdaten (1 h Mittelwerte) der drei Messgeräte. Das PAS 87 zeigt ein deutliches Offset.....	37
Abb. 3.11-5: Korrelation der 1 h Mittelwerte des LOPAP gegen die der MARGA bei der Vergleichsmesskampagne in Melpitz. Bei der Regressionsanalyse wurde eine gewichtete orthogonale Anpassung durchgeführt, bei der die Fehler beider Messgeräte berücksichtigt wurden [37].	38
Abb. 3.11-6: Verlauf einer NH ₃ -Messung mit einer cAPCI-Quelle: a) 5.0 N ₂ -Spülung durch die Quelle, Quelle nicht in Betrieb, b) Anschalten der Entladungsspannung, c) Quelle wieder abgeschaltet.	40
Abb. 3.11-7: Quantitativer Nachweis der NH ₃ -Bildung in verschiedenen MS-Ionen-Quellen: a)/b) cAPCI (Messungen an 2 verschiedenen Tagen), c) APCI-Quelle (Corona-Nadel) unter Zugabe von Wasser, d) ⁶³ Ni-Ionenquelle (β-Strahler) unter trockenen Bedingungen, e) ⁶³ Ni-Ionenquelle unter Zugabe von Wasser.	40

Tabellenverzeichnis:

Tab. 3.1-1: Variation der untersuchten Parameter zur Charakterisierung der NH ₃ -Quelle.	4
Tab. 3.7-1: Konzentrationen der verwendeten Nachweisreagenzien.	23
Tab. 3.9-1 Systemparameter für den LOPAP-Labor-Prototyp.....	30

1 Wissenschaftliches Arbeitsziel

Im Rahmen des Forschungsprojektes soll ein einfaches, kompaktes und mobiles Messgerät zur quantitativen, simultanen Bestimmung von Ammoniak (NH_3) und Ammonium-Partikeln (NH_4^+) in Luft entwickelt und erprobt werden. Hierbei soll in einer externen Sammeleinheit das gasförmige NH_3 zunächst von der Partikelphase getrennt, die Phasen separat gesammelt und nebeneinander nachgewiesen werden. Der Nachweis erfolgt durch Umwandlung in einen Farbstoff welcher hochempfindlichen mittels Langwegabsorption nachgewiesen wird. Durch Verwendung einer externen Sammeleinheit sollen Interferenzen und Sammelartefakte minimiert werden. Es soll zudem ein marktfähiger Prototyp des Messgerätes zusammen mit dem Industriepartner QUMA Elektronik & Analytik GmbH in Wuppertal aufgebaut werden.

2 Arbeitsziele

Arbeitspaket 1:

Es soll zunächst ein Farbstoff ausgewählt werden, mit dem $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ empfindlich und selektiv nachgewiesen werden können. Die Herstellung des Farbstoffes sollte dabei relativ einfach sein und keine extremen Reaktionsbedingungen (hohe Temperatur, starke Säuren, etc.) und lange Reaktionszeiten benötigen. Und zuletzt sollten auch keine hochgiftigen Edukte verwendet werden, wie z.B. bei dem Nachweis nach Nessler [1]. Die bekannteste Reaktion geht auf den französischen Chemiker Marcelin Berthelot (1827-1907) zurück und ist auch als Indophenolmethode bekannt [1, 2, 3]. Für diesen Nachweis gibt es viele Modifikationen [1], wobei hier schnelle Reaktionszeiten bei Raumtemperatur im Vordergrund stehen, was z.B. für die Reaktion mit Thymol gegeben ist [4]. Diese Arbeiten können noch an einem Standardphotometer an der BUW durchgeführt werden.

Arbeitspaket 2:

Nach Auswahl der Nachweisreaktion soll ein Laborprototyp aufgebaut werden, der in erster Linie dazu dient, die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, Reaktantenzusammensetzung) der ausgewählten Farbstoffreaktion für die kontinuierliche Anwendung in einem LOPAP-Messgerät zu adaptieren. Dazu müssen von der Glasbläserwerkstatt der BUW auch verschiedene Minidenuder und Glasfrittenimpaktoren angefertigt werden. Arbeitspaket 2 beinhaltet Arbeiten der BUW und des Industriepartners QUMA.

Arbeitspaket 3:

Zur Optimierung der Sammeleffizienzen müssen zunächst reine NH_3 - und NH_4^+ -Quellen aufgebaut werden. Für gasförmige NH_3 -Mischungen soll - analog zu einer in der Arbeitsgruppe

vorhandenen HONO-Quelle [5] - eine thermostatisierte „Stripping-Coil“ verwendet werden, die mit NH_3 -Lösungen verschiedener Konzentration und einem Flussregler für die durchströmende synthetische Luft betrieben wird. Für die Generierung von NH_4^+ -Partikeln soll ein in der Gruppe vorhandener Ultraschallvernebler für Ammoniumsalzlösungen mit nachgeschaltetem Diffusionstrockner zum Einsatz kommen [6]. Die Stabilität der Aerosolquelle kann mit einem in der Arbeitsgruppe vorhandenem SMPS („Scanning Mobility Particle Sizer“) überprüft werden. Arbeitspaket 3 wird von der BUW durchgeführt.

Arbeitspaket 4:

Es sollen zunächst nacheinander die Sammeleffizienzen für NH_3 sowie NH_4^+ als Funktion der Geräteparameter (Sammmergeometrie, Gas- und Flüssigflüsse, Derivatisierungs-Zeit und – Temperatur, etc.) optimiert werden. Dazu werden jeweils zwei gleiche Sammler (Minidenunder, Glasfrittenimpaktor) in Reihe geschaltet, so dass mit Hilfe der reinen Quellen (Arbeitspaket 3) der Durchbruch im ersten Sammler quantifiziert werden kann. Arbeitspaket 4 wird hauptsächlich von der BUW durchgeführt.

Arbeitspaket 5:

Nach Optimierung der Sammelparameter soll beim Industriepartner QUMA ein $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -LOPAP aufgebaut werden. Dieses Gerät soll dann noch mal mit reinen $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Mischungen im Labor getestet werden, um noch nötige Feinadjustierungen für den simultanen Nachweis beider Komponenten durchzuführen. Arbeitspaket 5 beinhaltet Arbeiten des Industriepartners QUMA und der BUW.

Arbeitspaket 6:

Mit dem $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -LOPAP sollen dann im Labor Interferenzen verschiedener Spurenstoffe überprüft und quantifiziert werden. Hierzu soll z.B. die Sammeleffizienz von Partikeln im Denunder als Funktion der Partikelgröße quantifiziert werden, um die Partikelinterferenz im NH_3 -Kanal zu bestimmen. Auch sollen Interferenzen von Aminen (R-NH_2) und verschiedener atmosphärischer Oxidationsmittel (O_3 , H_2O_2 , NO_2 , N_2O_5) überprüft werden. Arbeitspaket 6 wird hauptsächlich von der BUW durchgeführt.

Arbeitspaket 7:

Das neue LOPAP-Messgerät soll in zwei Vergleichskampagnen bei verschiedenen komplexen Bedingungen validiert werden. Zum einen soll in einer Smogkammer NH_3 unter simulierten atmosphärischen Sommersmogbedingungen im Vergleich mit einem FTIR-Spektrometer quantifiziert werden. Zum anderen soll das LOPAP-Verfahren mit anderen Messgeräten in der Atmosphäre verglichen werden. Hierfür bestehen Kontakte sowohl zum Max-Planck-Institut für Chemie (MPI) in Mainz (Dr. Trebs), wo ein GRAEGOR-Messgerät im Einsatz ist sowie zum

Umweltbundesamt (UBA) in Langen (Dr. Wirtz), welches ein CRDS-System betreibt. Um Kosten zu sparen, sollen die atmosphärischen Vergleichsmessungen möglichst bei Feldmessungen durchgeführt werden, bei denen die Messgeräte der anderen Institute sowieso eingesetzt werden. Arbeitspaket 7 wird hauptsächlich von der BUW durchgeführt.

3 Durchgeführte Arbeiten

3.1 Quelle zur kontinuierlichen Erzeugung von NH₃-Prüfgas

Auf Grundlage einer in der Arbeitsgruppe entwickelten HONO-Quelle [5] konnte eine Quelle zur Erzeugung reiner NH₃-Prüfgasmischungen aufgebaut werden. In einer thermostatisierten „Stripping-Coil“ (s. Abb. 3.1-1) werden NH₄⁺-Lösungen verschiedener Konzentration mit 0,001 N NaOH-Lösung gemischt. Durch die Coil wird über einen Flussregler (0,5-2 l min⁻¹) synthetische Luft geleitet.

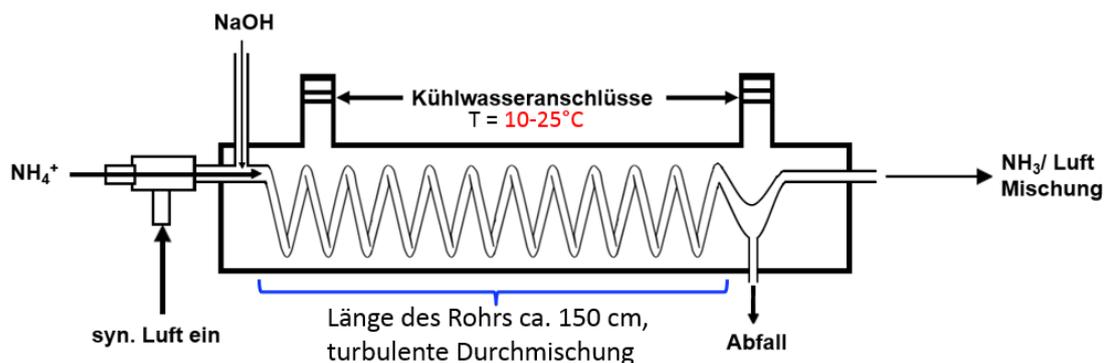


Abb. 3.1-1: Schematischer Aufbau des „Stripping-Coil“-Reaktors.

Dabei wird das Gleichgewicht zwischen NH₄⁺ und NH_{3(aq)} in Wasser durch Zugabe von OH⁻ (pH > 10, pK_a (10°C) = 9,73) auf die Seite des NH_{3(aq)} verschoben:



Über das Gas-Flüssigphasengleichgewicht (Henry-Gleichgewicht):



wird NH₃ aus der Flüssigphase ausgetrieben und es entsteht eine feuchte NH₃/Luft-Mischung.

Die Löslichkeit des NH₃ in Wasser wird über das Henry'sche Gesetz beschrieben:

$$(3.1-3) \quad c_{\text{aq}}^{\text{NH}_3} = K_{\text{H}}(T) \cdot p(\text{NH}_3) ,$$

mit: $c_{\text{aq}}^{\text{NH}_3}$ = Konzentration von NH₃ in Lösung [mol l⁻¹],
 $K_{\text{H}}(T)$ = Henry-Konstante [mol l⁻¹atm⁻¹],
 $p(\text{NH}_3)$ = Partialdruck NH₃ in der Gasphase [atm].

Somit ist die Konzentration des NH_3 in der Gasphase direkt abhängig von der Konzentration des Ammoniums in der Lösung und deren Temperatur. Ist die Henry-Konstante bekannt, kann der Anteil an NH_3 in der Gasphase, $p(\text{NH}_3)$, unter der Voraussetzung berechnet werden, dass sich das Henry-Gleichgewicht in der „Stripping-Coil“ eingestellt hat. Unter diesen Bedingungen bietet die NH_3 -Quelle eine absolute Methode NH_3 -Prüfgas bekannter Konzentration herzustellen und damit NH_3 -Messsysteme zu kalibrieren. Voraussetzung für die Einstellung des Henry-Gleichgewichts ist eine ausreichende Kontaktzeit zwischen Gas- und Flüssigphase, sowie keinen Diffusionslimitierungen in Flüssig- und Gasphase.

Zur Überprüfung dieser Voraussetzungen und Charakterisierung der NH_3 -Quelle wurden Abhängigkeiten der NH_3 -Konzentration vom Gas- und Flüssigfluss, der NH_4^+ - und NaOH -Konzentration sowie von der Temperatur der „Stripping-Coil“ bestimmt (s. Tab. 3.1-1). Die NH_3 -Konzentration wurde mit Hilfe des NH_3 -LOPAPs gemessen. Es zeigte sich eine Abhängigkeit der Konzentration von allen Parametern. Die Erhöhung des Gasflusses führt zu einer Verminderung der NH_3 -Konzentration in der Gasphase, da sich die in der Flüssigkeit zu Verfügung stehende NH_4^+ -Menge auf eine größere Gasmenge verteilt. Im Gegensatz dazu ergibt sich mit zunehmendem Flüssigfluss eine Erhöhung der NH_3 -Konzentration in der Gasphase. Auch dies entspricht den Erwartungen, da mehr gelöstes NH_3 mit der Gasphase im Gleichgewicht steht. Variation der NaOH -Konzentration führte erst bei kleinen Konzentrationen ($0,0001 \text{ mol l}^{-1}$, pH 9,5) zu einer Verminderung der Gasphasenkonzentration durch Verschiebung des $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Gleichgewichts auf die Seite des NH_4^+ ($\text{pK}_a^{10^\circ\text{C}} = 9,73$). Um Reagenzien zu sparen, wird eine NaOH -Konzentration von $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ für den Betrieb der Quelle empfohlen.

Die NH_3 -Gasphasenkonzentration steigt linear mit der NH_4^+ -Konzentration an (s. Abb. 3.1-2). Somit können alleine durch Variation der eingesetzten NH_4^+ -Lösungen die NH_3 -Konzentrationen auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Im Rahmen der Charakterisierung der NH_3 -Quelle wurden Konzentrationen zwischen 2-600 ppbV verwendet, so dass hiermit der gesamte atmosphärische Bereich abgedeckt werden kann.

Tab. 3.1-1: Variation der untersuchten Parameter zur Charakterisierung der NH_3 -Quelle.

Parameter	Messbereich
Gasfluss	$0,5 - 2 \text{ l min}^{-1}$
Flüssigfluss	$0,3 - 1,2 \text{ ml min}^{-1}$
NaOH -Konzentration	$0,0001 - 0,1 \text{ mol l}^{-1}$
NH_4^+ -Konzentration	$0,03 - 1,5 \text{ mg l}^{-1}$
Temperatur	$14 - 30^\circ\text{C}$
NH_3 -Konzentrationen	2-600 ppbV

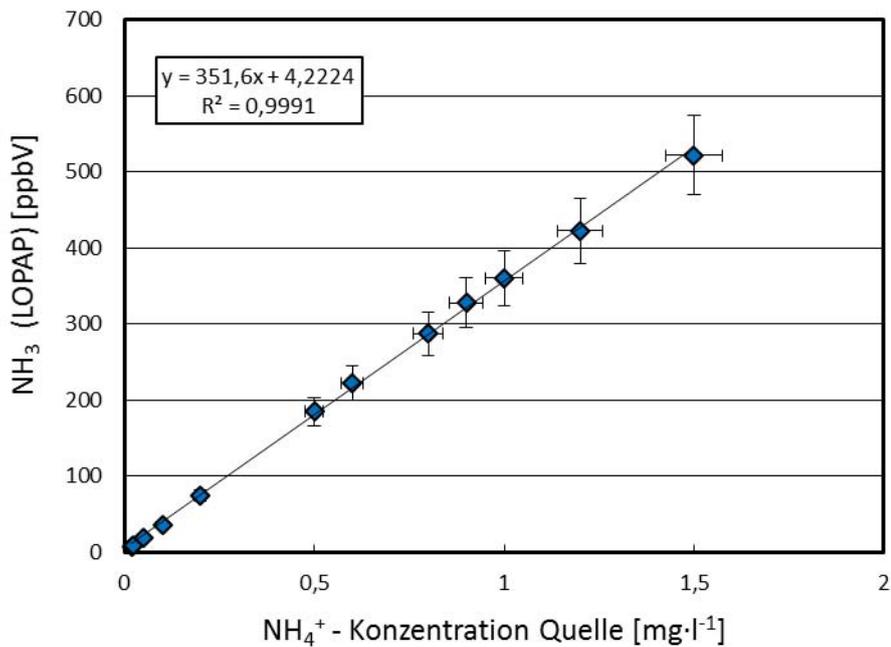


Abb. 3.1-2: Abhängigkeit der NH₃-Gasphasenkonzentration von der NH₄⁺-Konzentration in der NH₃-Quelle gemessen mit dem NH₃-LOPAP.

Die Temperaturvariation hat einen direkten Einfluss auf die Löslichkeit von NH₃ in Wasser. Je höher die Temperatur, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht (3.1-2) auf die Seite der Gasphase (s. Abb. 3.1-3). Mit Hilfe des NH₃-LOPAPs und den bekannten Gas- und Flüssigflüssen sowie den verwendeten NH₄⁺-Konzentrationen der NH₃-Quelle wurden Henry-Konstanten von NH₃ in Wasser bestimmt. Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten mit Literaturdaten [7, 8] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung im Messbereich (s. Abb. 3.1-3), was ein indirekter Beleg für die hohe Genauigkeit des neuen NH₃-LOPAP Messgerätes ist. Es ist somit davon auszugehen, dass sich das Henry-Gleichgewicht in der Coil immer einstellt. Damit kann die Henry-Konstante bei bekannter Temperatur, NH₄⁺-Konzentration sowie Gas- und Flüssigflüssen dazu verwendet werden, um absolute NH₃-Gasphasenkonzentrationen der Quelle zu berechnen. Da die Quelle zudem in einem weiten dynamischen Konzentrationsbereich variiert werden kann (s. Abb. 3.1-2), eine hohe Präzision aufweist (≤1 %, s. Abb. 3.1-4) und zudem die relative Luftfeuchte der Mischung über die Temperatur des Strippingcoilreaktors zwischen 30-90 % variiert werden kann, eignet sich die Quelle sehr gut zum Kalibrieren von NH₃-Messgeräten und für Labormessungen.

Auf Grund der Vorteile gegenüber anderen Kalibrierquellen (s. Kap. 3.8) soll die neue NH₃-Quelle kommerziell durch den Industriepartner QUMA vertreiben werden. Zudem sollen die Ergebnisse zu der NH₃-Quelle in Zukunft auch noch veröffentlicht werden.

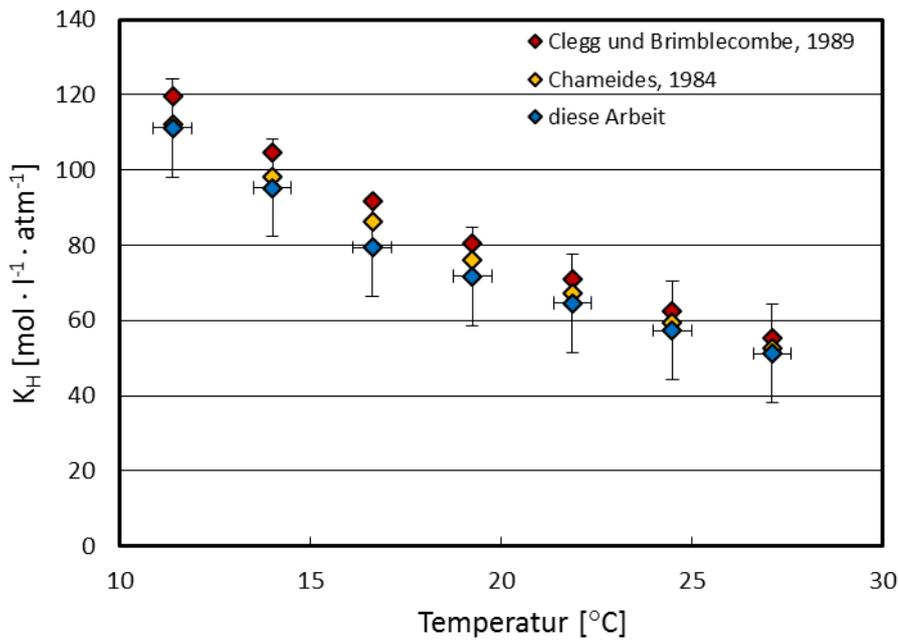


Abb. 3.1-3: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante. Der Vergleich der Messdaten mit Literaturdaten [7, 8] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

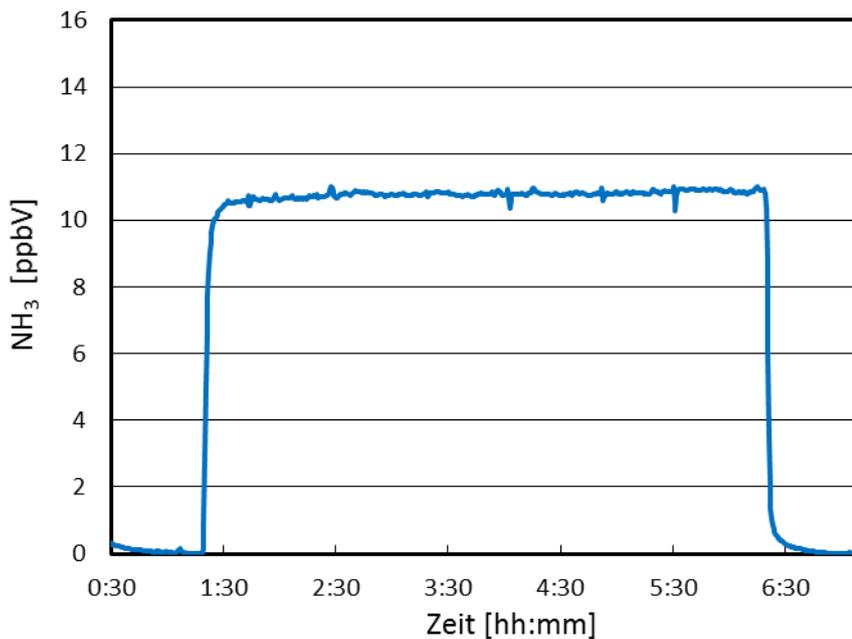


Abb. 3.1-4: Präzision der neuen NH₃-Quelle.

