

Ammoniak in der Umgebungsluft rückführbar messen

Zu hohe Ammoniak-Emissionen sind schädlich für die menschliche Gesundheit und für Ökosysteme.

Die SI-rückführbare Messung des reaktiven Gases in der Umgebungsluft ist deshalb wichtig, aber herausfordernd.

Die Forschungsarbeiten des dreijährigen Projekts MetNH₃ verglichen verschiedene Ansätze in Labor- und Feldstudien.

Damit wurde vor allem die metrologische Rückführbarkeit verbessert – nicht zuletzt durch den mobilen Referenzgasgenerator ReGaS1.

Daiana Leuenberger und Bernhard Niederhauser

Ammoniak (NH₃) spielt eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie und kann die menschliche Gesundheit und empfindliche Ökosysteme bereits in tiefer Konzentration schädigen.

Angesichts der hohen Emissionen ist die Messung der Ammoniakbelastung von grosser Bedeutung für die Umweltwissenschaften. Das



1: Die Vergleichsstudie für Ammoniak-Passivsammler unter Feldbedingungen im Südosten Schottlands lieferte wertvolle Erkenntnisse.



2: Ammoniakemissionen werden in der Schweiz zu 95% durch die Landwirtschaft verursacht. Emissionsreduzierende Techniken bei der Gülleausbringung – Schleppschlauchverteiler anstelle eines herkömmlichen Pralltellers – tragen erhebliche Emissionsreduktion bei.

giftige und stechend riechende Gas in der Luft zu messen, erweist sich indes noch immer als ausgesprochen schwierig, weil es leicht mit anderen Molekülen wie zum Beispiel Wasser reagiert und an Materialoberflächen sofort adsorbiert.

Das Projekt MetNH₃

Deshalb haben zehn Partner aus verschiedenen nationalen Metrologieinstituten (NMI) und anderen Forschungseinrichtungen die Thematik der Ammoniakmetrologie im Projekt MetNH₃ (Metrology for Ammonia in Ambient Air) untersucht. Es wurde durch das Europäischen Metrologie-Forschungs- und Entwicklungsprogramms EMRP teilfinanziert und durch Mitarbeitende des METAS koordiniert. Ziel war es, vorhandene Messmittel auf das Internationale Einheitensystem (SI) rückführbar zu machen und Unsicherheiten in den Referenzgasgemischen aber auch in den Messungen zu minimieren [1]. Denn nur über die Rückführbarkeit auf eine gemeinsame Referenz, lassen sich Messdaten verschiedener Orte zuverlässig vergleichen und zeitliche Entwicklungen darin erkennen. Die SI-rückführbaren Referenzmaterialien wurden in Form von Referenzgasgemischen oder als Transfornormale (optische Messgeräte) entwickelt.

Drei Teilbereiche

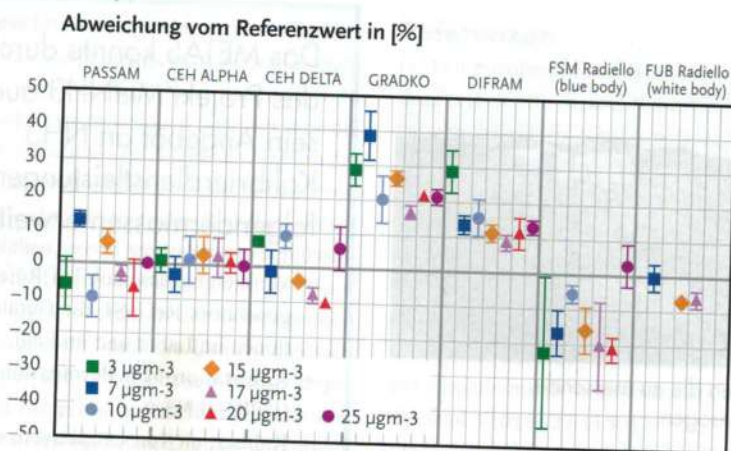
Das im Mai 2017 abgeschlossene Projekt gliederte sich in drei Arbeitsbereiche: Zum einen befassten sich die Forschungspartner mit der Rückführbarkeit laserbasierter

Messinstrumente. Zum anderen die Herstellung von SI-rückführbaren Referenzgasgemischen zur Kalibrierung laserbasierter spektroskopischer Instrumente. Ein dritter Forschungsschwerpunkt lag in der Anwendung und Validierung der entwickelten Referenzgasgemische in labor- und feldstudien. Die entwickelten Referenzgasgemische wurden in Labor- und Feldstudien eingesetzt, um die Vergleichbarkeit der Messungen zu verbessern. Ein dritter Forschungsschwerpunkt lag in der Anwendung und Validierung der entwickelten Referenzgasgemische in labor- und feldstudien. Die entwickelten Referenzgasgemische wurden in Labor- und Feldstudien eingesetzt, um die Vergleichbarkeit der Messungen zu verbessern.

