

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5521

Kontinuierliche Ammoniakmessung im ppb-Bereich bei der Belüftung von Böden

A. Weinländer
Institut für Radiochemie

Februar 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5521

**Kontinuierliche Ammoniakmessung im
ppb-Bereich bei der Belüftung von Böden**

Angelika Weinländer

Institut für Radiochemie

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte
Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Da bei vielen chemischen Prozessen in der Natur Ammoniakkonzentrationen im ppb-Bereich auftreten, sollte eine Möglichkeit gefunden werden, diese meßtechnisch zu erfassen. Um weitgehend automatisiert, schnell und mit möglichst geringen Meßfehlern arbeiten zu können, wurde das Augenmerk besonders auf kontinuierliche Meßmethoden gerichtet.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der aktuelle Stand der Ammoniakmeßtechnik in diesem niedrigen Konzentrationsbereich durch umfangreiche Literaturrecherchen wie auch auf der praktischen Seite durch umfassende Prüfmessungen und Ergebnisdiskussionen bei den einschlägigen Meßgeräteherstellern systematisch erfaßt und dargestellt.

Manche Analysenverfahren, wie die GC-MS (Hewlett Packard), ließen sich nicht kontinuierlich betreiben. Wieder andere, wie die Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (Bruker), zeigten sich in der praktischen Messung an Böden als ebenfalls nicht für einen kontinuierlichen Betrieb geeignet, da ihre zu niedrige Meßempfindlichkeit eine vorgeschaltete Anreicherung notwendig gemacht hätte, um den für belüftete Böden abgeschätzten Konzentrationsbereich von 10 - 100 ppb für Ammoniak zu erreichen.

Die Anwendung der Diodenlaserspektroskopie als zwar vielversprechende, aber noch nicht kommerziell erhältliche, direkte Meßmethode, wurde aus finanziellen und zeitlichen Gründen zurückgestellt.

In Zusammenarbeit mit der Koordinationsstelle Technologietransfer des Kernforschungszentrums Karlsruhe konnte der von Siemens vertriebene Mikrowellen-Prozeß-Gasanalysator MIPAN, eigentlich ausgelegt für Messungen im Kraftwerksbereich nach TA-Luft bzw. 17.BImSchG, in seiner Anwendung zur Messung von Ammoniakkonzentrationen in den ppb-Bereich hinab erweitert werden. Auch erscheint es möglich, für Freilandmessungen dieses Meßprinzip durch Einbau in einen Meßwagen mobil zu gestalten.

Neben der Meßtechnik mit MIPAN wurden zwei weitere Meßmethoden, eine Labor- und eine Freilandmethode erarbeitet, wobei die beiden auf der Anreicherung des Ammoniaks beruhten. Zur analytischen Bestimmung des in einem flüssigen Absorptionsmedium gesammelten Ammoniaks wurde die existierende, aber vergleichsweise wenig meßempfindliche photometrische Methode durch eine in der Literatur beschriebene empfindlichere Bestimmung mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit Fluoreszenzdetektion ergänzt.

Der zweite Teil der Arbeit war der praktischen Anwendung der im ersten Teil erarbeiteten Meßmethoden zur Bestimmung der NH_3 -Freisetzungsraten und Emissionsraten aus Böden gewidmet.

Die mit MIPAN erhaltenen Ergebnisse bestätigten das für die Berechnung der Emissionsraten zugrundegelegte Modell, bei welchem von einer fast vollständigen Weiterreaktion des im Boden entstehenden Ammoniaks zu Nitrat ausgegangen wird. Dieser Sachverhalt konnte insbesondere durch die Messung von Bodenproben, die mit einem Nitrifikationshemmer dotiert waren, bestätigt werden.

Die Auswertung der mit MIPAN gemessenen Spül- und Standzeitzyklen ergab NH_3 -Freisetzungsraten im Mittel von $2 \mu\text{g}/(\text{kg h})$ und Porengaskonzentrationen von 0,1 bis 5 ppm(v) im Boden.