3.2 Quelle zur kontinuierlichen Erzeugung von NH₄⁺-Partikeln

Zur Erzeugung von NH₄⁺-Partikeln sollte der in der Arbeitsgruppe vorhandene Ultraschallvernebler für Salzlösungen mit nachgeschaltetem Diffusionstrockner [6] zum Einsatz kommen. Diese Methode zur Partikelerzeugung zeigte jedoch starke Schwankungen und keine stabilen, reproduzierbaren Partikelkonzentrationen. Aus diesem Grund wurde von der feinmechanischen

Werkstatt der BUW eine kontinuierliche Partikelquelle, basierend auf dem Prinzip eines „Collision Nebulizer“ [9], nach Liu und Lee [10] gefertigt (s. Abb. 3.2-1).

Dabei wird getrocknete, vorgereinigte Pressluft durch eine Düse mit 0,3 mm Durchmesser in eine Kapillare expandiert. Der Gasstrom reißt dabei mit hoher Geschwindigkeit eine durch eine zweite Düse auf den Gasstrom treffende NH_4^+ -Salzlösung mit. Beim Verlassen des Rohrs und Expansion des Gases in ein zweites Rohr, kommt es zu einer feinen Vernebelung der Flüssigkeit. An der gegenüberliegenden Wand werden große Tropfen abgeschieden während feine Tropfen mit dem Gasstrom nach oben unter Bildung eines feinen Aerosolnebels abgeleitet werden.

Normalerweise wird die Flüssigkeit alleine durch den vom Gasstrom hinter der Düse erzeugten Unterdruck durch die Kapillare nach oben gesaugt. In der vorliegenden Arbeit wurde hierzu aber eine Peristaltikpumpe verwendet. Damit ist es möglich, über den Flüssigfluss die Partikelanzahl des Aerosols zu variieren (s.u.). Der erzeugte Aerosolstrom wird dann zur Trocknung der Partikel über einen Diffusionstrockner geleitet und die Größenverteilung mit ein *Scanning Mobility Particle Size* (SMPS)-System vermessen (s. Abb. 3.2-2). Das verwendete SMPS-System der Firma TSI besteht aus einem *differentiellen Mobilitätsanalysator* (DMA), der der Partikelgrößeneparierung dient und einem Kondensationskeimzähler (*Ultrafine Condensation Particle Counter*, UCPC), der die Teilchenkonzentration der separierten Größenfraktionen misst.

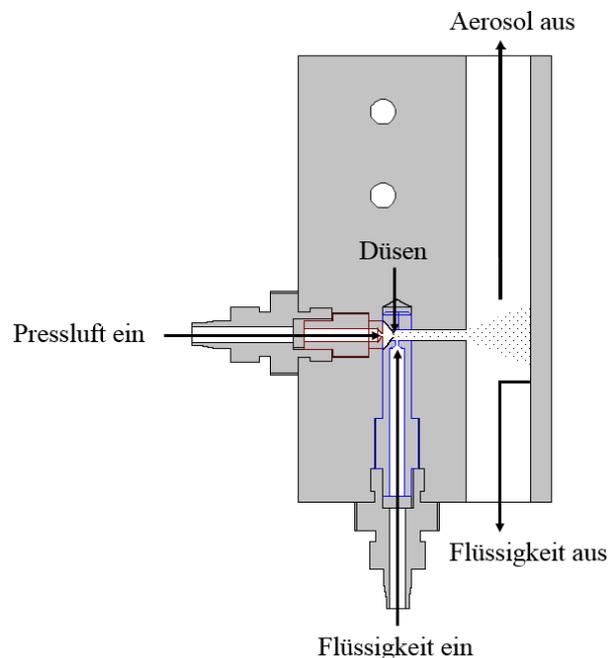


Abb. 3.2-1: Schematische Darstellung der Aerosol-Quelle nach Liu und Lee [10].

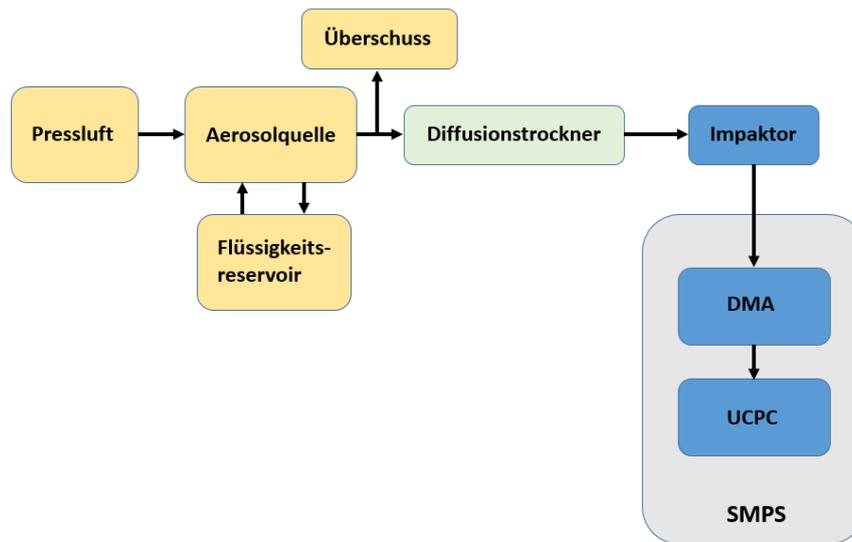


Abb. 3.2-2: Schema des Aufbaus zur Bestimmung der Partikelkonzentration und Größenverteilung des neuen Aerosolgenerators mit nachgeschaltetem Diffusionstrockner.

Es wurden Abhängigkeiten der Partikelgrößenverteilung und der Partikelanzahldichte vom Vordruck des Gases, des Flüssigflusses und der Konzentration einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung untersucht. Es zeigt sich, dass die Partikelquelle mit einem Vordruck von mindestens 1 bar betrieben werden muss, um eine adäquate Menge Partikel zu erzeugen. Die Partikelanzahldichte steigt linear mit dem Flüssigfluss der Salzlösung in der Quelle an (vgl. Abb. 3.2-3).

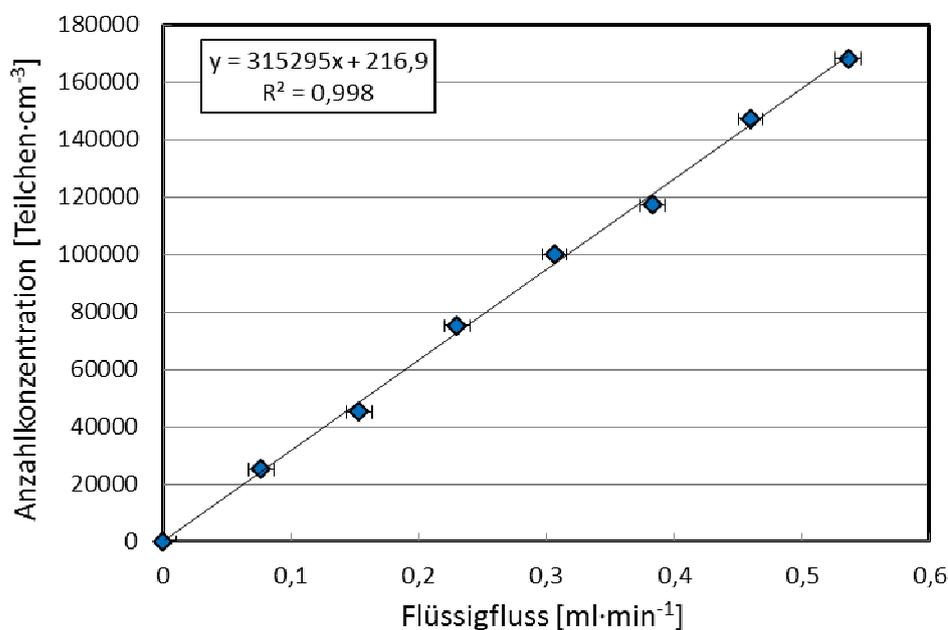


Abb. 3.2-3: Abhängigkeit der Partikelanzahldichte vom Flüssigfluss.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Erzeugung von Aerosolen ist die Partikelgrößenverteilung, die mit der Aerosolquelle erzeugt werden kann. Sowohl die Partikelgröße als auch die Partikelanzahldichte steigt mit der Konzentration der NH_4^+ -Salzlösung (s. Abb. 3.2-4).

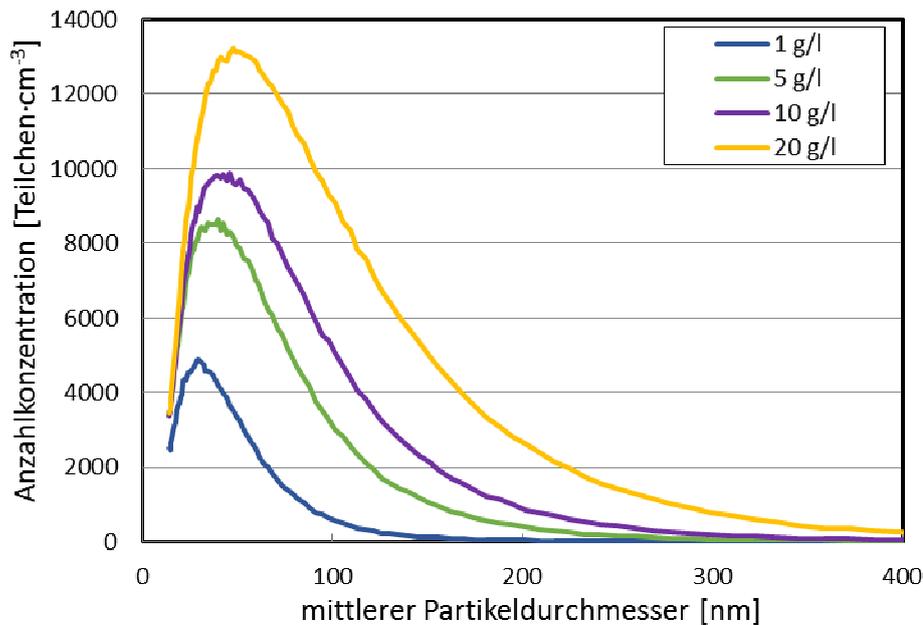


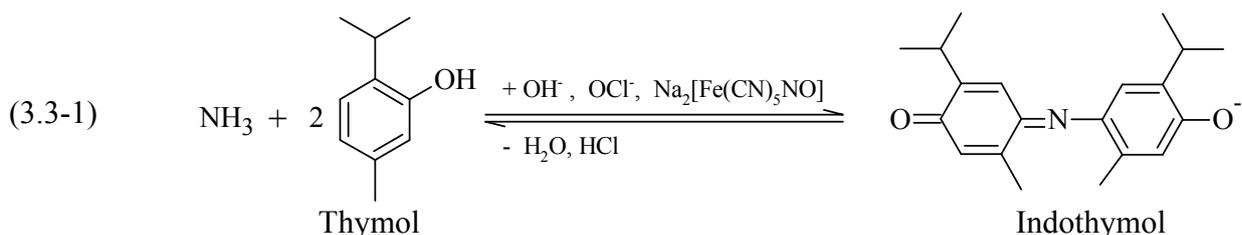
Abb. 3.2-4: Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung von der Konzentration der NH_4^+ -Salzlösung.

Auf Grund der im dritten Projektjahr beschlossenen Vereinfachung des LOPAP-Messgerät zu einem reinen NH_3 -Messgerät wurde die entwickelte Partikelquelle bisher jedoch noch nicht weiter charakterisiert und optimiert und nur für die Bestimmung der Partikelinterferenz des NH_3 -Messkanals eingesetzt (s. Kap. 3.10.1).

3.3 Auswahl und Optimierung des LOPAP-Nachweisreagenzes

Zunächst sollte eine für den photometrischen Nachweis von Ammoniak geeignete Nachweisreaktion ausgewählt und an einem Standardphotometer untersucht werden. Die Nachweisreaktion sollte für NH_3 selektiv sein, eine hohe Empfindlichkeit und eine schnelle Reaktionszeit aufweisen, keine bedenklichen oder gesundheitsgefährdenden Chemikalien enthalten und kostengünstig sein.

Die von M. Okumura et al. [4] beschriebenen Eigenschaften einer modifizierten Berthelot-Reaktion (3.3-1) entsprechen exakt diesen gewünschten Kriterien. Das NH_3 wird dabei quantitativ mit Thymol unter Katalyse von Nitroprussid ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) in den blauen Farbstoff Indothymol umgesetzt.



Eine detaillierte Beschreibung des Reaktionsmechanismus findet sich in Kapitel 3.5.2. Unter Annahme einer stöchiometrischen Umsetzung nach Reaktion (3.3-1) ist die Konzentration des in Wasser gelösten NH_3 demnach proportional zur Indothymolkonzentration.

Abbildung 3.1-1 zeigt das Absorptionsspektrum des Indothymols in wässriger Lösung im Bereich von 500 – 1000 nm gemessen an einem UV/VIS-Spektrometer (Perkin Elmer, Lambda 40). Der Farbstoff zeigt in diesem Bereich eine breite Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei 695 nm und ist damit für den Einsatz im LOPAP-Messsystem geeignet.

Es wurden die Abhängigkeiten der maximalen Absorption von der Konzentration der Komponenten Ammoniak, Thymol, Nitroprussid und Hypochlorit bei $\text{pH} > 11,9$ sowie von der Reaktionstemperatur untersucht.

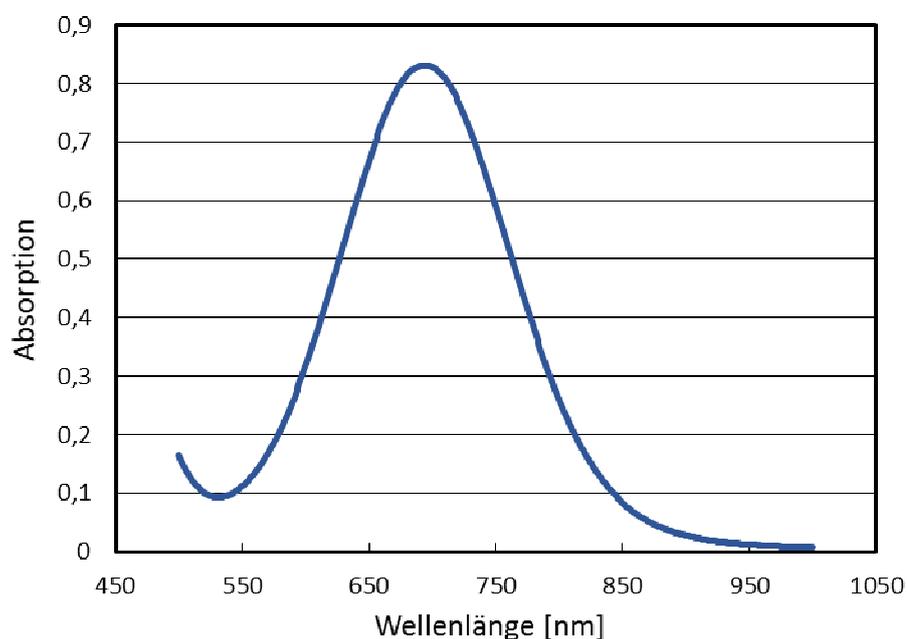


Abb. 3.3-1: Absorptionsspektrum von Indothymol in Wasser.

3.3.1 Konzentrationsvariationen: Hypochlorit, Nitroprussid und Thymol

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der maximalen Absorption von der Konzentration der Reagenzien wurden Lösungen von Hypochlorit, Thymol in $2 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$, Carbonat-Puffer ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) und Ammonium-Standard hergestellt. Die Lösungen wurden direkt in die Küvette pipettiert und jeweils die Konzentration von Hypochlorit, Thymol oder Nitroprussid variiert. Die Experimente wurden bei konstanter Konzentration des NH_4^+ -Standards von 1 mg l^{-1} bei einem pH -Wert > 12 durchgeführt. Abb. 3.3-2 zeigt exemplarisch die Hypochlorit-Konzentrationsabhängigkeiten der gemessenen Absorption. Unter $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ sinkt die Absorption stark, da nicht genug Hypochlorit vorhanden ist, um NH_3 stöchiometrisch umzusetzen. Entsprechende Abhängigkeiten bei zu geringen Konzentrationen wurden sowohl bei Variation der Thymol-, als auch der Nitroprussid-Konzentrationen gefunden. Im Konzentrationsbereich über

$1,7 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹ Hypochlorit sinkt die maximale Absorption langsam aufgrund der Zersetzung des Farbstoffs durch die oxidierende Wirkung des Hypochlorits. Die Lagerung der Reagenzien über Nacht führt zu keinem Verlust der Reaktivitäten (Abb. 3.3-2, blaue Messpunkte), was ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Wahl der Nachweisreaktion ist.

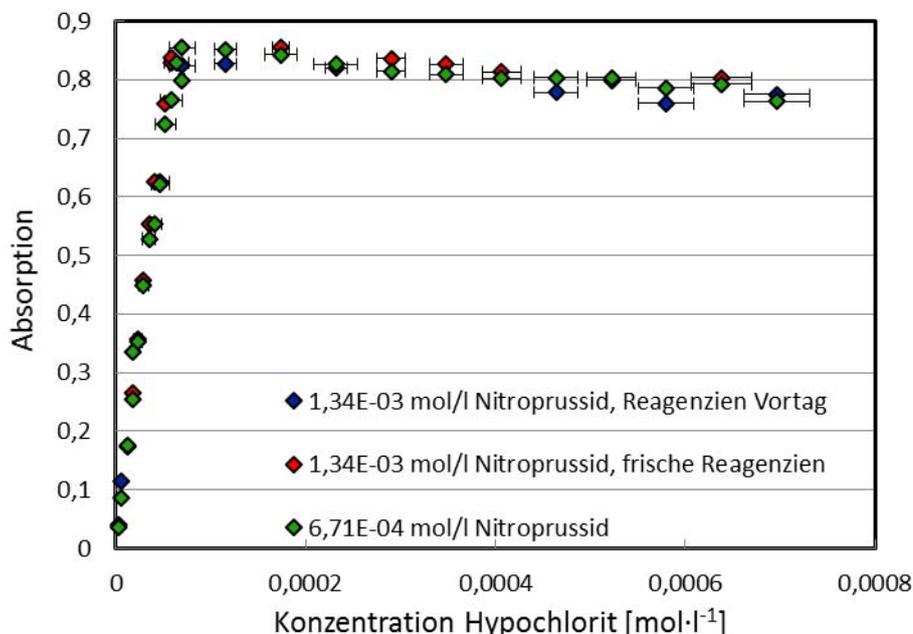


Abb. 3.3-2: Abhängigkeit der maximalen Farbstoffabsorption (690 nm) von der Hypochlorit-Konzentration (NH₄⁺-Standard: 1 mg l⁻¹, Nitroprussid: $1,3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $6,7 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹, Thymol: $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹, pH: 12,3, Temperatur: 22°C, 1 cm Küvette).

