Start des Projektes für rückführbare Ammoniakmessungen

Das Messen von Ammoniak in der Umgebungsluft ist schwierig aber von grosser Wichtigkeit, da dieses Gas einen schädlichen Einfluss sowohl auf die menschliche Gesundheit als auch auf Ökosysteme hat. Die metrologischen Grundlagen für diese Messungen sind jedoch unzureichend. Dies über die kommenden drei Jahre zu ändern, haben sich die Forschungspartner des Umweltmetrologieprojekts „MetNH3" zum Ziel gesetzt. Geleitet wird das Projekt vom METAS.

Daiana Leuenberger, Bernhard Niederhauser

Ammoniak (NH_3) ist ein stark riechendes, farbloses Gas und bereits in geringen Konzentrationen ätzend und giftig. Aufgrund seiner chemischen Eigenschaften wirkt es als starke Base und spielt dadurch eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie. Ammoniak ist der Hauptreaktionspartner für gasförmige Säuren in der Umgebungsluft wie beispielsweise Schwefel- und Salpetersäure. Bei der Reaktion der Moleküle werden die Säuren neutralisiert. Die dadurch gebildeten Partikel können über weite Strecken transportiert werden. Das kann die Luftqualität beeinträchtigen und so auch Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit haben. Wird Ammoniak aus der Atmosphäre auf die Erdoberfläche deponiert, kann das zur Überdüngung und Versauerung von Böden und Wasser führen. Das kann weiter die Abnahme der Biodiversität und Veränderungen in den Ökosystemen zur Folge haben.

Die Ammoniakemissionen haben sich im Verlauf des letzten Jahrhunderts in Europa mehr als verdoppelt. Der resultierende Konzentrationsanstieg in der Umgebungsluft ging zeitlich einher mit der Steigerung der landwirtschaftlichen Produktion, u.a. aufgrund des verstärkten Einsatzes von stickstoffhaltigem Dünger. Das Düngen verstärkt nicht nur das pflanzliche Wachstum, sondern auch die Ammoniakemissionen von den Böden. Auch Ammoniakemissionen aus industrieller Produktion und aus anderen landwirtschaftlichen Prozessen leisten einen signifikanten Beitrag zum Konzentrationsanstieg.

Herausforderungen in der Ammoniak-Metrologie

Basierend auf dem Genfer Übereinkommen über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung von 1979 [1] haben die unterzeichnenden Staaten und die EU nationale Emissionsgrenzwerte für Ammoniak vereinbart [2]. Um die Effekte der Reduktionsmassnahmen exakt quantifizieren zu können, werden hochaufgelöste und direkt gemessene Ammoniakkonzentrationsdaten benötigt. Eine rückführbare Methode konnte trotz einer Vielfalt von vorhandenen Messprinzipien bisher nicht gefunden werden. Dafür gibt es mehrere Gründe:

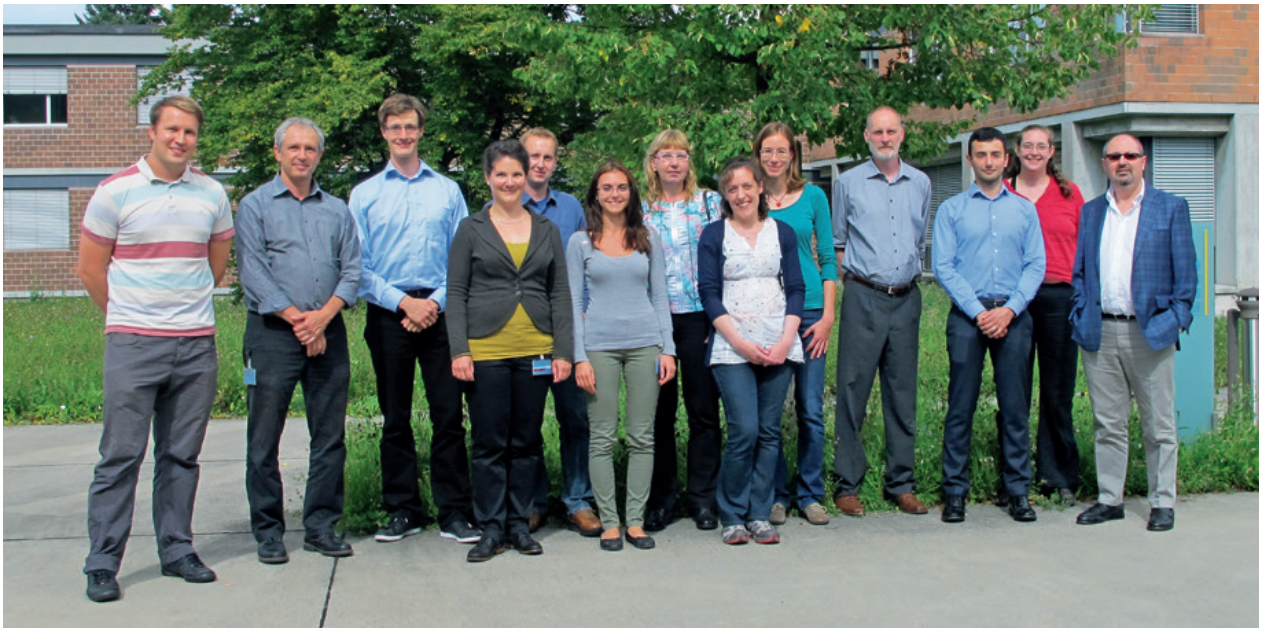
- Die Stoffmengenanteile von Ammoniak in der Umgebungsluft sind sehr unterschiedlich. Sie reichen von 0.005 nmol/mol in sehr abgelegenen Gebieten bis 500 nmol/mol in der Nähe von starken Quellen.
- Ammoniak kommt in der Umgebungsluft in drei unterschiedlichen chemischen Phasen vor. Die dabei gebildeten unterschiedlichen Stoffe stehen im Gleichgewicht zueinander. Die gesuchte Messmethode sollte möglichst selektiv nur für gasförmiges Ammoniak sein.
- Ammoniak ist stark chemisch reaktiv und unterliegt auch physikalischen Prozessen. Es reagiert sowohl mit anderen Molekülen, beispielsweise mit Wasser, als auch an Oberflächen unterschiedlicher Beschaffenheit. Das hat beispielsweise zur Folge, dass sich die Stoffmengenanteile von in metallischen Druckgasflaschen abgefüllten Ammoniakgasgemischen mit der Zeit verändern. Die längerfristige Lagerung von stabilen Ammoniakreferenzgasgemischen wird dadurch erschwert.

