

VEREIN  
DEUTSCHER  
INGENIEURE

Messen von Ammoniak in der Außenluft  
Probenahme mit Passivsammlern  
Fotometrische oder ionenchromatografische Analyse

Measurement of ammonia in ambient air  
Sampling with diffusive samplers  
Photometric or ion chromatographic analysis

VDI 3869

Blatt 4 / Part 4

Ausg. deutsch/englisch  
Issue German/English

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

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

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung . . . . .	2	Preliminary note . . . . .	2
Einleitung . . . . .	2	Introduction . . . . .	2
<b>1 Anwendungsbereich</b> . . . . .	<b>5</b>	<b>1 Scope</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>2 Begriffe</b> . . . . .	<b>5</b>	<b>2 Terms and definitions</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>3 Formelzeichen</b> . . . . .	<b>6</b>	<b>3 Symbols</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>4 Abkürzungen</b> . . . . .	<b>8</b>	<b>4 Abbreviations</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>5 Grundlage des Verfahrens</b> . . . . .	<b>8</b>	<b>5 Principle of the method</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>6 Geräte und Chemikalien</b> . . . . .	<b>12</b>	<b>6 Devices and chemicals</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>7 Durchführen der Messung</b> . . . . .	<b>18</b>	<b>7 Performing the measurement</b> . . . . .	<b>18</b>
<b>8 Beschichtung und Analyse</b> . . . . .	<b>19</b>	<b>8 Coating and Analysis</b> . . . . .	<b>19</b>
<b>9 Qualitätssicherung</b> . . . . .	<b>19</b>	<b>9 Quality Assurance</b> . . . . .	<b>19</b>
<b>10 Berechnen des Ergebnisses</b> . . . . .	<b>21</b>	<b>10 Calculating the result</b> . . . . .	<b>21</b>
<b>11 Verfahrenskenngrößen</b> . . . . .	<b>21</b>	<b>11 Performance characteristics</b> . . . . .	<b>21</b>
<b>12 Weitere Einsatzmöglichkeiten</b> . . . . .	<b>25</b>	<b>12 Other applications</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>Anhang A</b> Spektralfotometrie . . . . .	<b>25</b>	<b>Annex A</b> Spectral photometry . . . . .	<b>25</b>
<b>Anhang B</b> Fließinjektionsanalyse . . . . .	<b>27</b>	<b>Annex B</b> Flow injection analysis . . . . .	<b>27</b>
<b>Anhang C</b> Ionenchromatografie . . . . .	<b>28</b>	<b>Annex C</b> Ion chromatography . . . . .	<b>28</b>
<b>Anhang D</b> Ermittlung von Messunsicherheiten . . . . .	<b>30</b>	<b>Annex D</b> Determination of measurement uncertainties . . . . .	<b>30</b>
<b>Anhang E</b> Konzentrationen . . . . .	<b>34</b>	<b>Annex E</b> Concentrations . . . . .	<b>34</b>
Schrifttum . . . . .	37	Bibliography . . . . .	37

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Fachbereich Umweltmesstechnik

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

## Vorbemerkung

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

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

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

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser Richtlinie mitgewirkt haben, sei auf diesem Wege gedankt.

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter [www.vdi.de/3869](http://www.vdi.de/3869).

## Einleitung

Nach der deutlichen Verringerung des Einflusses von Schwefeldioxid und seinen Wirkungen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Atmosphäre sowie auf Vegetation, Gewässer und Werkstoffe wurde deutlich, welche wichtige Rolle den Stickstoffspezies zukommt. Nachdem hier aus messtechnischen Gründen das Hauptaugenmerk zunächst bei Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) lag, wurde in zunehmendem Maße die Bedeutung der anderen gasförmigen oxidierten Spezies salpetrige Säure (HNO<sub>2</sub>) und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) deutlich [1]. Die Bestimmung ihrer Konzentrationen sowie auch der von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) war zunächst nur nasschemisch nach Anreicherung möglich. So wurden die Wirkungen dieser Stoffe erst relativ spät untersucht. Auch die Quellen und Senken wurden vergleichsweise spät quantifiziert.

NH<sub>3</sub> wird in Europa im Wesentlichen aus landwirtschaftlichen Quellen emittiert (siehe Bild 1), aber auch der Kraftfahrzeugverkehr leistet lokal einen großen Beitrag [2; 3; 4].