Aufgrund der durchgeführten Variationen werden zunächst folgende Konzentrationen für die Zusammensetzung der Nachweisreagenzien gewählt:

Thymol:	$2,0 \cdot 10^{-3}$ mol l ⁻¹
Nitroprussid:	$6,7 \cdot 10^{-3}$ mol l ⁻¹
NaOCl:	$1,7 \cdot 10^{-4}$ mol l ⁻¹
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ :	$3,0 \cdot 10^{-3}$ mol l ⁻¹ / $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol l ⁻¹
pH:	>12

3.3.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Um die Temperaturabhängigkeit der Derivatisierungsreaktion am Photometer bestimmen zu können, wurde eine temperierbarer Küvettenhalter angefertigt (Abb. 3.3-3). Dieser aus Aluminium gefertigter Block kann durch die Kühlwasseranschlüsse mit einem Kryostaten in einem breiten Temperaturbereich betrieben werden.

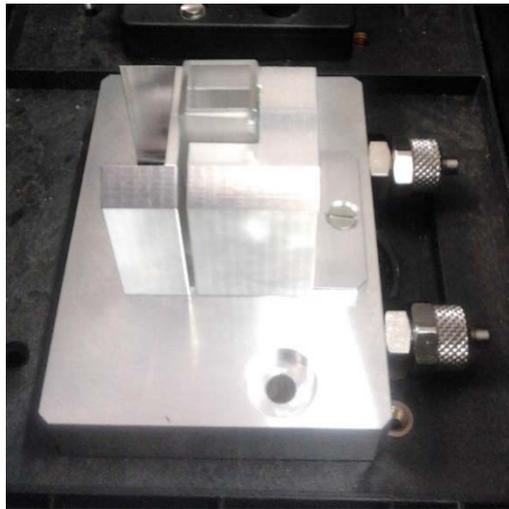


Abb. 3.3-3: Temperierbarer Küvettenhalter (Aluminium) mit Kühlwasseranschlüssen (rechts).

Die Reagenzien wurden wieder direkt in die Küvette pipettiert und die Zeit bis zur vollständigen Umsetzung des NH_4^+ gemessen. Die Temperatur der Lösung in der Küvette wurde gleichzeitig mit einem kalibrierten NiCr-Ni-Thermoelement gemessen. Abbildung (Abb. 3.3-4) zeigt die Abhängigkeit der maximalen Absorption und der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktionstemperatur. Während die maximale Absorption mit zunehmender Temperatur leicht sinkt, reduziert sich die Reaktionszeit von 11 Minuten bei 18,6°C auf nur 1,5 Minuten bei 38°C.

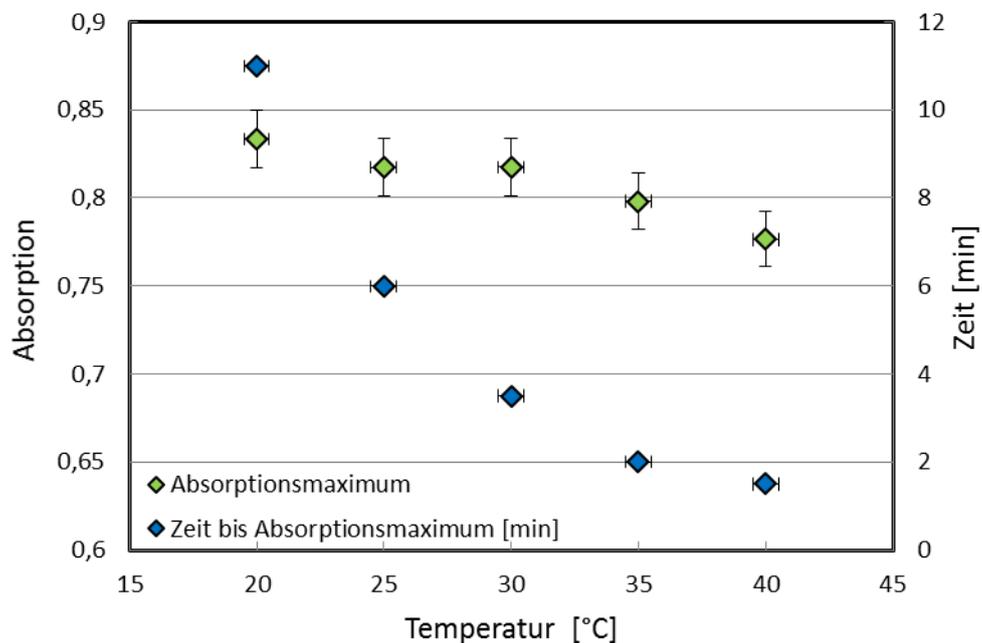


Abb. 3.3-4: Temperaturabhängigkeit der maximalen Absorption sowie der Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung (NH_4^+ -Standard: 1 mg l^{-1} , Nitroprussid: $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, Thymol: $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, pH: 12,3, 1 cm Küvette).

Die Abnahme der Absorption bei höheren Temperaturen von ca. 7 % kann z.B. durch Zersetzung des Hypochlorits erklärt werden, ist jedoch für das LOPAP-Messsystem unproblematisch, wenn eine Heizung zur konstanten Temperierung der Reaktionslösung eingebaut wird, so dass die dann konstanten Verluste mit kalibriert werden können. Die Reaktionszeit sinkt bei 38°C auf nur 1,5 Minuten, was für den Aufbau eines kontinuierlich arbeitenden LOPAP-Messgerätes von großer Bedeutung ist. Auch die Konzentration des Katalysators Nitroprussid wurde bei unterschiedlichen Temperaturen variiert. Es zeigte sich, dass diese bei höheren Temperaturen verringert werden kann, was zu einer höheren Stabilität des Zerosignals führt.

3.3.3 NH₄⁺-Konzentrationsvariation

Die Indothymolabsorption weist über einen großen NH₄⁺-Konzentrationsbereich eine hohe Linearität auf (s. Abb. 3.3-5). Somit ist diese Methode für den Einsatz im atmosphärisch relevanten Konzentrationsbereich gut geeignet.

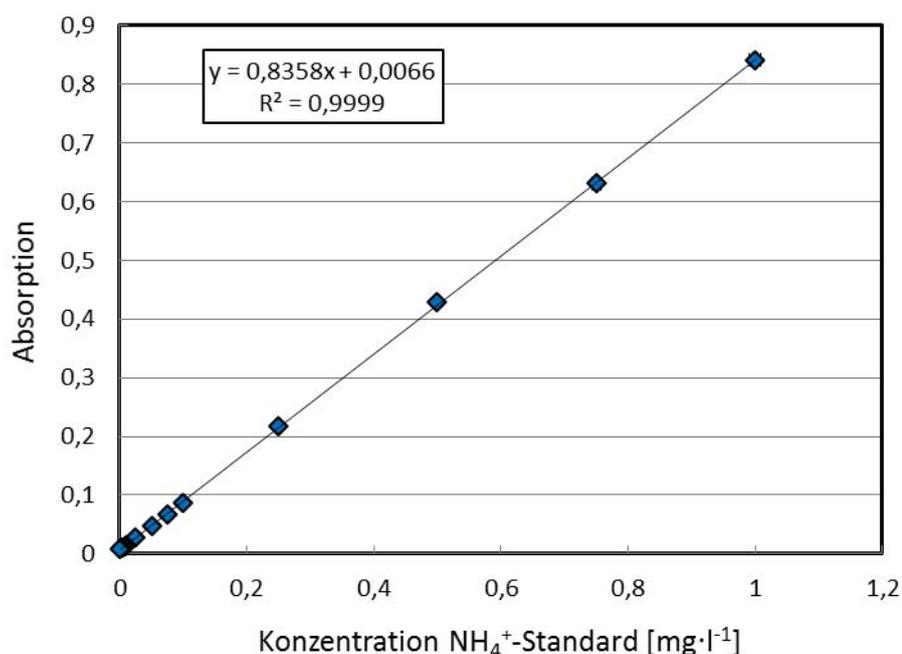


Abb. 3.3-5: Abhängigkeit der Absorption von der NH₄⁺-Konzentration.

3.4 Optimierung des LOPAP-Sammelreagenzes

NH₃ besitzt nur eine mittlere Löslichkeit in Wasser ($K_H = 58 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, 25 °C [11]) und liegt dort im Gleichgewicht mit NH₄⁺ vor:



Um die Sammeleffizienz zu erhöhen, d.h. um zu verhindern, dass durch das pH-abhängige Gleichgewicht zwischen NH_3 und NH_4^+ , NH_3 im Gleichgewicht ausgetrieben wird, wurde die Sammelösung angesäuert. Dadurch wird das Gleichgewicht in der Sammelösung zugunsten von NH_4^+ verschoben:



Auf Grund der damit stark zunehmenden effektiven Henrykonstante (Löslichkeit) wird NH_3 quantitativ gesammelt (z.B. bei $\text{pH} = 2,8$: $K_{\text{H}}^{\text{eff}} = 1,5 \times 10^8 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$). Dies führte zu einer wesentlichen Verbesserung der Sammeleigenschaften und einer verbesserten Zeitauflösung des Messgerätes. Wichtig war hierbei, dass die Farbstoffbildungsbilanz nicht durch einen veränderten pH-Wert der Nachweisreaktion, oder auch durch Reaktion der Säure mit Komponenten der Nachweisreagenzien, beeinträchtigt wurde. Für eine optimale Sammeleffizienz und Farbbil­dungsbilanz wird für das Sammelreagenz eine Konzentration von $50 \mu\text{l l}^{-1}$ konzentrierter (95%iger) Schwefelsäure in hochreinem Wasser empfohlen.

3.5 Aufbau des NH_3 LOPAP-Messsystems

Auf Grundlage der in früheren Projekten erfolgreich entwickelten LOPAP-Messgeräten (*Long Path Absorption Photometer*) zum hochempfindlichen Nachweis von Spurengasen in der Atmosphäre wurde in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner QUMA Elektronik & Analytik GmbH ein NH_3 -LOPAP Messgerät aufgebaut (s. Abb. 3.5-1).



Abb. 3.5-1: Aufnahme eines des NH_3 -LOPAP-Messgerätes.

In dem in Abb. 3.5-2 schematisch dargestellten Messsystem wird NH_3 in einen Farbstoff überführt und photometrisch in Langwegabsorptionsschläuchen nachgewiesen. Dieses Verfahren konnte schon erfolgreich für den empfindlichen Nachweis von salpetriger Säure (HONO), Salpetersäure (HNO_3), Stickstoffdioxid (NO_2) und Ozon (O_3) [12, 13, 14, 15, 16, 17] in der Atmosphäre entwickelt und eingesetzt werden. Entsprechende LOPAP-Messsysteme sind bereits bei der Firma QUMA Elektronik & Analytik GmbH kommerziell zu erwerben.

Das NH_3 -Messsystem besteht aus zwei Einheiten: einer externen Sammeleinheit, welche sich außerhalb des Messgeräts am Probenahmeort befindet und dem eigentlichen Messgerät (19"-Gehäuse), in dem der Farbstoff erzeugt und in Langwegabsorption nachgewiesen wird.

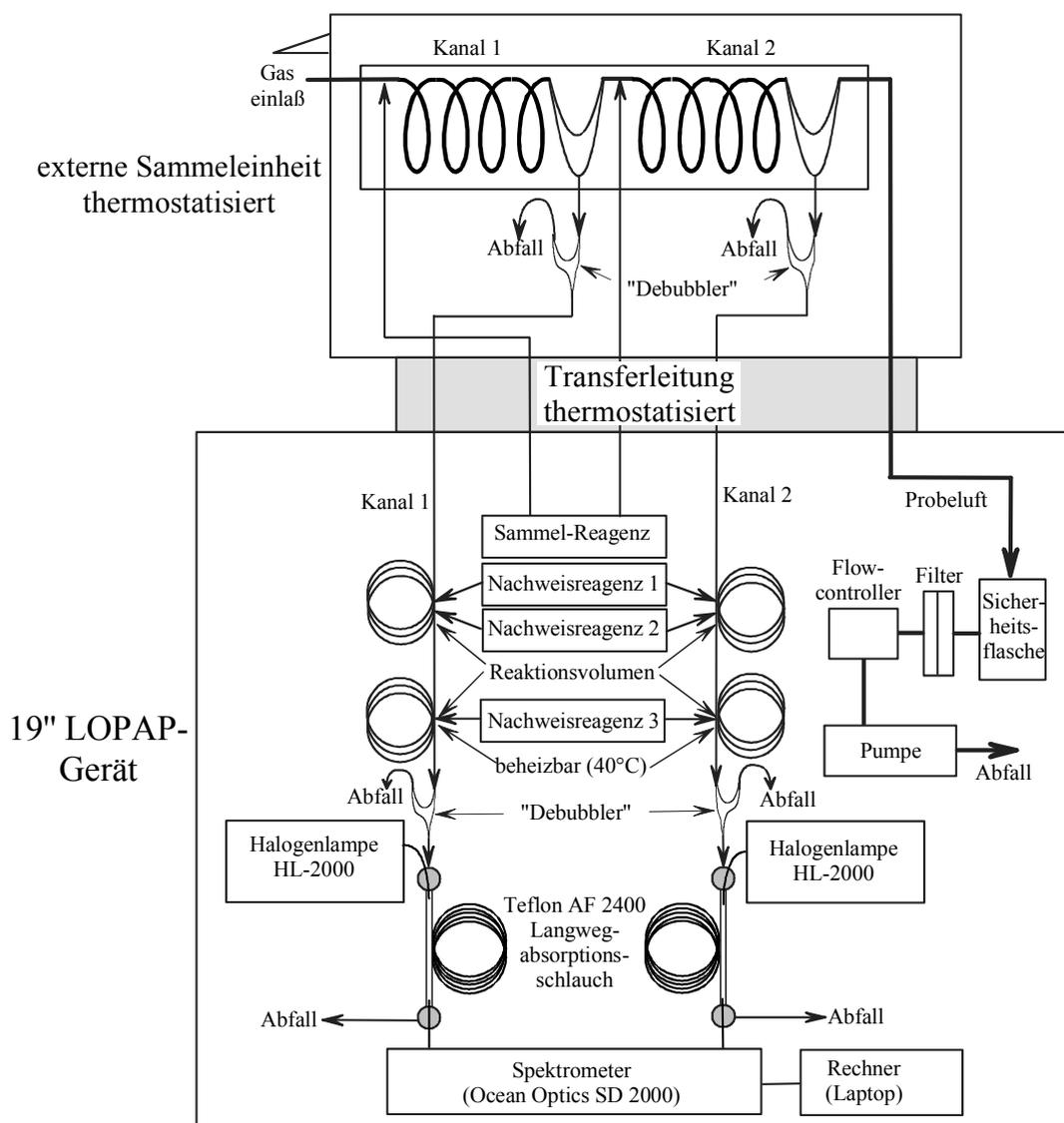


Abb. 3.5-2: Schematischen Aufbau des LOPAP-Messgerätes.

3.5.1 Sammeleinheit

Die Sammeleinheit sollte ursprünglich so konzipiert werden, dass sowohl NH_3 aus der Gasphase, als auch NH_4^+ -Partikel gesammelt und quantifiziert werden können. Um die Partikel von der Gasphase zu trennen, sollte die Probe erst durch einen Minidenuder (s. u.) gesaugt werden. Dabei wird NH_3 , bei Annahme eines laminaren Gasflusses durch das Rohr, durch schnelle Diffusion der Gasmoleküle an die Oberfläche des Denuders vollständig aufgenommen. NH_4^+ -Partikel werden durch ihre Masseträgheit hindurchgesaugt und sollten dann auf einem Glasfrittenimpaktor (vgl. 1. und 2. Jahresbericht) abgeschieden und quantifiziert werden.

Bei der Entwicklung des Minidenuders zeigte sich im dritten Projektjahr, dass die für eine Langzeitmessung erforderliche kontinuierliche Benetzung der Denuderoberfläche, selbst durch Modifikationen der Oberfläche wie Anätzen mit HF (vgl. 1. und 2. Jahresbericht), nicht erreicht werden konnte. Der Denuder läuft hierbei meist über einen Arbeitstag zufriedenstellend, jedoch kommt es bei mehrtägigem Betrieb – gerade beim Messen von Außenluft – zum Abreißen des Flüssigfilms. Dies führt zum einen zu einer schlechteren Zeitauflösung und zum anderen treten Verluste durch Adsorption auf den nicht benetzten Oberflächen auf. Somit ist der Minidenuder für den Betrieb eines kommerziellen, kontinuierlich messendem Messgerätes in der hier verwendeten Form nicht zu empfehlen. Da der Denuder im Rahmen der gezeigten Messungen aber teilweise verwendet wurde, soll er hier noch beschrieben werden.

Um die Entwicklung eines NH_3 -Messgerätes im Rahmen dieses Projektes trotzdem noch erfolgreich abzuschließen, wurde im dritten Projektjahr eine für das HONO-LOPAP in der Arbeitsgruppe entwickelte [12], so genannte Stripping-Coil als neue Sammeleinheit erprobt (s. Abb. 3.5-2). Damit wurde das Konzept eines kombinierten NH_3 - und NH_4^+ -Messgerätes verworfen und hier nur eine reines NH_3 -LOPAP aufgebaut.

Minidenuder

Abbildung (Abb. 3.5-3) zeigt den temperierbaren Minidenuder (30 cm Länge, 4 mm i.D.) mit Kühlwasseranschlüssen. Das Sammelreagenz (vgl. Kap. 3.4) wird oben (NH_3 -Effluent ein) in den Denuder gepumpt und durch einen konisch angespitzten Teflonschlauch (nicht in der Abbildung zu sehen) ringförmig verteilt. Die Oberfläche soll so beim Herunterlaufen der Sammellösung komplett benetzt werden, was entscheidend für eine hohe Sammeleffizienz des gasförmigen NH_3 in die Flüssigkeit ist. Die Gasphase wird mit einer Membranpumpe durch den Denuder, eine nachgeschaltete Sicherheitsflasche mit „Not-Aus“-Schaltung, einem Teflonmembranfilter und einem Flussregler gesaugt. Der Gasfluss durch den Denuder kann zwischen 0,3 und 2 l min^{-1} variiert werden.

Erste Versuche mit einer unbehandelten Glasoberfläche zeigten, dass der Flüssigkeitsfilm schnell abriß und NH_3 nicht quantitativ gesammelt wurde. Daher wurde die Oberfläche zunächst mit

Hilfe einer Diamantfeile und später durch Anätzen mit konzentrierter Flusssäure aufgeraut (vgl. 1. und 2. Jahresbericht). Während dieses System bei kurzen Messungen erfolgreich getestet wurde (vgl. 2. Jahresbericht), kam es bei späteren Langzeitmessungen – gerade von atmosphärischen Proben – wieder zum Abriss des Flüssigkeitsfilms. Die unvollständige Benetzung der Denuderoberflächen führte zu einer schlechteren Zeitauflösung und zum zweiten zu Absorptionsverlusten von gasförmigen NH_3 . Somit konnte der Denuder zwar für kurze Laborexperimente verwendet und charakterisiert werden (vgl. Kap. 3.7.2.), wird aber nicht für den Einsatz in einem kommerziellen Messgerät empfohlen.

Zur Bestimmung von Sammeleffizienzen wurden zwei gleiche Denuder hintereinander als Zweikanal-System aufgebaut. Es wurden mit diesem System die Sammeleffizienz des Denuders in Abhängigkeit von Gas- und Flüssigfluss (vgl. Kap. 3.7.2) sowie Interferenzen (vgl. Kap. 3.10.1) bestimmt.