Die Suche nach einfachen oder gar reproduzierbaren, allgemeingültigen Zusammenhängen zwischen der Ammoniakfreisetzungsrates eines Bodens und einem oder mehreren chemischen Bodenparameter, seien dies der Gehalt an Ammonium oder organischen Stickstoff, dem C/N-Verhältnis, der Bodenfeuchte, des pH-Wertes oder kombinierter Parameter gestaltete sich wegen der außergewöhnlichen Komplexität des Systems "Boden" schwierig, dessen stark mitbestimmende, bodenbiologische oder bodenmechanische Einflußgrößen nicht gleichzeitig mit erfaßt werden konnten.

Die in Freilandversuchen an naturbelassenen Böden gemessenen Emissionsraten bewegten sich zwischen 0,1 und $10 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ und standen damit im Einklang mit den über einfache Modellierung berechneten Emissionsraten.

Mit einer den "naturnahen" Verhältnissen nachempfundenen Meßanordnung im Labor, wobei nur das spontan dem Boden durch Diffusion und andere Transportvorgänge ohne forcierte Durchströmung entweichende NH_3 gemessen wurde, ergaben sich Emissionsraten in der gleichen Größenordnung. Berücksichtigt man die starke Unterschiedlichkeit und Inhomogenität natürlicher Böden und deren komplexen Stoffhaushalt und darüberhinaus die vergleichsweise sehr diffizile Messung von NH_3 -Konzentrationen im ppb-Bereich, so war diese Übereinstimmung keineswegs selbstverständlich. Sie zeigt, daß die angewendeten Meßverfahren zur Bestimmung des in natürlichen Prozessen freigesetzten Ammoniaks niedriger Konzentration geeignet sind.

Mit der Erweiterung des Meßbereichs des Mikrowellen-Prozeß-Gasanalytators MIPAN in den ppb-Bereich hinein wurde eine Analysenmethode zur Anwendung gebracht, die für viele Fragestellungen in der Umwelt aber auch der industriellen Forschung von Bedeutung sein kann. Für die direkte Messung der NH_3 -Freisetzungsrates naturbelassener Böden scheint der MIPAN indes eher bei mittel bis stark emittierenden Böden einsetzbar. Daher stellen die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, noch empfindlicheren NH_3 -Meßmethoden mit Anreicherung eine notwendige und wünschenswerte Erweiterung der Nachweisgrenze hin zu noch geringeren Emissionsraten dar.

Zieht man Daten von Jaeschke und Kessel et al. zum Vergleich heran, die als Gesamtfluß in der Höhe 400 m über Grund $120 \pm 50 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ im Sommer und $7 \pm 14 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ im Winter in der BRD gemessen haben, dann ergibt sich für den Anteil der NH_3 -Emission aus naturbelassenen Böden an der Gesamtemission im Sommer 8% und im Winter 1%.

The continuous ammonia measurement in the ppb range in aired soil

Abstract

The objective of this work was to find a possibility to measure the concentration of ammonia occurring during chemical processes in nature in the ppb range. Continuous measuring methods were applied in order to work as automated and fast as possible and to avoid measuring errors.

The first part of the work deals with the systematic presentation of the current situation of ammonia measuring technology for this low concentration range. The information was gathered through extensive literary research as well as through test measurements and discussions with the relevant manufactures of measuring devices .

Some analysis procedures - like GC-MS (Hewlett-Packard) - could not be carried out continuously. Others, like the Fourier Transform-Infrared spectroscopy (Bruker), also proves to be unsuitable for a continuous application since their low measuring capacity would have called for a pre-accumulation of ammonia to reach the estimated concentration of 10-100 ppb in aired soil.

The application of the diode laser spectroscopy has been deferred because of financial and time aspects although it represents a promising direct measuring method.