Für den relevanten Konzentrationsbereich fehlen somit nicht nur die rückführbaren Messmittel selbst, sondern auch stabile Referenzgasgemische in Druckgasflaschen, um die Messmittel für Messungen entsprechender Stoffmengenanteile einfach kalibrieren zu können.

Zusammenschluss von Experten: MetNH3

Bereits 2007 gaben diese Probleme Anstoss für einen weltweiten Messvergleich [3] unter sieben nationalen Metrologieinstituten (NMI). Ammoniak wurde mit drei unterschiedlichen Methoden generiert und mit vier verschiedenen Messmethoden analysiert. Daraus hervorgegangen sind zertifizierte Referenzgasgemische mit Stoffmengenanteilen >30 µmol/mol. Um Ammoniak in der Umgebungsluft messen zu können, werden jedoch Gasgemische im Bereich 0.5 bis 500 nmol/mol benötigt, also von mindestens 60 bis 60'000 Mal kleineren Stoffmengenanteilen.

Im Rahmen eines Feldmessvergleichs wurden im Sommer 2008 elf Messmittel getestet [4]. Diesen Geräten lagen acht unterschiedliche chemische und optische Messprinzipien zugrunde. Die Messunsicherheit wurde stark beeinflusst von den vorhandenen gasförmigen Referenzen, den Gaseinlasssystemen und allfällig verwendeten Filtern. Entsprechend variabel waren die Resultate, besonders bei Stoffmengenanteilen <10 µmol/mol.



MetNH3 Partner beim Kick-off-Meeting, 1. - 2. September 2014 am METAS.

Die Messung von Ammoniak stellt die Metrologie deshalb vor einige Herausforderungen. Um diese umfassend angehen zu können, haben sich zehn auf dem Gebiet spezialisierte Forschungsinstitutionen zum Projekt MetNH3 zusammengeschlossen (www.metnh3.eu). Finanziert wird es über drei Jahre vom Europäischen Metrologie-Forschungs- und Entwicklungsprogramm (EMRP) gemeinsam mit den Instituten der Forschungspartner. Mit Bernhard Niederhauser, Laborleiter Gasanalytik, wurde erstmals ein Mitarbeiter des METAS mit der Aufgabe betraut, ein EMRP-Projekt zu koordinieren.

Basierend auf den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Studien wurden für MetNH3 folgende Ziele definiert:

1. Die Produktion und Charakterisierung von primären Gasgemischen und optischen Referenzgeräten
   - Erfüllen von Anforderungen betreffend Stabilität, Rückführbarkeit und Unsicherheit
   - Erzielen von Übereinstimmung zwischen verschiedenen Primärmethoden
2. Die Validierung und Charakterisierung von Testanlagen
   - Quantifizieren und Verifizieren der Unsicherheit von Resultaten der geläufigen Feldmessmethoden mittels Vergleich mit Referenzgasgemischen und optischen Referenzgeräten

Neue Beschichtungsverfahren wurden entwickelt, mit denen die Reaktivität von Ammoniak an Oberflächen eingeschränkt werden kann [5]. Dadurch können Referenzgasgemische tiefer Stoffmengenanteile kontrollierter hergestellt und stabiler gelagert werden. Weiter wurden in den letzten Jahren neue Generationen von Messmitteln auf den Markt gebracht. Diese ermöglichen die Analyse von Ammoniak in Konzentrationen der Umgebungsluft mit besser bekannter Messunsicherheit.

Durch die Zusammenarbeit der Forschungspartner mit ausgewählten Akteuren aus Wirtschaft und Technik sollen NMI rückführbare und einheitliche Kalibrier- und Messmöglichkeiten in erforderlichen Stoffmengenanteilen anbieten können.

Referenzen:

[1] Übereinkommen über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung, SR 0.814.32.

[2] Grundlagenpapier des BAFU zur Stickstoffproblematik vom 14.07.2014, N281-1904.

[3] A. M. H. Van der Veen et al.: International comparison CCQM-K46: Ammonia in nitrogen, Metrologia, 47, Tech. Suppl., 08023, 2010.

[4] K. von Brobutzki et al.: Field inter-comparison of eleven atmospheric ammonia measurement techniques, Atmos. Meas. Tech., 3, 91-112, 2010.

[5] O. Vaittinen et al.: Adsorption of ammonia on treated stainless steel and polymer surfaces, Appl. Phys. B, 2013.

Kontakt:
Dr. Daiana Leuenberger
E-Mail: daiana.leuenberger@metas.ch
Telefon: +41 58 387 03 80

EMRP
European Metrology Research Programme
Programme of EURAMET
MetNH3
The EMRP is jointly funded by the EMRP participating countries within EURAMET and the European Union