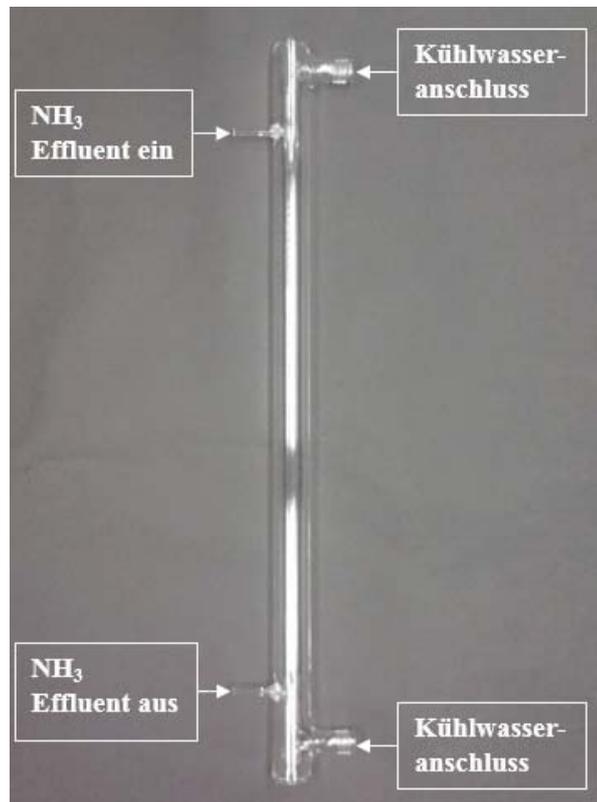


Abb. 3.5-3: Temperierbarer Minidenuder mit Kühlwasseranschlüssen (30 cm Länge, 4 mm i.D.).

Stripping-Coil

Auf Grund der oben beschriebenen Probleme mit dem Denuder wurde im dritten Projektjahr eine Doppel-Stripping Coil (siehe Abb. 3.5-4) für die beiden Messkanäle des LOPAP-Messgerätes verwendet. Diese kann ebenfalls über einen Kryostaten temperiert werden. Das Probegas wird mit Hilfe der LOPAP-Gaspumpe am Gaseinlass durch beide Stripping-Coils gesaugt. In Kanal 1

soll so gasförmiges NH_3 vollständig gesammelt werden. Zudem werden aber auch mögliche interferierende Spezies (z.B. NH_4^+ -Partikel) aufgenommen. Unter der Annahme, dass die interferierenden Spezies in dem Sammelreagenz nur zu einem kleinen Teil gesammelt werden, ergibt sich dann in der zweiten Stripping-Coil (Kanal 2) die gleiche Interferenz wie im Kanal 1. Kanal 2 wird als Interferenzkanal bezeichnet.

Die Sammelösung wird der ersten Stripping-Coil (Kanal 1) am Anschluss „R1 ein“ zugeführt. Sie durchläuft die liegende Wendel und wird am Ausgang von der Gasphase getrennt. Über einen nachgeschalteten „Debubbler“ werden Gasblasen abgetrennt und die blasenfreie Lösung zum Detektionssystem gepumpt („R1 aus“). Entsprechend wird die Sammelösung für die dahinter liegende Stripping-Coil (Kanal 2) über den Anschluss „R2 ein“ befüllt und über den Ausgang „R2 aus“ dem Detektionssystem zugeführt. Jede Stripping-Coil besitzt 4 Windungen mit einem Windungsdurchmesser von 35 mm und einem Innendurchmesser von 2.4 mm. Die gesamte Länge des verwendeten Glasrohres mit Anschlüssen beträgt pro Kanal ca. 17 cm.

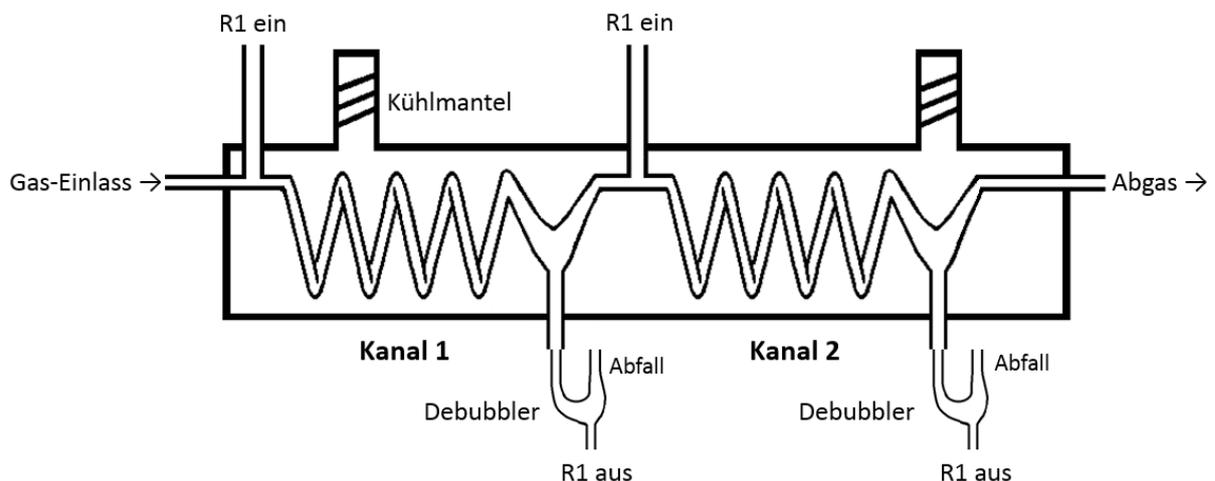


Abb. 3.5-4: Schematische Darstellung der horizontalen Sammeleinheit mit zwei hintereinander liegender Stripping-Coils.

Abb. 3.5-5 zeigt die Doppel-Stripping-Coil in der externen Sammeleinheit. Der Eingang der Stripping-Coil ist unterhalb einer schrägen Platte angebracht, um den Einsatz auch bei Regen oder Schneefall zu ermöglichen. Die Box befindet sich direkt in der zu untersuchenden Atmosphäre, während das eigentliche Messgerät z. B. in einem temperierten Messcontainer oder im Labor aufgestellt werden kann. Die Schläuche für die Kühlflüssigkeit und die Reagenzien sowie die Leitung zur Membranpumpe werden zusammen durch eine isolierte Leitung zum Messgerät geführt.

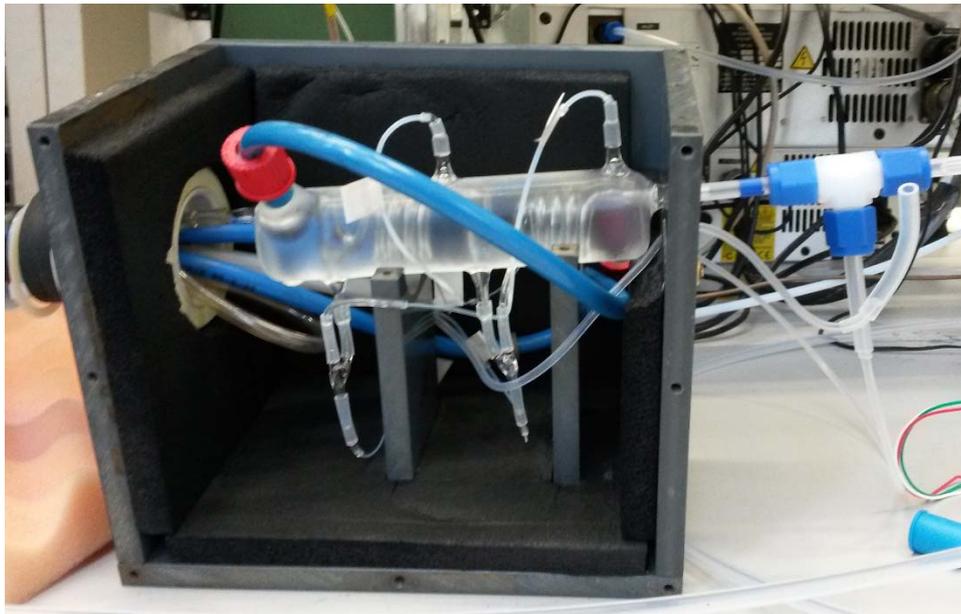
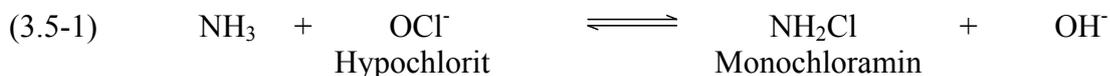


Abb. 3.5-5: Externe Sammeleinheit mit Doppel-Stripping-Coil.

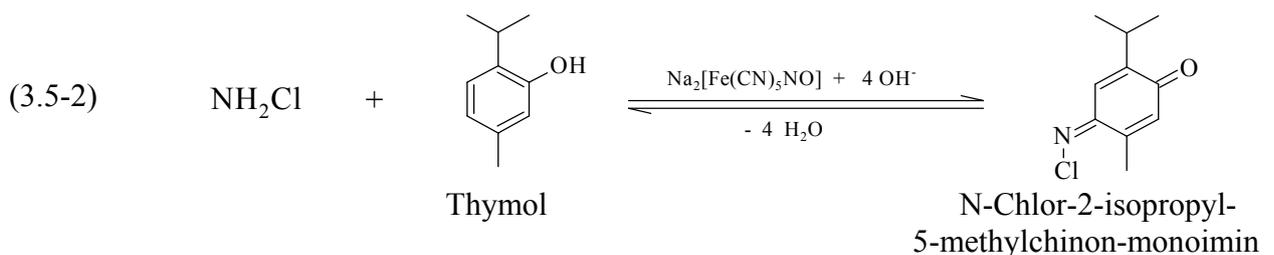
3.5.2 19`-Messgerät

Im 19`-Messgerät werden zunächst Nachweisreagenz 1 (Nitroprussid in Carbonatpuffer) mit Nachweisreagenz 2 (Hypochlorid, OCl) im Verhältnis 1:1 gemischt. Zu dieser Mischung wird das aus der Sammeleinheit gepumpte Sammelreagenz (R1 aus) zugegeben. Dabei reagiert das gesammelte NH₃ mit Hypochlorit zum Monochloramin [3].

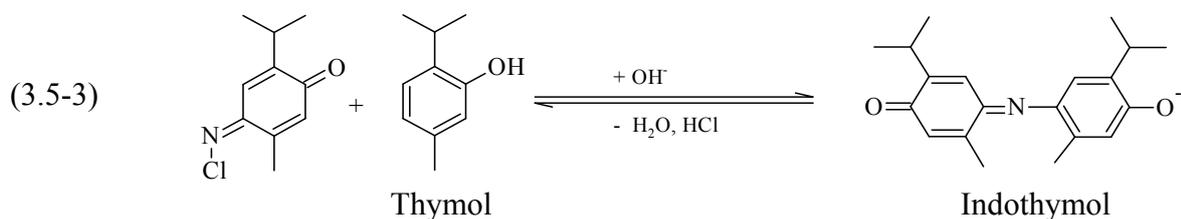


Das Nitroprussid dient dabei unter Komplexbildung ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{Cl}]^{3-}$) als Stabilisator des gebildetem Monochloramins [18] und wird mechanistisch als Kupplungsreagenz angesehen.

Damit das NH₃ vollständig zu Monochloramin umgesetzt wird und mit Nitroprussid zu einem stabilen Intermediat reagieren kann, durchläuft die Flüssigkeit ein erstes Reaktionsvolumen (0,8 mm I.D. Teflonschlauch) mit einer Verweilzeit von ~1 min, was auch von Okumura et al. [4] empfohlen wurde. Es folgt die Zugabe von Nachweisreagenz 3 (Thymol in 0,5 N NaOH). Monochloramin reagiert mit Thymol unter Beteiligung des Cyanokomplexes ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{Cl}]^{3-}$) im basischen (pH >11,9) zu N-Chlor-2-isopropyl-5-methylchinon-monoimin.



Das Monoimin kuppelt schließlich nach Durchlaufen eines weiteren temperierten Reaktionsvolumens mit einer Verweilzeit ≥ 2 min (0,8 mm I.D. mm Teflonschlauch) mit einem weiteren Thymol im basischen Milieu (pH $> 11,9$) zum blauen Farbstoff Indothymol.



Zur Beschleunigung der Derivatisierungsreaktion werden die als Reaktionsvolumen dienenden Teflonschläuche um einen, von der Firma QUMA Elektronik & Analytik GmbH für das NH₃-LOPAP-Messsystem entwickelten, beheizbaren Aluminiumblock (20-50°C) gewickelt. Somit kann die Reaktionszeit bei 40°C auf unter 2 Minuten reduziert werden (s. Kapitel 3.3.2).

Nach diesem Reaktionsvolumen werden mögliche Gasblasen in einem zweiten „Debubbler“ abgetrennt, bevor die Lösung in die Detektionseinheit geleitet wird, da Gasblasen zu einer Verschlechterung der Stabilität des Messsignals führen. Die Detektionseinheit besteht aus einem speziellen Teflonschlauch (DuPont, Teflon AF 2400, 0,6 mm i. D., 0,1 mm Wandstärke, 0,95 m Länge), welcher als optische Langwegabsorptionszelle dient. In den Teflonschlauch wird in einem speziellen T-Stück aus chemikalienresistentem Kunststoff (PEEK) sichtbares Licht einer Halogenlampe (Ocean Optics, HL-2000) über ein Glasfaserkabel (200 μm) eingekoppelt. Aufgrund des geringen Brechungsindexes des Teflonschlauchs ($n_{\text{AF2400}} \sim 1,29$) kann sichtbares Licht, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und vom Brechungsindex der Lösung, in Totalreflexion durch den mit der Farbstofflösung gefüllten Teflonschlauch geleitet werden. Hierdurch lassen sich sehr lange Absorptionsstrecken in der Lösung und somit kleine Nachweisgrenzen erreichen [19]. Die in dem Messgerät verwendeten Halogenlampen weisen ein breiteres Lichtspektrum (360-2500 nm) auf [20] als die bisher verwendeten Weißlichtdioden. Dies war notwendig, um Mess- und Referenzwellenlänge (690 bzw. 820 nm) des breiten Absorptionsspektrums des Farbstoffs mit einer Lichtquelle erfassen zu können (s. Kap. 3.6).

Das Licht wird dann am Ende des sogenannten Flüssigkernwellenleiters („liquid core waveguide“ LCW) in einem zweiten T-Stück und über ein Glasfaserkabel zum Minigitterspektrometer mit Diodenarraydetektor (Ocean Optics, SD 2000) ausgekoppelt. Die Absorptionsspektren werden mit Hilfe des Computerprogramms LOPAP*lic* auf einem externen Notebook gespeichert. Dieses, speziell für die LOPAP-Messsysteme entwickelte Programm macht es möglich, die gemittelten Spektren mehrerer Kanäle bei variablen Integrationszeiten, Mittelungszahl- und dauern abzuspeichern. Gleichzeitig werden die Farbstoffabsorptionen der Kanäle kontinuierlich bei wählbaren Auswertewellenlängen – und damit variabler Empfindlichkeit – am Computer dargestellt.

3.6 Datenauswertung

Die Auswertung der aufgezeichneten Spektren erfolgt unter Berücksichtigung der Lichtintensität ($I_{\text{Mess.}}$) bei variabler Messwellenlänge (560-690 nm) und der Lichtintensität ($I_{\text{Ref.}}$) einer Referenzwellenlänge (820 nm), bei der der Farbstoff nur noch eine geringe Absorption zeigt. Diese Methode bietet die Möglichkeit, Schwankungen der Lichtintensität des detektierten Lichtes auszugleichen [12]. Diese können durch Gasblasen oder Druckschwankungen in den Absorptionsschläuchen, Temperaturänderungen oder Schwankungen der Lampenleistung auftreten.

Unter Berücksichtigung des modifizierten Lambert-Beerschen Gesetzes gilt:

$$(3.6-1) \quad \text{Absorption} = \log\left(\frac{I_{\text{Ref.}}}{I_{\text{Mess.}}}\right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c + \log\left(\frac{I_{\text{Ref.}}}{I_0}\right),$$

wobei

ε_{λ}	=	molarer Absorptionskoeffizient Indothymol 15.100 l mol ⁻¹ cm ⁻¹ bei $\lambda_{\text{max.}} = 690$ nm [4],
l	=	Länge der Absorptionzelle (variabel, hier 0,95 m),
c	=	Indothymolkonzentration (mol l ⁻¹),
I_{λ}	=	Lichtintensität der Probe bei der Messwellenlänge $\lambda_{\text{Mess.}}$,
$I_{\text{Ref.}}$	=	Lichtintensität der Probe bei der Referenzwellenlänge $\lambda_{\text{Ref.}}$,
I_0	=	Lichtintensität der Probe ohne Analyt bei der Messwellenlänge $\lambda_{\text{Mess.}}$ während der Nullluftmessung.

Die Lichtintensität $I_{\text{Ref.}}$ ist direkt proportional zur Lichtintensität I_0 , welche der Hintergrundabsorption der Reagenzien ohne Analyt (Nullluftmessung) entspricht. Ändert sich das Hintergrundspektrum nicht, nimmt der Achsenabschnitt für konstante Mess- und Referenzwellenlängen ($\lambda_{\text{Mess.}}$ und $\lambda_{\text{Ref.}}$) einen konstanten Wert an. Der Logarithmus von $I_{\text{Ref.}}/I_{\text{Mess.}}$ ist somit ein Maß für die Konzentration des Analyten. Der Wert des Achsenabschnitts $\log(I_{\text{Ref.}}/I_0)$ hängt im Wesentlichen von den gewählten Mess- und Referenzwellenlängen ab und ist idealerweise konstant. Leichte Änderungen können sich durch Unterschiede in der Reagenzienreinheit und -konzentration sowie durch Zersetzungprodukte ergeben. Somit ist es notwendig, regelmäßig Nullluftmessungen vorzunehmen. Dazu ist im LOPAP-Messgerät ein per Zeitprogramm steuerbares Magnetventil eingebaut, über das regelmäßig Nullluftmessungen durchgeführt werden. Kalibrierungen mit flüssigem NH_4^+ -Standard sind bei jedem Wechsel der Reagenzien erforderlich.

Die Auswertung der mit dem Programm LOPAPlic aufgezeichneten Messdaten erfolgt mit Hilfe von Microsoft Excel[®]. Die Abb. 3.6-1 zeigt exemplarisch die schrittweise Auswertung einer Messung mit dem NH_3 -LOPAP. Alle Rohdaten (s. Abb. 3.6-1 a)) werden um das regelmäßig vermessene Zerosignal mit Hilfe eines Polynoms korrigiert (s. Abb. 3.6-1 b)). Diese werden auf die Rohdaten angewendet und man erhält so die Indothymolabsorption beider Kanäle, während sich für reine Nachweisreagenzien (ohne NH_3) Absorptionen von null ergeben (s. Abb. 3.6-1 c)).

Mit Hilfe der Kalibrierung mit NH_4^+ -Flüssigstandard bekannter Konzentration werden die Absorptionen dann in NH_3 -Mischungsverhältnisse umgerechnet (s. Abb. 3.6-1 d)). Hierzu wird der Sammellösung unter Nullluft NH_4^+ zugesetzt und mit Hilfe des Gas- und Flüssigfluss unter Annahme einer quantitativen Aufnahme die theoretische NH_3 -Konzentration berechnet. Die Messzeiten werden dann noch um die Verzögerung zwischen dem Sammeln von NH_3 und der Signaländerungen in der Absorptionszelle korrigiert.