In cooperation with the coordination branch "Technologietransfer des Kernforschungszentrums Karlsruhe", the microwave process gas analyzer MIPAN sold by Siemens was modified to measure ammonia concentrations even in lower ppb ranges. It also seems possible to mobilize this method by installing it in a measuring vehicle to execute outdoor measurements.

In addition to MIPAN measuring technique two more methods were elaborated, a laboratory and a outdoor measuring method. Both are based on the accumulation of ammonia. To identify the ammonia collected in liquid absorption medium the existing but less sensitive photometric method was supplemented by a measurement with the help of a high pressure liquid chromatography with fluorescence detection.

The second part of the work was dedicated to the practical application of the measuring methods worked out in the first part to determine the NH_3 emission rate of soils.

The result obtained from MIPAN confirmed the assumption that the ammonia developing in the soil almost completely reacts to become nitrate. The fact was corroborated through the measurement of soil samples that had been provided with a nitrification blocker.

The evaluation of NH_3 emission rates resulted in average values of $2 \mu\text{g}/(\text{kg h})$ and pore gas concentrations of 0.1 bis 5 ppm(v) in the soil.

The search for simple or even reproducible general correlation between the ammonia emission rate and one or more chemical soil parameters proved to be extremely difficult due to the complexity of the system "soil".

The measured emission rates of natural soils lay between 0.1 and 10 $\mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ and therewith concurred with the calculated model emission rates.

When measured under "natural" laboratory conditions, the emission rates were the same. Considering the strong inhomogeneity of natural soils with their complex element structure and the extreme difficult measuring of NH_3 concentrations in the ppb range these results were not at all self-evident. This rather shows that the measuring technique applied are suitable for the determination of naturally emitted ammonia.

The upgrading of the MIPAN measuring range into the ppb range is a method of analysis important for many environmental and also industrial research issues. MIPAN seems to be applicable for direct measurements of ammonia emission rates in natural soils, and thus the even more sensitive methods with accumulation that have also been worked out in this work represent a necessary and desirable extension of the measuring range.

In Germany, Jaeschke and Kessel et al. measured a total flow of $120 \pm 50 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ in summer and $7 \pm 14 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ in winter at an altitude of 400 m above sea level. Therefore, the share of the total emission of NH_3 from natural soil amounts to 8% in summer and to 1% in winter.

Inhaltsverzeichnis

1. Problembeschreibung und Zielsetzung	1
2. Literaturauswertung	4
2.1 Ammoniakumsetzungen in der Natur	4
2.2 Versuch einer modellmäßigen Beschreibung des NH_3 -Transports aus dem Boden	7
2.2.1 Gedanken zu einer möglichen Modellierung der Emissionsrate	9
2.2.2 Versuch einer einfachen Modellierung der Ammoniakemissionsrate	10
2.3 Probenahmesysteme	12
2.4 Analytische Bestimmungsmethoden	14
2.4.1 Chemische Methoden	17
2.4.2 Bestimmungsverfahren die auf phys.-chem. Effekten beruhen	17
2.4.3 Spektroskopische Verfahren	19
2.5 Resümee	21
3. Ergebnis der Vorversuche zur Auswahl eines Verfahrens von NH_3 in Luft im ppb(v)-Konzentrationsbereich	23
4. Entwicklung einer Ammoniakmessung mit dem Mikrowellen-Prozeß-Gasanalysator "MIPAN"	25
4.1 Funktionsprinzip der NH_3 -Messung mittels Mikrowellenspektroskopie	25
4.2 Apparatur zur kontinuierlichen NH_3 -Bestimmung im ppb(v)-Bereich	26
4.2.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus	26
4.2.2 Überlegungen zum Versuchsaufbau	27
4.2.3 Datenverarbeitung und Auswertung	28
4.3 Kalibrierung	28
4.4 Nullwerttauschen	33
4.4.1 "Normales" Untergrundrauschen	33
4.4.2 Drift des Meßsignals bei (fast) konstanter Temperatur	34
4.4.3 Sprünge des Meßsignals	34
4.4.4 Temperaturverhalten des Meßsignals	35
4.5 Erweiterung der Apparatur durch einen Gaschromatographen	38
4.6 Resümee	40
5. Untersuchung der NH_3-Freisetzung aus Bodenproben	41
5.1 Erläuterung zur Versuchsauswertung	41
5.2 Erste Messungen mit kontinuierlicher Säulenspülung	42
5.3 Messungen mit Spül- und Standzeitkombinationen	44
5.4 Versuche zum Verständnis des Rückgangs der NH_3 -Konzentrationen in der Spülluft der Bodensäule	47
5.4.1 Aufgabe eines Nitrifikationshemmers auf den Boden	48
5.4.2 Vergleich der Abgabepeaks von Bodenproben mit und ohne Nitrifikationshemmer	49