Die Verweildauer von NH<sub>3</sub> in der Atmosphäre liegt im Bereich weniger Stunden. Ammoniak, das etwa aus Ställen entweicht, wird in der Umgebungsluft schnell verdünnt. Es wird schnell trocken deponiert, reagiert mit atmosphärischen Säuren oder wird zu einem geringen Teil mit Regentropfen ausgewaschen. Dies ist zurückzuführen auf seine hohe Wasserlöslichkeit und den Umstand, dass NH<sub>3</sub> in der Atmosphäre die einzige gasförmige Base in nennenswerter Konzentration ist.

## Preliminary note

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

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

The use of this guideline without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions specified in the VDI Notices ([www.vdi-richtlinien.de](http://www.vdi-richtlinien.de)).

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

A catalogue of all available parts of this series of guidelines can be accessed on the internet at [www.vdi.de/3869](http://www.vdi.de/3869).

## Introduction

After the clear reduction of the influence of sulphur dioxide and its effects on the chemical and physical properties of the atmosphere as well as on vegetation, water bodies and materials, it became clear what an important role the nitrogen species play. After the main attention was directed, for metrological reasons, first at nitrogen monoxide (NO) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), the significance of the other gaseous oxidised species salpetrous acid (HNO<sub>2</sub>) and saltpetric acid (HNO<sub>3</sub>) became clear to an increasing measure [1]. The determination of their concentrations as well as that of ammonia (NH<sub>3</sub>) was initially only possible with a wet chemical analysis after enrichment. Hence, the effects of these substances were only investigated relatively late. The sources and the sinks were also quantified at a relatively late stage.

In Europe, NH<sub>3</sub> is mainly emitted from agricultural sources (see Figure 1), but motor vehicle traffic also makes a large local contribution [2; 3; 4].

The dwell time of NH<sub>3</sub> in the atmosphere is of the order of a few hours. Ammonia that escapes from farmyard barns, for example, is quickly diluted in the ambient air. It quickly gets deposited in a dry state, reacts with the atmospheric acids or to a small extent, is washed off with raindrops. The reason for this is its high water solubility and the circumstance that NH<sub>3</sub> is the only gaseous base in the atmosphere with any concentration worth mentioning.

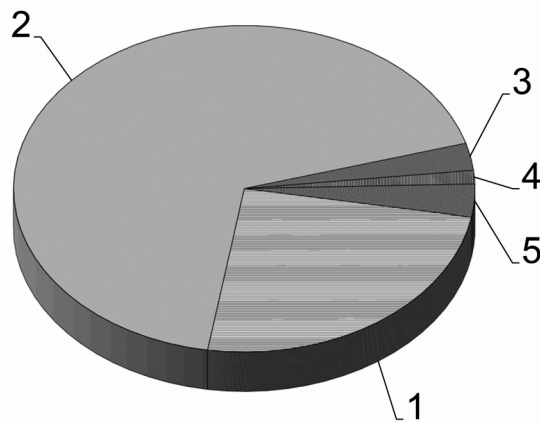


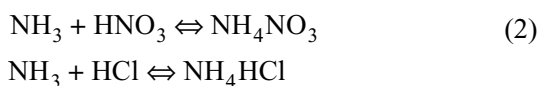
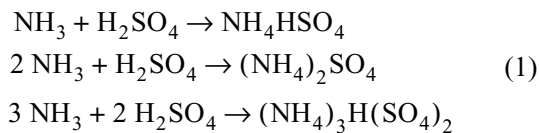
Bild 1. Ammoniak-Emissionen in Europa, aufgeteilt nach Quellsektoren

- 1 Mineraldüngeranwendung
- 2 Wirtschaftsdüngermanagement
- 3 Verbrennungsprozesse
- 4 Abfallwirtschaft
- 5 übrige Quellen

Figure 1. Ammonia emissions in Europe, classified according to source sectors

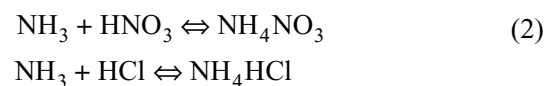
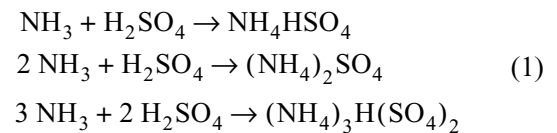
- 1 mineral fertiliser application
- 2 agricultural fertiliser management
- 3 combustion processes
- 4 waste management
- 5 other sources

Die Reaktion mit den atmosphärischen Säuren liefert nach Gleichung (1) und Gleichung (2) Ammoniumsulfate wechselnder Zusammensetzung sowie Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid. Letzteres ist allerdings meist vernachlässigbar. Die Reaktionen mit HNO<sub>3</sub> und HCl sind gemäß Gleichung (2) Gleichgewichtsreaktionen.