Ammoniakemissionen

Ausgelöst wurden diese Arbeiten durch gesetzliche Änderungen. Die Richtlinie 2016/2284/EU legt, gesetzmässige Emissionshöchstwerte für verschiedene Mitgliedstaaten Emissionshöchstwerte fest, die bis 2020 zu erreichen sind. Bis 2030 sollen ambitioniertere Reduktionsziele erreicht werden, um damit die gesundheitlichen Folgen der Luftverschmutzung, gemäss dem Stand von 2005, zu halbieren. Diese Maßnahmen bewirkten bereits, dass die Ammoniakbelastung in den letzten Jahren zurückgegangen ist. Die Netzwerke zur Überwachung der Ammoniakbelastung wurden aufgenommen und beträchtliche Massnahmen bereitgestellt.

Im Fokus stand dabei die Landwirtschaft, welche aufgrund von Düngemitteln



3: Zusammenfassung des Mittelwerts der erfassten NH_3 -Konzentrationen von in der Atmosphärentestkammer geprüften Diffusions- und Pumpsammlern.

Nutztierhaltung die Hauptverursacherin der Ammoniakemissionen ist. Reduktionsmassnahmen der landwirtschaftlich bedingten Emissionen werden durch Direktzahlungen subventioniert. Deshalb ist eine Beurteilung deren Wirksamkeit, sowohl kurz- als auch langfristig und mit einer möglichst hohen räumlichen Auflösung, äusserst wichtig. Die Wahl des Messortes spielt ebenfalls eine grosse Rolle, da NH_3 hauptsächlich in der Nähe der Emissionsquelle abgelagert wird und dadurch die Bodenqualität beeinflusst.

Die Emissionsreduktion entwickelt sich im Fall von NH_3 nur sehr langsam. Damit auch geringfügige Tendenzen erkennbar werden, braucht es hochpräzise Geräte und geringe Messunsicherheiten. Ausserdem sind Messreihen im Vergleich nur aussagekräftig, wenn sie über längere Zeit kohärent und am gleichen Ort erhoben werden. Die regelmässige Kalibrierung der Messgeräte mit einem SI-rückführbaren Referenzgasgemisch oder der Vergleich mit einem Gerätenormal sind Voraussetzung für die notwendige Messgenauigkeit und Vergleichbarkeit.

Laserbasierte Methoden

In den letzten Jahren wurden zahlreiche laserbasierte Methoden im Infrarotbereich für die Messung der NH_3 -Konzentrationen in der Umgebungsluft entwickelt. Die meisten Messungen erfolgen jedoch aus Gründen der Kosteneffizienz noch immer mit Passivsammlern, obwohl diese indirekte und diskontinuierliche Quantifizierung mit grossen Unsicherheiten behaftet ist. Die Messung mit laserbasierten Systemen erweist sich zwar als erheblich teurer, hat aber gewichtige Vorteile: Die Umgebungsluft wird in Echtzeit und mit erhöhter Qualität, d.h. mit geringeren Messunsicher-

heiten als bei Passivsammlern gemessen. Ausserdem lassen sich diese Prüfgeräte mit einem Referenzgasgemisch kalibrieren, was die Messungen SI-rückführbar macht. Im Rahmen von MetNH₃ wurden sowohl Passivsammler als auch laserbasierte Messgeräte verglichen. Die chemischen Aufnahmekonstanten verschiedener Typen von Passivsammlern wurden unter kontrollierten Umweltbedingungen in einer Testkammer mit den im Rahmen des Projekts entwickelten NH_3 -Referenzgasgemischen überprüft [2]. Diese neuen Erkenntnisse fliessen in eine europäische Norm ein, was uns hilft, Messunsicherheiten bei diesen Messungen zukünftig zu verringern.