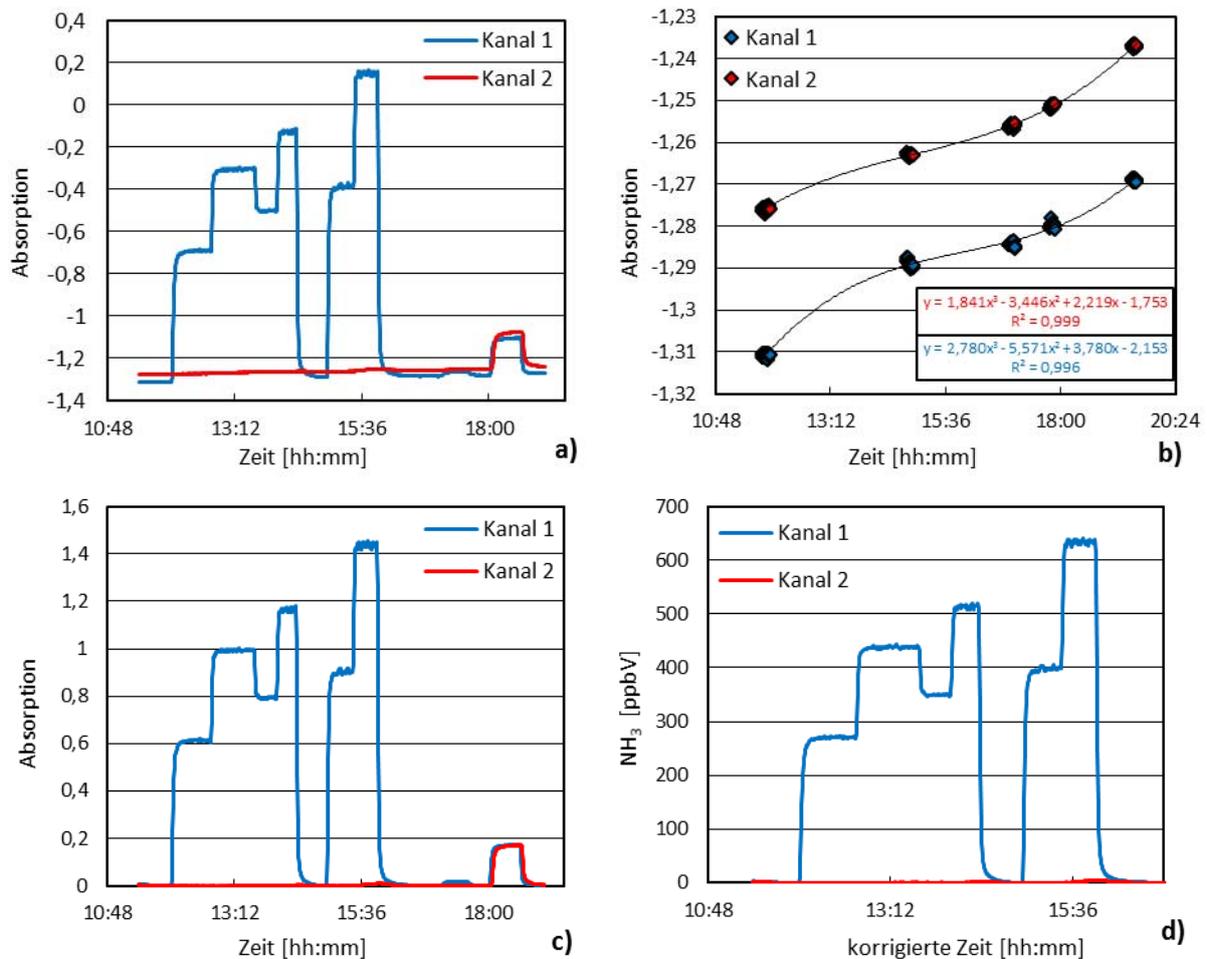


Abb. 3.6-1: Beispiel für eine schrittweise Auswertung einer NH_3 -Messung: a) Rohdaten; b) Nulllufttrend mit Polynomen zur Korrektur; c) Daten nach „Nullluftsignal“-Korrektur, Kalibrierung am Ende der Messung (ab 18:00 Uhr); d) Daten nach Umrechnung der Absorption in NH_3 -Mischungsverhältnisse.

3.7 Optimierung der Systemparameter

3.7.1 Optimierung der Nachweisreagenzien

Auf Grundlage der Arbeit von Okumura et al. [4] wurden zunächst für das LOPAP-Messsystem zwei Nachweisreagenzien entwickelt. Reagenz 1 bestand aus einer wässrigen Lösung aus

6,7·10⁻³ mol l⁻¹ Nitroprussid und 1,7·10⁻⁴ mol l⁻¹ Hypochlorit in Carbonat-Puffer; Reagenz 2 aus 2,0·10⁻³ mol l⁻¹ Thymol in 0,5 N NaOH-Lösung. Die Konzentrationen der Reagenzien wurden aufgrund der am UV/VIS-Spektrometer durchgeführten Vorarbeiten gewählt (s. Kap. 3.3.1). Bei ersten LOPAP-Messungen ergab sich allerdings eine unerwartete Verminderung der Lichtintensität des Messsignals schon nach einem Messtag. Dies kann mit der Zersetzung von Reagenz 1 und Ablagerung von bräunlichen Zersetzungsprodukten an der Oberfläche der Langwegabsorptionsschläuche erklärt werden. Als Grund für diese Zersetzung konnte die Spaltung des Nitroprussid-Ions identifiziert werden [21] [22]. De Oliveira et al. [23] postulieren eine Bildung unterschiedlicher Reaktionsprodukte, unter anderem von rotbraunen Fe^{III}(OH)₃. Um dieser Zersetzung entgegenzuwirken wurde das Nachweisreagenz 1 in die Komponenten Nitroprussid in Puffer-Lösung (neues Nachweisreagenz 1) und Hypochlorit (neues Nachweisreagenz 2) aufgeteilt. Dies hat zur Folge, dass es zu keiner Zersetzung des Nitroprussids durch das stark oxidierende Hypochlorit kommen kann. Die Konzentration des Nitroprussids wurde zudem auf 5,6·10⁻⁵ mol l⁻¹ gesenkt und die Reaktionstemperatur auf 40°C erhöht. Ferner kann noch das Nachweisreagenz 1 zur Entfernung von gelöstem O₂ mit Hilfe von N₂ entgast und im Dunkeln gelagert werden. Dies führt zu einer Stabilisierung des Nachweisreagenzes. Die Tab. 3.7-1 zeigt die Zusammensetzung der optimierten Nachweisreagenzien.

Tab. 3.7-1: Konzentrationen der verwendeten Nachweisreagenzien.

Stoff	Konzentration [mol/l]	Konzentration [g/l]
Nachweisreagenz 1		
Nitroprussid	5,6 · 10 ⁻⁵	0,066
Na ₂ CO ₃	3,0 · 10 ⁻³	1,27
NaHCO ₃	2,4 · 10 ⁻³	0,8
Nachweisreagenz 2		
Hypochloritlsg. (4-5 %)	1,7 · 10 ⁻⁴	0,05
Nachweisreagenz 3		
Thymol	2,0 · 10 ⁻³	0,6
NaOH	1	40

3.7.2 Bestimmung der Sammeleffizienz des Denuders und der Stripping-Coil

Gas-Flüssigflussabhängigkeit des Denuders

Zur Bestimmung der Gas- und Flüssigflussabhängigkeiten der Sammeleffizienz von NH₃ wurden zwei Denuder in Reihe geschaltet und mit Hilfe einer reinen NH₃-Quelle (s. Kapitel 3.1) der

Durchbruch des ersten Sammlers quantifiziert. Die gemessene Abhängigkeit der Sammeleffizienz vom Gasfluss ist in Abb. 3.7-1 (rote Datenpunkte) dargestellt. Es konnte eine Sammeleffizienz von >99 % bei einem Gasfluss von 1000 ml min⁻¹ bestimmt werden.

Es ist möglich die heterogene Aufnahme eines Gases bei laminaren Bedingungen in einem Denuder theoretisch zu berechnen [24]. Ist die Oberflächenreaktion so schnell, dass die Aufnahme nur über die Gasphasendiffusion limitiert wird, ergibt sich als Grenzfall das Modell von Gormley und Kennedy (GK) [25], s. Abb. 3.7-1. Entscheidend für die Größe des Durchbruchs sind bei dieser Berechnung die Variablen Luftdruck und Temperatur, sowie die Wahl des aus der Literatur entnommenen Diffusionskoeffizienten von NH₃ in Luft. Auf Grund der in den Experimenten gewählten Denudertemperatur von 15 °C, wurde zunächst mit der Annahme gerechnet, dass auch die Temperatur des durchströmenden Gases im gesamten Denuder 15°C annimmt. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die angesaugte, wärmere Luft nicht sofort auf 15°C abgekühlt, so dass in Abb. 3.7-1 eine weitere Berechnung bei einer mittleren Lufttemperatur von 18°C gezeigt ist. Des Weiteren wurden für die theoretischen Berechnungen zwei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten aus der Literatur entnommen. Zum einen nach Maasman [26] mit $D(\text{NH}_3, 0^\circ\text{C}, 760 \text{ Torr}) = 0,1978 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und zum anderen nach Spiller [27] mit $D(\text{NH}_3, 25^\circ\text{C}, 760 \text{ Torr}) = 0,228 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Es erfolgte die Umrechnung der Diffusionskoeffizienten auf Versuchsbedingungen mit Hilfe der theoretischen Temperaturabhängigkeit nach [24].

$$(3.7-1) \quad D(p, T) = D_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad \text{mit} \quad T_0 = 273,15 \text{ K}, p_0 = 760, \text{ Torr}, \alpha = 2.$$

Trotz Unsicherheit im Wert des Diffusionskoeffizienten und in der Temperatur zeigen die Messwerte innerhalb der Fehlergrenzen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie (Abb. 3.7-1). Damit ist gezeigt, dass die für die Berechnung zwingende Bedingung eines laminaren Gasflusses durch den Denuder erfüllt ist. Ein laminarer Gasfluss im Denuder ist wiederum wichtig, um gasförmiges NH₃ von Partikeln möglichst gut abtrennen zu können.

Bei der Variation des Flüssigflusses des Sammelreagenzes zeigt sich kein Einfluss auf die Sammeleffizienz des Denuders. Dies bestätigt die oben gezeigte Beobachtung einer Gasphasendiffusionslimitierten Aufnahme von NH₃ im Sammelreagenz. Damit kann über die Variation des Flüssigflusses die Zeitauflösung und die Empfindlichkeit des Gerätes ohne Veränderung anderer Parameter variiert werden. Limitierend für die Größe des Flüssigflusses ist damit nur die kontinuierliche Benetzung der Denuderoberfläche ohne Abreißen des Flüssigkeitsfilms, was ab einem Flüssigfluss von 1 ml min⁻¹ bei kürzen Messungen gegeben ist. Kleinere Flüsse, z.B. von 0.2 ml min⁻¹, wie bei der Verwendung einer „Stripping“-Coil bei anderen LOPAP-Messgeräten [12], können nicht erreicht werden.

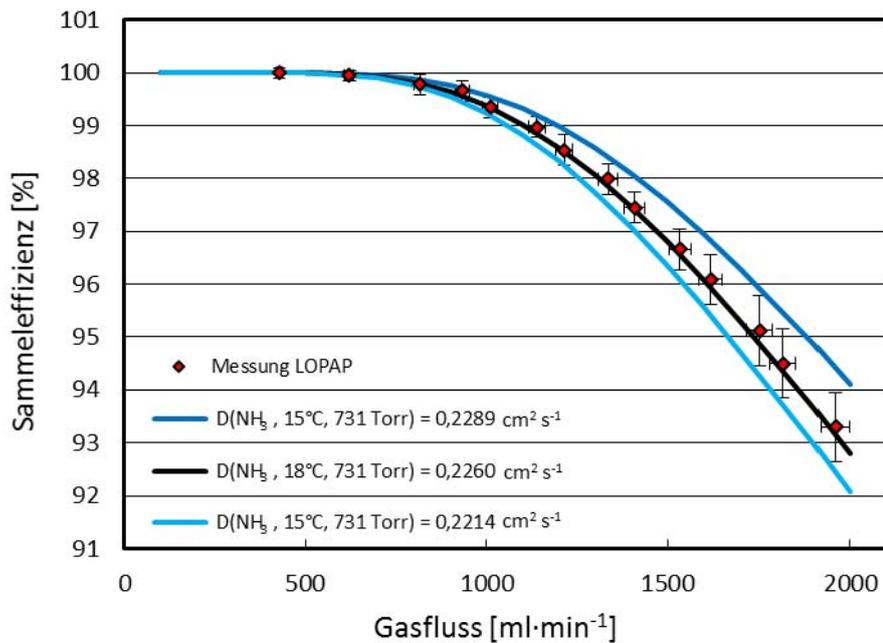


Abb. 3.7-1: Sammeleffizienz als Funktion des Gasflusses; Rot: Messdaten LOPAP, Blau: Berechnung nach Gormley und Kennedy (GK) mit $D(\text{NH}_3, 15^\circ\text{C}, 731 \text{ Torr}) = 0,2289 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [26]. Schwarz: Berechnung nach GK mit $D(\text{NH}_3, 18^\circ\text{C}, 731 \text{ Torr}) = 0,2260 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [27], Hellblau: Berechnung nach GK mit $D(\text{NH}_3, 15^\circ\text{C}, 731 \text{ Torr}) = 0,2214 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [27]

Gas-Flüssigflussabhängigkeit der Stripping-Coil

Zur Bestimmung der Gas-Flüssigflussabhängigkeiten der Sammeleffizienz wurde die in Kapitel 3.5.1 vorgestellte Doppelstripping-Coil verwendet. Es wurde ebenfalls versucht, mit Hilfe der neuen NH_3 -Quelle den Durchbruch an NH_3 mit Hilfe des zweiten Kanals zu quantifizieren. Dabei konnte allerdings innerhalb der Messgenauigkeit im zweiten Kanal auch bei hohen Flüssen kein NH_3 -Durchbruch bestimmt werden. Zur Abschätzung der Sammeleffizienz wurde daher die Abhängigkeit des Messsignals in Kanal 1 vom Gasfluss durch die Stripping-Coil bei konstanter NH_3 -Konzentration untersucht. Je höher der Gasfluss durch die Stripping-Coil, desto mehr NH_3 wird pro Zeiteinheit durch die Stripping-Coil gesaugt und entsprechend mehr NH_3 wird in Kanal 1 aufgenommen. Gleichzeitig sinkt aber die Kontaktzeit des Gases mit der Flüssigkeit in der Coil, wodurch die Sammeleffizienz sinken sollte. Bei einer signifikanten Abnahme der Sammeleffizienz würde dies zu einer Nicht-Linearität zwischen Messsignal und Gasfluss führen.

Die Auftragung der Absorption des Messkanals 1 in Abhängigkeit vom Gasfluss zeigt allerdings einen sehr hohe Linearität (s. Abb. 3.7-2). Daher können größere Sammelverluste in der ersten Coil bis zu einem Gasfluss von 2 l min^{-1} ausgeschlossen werden. Als Untergrenze der Sammeleffizienz wird ein Wert von $>98 \%$ ermittelt, was in guter Übereinstimmung mit dem fehlenden Messsignal in Kanal 2 ist. Wie bereits die Erfahrungen mit dem HONO-LOPAP [13] zeigen,

liegt die diffusionslimitierte Sammeleffizienz der verwendeten Stripping-Coil z.B. bei einem typischen Gasfluss von 1 l min^{-1} bei 99,98 %. Diese hohe Sammeleffizienz, welche durch turbulenten Gasfluss in der Stripping-Coil verursacht wird, vereinfacht die Korrektur von Interferenzen in einem Zweikanal NH_3 -LOPAP, da das Signal im zweiten Kanal somit nur durch interferierende Substanzen, nicht aber durch einen möglichen Durchbruch von NH_3 verursacht wird.

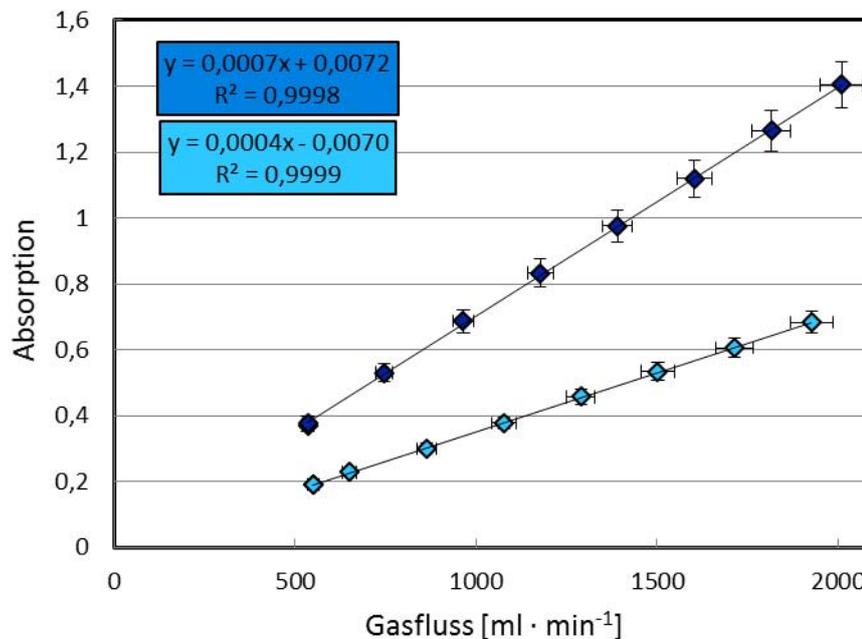


Abb. 3.7-2: Abhängigkeit der Absorption im Kanal 1 in Abhängigkeit vom Gasfluss bei zwei unterschiedlichen Gasphasenkonzentrationen (Dunkelblau: ca. 42 ppbV NH_3 , Hellblau: ca. 12 ppbV NH_3).

Die Abhängigkeit der Sammeleffizienz vom Flüssigfluss entsprach den Ergebnissen der Messung mit dem Denuder (s.o.). Auch hier kann durch die Variation des Flüssigflusses die Zeitauflösung und die Empfindlichkeit des Gerätes ohne Veränderung anderer Parameter variiert werden. Auf Grund der deutlich besseren Benetzung der Oberflächen im Vergleich zum Denuder können hier aber auch sehr kleine Flüsse, z.B. von $0,2 \text{ ml min}^{-1}$ verwendet werden, was zum einen den Reagenzienverbrauch reduziert, zum anderen aber auch die Empfindlichkeit erhöht.

3.8 Kalibrierung

Im Gegensatz zu vielen anderen NH_3 -Messgeräten kann das LOPAP mit Hilfe eines flüssigen NH_4^+ -Standards bekannter Konzentration absolut kalibriert werden. Dabei wird im Nullluftbetrieb der Sammellösung eine bekannte NH_4^+ -Konzentration zugesetzt. Unter Annahme einer quantitativen Aufnahme von NH_3 wird dann mit Hilfe der resultierende Signalhöhe und der theoretischen NH_3 -Konzentration die Empfindlichkeit des Gerätes kalibriert. Hierzu müssen neben der NH_4^+ -Konzentration in der Sammellösung nur Gas- und Flüssigfluss durch die

Stripping-Coil bekannt sein. Diese drei Messgrößen – und damit auch die Empfindlichkeit des Gerätes – können mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden. Bei der Kalibrierung ergab sich eine hohe Linearität im Messbereich bis 900 ppbV (s. Abb. 3.8-1).

Die Kalibration mit gasförmigen Eichgasmischungen ist bei NH_3 -Messgeräten im Allgemeinen aufgrund der hohen Oberflächenaktivität von NH_3 und der geringen absoluten Genauigkeit von NH_3 -Quellen schwieriger zu realisieren. Zur Kalibrierung werden im Allgemeinen NH_3 -Permeationskalibratoren verwendet. Die in den Geräten enthaltenen Permeationsröhrchen müssen hier regelmäßig mit einem Transferstandard (z.B. SONIMIX 3014 Permeationskalibrator [28]) oder mit Referenzmaterial im Labor überprüft werden [29]. Eine weitere Möglichkeit zur Kalibrierung von NH_3 -Messgeräten ist die in Rahmen dieses Projektes entwickelte NH_3 -Prüfgasquelle (s. Kapitel 3.1). Für die Kalibrierung des NH_3 -LOPAPs ist diese aber auf Grund der einfacheren Flüssigkalibrierung und deren höhere Genauigkeit nicht unbedingt notwendig.

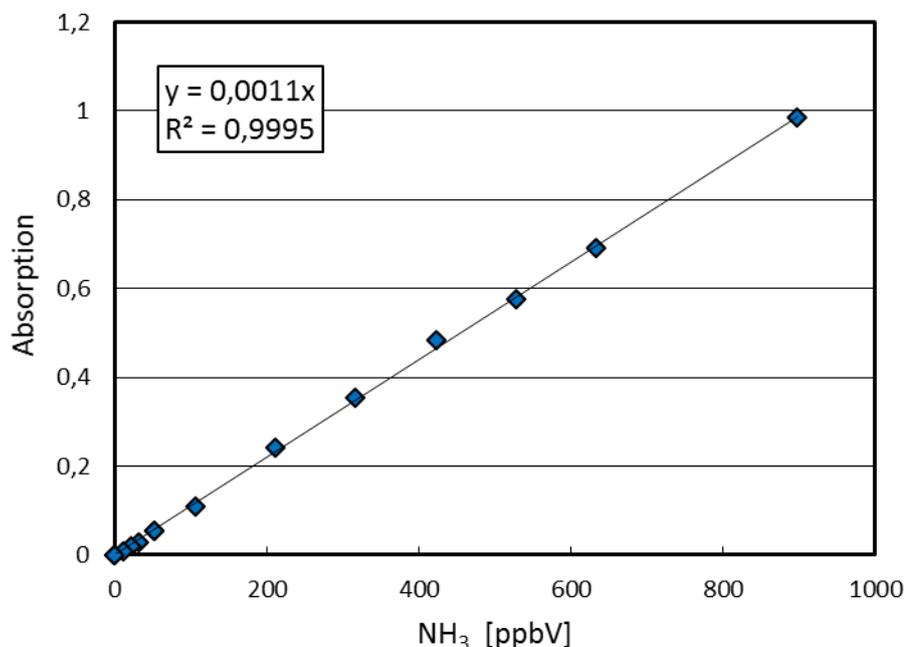


Abb. 3.8-1: Abhängigkeit des LOPAP-Signals von der theoretischen NH_3 -Konzentration während einer Kalibrierung mit NH_4^+ -Standard.