Die Reaktionsprodukte sind Feststoffe. Sie verringern die Sichtweite in Bodennähe und verändern den Wärmehaushalt der Atmosphäre durch Streuung von Strahlung an den Partikeln. Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat bilden in Deutschland einen wesentlichen Anteil an der Feinstaubmasse (PM<sub>10</sub>: etwa 20 % bis 50 %; siehe Bild 2).

According to Equation (1) and Equation (2) the reaction with the atmospheric acids gives ammonium sulphates of variable composition as well as ammonium nitrate and ammonium chloride. The latter, however, is mostly negligible. The reactions with HNO<sub>3</sub> and HCl are equilibrium reactions according to Equation (2).



The reaction products are solids. They reduce the visibility close to the ground and change the thermal budget of the atmosphere due to scatter of radiation at the particles. In Germany, ammonium sulphate and ammonium nitrate form a significant proportion of the very fine dust mass (PM<sub>10</sub>: approx. 20 % to 50 %; see Figure 2).

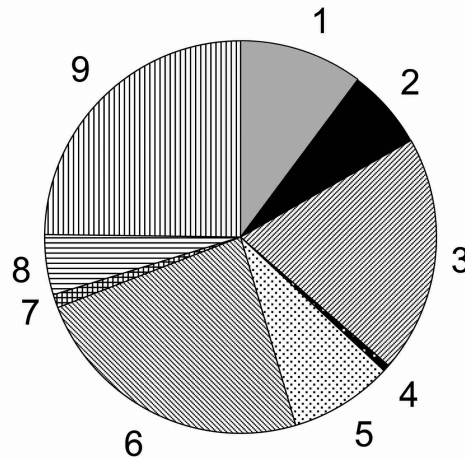


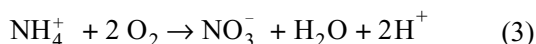
Bild 2. Beispielhafte Zusammensetzung von PM<sub>10</sub> (Hintergrundbelastung), nach [5]; Gesamtkonzentration etwa 35 µg/m<sup>3</sup>

- 1 Nitrat
- 2 Ammonium
- 3 Sulfat
- 4 Chlorid
- 5 elementarer Kohlenstoff
- 6 organische Substanzen
- 7 Fe
- 8 Al, Na, K, Mg, Ca
- 9 nicht identifiziert

Figure 2. Example of the composition of PM<sub>10</sub> (background loading), according to [5]; total concentration approx. 35 µg/m<sup>3</sup>

- 1 nitrate
- 2 ammonium
- 3 sulphate
- 4 chloride
- 5 elementary carbon
- 6 organic substances
- 7 Fe
- 8 Al, Na, K, Mg, Ca
- 9 not identified

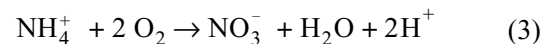
Stickstoffspezies gelangen aus der Gasphase und partikelgebunden in die Ökosysteme. Direkte toxische Effekte werden nur in geringer Entfernung zu Quellen beobachtet. Die indirekten Effekte sind die Beiträge zur Versauerung und zur Überdüngung (Eutrophierung) der Systeme. Wichtig ist hierbei, dass auch reduzierter Stickstoff im Boden versauernd wirkt, da er gemäß Gleichung (3) oxidiert wird [6; 7]:



Die Stickstoffeinträge aus der Atmosphäre überschreiten in Deutschland in den meisten natürlichen oder naturnahen Ökosystemen, z.B. Wäldern, Heiden, Trockenrasen, Stillgewässern, die ökologisch vertretbaren Mengen und führen langfristig zu Beeinträchtigungen der Funktion und Zusammensetzung dieser Systeme.

Luftverschmutzung durch sogenannten Feinstaub wird als gesundheitsbelastend für den Menschen angesehen. Insbesondere werden Erkrankungen der Atemwege, aber auch des Herzkreislaufsystems sowie „zusätzliche Todesfälle“ der Luftverschmutzung durch Stäube zugeschrieben [8; 9]. Die in Bild 2 dargestellte Zusammensetzung macht deutlich, dass der Verringerung der NH<sub>3</sub>-Emissionen eine wichtige Rolle bei der Minderung der Luftbelastung durch Stäube zukommt.