Ausserdem konnte ein sogenanntes optisches Transfornormal (OTS) für NH_3 re-

alisiert werden. Dieses Gerät basiert auf IR-Spektrometrie zur Messung von absoluten NH_3 -Stoffmengenanteilen. Derartige Geräthenormale erfassen anhand von stabilen molekularen Parametern (sogenannten Spektrallinienparametern) die Lichtabsorptionseigenschaften von Ammoniak [3]. Daraus wird auf die Stoffmengenanteile in den Luftproben geschlossen. Das ergibt eine weitere Möglichkeit zur Gerätekalibration und zu SI-rückführbaren Messungen. Die Nutzung der Spektrallinienparameter sollte zudem die Anwendung von NH_3 -Referenzgasgemischen umgehen, die gewöhnlich zur Kalibrierung der Messgeräte dienen.

Referenzgasgemische

Grundsätzlich sollten sich Kalibrier- und Messbereich eines Gerätes decken. Um für NH_3 den Bereich atmosphärischer Konzentrationen mit Referenzgasgemischen abzudecken, müssen diese mit NH_3 -Stoffmengenanteilen von 0.5–500 nmol mol⁻¹ (auch bezeichnet als parts per billion ppb) zur Verfügung stehen. Sie können direkt in dieser Konzentration oder durch die dynamische Verdünnung höher konzentrierter Gemische aus Druckgasflaschen generiert werden. Die Minimalanforderung an die relative erweiterte Messunsicherheit beträgt $U_{\text{NH}_3} \leq 3\%$ ($k=2$ bei 95% Vertrauensintervall). Ein wichtiger Impuls für das Projekt war, dass die Resultate eines 2006 bis 2007 durchgeführten Schlüsselvergleiches zwischen NMI signifikante Diskrepanzen aufwiesen und zwar in Abhängigkeit der Technik, die für die



4: Der vom METAS entwickelte mobile Referenzgasgenerator (ReGaS1) kann zur Herstellung von rückführbaren NH_3 -Referenzgasgemischen vor Ort eingesetzt werden. Weitere Erläuterungen im Film auf: www.metas.ch/gas



5: Für den Feldmessvergleich der optischen Geräte wurden die zu messende Aussenluft über einen Einlass ins Innere der Fahrzeuge gesogen.

Herstellung der NH_3 -Referenzgasgemische verwendet wurde.

Doch NH_3 -Referenzgasgemische, die gravimetrisch in Edelstahl- oder Aluminiumdruckflaschen produziert werden, unterliegen der bereits erwähnten physikalischen Adsorption an den Oberflächen der Druckbehälter. Deren NH_3 -Stoffmengenanteile unterschreiten deshalb die ursprünglich ermittelten Werte. Nimmt der Druck in den Druckflaschen ab, werden adsorbierte Moleküle desorbiert und die NH_3 -Stoffmengenanteile des der Flasche entnommenen Gases steigen an. Die resultierende Variabilität führt zu einer hohen Unsicherheit in den Stoffmengenanteilen der Referenzgasgemische, welche in Druckgasflaschen erhältlich sind. Dies bewog die Forscher des MetNH3-Projekts nach Oberflächenmaterialien mit geringerer NH_3 -Adsorption zu suchen. Neben Polymeroberflächen zeigte auch eine silikabasierte Beschichtung ausgezeichnete Eigenschaften [4]. Aufgetragen bei Edelstahlflaschen erhöhte sie die Stabilität der Referenzgasgemische mit Stoffmengenanteil $10 \mu\text{mol mol}^{-1}$ (parts per million, ppm) und reduzierte deren relative erweiterte Messunsicherheit auf weniger als ein Prozent.

Die NH_3 -Stoffmengenanteile handelsüblicher



6: Innenansicht des thermostatisierten Fahrzeugs, mit optischen Messgeräten, Druckgasflasche mit einem NH_3 -Referenzgasgemisch und dem mobilen Referenzgasgenerator ReGaS1.

Druckflaschen sind 40 bis 40 000 Mal höher als in der Umgebungsluft (ppm anstatt ppb). Entsprechend müssen sie dynamisch verdünnt werden, um damit Messgeräte im korrekten Anwendungsbereich kalibrieren zu können, was die Unsicherheit der Referenzgasgemische erhöht.