3.9 Abschätzung der Systemparameter

Zeitauflösung, Nachweisgrenze, Präzision, Genauigkeit, Messbereich, Linearität

Die Nachweisgrenze, die Zeitauflösung (Zeit, die das Gerät braucht, um von 10 bis 90 % des Endwertes anzusteigen) sowie der Messbereich des LOPAP-Messgerätes hängen von verschiedenen Faktoren wie (a) Gasfluss, (b) Flüssigkeitsfluss und (c) Länge des Absorptionsschlauches ab. Theoretisch sollte die Empfindlichkeit linear mit steigendem Gasfluss, steigender Absorptionsweglänge sowie sinkendem Flüssigkeitsfluss zunehmen. In der Praxis wird dies jedoch

dadurch limitiert, dass die Sammeleffizienz mit steigendem Gasfluss abnimmt. Auch verringern sich die Intensität des Lichtes sowie die Zeitauflösung bei Verlängerung des Absorptionsschlauches. Messungen zur Abschätzung der Systemparameter mit dem NH₃-LOPAP wurden im Allgemeinen mit einer Absorptionsschlauchlänge von 95 cm, einem Gasfluss von 850 ml min⁻¹ und einem Flüssigfluss von 0,36 ml min⁻¹ durchgeführt.

Abb. 3.9-1 zeigt die Abschätzung der Nachweisgrenze über die Nullluftmethode. Die Nachweisgrenze, die hier als zweifacher Wert der Standardabweichung des Nullluftsignals definiert ist, ergibt sich für diese Messung zu 70 pptV. Die Empfindlichkeit kann aber durch Reduktion des Flüssigflusses und Erhöhung des Gasflusses noch ca. um den Faktor vier verbessert werden.

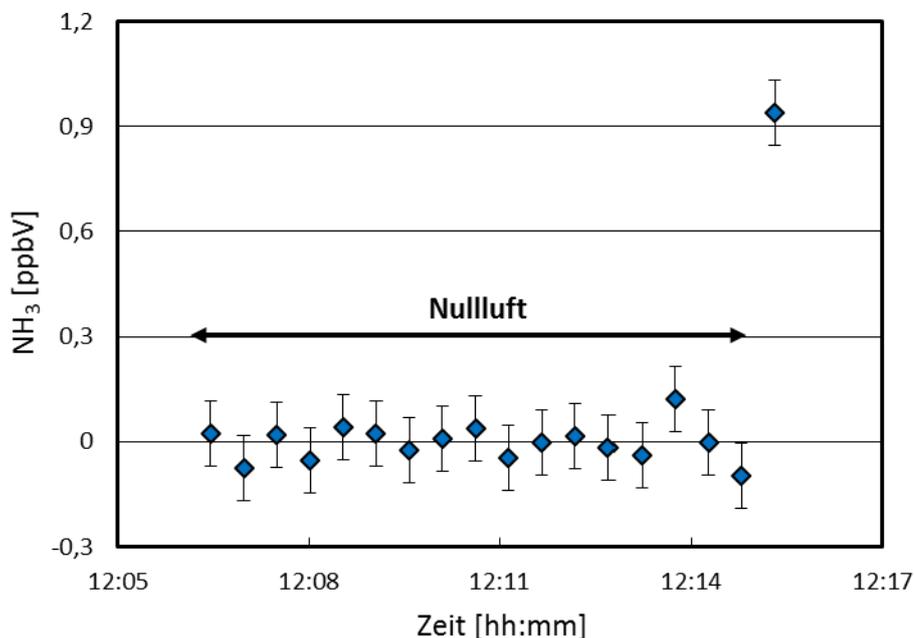


Abb. 3.9-1: Bestimmung der Nachweisgrenze über die Nullluftmethode. Die Nachweisgrenze, die hier als zweifacher Wert der Standardabweichung des Nullluftsignals definiert ist, ergibt sich für diese Messung zu 70 pptV. (Absorptionsstrecke: 95 cm, Gasfluss: 650 ml min⁻¹, Flüssigfluss: 0,36 ml min⁻¹).

Bei früheren HONO- und NO₂-LOPAP-Messgeräten wurde weiterhin noch die Empfindlichkeit durch Verlängern der optischen Weglänge auf bis zu 6 m deutlich erhöht [30]. Bei dem hier verwendeten Farbstoff erfolgt die Auswertung der Absorptionen allerdings bei größeren Wellenlängen (690-950 nm) als bisher, bei denen es zu deutlicher Eigenabsorption des verwendeten AF 2400 Teflonschlauchs kommt (vgl. Abb. 3.9-2). Daher kann keine größere optische Weglänge als ~1 m verwendet werden, da die Lichtintensität sonst zu gering ist und sich damit das Signal/Rausch-Verhältnis verschlechtern würde. Somit kann bei einem Gasfluss von 1.5 l min⁻¹ und einem Flüssigfluss von 0.2 l min⁻¹ bei einer Zeitauflösung von 6 min zukünftig eine Nachweisgrenze von 20 ppt erwartet werden.

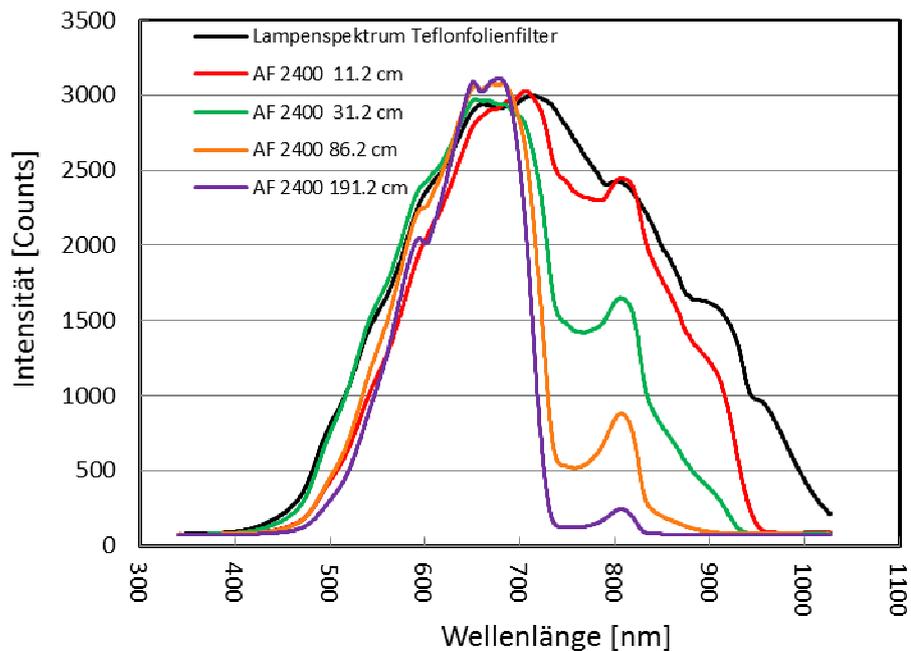


Abb. 3.9-2: Abhängigkeit der Lichtintensität von der Wellenlänge bei unterschiedlichen Längen der Absorptionsschläuche (Teflon AF 2400).

Die Präzision des Messgerätes wird in dieser Arbeit als die minimal zu detektierende Veränderung eines Messsignals definiert und beträgt ca. 1 % des gemessenen Wertes (s. Abb. 3.9-3).

Die Messgenauigkeit wird aus der Summe des relativen Fehlers von ~10 % und dem Wert der Nachweisgrenze angegeben. Die Zeitauflösung beträgt je nach verwendetem Flüssigfluss 4-6 min. In Tab. 3.9-1 sind die abgeschätzten Systemparameter aufgelistet.

Während die untere Grenze des Messbereichs durch die oben aufgeführten Parameter limitiert wird, kann der Messbereich zu höheren Konzentrationen hin dadurch verschoben werden, dass man die abgespeicherten Spektren nicht am Absorptionsmaximum, sondern in der Flanke der Absorptionsbande auswertet. Während am Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{abs}} = 690 \text{ nm}$) die höchste Empfindlichkeit erzielt wird, lässt sich durch Verschieben der Absorptionswellenlänge (z. B. $\lambda_{\text{abs}} = 560 \text{ nm}$) auf Grund der immer kleiner werdenden Absorptionskoeffizienten der Messbereich um mehr als eine Größenordnung nach oben hin ausdehnen. Mit den hier verwendeten Systemparametern konnte ein Messbereich von 0,02 bis 900 pptV erreicht werden, was alle normalen atmosphärischen Bedingungen abdeckt. Höhere Konzentrationen sind nur quellenah (z.B. im Kuhstall) zu erwarten. Hier kann aber in Zukunft der Messbereich auch noch durch Verwendung kürzerer Absorptionsstrecken und geringerer Gasflüsse um mehr als eine Größenordnung nach oben erweitert werden.

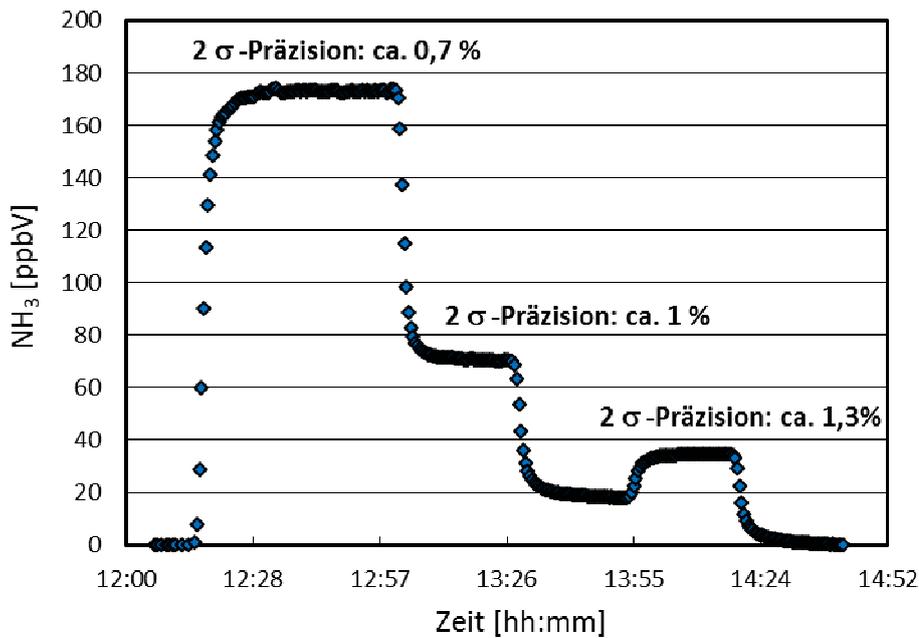


Abb. 3.9-3: Messung zur Abschätzung der Systemparameter.

Tab. 3.9-1 Systemparameter für den LOPAP-Labor-Prototyp.

Systemparameter:	
Gasfluss	0,3-2,0 l min ⁻¹
Flüssigkeitsfluss (Stripping)	0,2 - 0,4 ml min ⁻¹
Absorptionslänge	0,1 - 1 m (hier 0.95 m)
Bereich von λ_{abs}	560 – 690 nm
Referenzwellenlänge λ_{abs}	820 nm
Sammeleffizienz	>98 %
Messbereich	0,02 – 900 ppbV (bei 0.95 m)
Zeitauflösung (10-90 %)	≈ 4 - 6 min
Präzision	1 % + DL
Messgenauigkeit	10 % + DL
Nachweisgrenze	70 pptV (0.65 l/min, 0.4 ml/min, 0.95 m) ~20 pptV (1.5 l/min, 0.2 ml/min, 0.95 m)

3.10 Bestimmung von Interferenzen

Mit dem NH_3 -LOPAP sollten im Labor Interferenzen verschiedener Spurenstoffe überprüft und quantifiziert werden (Arbeitspaket 6). Es wurde die Partikelinterferenz im NH_3 -Kanal sowie die Interferenzen der gängigen atmosphärischen Spurengase NO , NO_2 , O_3 und H_2O_2 überprüft. Allgemein können sowohl positive Interferenzen, d.h. die Bildung von Farbstoff (z.B. durch Amine), als auch negative Interferenzen (Oxidation des Farbstoffs oder der Nachweisreagenzien, z.B. durch O_3 oder H_2O_2) auftreten.

3.10.1 Interferenzen im Denuder

Einige der Interferenzmessungen wurden bisher nur im Denuder durchgeführt, da die Umstellung auf die Stripping-Coil erst im dritten Projektjahr erfolgte. Daher sind diese Messungen hier noch aufgeführt.

Partikel

Eine Abschätzung zur Partikelinterferenz im Denuder konnte durch erste Messungen mit einer Kombination aus Denuder und einem Glasfrittenimpaktor der Porosität 3 (vgl. Zwischenbericht 2) gemacht werden. Es wurden ein Denuder und ein Impaktor in Reihe geschaltet und über eine Partikelquelle kontinuierlich Partikel aufgegeben. Die Interferenz wurde angegeben als prozentualer Anteil des Signals in Kanal 1 (Denuder) zum Signal in Kanal 2 (Impaktor). Es wurde eine Interferenz von 0,8 % bestimmt.

Stickstoffmonoxid (NO)

Die NO-Interferenz wurde durch Verdünnung einer 50 ppmV Eichgasmischung (Messer Griesheim) bei einem NO-Mischungsverhältnis von ~260 ppbV überprüft. Es konnte keine Interferenz beobachtet werden, so dass mit Hilfe der Nachweisgrenze des Messgerätes eine Obergrenze von <0.5 ‰ bestimmt wurde (Gasfluss: 1100 ml min⁻¹, Flüssigfluss: 1 ml min⁻¹, Länge der Absorptionsschläuche: 31,2 cm).

Stickstoffdioxid (NO₂)

Die NO₂-Interferenz wurde durch Verdünnung einer 113 ppmV Eichgasmischung (Messer Griesheim) bei einem NO₂-Mischungsverhältnis von ~335 ppbV überprüft. Es konnte keine Interferenz beobachtet werden, so dass eine Obergrenze von <0.4 ‰ angegeben wird (Gasfluss: 1100 ml min⁻¹, Flüssigfluss: 1 ml min⁻¹, Länge der Absorptionsschläuche: 31,2 cm).

Ozon (O₃)

Es wurde eine Ozonmischung mit einem Mischungsverhältnis von ~200 ppbV Ozon mit Hilfe eines Ozongenerators (Ansyco K-O3/00) auf eine Kalibrierstufe mit NH₄⁺-Standardlösung gegeben, um negative Interferenzen – z.B. durch Oxidation vom Farbstoff oder der Reagenzien – zu überprüfen. Es konnte eine negative Interferenz von 265 pptV (entspricht 0,13 %) beobachtet werden (Gasfluss: 1100 ml min⁻¹, Flüssigfluss: 1 ml min⁻¹, Länge der Absorptionsschläuche: 31,2 cm). Diese ist jedoch bei typischen atmosphärischen NH₃/O₃-Verhältnissen als unkritisch einzustufen.

H₂O₂

H₂O₂ ist ein starkes Oxidationsmittel und kann typischerweise in Konzentrationsbereichen bis zu 5 ppbV [31] in der Atmosphäre vorkommen. Zur Ermittlung der H₂O₂-Interferenz wurde die im

1. Jahresbericht vorgestellte Quelle zur Erzeugung von NH_3 mit einer $\sim 4\%$ igen und einer $\sim 2\%$ igen H_2O_2 -Lösung betrieben und damit hohe H_2O_2 -Mischungsverhältnisse von ~ 9 ppmV, bzw. 4,5 ppmV erreicht. Die Konzentration der Quelle wurde überprüft, indem das Gas durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet und das H_2O_2 aufgefangen wurde. Die H_2O_2 -Konzentration dieser Lösung wurde dann über eine iodometrische Titration bestimmt, was nur bei den hohen Konzentrationen mit akzeptabler Genauigkeit möglich war. Diese Gas-mischungen wurden analog der Bestimmung der Ozoninterferenz auf eine Kalibrierstufe mit NH_4^+ -Standardlösung gegeben. Die Messung zeigt eine deutliche Abnahme des Messsignals (negative Interferenz), wobei sich eine nicht lineare Abhängigkeit der Interferenz mit der Konzentration des H_2O_2 ergab. Bei einer Konzentration von 9 ppmV betrug diese 39,5 % und bei halber H_2O_2 -Konzentration nur noch 10,3 %. Anschließend wurde die Interferenz des H_2O_2 auch auf die reinen Nachweisreagenzien ohne NH_4^+ getestet. Auch hier zeigte sich eine Verringerung des Messsignals. Dies lässt darauf schließen, dass im Nachweisreagenz enthaltene Substanzen mit H_2O_2 reagieren und nicht mehr für die Farbstoffbildung zur Verfügung stehen. Zum einen kann das Eisen (II), welches im Nachweisreagenz als Katalysator im Nitroprussid-Natrium $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$ enthalten ist, zu Eisen (III) oxidiert werden. Des Weiteren kann das enthaltene Hypochlorit mit H_2O_2 Peroxohypochlorige Säure HOOCCl [32] bilden. Somit steht das Hypochlorit nicht mehr zur Bildung des benötigten Monochloramin zur Verfügung. Abb. 3.10-1 zeigt die Abhängigkeit der maximalen Farbstoffbilanz von der Hypochloritkonzentration. Wird diese bei der Reaktion mit H_2O_2 so stark reduziert, dass die Konzentration unter $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ fällt, befindet man sich nicht mehr im Plateau konstanter, hoher Empfindlichkeit des Messgerätes. Bei einer angenommenen Stöchiometrie der Reaktion von H_2O_2 mit Hypochlorit von 1:1 kann bei 9 ppm H_2O_2 eine Reduktion der Hypochloritkonzentration von 45 % berechnet werden (Abnahme der Absorption 36,6 %, s. Abb. 3.10-1), bei halber H_2O_2 -Konzentration dagegen beträgt der berechnete Abbau von Hypochlorit nur 23 %, (Abnahme der Absorption 12,8 %, s. Abb. 3.10-1), was die Nichtlinearität der Interferenz gut erklären kann. Es ist daher zu erwarten, dass bei niedrigen atmosphärischen H_2O_2 -Konzentrationen im unteren ppbV-Bereich keine messbare Interferenz vorliegt. Dies muss jedoch noch in Zukunft mit einer empfindlicheren H_2O_2 -Analytik verifiziert werden.

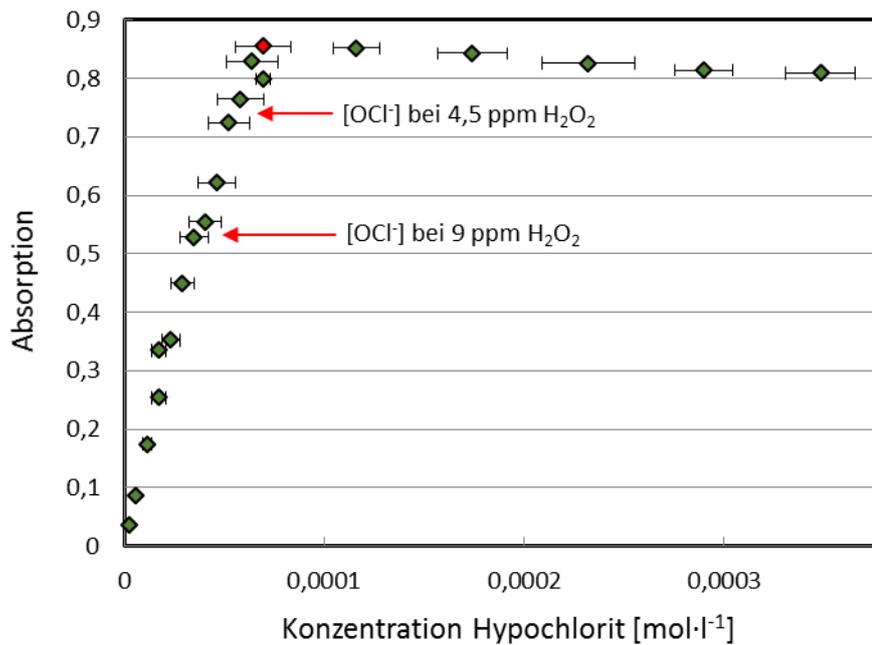


Abb. 3.10-1: Abhängigkeit der maximalen Farbstoffabsorption (Empfindlichkeit) von der Hypochlorit-Konzentration.