Nitrogen species enter the ecological systems from the gas phase and also in a particle-bound state. Direct toxic effects are observed only at short distances from the sources. The indirect effects are the contributions to acidification and over-fertilisation (eutrophication) of the systems. What is important here is that even reduced nitrogen has an acidifying effect on the soil, since it gets oxidised according to Equation (3) [6; 7]:



In Germany, the nitrogen input from the atmosphere in most of the natural or semi-natural eco-systems, e.g. forests, moors, dry grasslands, still water bodies exceed the ecologically tolerable quantities and in the long-term, result in degradation of the functions and composition of these systems.

Air pollution from so-called fine particulates is viewed as being a hazard to human health. In particular, diseases of the respiratory tract and the circulation system as well as “additional death cases” are attributed to the air pollution from particulate matter [8; 9]. The composition shown in Figure 2 clearly shows that the reduction in the NH<sub>3</sub> emissions plays an important role in reducing the air pollution by particulate matter.

In dieser Richtlinie wird ein Verfahren für die Bestimmung der Massenkonzentration gasförmigen Ammoniaks (NH<sub>3</sub>) in der Außenluft beschrieben. Wegen der niedrigen Außenluftkonzentrationen an NH<sub>3</sub> wird eine anreichernde Probenahme mit Passivsammlern verwendet.

## 1 Anwendungsbereich

Das hier beschriebene Messverfahren für NH<sub>3</sub> in Außenluft ist im Massenkonzentrationsbereich von 1 µg/m<sup>3</sup> bis 150 µg/m<sup>3</sup> (als Monatsmittelwert) anwendbar. Je nach Aufgabenstellung und Sammlertyp ist die Ermittlung von Stunden- bis Monatsmittelwerten bei verringerter Probenahmedauer auch bei höheren Konzentrationen möglich.

Passivsammler sind vor allem zur Durchführung flächenrepräsentativer Konzentrationsmessungen sowie zur kostengünstigen Bestimmung horizontaler und vertikaler Konzentrationsgradienten geeignet.

Bei der Aufstellung der Passivsammler ist zu beachten, dass die Vegetation sowohl Quelle als auch Senke für NH<sub>3</sub> sein kann. Deshalb ist eine geeignete Höhe über der Vegetation einzuhalten (siehe Abschnitt 7.1), da ausgeprägte vertikale Konzentrationsgradienten bestehen können.

Tabelle 1 enthält typische Konzentrationsbereiche für unterschiedliche Immissionsituationen.

Tabelle E1 im Anhang E zeigt die Streuung der Werte in den einzelnen Immissionsklassen.

Tabelle 1. Typische mittlere Konzentrationsbereiche

Immissionsklasse	Konzentrationsbereich in µg/m <sup>3</sup>
Emittententfern	0,5 bis 2
Extensive Landwirtschaft	2 bis 3
Intensive Landwirtschaft	5 bis 10
Hohe Verkehrsbelastung („hot spot“)	5 bis 10
In der Umgebung von Tierhaltungsanlagen	mehrere hundert

This guideline describes a method for determining the mass concentration of gaseous ammonia (NH<sub>3</sub>) in ambient air. Owing to the low concentration of NH<sub>3</sub> in ambient air, an enriching sampling with diffusive samplers is used.

## 1 Scope

The measurement method described here for NH<sub>3</sub> in ambient air is usable in the mass concentration range of 1 µg/m<sup>3</sup> to 150 µg/m<sup>3</sup> (as monthly average). Depending on the actual measurement objective and the sampler type, determining hourly to monthly averages with shortened sampling duration is also possible at higher concentrations.

Diffusive samplers are mainly suitable for carrying out area-representative concentration measurements as well as for the cost-effective determination of horizontal and vertical concentration gradients.

During the installation of the diffusive samplers, it shall be remembered that the vegetation can act both as a source as well as a sink for NH<sub>3</sub>. Therefore, a suitable height above the vegetation shall be observed (see Section 7.1), since distinct vertical concentration gradients can exist.

Table 1 contains typical concentration ranges for different ambient air situations.

Table E1 in Annex E shows the scatter of the values in the individual ambient air classes.

Table 1. Typical average concentration ranges

Ambient air class	Concentration range in µg/m <sup>3</sup>
Remote from emitters	0,5 bis 2
Extensive agriculture	2 bis 3
Intensive agriculture	5 bis 10
High traffic load („hot spot“)	5 bis 10
In the vicinity of animal husbandry farms	several hundred