Dynamische Herstellung vor Ort

Vermieden werden Adsorptionsverluste bei der dynamischen Herstellung von Referenzgasgemischen mittels der Permeationsmethode: Bei diesem Verfahren tritt reines NH_3 in Echtzeit und abhängig von Temperatur und Druck aus einem verschlossenen Gefäss (Permeationsquelle) über eine selektive Polymermembran in einen präzise kontrollierten Strom von NH_3 -freiem Trägergas. Der beigefügte NH_3 -Anteil wird durch kontinuierliches Wiegen des Massenverlustes, in der Grössenordnung von einigen Nanogramm pro Minute, mit einer Magnetschwebewaage ermittelt. Anschliessend kann in weiteren Schritten das so generierte NH_3 -Gasgemisch auf die erforderlichen Stoffmengenanteile verdünnt werden. Der Nachteil dieses stationären Aufbaus: Die in der Magnetschwebewaage generierten Referenzgasgemische eignen sich nicht für Gerätkalibrierungen im Feld, sondern lediglich zur Anwendung im Labor. Um diese Lücke zu schliessen, entwickelte das METAS einen Generator zur mobilen Herstellung von Referenzgasgemischen (ReGaS1). Dank der Kombination von Permeationsmethode und zwei Verdünnungsschritten ermöglicht ReGaS1 die Herstellung von Referenzgasgemischen mit den gewünschten NH_3 -Stoffanteilmengen ($0.5\text{--}500 \text{ nmol mol}^{-1}$) und kleiner Messunsicherheit ($\leq 3\%$) zur direkten Kalibration von Geräten an den Messorten [5].

Messvergleich

Im Sommer 2016 fanden in Schottland unter Feldbedingungen zwei Messvergleiche statt. Sie

Das METAS konnte durch das Projekt MetNH3 auch sein Angebot an NH_3 Kalibrierdienstleistungen folgendermassen erweitern

- Vermietung des mobilen Referenzgasgenerators ReGaS1 für Gerätekalibrationen im Labor und im Feld
- Kalibration von Permeationsquellen (UPR $\leq 1\%$)
- Kalibration von extraktiven, optischen Messgeräten
- Kalibration von Gasgemischen in Druckgaszylindern ($\text{NH}_3 \leq 300 \mu\text{mol mol}^{-1}$) mit sehr geringem Verbrauch des Prüfgases

Die nächste NH_3 Kalibrierkampagne des METAS findet im Herbst 2018 statt.

sollten eine Beurteilung der Projektfortschritte ermöglichen sowie den Projektpartnern und anderen interessierten Wissenschaftlern Gelegenheit geben, die Leistungsfähigkeit der Messgeräte und Passivsammler zu prüfen. Um durchwegs konsistente Messdaten und Messleistungen zu gewährleisten, wurden verschiedene Messgeräte im Feld kalibriert. Zu diesem Zweck wurden Referenzgasgemische in Druckgasflaschen sowie durch den mobilen Referenzgasgenerator bereitgestellt. Durch solche Vergleiche kann ermittelt werden, welche Geräte die nötigen Genauigkeit, den erforderlichen Messbereich und innerhalb eines angemessenen Unsicherheitspektrums messen. Durch das Ausbringen von Dünger auf dem Feld wurde die NH_3 -Konzentration in der Umgebungsluft erhöht, was den Forschern ermöglichte festzustellen, ob die Messgeräte die Konzentrationsniveaus und auch die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsänderung erfassen vermögen. An einem anderen Messort in der Nähe fand eine zweite Versuchsreihe statt, die vorgängig während zweimal vier Wochen in einer Testkammer geprüft wurden. Damit konnten die vorgewählten, neu entwickelten diffusiven Messmethoden unter Feldbedingungen validiert werden.

Ausblick

Das übergeordnete Ziel des Projekts war eine verbesserte metrologische Rückführung der Messungen von NH_3 -Konzentrationen in der Umgebungsluft. Es wäre sehr erfreulich, wenn

wenn diese Ergebnisse von den entsprechenden Endverbrauchergemeinschaften übernommen würden. Am Projekt waren nationale und europäische Organisationen beteiligt. Für die Forscher, die in den verschiedenen NMI an der Entwicklung von Referenzgasgemischen arbeiten, dürfte der Moment der Wahrheit dieses Jahr anstehen, wenn sie in einem Schlüsselvergleich die Übereinstimmung mit dem SI auf höchster Ebene prüfen. In der Vergangenheit wurde festgestellt, dass die Unsicherheitsabschätzungen der verschiedenen Herstellungsmethoden für primäre Referenzgasgemische zu optimistisch ausfielen. Die Auswirkungen der Adsorption wurden nicht berücksichtigt, was zu erheblichen Diskrepanzen zwischen den mit verschiedenen Methoden hergestellten Gasgemischen führte, auch wenn innerhalb der gleichen Methode eine erfreuliche Kohärenz zu verzeichnen war [6]. Angesichts aller neuen Erkenntnisse seit und dank dem MetNH₃-Projekt ist eine bessere Übereinstimmung nun viel wahrscheinlicher geworden.