3.10.2 Interferenzen in der Stripping-Coil

Partikel

Direkte Interferenzmessungen im Labor unter Verwendung einer NH_4^+ -Partikelquelle wurden aufgrund der Umstellung des LOPAP-Messgeräts auf Stripping-Coils im dritten Projektjahr noch nicht durchgeführt. Jedoch konnten Partikelinterferenzen in der Stripping-Coil für Partikel $<10 \mu\text{m}$ durch die NH_3 -Vergleichsmesskampagne in Melpitz mit einem MARGA-System (vgl. Kap. 3.11.1) abgeschätzt werden. Bei dieser Kampagne ergab sich zum einen eine hervorragende Übereinstimmung, so dass eine deutliche Überschätzung der NH_3 -Konzentrationen durch eine mögliche signifikante Partikelinterferenz ausgeschlossen werden kann. Da weiterhin in der zweiten Stripping-Coil des LOPAP-Messgerätes (Interferenzkanal) bisher keine größere Interferenzen gegenüber gasförmigen Spurengasen beobachtet wurden, kann diese Signal als Maß für die Partikelinterferenz bei atmosphärischen Messungen genommen werden. Aus dem Vergleich des LOPAP-Interferenzsignals mit der NH_4^+ -Konzentration im Partikelkanal des MARGA-Gerätes ergab sich eine mittlere Partikelinterferenz von $(4,6 \pm 2,4) \%$ (s. Abb. 3.10-2).

Wie erwartet ist diese Interferenz größer als im Denuder (0.8%, s. o.), da es in einer Stripping-Coil auf Grund von Turbulenzen zu einer höheren Abscheidung von Partikeln kommt. Die Interferenz stellt allerdings eine Obergrenze dar, da noch andere, bisher nicht identifizierte Interferenzen mit erfasst sein könnten. Zudem ist selbst eine Interferenz von 5 % als unproblematisch einzustufen, da dann die Partikelinterferenzsignale in beiden Kanälen immer noch annähernd gleich sind und sich somit die NH_3 -Konzentration aus der Differenz von Kanal 1 -

Kanal 2 (NH₃+Interf. - Interf.) ermitteln lässt. Eine analoge Interferenzkorrektur wurde auch schon in anderen LOPAP-Messgeräten erfolgreich umgesetzt (s. [30]).

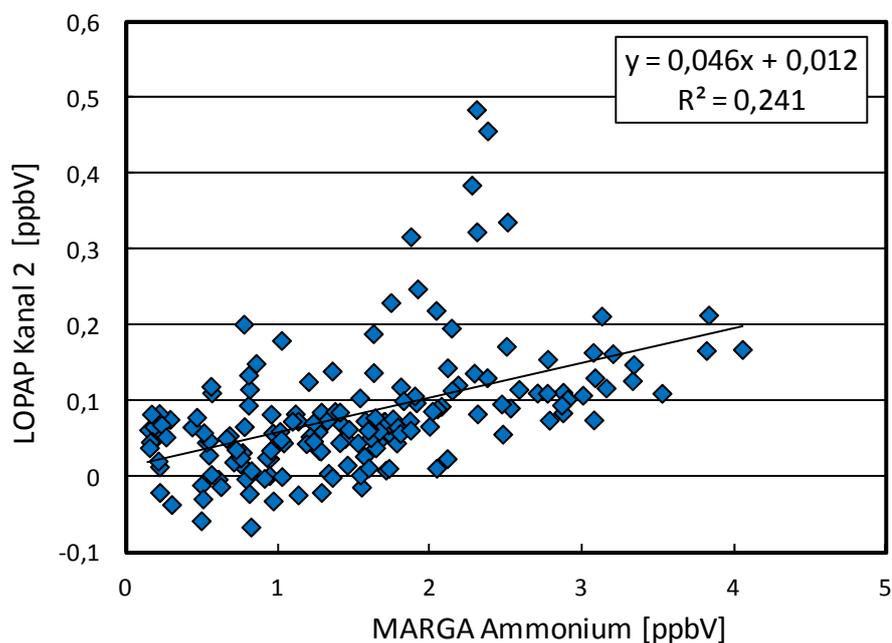


Abb. 3.10-2: Auftragung des Interferenzsignals des LOPAPs gegen die NH₄⁺-Konzentration des MARGA-Systems während einer Vergleichskampagne in Melpitz.

Die präzise Korrektur der Partikelinterferenz ist von hoher Bedeutung, da teilweise große Verhältnisse von partikulärem zu gasförmigen NH₃ (NH₄⁺/NH₃) vorliegen können, so dass selbst eine 5%ige Partikelinterferenz zu einer deutlichen Überschätzung der NH₃-Konzentration führen würde. Das Verhältnis von NH₃ zu NH₄⁺ ist stark ortsabhängig. Quellnah liegt überwiegend NH_{3(g)} vor, während fern von Quellen durch die Aufnahme des NH₃ in Partikel eher NH₄⁺ überwiegt [33]. Die Umwandlung von NH₃ in NH₄⁺ ist dabei stark abhängig von der Verfügbarkeit von säurebildenden Gasen wie SO₂ und Stickoxiden (NO_x = NO + NO₂) [34]. Bei der beobachteten Partikelinterferenz von ~5 % würde ohne Interferenzkorrektur bei einem maximalen NH₄⁺/NH₃-Verhältnis von 10 die NH₃-Konzentration um 50 % überschätzt. Wird dagegen die Partikelinterferenz durch die Differenzbildung beider Kanäle korrigiert (s.o.), ergibt sich selbst bei diesen extremen Bedingungen nur ein vernachlässigbarer Fehler von 2,5 %.

NO, NO₂, O₃, Schwefeldioxid (SO₂), Kohlenstoffdioxid (CO₂)

Interferenzen von NO, NO₂, O₃, SO₂ und CO₂ konnten im Rahmen eines Ringversuchs, der vom 05.-09.06.16 am Umweltbundesamt (UBA) in Langen stattfand (vgl. Kap. 3.11.1) quantifiziert werden. Es zeigte sich, dass die Interferenzen für NO₂, NO und O₃ den Beobachtungen für den Denuder entsprechen und es somit keine kritischen Interferenzen für diese Substanzen gibt. Des Weiteren wurden keine Interferenzen gegenüber SO₂ oder CO₂ beobachtet.

3.11 Anwendungen des NH₃-LOPAPs

3.11.1 Vergleichs-Messkampagnen

Das neue LOPAP-Messgerät wurde in zwei Vergleichskampagnen gegen andere kommerzielle NH₃-Messgeräte bei verschiedenen komplexen Bedingungen validiert.

Vergleichsmesskampagne an der Messstation Melpitz (21.-29.03.2016)

Vom 21.-29.03.2016 konnte in Zusammenarbeit mit dem Leibnitz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS) und der Firma Eco Physics GmbH eine Vergleichsmesskampagne am Standort Melpitz (vgl. Abb. 3.11-1) durchgeführt werden. Die Messstation Melpitz (12°56' öL., 51°32' nB., 86 m NN) gehört zum GAW- (*Global Atmospheric Watch*) Programm und wird als Regionalstation vom TROPOS betrieben. Der Standort der Messstation liegt auf einer Weide, die auch landwirtschaftlich genutzt wird und ist weithin umgeben von landwirtschaftlichen Nutzflächen. Insbesondere im Frühjahr sind hohe NH₃-Konzentrationen an diesem Standort zu erwarten, da dann die Felder in der Umgebung gedüngt werden.



Abb. 3.11-1: Messstation Melpitz (GAW, emep Station DE44), ländliche Hintergrundmessung.

In der Messstation wird vom TROPOS das von der Firma Methrom vertriebene MARGA-System (**M**onitor for **AeR**osols & **G**ases in Ambient Air) betrieben. Dieses System dient der gleichzeitigen, kontinuierlichen Messung von Aerosolen und Gasen. Es basiert auf der Kombination eines rotierenden Diffusionsabscheiders (Wet Rotating Denuder, WED) als Sammeleinheit für die Gasphase und einem nachgeschaltetem Dampfstrahl-Aerosolsammler (Steam Jet Aerosol Collector, SJAC) für die Aerosole. Im WED werden in einem Wasserfilm Gase absorbiert und gesammelt, wobei das Aerosol nicht aufgenommen wird. Die Sammellösung des WED wird in

zwei Ionenchromatographen überführt und stündlich Kationen- und Anionen-Konzentrationen bestimmt. Der SJAC sammelt Partikel durch Injektion von übersättigtem Wasserdampf, wobei dieser an den Partikeln zu größeren Tropfen kondensiert und lösliche Partikelbestandteile in die Flüssigphase überführt werden. Die Wassertropfen werden in einer Glasspirale (Zyklon) mechanisch abgetrennt und die Anionen- und Kationenkonzentration ebenfalls mit Hilfe zweier Ionenchromatographen quantifiziert [35] [36].

Des Weiteren stand für die Vergleichskampagne das PAS 87 (**P**hoto **A**coustic **S**pectroscopy) der Firma Eco Physics GmbH zur Verfügung. Dabei wird das zu analysierende Gas in einer abgeschlossenen Messzelle mit einem modulierten Laser (Quanten Cascaden Laser) bestrahlt. Entspricht die Lichtfrequenz einer Absorptionsbande des NH_3 , so wird dieses Licht vom Gas periodisch mit der Modulationsfrequenz des Lasers absorbiert. Die Menge des absorbierten Lichtes ist proportional zur Konzentration des zu messenden Gases. Die aufgenommene Energie führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie des Gases und somit zur periodischen Erhöhung des Druckes in der Messkammer, wodurch ein akustisches Signal entsteht. Dieses wird mittels eines Mikrofons erfasst und so die NH_3 -Konzentration bestimmt.

Für die drei Messgeräte wurde der Probeeinlass des MARGA-Systems verwendet, für das ein Partikelabscheider für Partikel $>10 \mu\text{m}$ erforderlich ist. Abb. 3.11-2 zeigt den Messcontainer in dem das System platziert ist mit seitlichem Gaseinlass und PM_{10} -Partikeleinlaßkopf. Um gleiche Luftmassen zu analysieren wurden alle Geräte an demselben Gaseinlass hinter dem Partikelabscheider angeschlossen (vgl. Abb. 3.11-3). Somit konnten die Messgeräte direkt miteinander verglichen werden. Die MARGA saugte dabei mit $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Luft durch den Gaseinlass an, welche dann über einen Teflon-Verteiler auf alle drei Messgeräte verteilt wurde.



Abb. 3.11-2: Messcontainer mit seitlichem PM_{10} -Gaseinlass.



Abb. 3.11-3: Gaseinlass mit Teflon- Verteiler im Messcontainer; Anschluss der LOPAP Sammeleinheit (vorne), MARGA (mittig), PAS 87 (hinten).

Abb. 3.11-4 zeigt die 1 h-Mittelwerte der NH_3 -Konzentrationen der 8 tägigen Messkampagne. Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der Messwerte des LOPAP's mit dem MARGA-System. Der PAS 87 zeigte jedoch ein deutliches Offset von ca. 12 ppbV. Es konnte nachträglich vom Hersteller nur ein Offset von ca. 3 ppbV erklärt werden. Damit wurden die Daten des PAS 87 nicht zum Vergleich mit dem LOPAP herangezogen.

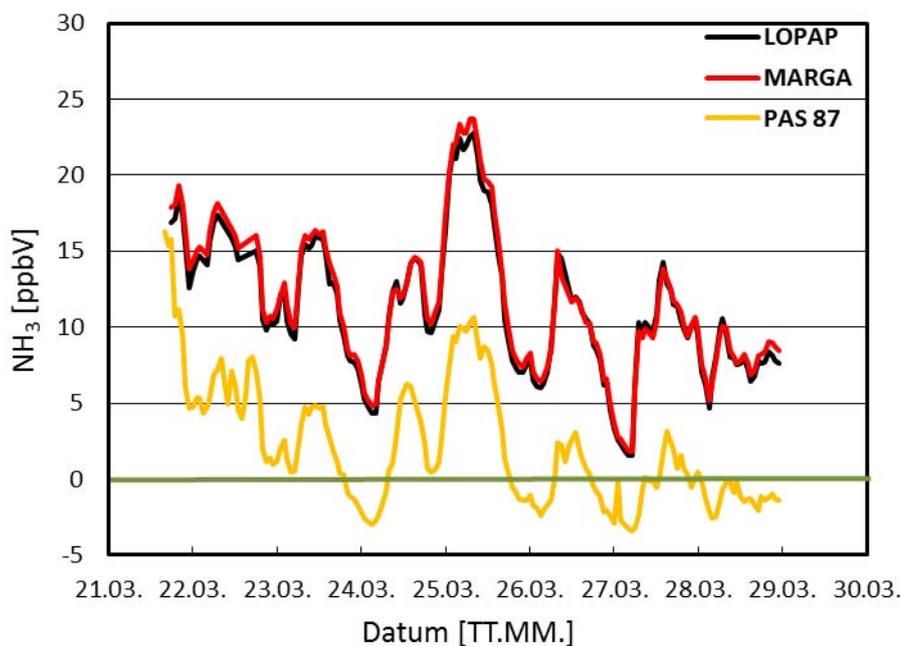


Abb. 3.11-4: Vergleich der Messdaten (1 h Mittelwerte) der drei Messgeräte. Das PAS 87 zeigt ein deutliches Offset.

Bei einer Auftragung der 1 h Mittelwerte des LOPAP's gegen die der MARGA ergaben sich aus einer gewichteten orthogonalen Regression [37] im Mittel eine Abweichung von nur 0,5 % (Abb. 3.11-5), die innerhalb der Fehler der beiden Messgeräte liegt. Damit konnte das LOPAP-Messgerät anhand des MARGA-Systems bei Außenluftmessungen erfolgreich validiert werden.

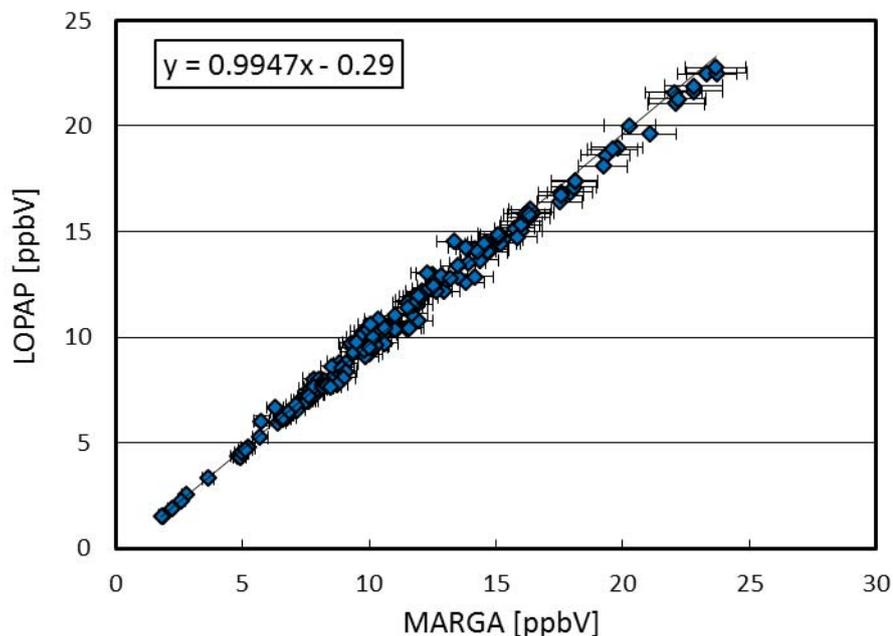


Abb. 3.11-5: Korrelation der 1 h Mittelwerte des LOPAP gegen die der MARGA bei der Vergleichsmesskampagne in Melpitz. Bei der Regressionsanalyse wurde eine gewichtete orthogonale Anpassung durchgeführt, bei der die Fehler beider Messgeräte berücksichtigt wurden [37].

Es ist hier hervorzuheben, dass das LOPAP-Gerät hier nicht im üblichen Aufbau betrieben wurde, bei dem sich das 19“-Gerät im Messcontainer und die externe Sammeleinheit am Probenahmeort befinden. Hierdurch werden Artefakte in Probenahmeleitungen minimiert, die bei dieser Kampagne für alle Geräte noch aufgetreten sein können. In welchem Umfang und unter welchen Bedingungen (z.B. bei hoher Feuchte) solche Probenahmeartefakte von Bedeutung sind, muss daher noch in zukünftigen Vergleichskampagnen untersucht werden. Wird die externe Sammeleinheit im Normalbetrieb am Probenahmeort verwendet, sind Probenahmeartefakte für das NH₃-LOPAP aber nicht zu erwarten.

Da bei dieser Messung das LOPAP als Zweikanal-System betrieben wurde, konnten aus dem Signal des zweiten Kanals eine Obergrenze für Interferenzen gegenüber Partikeln quantifiziert werden (s. Kap. 3.10.2).

Ringversuch am Umweltbundesamt Langen

Im Zeitraum vom 05.-10.06.2016 wurde am Umweltbundesamt in Langen ein Ringversuch zur Untersuchung von Interferenzen und der Kalibrierung verschiedener NH₃-Messsysteme durchgeführt. Dabei wurden drei Cavity Ring Down Spektrometer (CRDS) -Systeme (*Picarro*: 2×Typ ESP-1000, 1×Typ G2103), zwei Photo-Akustik-Messgeräte (*LSE*: NH₃-Monitor, *Eco Physics*: PAS 87) und das NH₃-LOPAP-Messgerät miteinander verglichen. Zur Kalibrierung wurden zum einen Kalibrierungsgasmischungen (Flaschenstandard, *Air Liquid*, 52,2 ppm), zum anderen eine Permeationsquelle (*METAS*, ReGaS1) und die während des DBU-Projektes entwickelten NH₃-Quelle verwendet.

Die Daten stehen zurzeit noch nicht öffentlich zur Verfügung, da der Ringversuch im Rahmen einer Kollaboration innerhalb des MetNH₃ (Metrology for Ammonia in Ambient Air)-Projektes der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig mit dem Natural Environment Research Council - Centre for Ecology & Hydrology (NERC-CEH) (United Kingdom) und dem National Physical Laboratory (NPL) (United Kingdom) durchgeführt wurde. Erste Vergleiche zeigen eine gute Übereinstimmung mit den CRDS-Geräten. Zudem konnten einige Interferenzen für das im 3. Projektjahr modifizierte NH₃-LOPAP überprüft werden (s. Kap. 3.10.2). Diese waren - im Gegensatz zu einigen anderen Messgeräten (z.B. Interferenz gegenüber H₂O beim CRDS) – während der Vergleichskampagne zu vernachlässigen (s. Kap. 3.10.2).

3.11.2 NH₃-Bildung in verschiedenen Ionenquellen in der Massenspektrometrie

Bei Messungen mit einer in der physikalischen Chemie der BUW entwickelten „capillary Atmospheric Pressure Chemical Ionization“ (cAPCI)-Ionenquelle an einem „Time of Flight“ (TOF)-Massenspektrometer wurden Massen-Signale beobachtet, die sich protonengebundenen Clustern aus Analyt und NH₃ [nM+H+NH₃]⁺, bzw. [nM+NH₄]⁺ zugeordnet lassen [38]. Auch in der Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS), bei der Ionenquellen basierend auf Radioaktivitäts- oder Entladungsquellen (z.B. Corona-Entladung) verwendet werden, sind diese Signale als so genannte „pre-Reactant-Ion Peaks“ (pre-RIP's) zu finden [39]. Dabei wurde bislang davon ausgegangen, dass das NH₃ durch Verunreinigungen des Trägergases in das System gelangt. Es sollte daher mit Hilfe des NH₃-LOPAP's die NH₃-Konzentration unter typischen Anwendungsbedingungen verschiedener Ionenquellen bestimmt werden.

Abb. 3.11-6 zeigt den Ablauf einer NH₃-Messung einer cAPCI-Quelle. Zunächst wurde reiner Stickstoff durch die Quelle geleitet. Es zeigt sich ein abfallendes NH₃-Signal, dass auf die Desorption von an der Oberfläche adsorbiertem NH₃ zurückzuführen ist. Wird die Quelle in Betrieb genommen, d.h. Spannung angelegt, so kommt es zu einer deutlichen Bildung NH₃. Wird die Spannung abgeschaltet, fällt das NH₃-Signal sofort wieder. Damit konnte die chemische Bildung von NH₃ in der Ionenquelle gezeigt werden, was die allgemeine Vermutung

widerlegt, dass bereits vorhandenes NH_3 im Trägergas zu den beobachteten Clustern führt. Auch in anderen Ionenquellen (vgl. Abb. 3.11-7) wird die Bildung von NH_3 beobachtet.

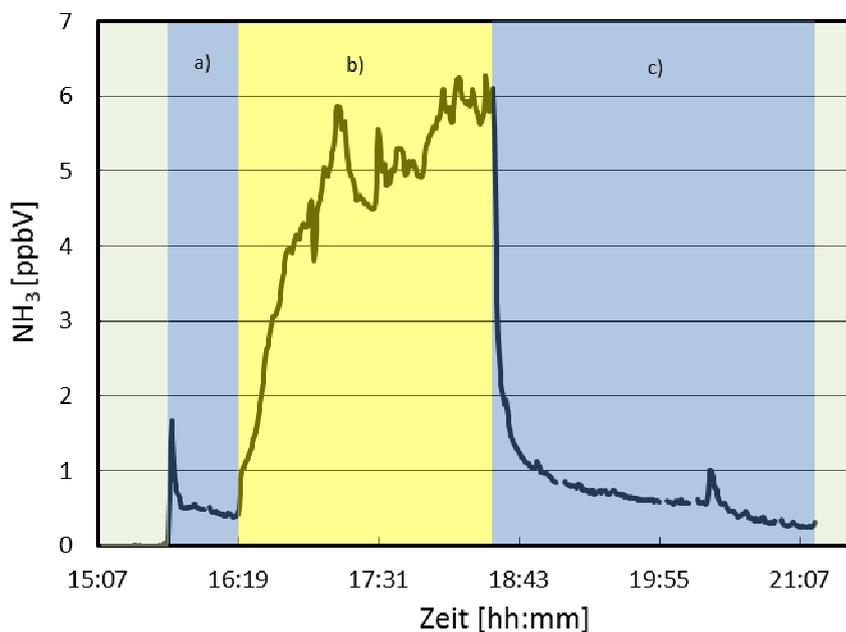


Abb. 3.11-6: Verlauf einer NH_3 -Messung mit einer cAPCI-Quelle: a) 5.0 N_2 -Spülung durch die Quelle, Quelle nicht in Betrieb, b) Anschalten der Entladungsspannung, c) Quelle wieder abgeschaltet.

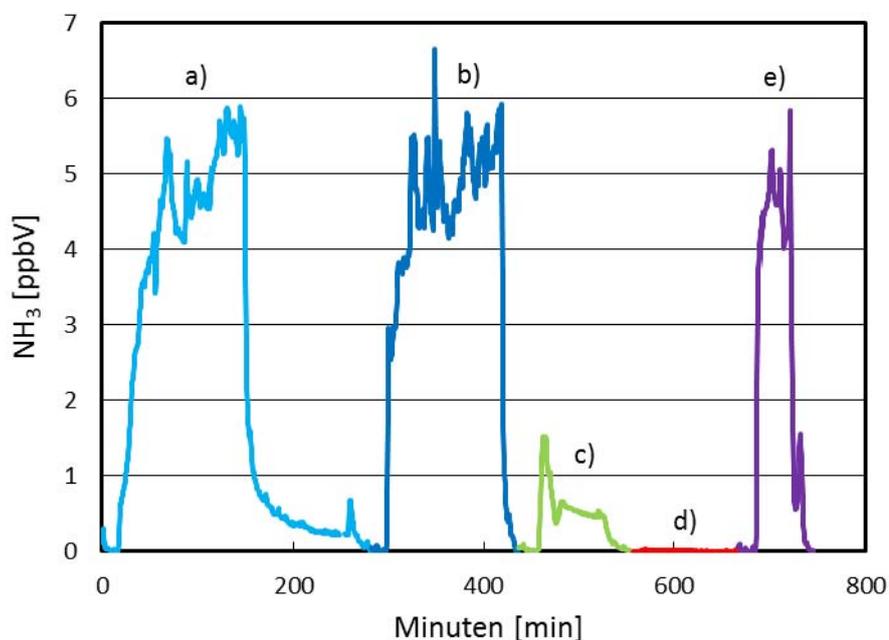


Abb. 3.11-7: Quantitativer Nachweis der NH_3 -Bildung in verschiedenen MS-Ionen-Quellen: a)/b) cAPCI (Messungen an 2 verschiedenen Tagen), c) APCI-Quelle (Corona-Nadel) unter Zugabe von Wasser, d) ^{63}Ni -Ionenquelle (β -Strahler) unter trockenen Bedingungen, e) ^{63}Ni -Ionenquelle unter Zugabe von Wasser.

Für einen ^{63}Ni - β -Strahler konnte unter trockenen Bedingungen keine NH_3 -Bildung beobachtet werden, nach Zugabe von Wasser jedoch im gleichen Maße wie bei den anderen beiden Quellen. Diese Feuchteabhängigkeit ist für die Aufklärung eines denkbaren Mechanismus eine wichtige Beobachtung. Dabei wird eine mögliche heterogene Bildung von NH_3 in den Quellen vermutet. Es sollen weitere Messungen zur Aufklärung des Bildungsmechanismus von NH_3 in Ionenquellen im Rahmen einer Bachelorarbeit an der BUW erfolgen.

4 Abweichung vom Zeitplan

Auf Grund der Modifikation des NH_3 -LOPAPs im dritten Projektjahr konnten einige geplante Arbeiten nicht mehr durchgeführt werden. Hier sollen aber noch die Messungen an einer Hauptverkehrsstraße zur Bestimmung von NH_3 -Emissionen aus dem Straßenverkehr nachgeholt werden. Auch müssen noch einige Interferenzen (Partikel, Amine) mit den Stripping-Coils als Sammeleinheit untersucht werden. Dies erfolgt an einer großen Simulationskammer der BUW.

Während aus Zeitgründen einige Arbeitspunkte offen blieben, wurden andere Messungen durchgeführt, die eigentlich nicht geplant waren. Hier ist die Vergleichsmesskampagne am Umweltbundesamt von großer Bedeutung, da hier mehrere verschiedene NH_3 -Geräte miteinander verglichen wurden und zudem eine sehr genaue Eichgasquelle vorhanden war, um das LOPAP-Messgerät nochmal auf seine Genauigkeit zu testen. Auch waren die Messungen an den Ionenquellen der Massenspektrometer für die Kollegen aus der Physikalischen Chemie (Prof. Benter) von großem Interesse. Hier wird das neue Messgerät in einer Bachelorarbeit nach dem Projekt weiter eingesetzt werden. Und schließlich wird das Gerät gerade im Rahmen eines Vertiefungspraktikums im Masterstudiengang Chemie im Labor eingesetzt, in denen erstmalig in der Arbeitsgruppe der photokatalytische Abbau von NH_3 untersucht wird.

Somit wird abschließend festgestellt, dass trotz der beschriebenen Probleme ein NH_3 -LOPAP erfolgreich entwickelt, getestet und in einigen interessanten Anwendungsgebieten eingesetzt wurde.

5 Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes werden gegenwärtig zur Veröffentlichung im Rahmen von zwei Publikationen in einschlägigen Fachzeitschriften sowie im Rahmen der Dissertation von Frau Peters vorbereitet. Dazu sollen aber noch die fehlenden Interferenzmessungen und die Emissionsmessungen nachgeholt werden.

Im November 2016 wird das Messgerät im Rahmen des 15. NH_3 -Workshops des Instituts für Tierhygiene, Tierschutz und Nutztierethologie (ITTN) der Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover, sowie des Staatlichen Gewerbeaufsichtsamts Hildesheim, einem breiteren Fachpub-

likum vorgestellt. Auch ist nach Abschluss aller Entwicklungsarbeiten eine detaillierte Präsentation des Messgerätes auf den Homepages des Kooperationspartners in Vorbereitung.

Die im Zusammenhang mit dem Projekt entwickelte reine NH_3 -Quelle wurde im Februar 2016 im Rahmen des Met NH_3 (Metrology for Ammonia in Ambient Air) Workshops an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig vorgestellt. Die Ergebnisse zur NH_3 -Quelle sollen ebenfalls in Form einer Publikation veröffentlicht werden.

6 Marktaussichten

Da das Messkonzept im letzten Projektjahr noch umgestellt wurde, ist das NH_3 -LOPAP z.Zt. noch nicht ganz marktreif, da noch Charakterisierungsexperimente ausstehen. Diese werden aber nachgeholt, so dass dann das NH_3 -LOPAP auch vom Kooperationspartner zum Verkauf angeboten wird. Obwohl die Marktchancen auf Grund der fehlenden NH_4^+ -Partikelmessungen geringer geworden sind, kann von einer erfolgreichen Vermarktung in Zukunft ausgegangen werden. Hier weist das Gerät im Vergleich zu anderen NH_3 -Messgeräten eine gute Empfindlichkeit, Linearität, Genauigkeit und Präzision, sowie einen großen Messbereich auf. Zudem lässt sich das Gerät einfach und genau über einen Flüssigstandard kalibrieren. Wie aber schon bei früheren LOPAP-Geräten vergehen von der Entwicklung eines neuen Gerätes bis zur wirtschaftlichen Vermarktung typischerweise einige Jahre. So nehmen z.B. die Verkaufszahlen des HONO-LOPAPs, welches in einem früheren DBU-Projekt entwickelt wurde, selbst nach 10 Jahren immer noch stetig zu (z.Zt. ca. 5 Geräte pro Jahr).

Neben dem NH_3 -LOPAP wird der Kooperationspartner nach Publikation der Ergebnisse auch die NH_3 -Quelle vermarkten. Hier wurde schon von verschiedenen Kollegen, z.B. bei der Vergleichskampagne am UBA, ein reges Interesse an der neuen Quelle bekundet, da diese einfach in Betrieb genommen werden kann und schon nach kurzer Zeit stabile NH_3 -Konzentrationen liefert, die sich sehr einfach über die Konzentration eines NH_4^+ -Standards linear variieren lässt.

7 Fazit/Ausblick

Im Rahmen des Projektes wurde ein neues NH_3 -LOPAP (Long Path Absorption Photometer) Messgerät entwickelt, bei dem NH_3 in einer Stripping-Coil in einer externen Sammeleinheit ohne Verwendung von Probenahmeleitungen gesammelt und dann in einen Farbstoff umwandelt wird. Dieser wird photometrisch in Langwegabsorption empfindlich nachgewiesen. Das Gerät besitzt zur Korrektur von Interferenzen – z.B. gegenüber Ammoniumpartikeln – zwei Kanäle und wurde erfolgreich in zwei Vergleichskampagnen in Melpitz und am UBA in Langen getestet. Das NH_3 -LOPAP weist eine gute Empfindlichkeit (Nachweisgrenze ~ 20 pptV), Linearität, Präzision (1 %) und Genauigkeit (10 %), sowie einen großen Messbereich (DL bis ~ 1 ppmV) auf. Zudem lässt

sich das Gerät einfach und genau über einen Flüssigstandard kalibrieren. Weiterhin wurde im Rahmen des Projektes eine neue NH₃-Eichgasquelle entwickelt, bei der schnell und präzise gasförmige NH₃-Eichgasgemischungen über einen weiten Konzentrationsbereich generiert werden können. Die NH₃-Konzentration der Quelle wird dabei über die bekannte Löslichkeit von NH₃ in Wasser (Henrykonstante) bei bekanntem Gas- und Flüssigfluss berechnet.

Auf Grund von Problemen mit dem ursprünglich geplanten „wettered-wall“ Minidenuder, konnte die simultane Bestimmung von NH₄⁺-Partikeln allerdings nicht realisiert werden. Hier wurde das Messkonzept am Ende des Projektes umgestellt und nur ein reines NH₃-LOPAP entwickelt.

Für die nahe Zukunft ist geplant, die noch fehlenden Charakterisierungsexperimente (Interferenzen, Optimierung der Empfindlichkeit) durchzuführen. Danach sollen NH₃-Emissionen aus dem Kraftfahrzeugverkehr durch Messungen an einer stark befahrenen Hauptverkehrsstraße (Wuppertal, B7, Loher Kreuz) nachgeholt werden. Zudem müssen die Messergebnisse der Vergleichskampagne am UBA abschließend ausgewertet werden. Hier fehlen noch die finalen Daten der anderen Partner. Abschließend sollen dann die Ergebnisse zum NH₃-LOPAP sowie der NH₃-Quelle veröffentlicht werden.

8 Literatur

- [1] Colorimetric Determination of Nonmetals, D. F. Boltz, and J. A. Howell (eds.), John Wiley and Sons, New York 1978, ISBN 0-471-08750-5.
- [2] Berthelot, M.: Correspondance: Violet d'aniline, *Répertoire de chimie appliquée*, 1859, **1**, 284.
- [3] Bolleter, W. T., C. J. Bushman, and P. W. Tidwell: Spectrophotometric Determination of Ammonia as Indophenol, *Anal. Chem.*, 1961, **33**, 592-594.
- [4] Okumura, M., K. Fujinaga, Y. Seike, and S. Honda: A Simple and Rapid Visual Method for the Determination of Ammonia Nitrogen in Environmental Water using Thymol, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **365**, 467-469.
- [5] Kleffmann, J., T. Benter, and P. Wiesen: Heterogeneous Reaction of Nitric Acid with Nitric Oxide on Glass Surfaces under Simulated Atmospheric Conditions, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 5793-5799.
- [6] Springmann, S.: Entwicklung und Charakterisierung von einfachen Partikelquellen zur Kalibration eines Einzelpartikelmassenspektrometers, Diplomarbeit, 2009, Bergische Universität Wuppertal.
- [7] Chameides, W.: The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 1984, **89** (D3), 4739-4755.

- [8] Clegg, S., and P. Brimblecombe: Thermodynamic Model of the System $\text{H}^+\text{-NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ at Tropospheric Temperatures, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 2137-2154.
- [9] May, K. R.: The Collison Nebulizer: Description, Performance and Application; *J. Aerosol Science*; 1973, **4** (3), 235–238, IN1, 239–243.
- [10] Liu B., and K. W. Lee: An Aerosol generator of high Stability, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1975, **36** (12), 861-865.
- [11] Chameides, W. L.: The Photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud, *J. Geophys. Res.*, 1984, **89D**, 4739-4755.
- [12] Heland, J., J. Kleffmann, R. Kurtenbach, and P. Wiesen: A New Instrument to Measure Gaseous Nitrous Acid (HONO) in the Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 3207-3212.
- [13] Kleffmann, J., J. Heland, R. Kurtenbach, J. C. Lörzer, and P. Wiesen: A New Instrument (LOPAP) for the Detection of Nitrous Acid (HONO), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2002, **9** (special issue 4), 48-54.
- [14] Kleffmann, J., J. C. Lörzer, P. Wiesen, C. Kern, S. Trick, R. Volkamer, M. Rodenas, and K. Wirtz: Intercomparisons of the DOAS and LOPAP Techniques for the Detection of Nitrous Acid (HONO) in the Atmosphere, *Atmos. Environ.*, 2006, **40**, 3640-3652.
- [15] Kleffmann J., T. Gavriloaiei, Y. Elshorbany, M. Ródenas, and P. Wiesen: Detection of Nitric Acid (HNO_3) in the Atmosphere using the LOPAP Technique, *J. Atmos. Chem.*, 2007, **58**(2), 131-149.
- [16] Villena, G., I. Bejan, R. Kurtenbach, P. Wiesen, and J. Kleffmann: Development of a new Long Path Absorption Photometer (LOPAP) Instrument for the Sensitive Detection of NO_2 in the Atmosphere, *Atmos. Meas. Tech.*, 2011, **4**, 1663-1676.
- [17] Peters, S., I. Bejan, R. Kurtenbach, G. Villena, P. Wiesen, and J. Kleffmann: Development of a new LOPAP Instrument for the Detection of O_3 in the Atmosphere, *Atmos. Environ.*, 2012, **67**, 112-119, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.058.
- [18] Krom, M.D.: Spectrophotometric Determination of Ammonia: A Study of Modified Berthelot Reaction Using Salicylate and Dichlorisocyanurate, *Analyst*, 1980, **105**, 305-316
- [19] Yao, W., R. H. Byrne, and R. D. Waterbury: Determination of Nanomolar Concentrations of Nitrite and Nitrate in Natural Waters Using Long Path Length Absorbance Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 2646-2649.
- [20] Ocean Optics, Installation and Operation Manual, Halogen Light Source HL-2000, 2009.
- [21] Justin-Mueller, E.: Sur la transformation du nitroprussiate de Na en bleu cyanoferrique, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1935, **2**, 1932.
- [22] Baudisch, O.: Radical Reactions with certain Nitrogen Compounds: The Conversion of Benzene (Toluene, etc.) in other Compounds at low Temperature, *Science*, 1948, **108** (2808), 443-444.

- [23] De Oliveira, M., G. Langley, and A. Rest: Photolysis of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ Ion in Water and poly(vinyl alcohol) films: evidence for cyano radical, cyanide ion and nitric oxide loss and redox pathways, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 2013-2019.
- [24] Murphy, D. M., and D. W. Fahey: Mathematical Treatment of the Wall Loss of a Trace Species in Denuder and Catalytic-Converter Tubes; *Anal. Chem.*, **59(23)**, 2753-2759, 1987.
- [25] P. G. Gormley, and M. Kennedy *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences* **Vol. 52**, 1948 - 1950, pp. 163-169
- [26] Massman, W. J.: A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP, *Atmos. Environ.*, 1998, **32(6)**, 1111-1127.
- [27] Spiller, L.: Determination of Ammonia/ Air Diffusion Coefficient Using Nafion Lined Tube, *Anal. Lett.*, 1989, **22(11-12)**, 2561-2573
- [28] Operating Manual: Sonimix™ 3014, Multipoints Multigas Calibrator.
- [29] EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt): Technischer Bericht zum nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 2011.
- [30] Kleffmann, J., and P. Wiesen: Technical Note: Quantification of Interferences of Wet Chemical HONO LOPAP Measurements under Simulated Polar Conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, **8**, 6813-6822.
- [31] Finlayson-Pitts, B. J., and J. N. Pitts: Chemistry of the upper and lower atmosphere - Theory, Experiments, and Applications; *Academic Press*; New York, 2000.
- [32] Holleman, A. F., and N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, Auflage 101, 1995.
- [33] Fangmeier, A., A. Hadwiger-Fangmeier, L. Van der Eerden, and H.-J. Jäger: Effects of Atmospheric Ammonia on Vegetation – A Review, *Environ. Poll.*, 1994, **86**, 43-82.
- [34] Ferm, M.: Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: A review, *Nutr. Cycl. Agroecosystems*, 1998, **51**, 5–17.
- [35] Methrom AG: Applikationsbericht; 2009.
- [36] Methrom Applikon B.V., MARGA 1 S Operation Manual, Nov. 2013.
- [37] Brauers, T., and B. J. Finlayson-Pitts: Analysis of Relative Rate Measurements, *Intern. J. Chem. Kin.*, 1997, **29**, 665-672.
- [38] Klee, S., M. Thinius, K. J. Brockmann, and T. Beneter: Capillary atmospheric pressure chemical ionization using liquid point electrodes, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2014, **28**, 1591–1600.
- [39] G. A. Eiceman, and Z. Karpas: Ion Mobility Spectrometry. CRC Press, Boca Raton, *Ann. Arbor.*, London, Tokyo, 1994, 22–23.