Referenzen

- [1] D. Leuenberger und B. Niederhauser: Start des Projektes für rückführbare Ammoniakmessungen, METinfo 2/2014, p30–31.
- [2] N. A. Martin et al.: Validation of ammonia diffusive and pumped samplers in a controlled atmosphere test facility using traceable Primary Standard Gas Mixtures. Submitted to Atmospheric Environment (2018).
- [3] A. Pogány et al.: A metrological approach to improve accuracy and reliability of ammonia measurements in ambient air. Meas. Sci. Technol. (2016) 27 115012.
- [4] O. Vaitinen et al.: Adsorption of ammonia on treated stainless steel and polymer surfaces. Appl. Phys. B 2013.
- [5] C. Pascale: Dynamische Herstellung von Referenzgasgemischen. METinfo 1/2017, p18–21.
- [6] A. M. H. Van der Veen et al.: International comparison CCQM-K46: Ammonia in nitrogen, Metrologia, 47, Tech. Suppl., 08023, 2010.



Kontakt:

Bernhard Niederhauser
Co-Laborleiter Gasanalytik
bernhard.niederhauser@metas.ch
+41 58 387 02 62

Dr. Daiana Leuenberger

Wissenschaftliche Mitarbeiterin Gasanalytik

Quelle

METinfo | Vol. 25 | No. 1/2018 |

Photokatalyse

Sauber durch Sonnenkraft

In Verbindung mit den richtigen Materialien können Sonnenstrahlen Wunder wirken: Sie reinigen Gebäudefassaden, zersetzen Schadstoffe aus der Luft oder im Wasser. Photokatalyse heisst das Zauberwort. Doch die Wirksamkeit dieses »Wundermittels« in der Praxis schwankt stark, je nach eingesetztem Material und Umwelteinflüssen. Mit einem neuen Messgerät wollen Forscher jetzt die photokatalytische Wirksamkeit von Oberflächen genauer und schneller bestimmen und damit die Effizienz erhöhen.



Demonstrator einer mobilen Messpistole mit lumineszenter Trägerfolie
© Fraunhofer IST / Falko Oldenburg

Fahrverbote, Dieselnachrüstung oder blaue Plakette – es wird derzeit viel diskutiert, wie sich die Stickoxid- und Feinstaubbelastung in Städten reduzieren lassen. Wie praktisch wäre es, wenn Häuserfassaden und Dächer die Stadtluft einfach nebenbei reinigen würden? Und wenn sich Gebäude gleich selbst von Schmutz befreien könnten? Die gute Nachricht ist: Mit Photokatalyse ist das bereits möglich. Mischt man Baumaterialien einen sogenannten Kataly-

sator wie zum Beispiel Titandioxid (TiO₂) bei, löst Sonnenlicht in Verbindung mit Sauerstoff eine chemische Reaktion aus. Das Titandioxid bildet dabei reaktive Substanzen, die Schmutz und Schadstoffe abbauen. Ob Beton, Glas oder Fassadenfarbe, fast jedes Material kann man photokatalytisch aufrüsten.

Doch es gibt gleich mehrere Haken: Je nach Trägermaterial, Oberflächenstruktur und Umwelteinflüssen schwankt die photokatalytische Effizienz in Abhängigkeit von Schadstoff und Produkt um bis zu 100 Prozent und mehr. Die Wirksamkeit ist auch eine Frage der richtigen Mischung: Beschichtet man nur die Oberfläche, wäscht sich der Katalysator schnell ab oder erodiert. Mischt man ihn ins Material, ist ein Grossteil nicht wirksam. Das Optimum ist noch nicht gefunden. Auch das Langzeitverhalten und die Stabilität solcher Baumaterialien lassen sich ausserhalb des Labors nur schwer vorhersagen.

Erschwerend kommt hinzu, dass es eine hohe Diskrepanz zwischen den im Labor erreichbaren Wirksamkeiten und den draussen im praktischen Einsatz erzielten gibt. All dies ist bislang kaum untersucht worden. Ein besseres