5.4.3	NH ₃ -Abgabe nach vorheriger anaeroben Lagerung der Bodenprobe	51
5.4.4	Zwischenbilanz	52
5.5	Mittlere stationäre Konzentration und Freisetzungsrates des NH ₃	54
5.6	Berechnete "Porengas-Konzentration" und experimentell ermittelte Maximalkonzentration im Ausspülpeak	56
5.6.1	Vorgehensweise zur Berechnung	56
5.6.2	Ergebnisse der Berechnung der "Porengaskonzentration"	58
5.7	Untersuchungen über den Zusammenhang von NH ₃ -Freisetzung und chemischen Bodenparametern	60
5.7.1	Stickstoffcharakteristika der Böden	61
5.7.2	Vergleich der ermittelten Freisetzungsrates mit verschiedenen chemischen Bodencharakteristika	61
6.	Versuchsordnung zur Anreicherung und chemischen Bestimmung von NH₃ aus Bodenluft	63
6.1	Ausarbeitung der HPLC/FLD-Bestimmungsmethode	64
6.1.1	Arbeitsbedingungen für die Derivatisierung in Wasser	64
6.1.2	Verbesserung der Nachweisgrenze durch Verwendung von besonders gereinigtem Wasser	65
6.1.3	Stabilität von Ammoniumlösungen geringer Konzentration	66
6.1.4	Untersuchungen zur Derivatisierung im sauren Medium	67
6.1.5	Kalibrierung	68
6.2	Optimierung des Anreicherungs-schrittes	69
6.2.1	Einleitung	69
6.2.2	Durchführung und Ergebnisse der einzelnen Meßreihen	70
6.2.3	Diskussion der Ergebnisse	76
6.3	Versuchsaufbau der Anreicherungs-methode im Laboratorium	76
6.4	Versuchsaufbau der Freilandmessungen	78
6.4.1	Versuchsaufbau und Durchführung für die Methoden mit stationären Absorbieren	78
6.4.2	Versuchsaufbau und Durchführung der Rieselturmmethode	79
6.5	Qualitativer Vergleich der mit MIPAN und der Anreicherungs-methode gemessenen Freisetzungsrates	81
6.5.1	Durchführung	81
6.5.2	Ergebnisse und Diskussion	81
7.	Die NH₃-Emissionsrate aus Freilandversuchen und die Korrelation mit der Freisetzungsrates (Labor)	84
7.1	Einleitung	84
7.2	Überlegungen zu den Arbeitsbedingungen der Freilandmethoden	84
7.3	Durchführung und Ergebnisse	85
7.4	Vergleich der Freiland- mit der Labormethode	87
8.	Resümee	89

9. Analytische Bestimmungsmethoden	91
9.1 Photometrische Bestimmung von Ammonium	91
9.1.1 Ammonium im Bodenwasser	91
9.1.2 Problematik der Ammoniumbestimmung im Bodenwasser	92
9.2 Maßanalytische NH_4^+ -Bestimmung nach Destillation des Bodens	93
9.2.1 Durchführung	93
9.2.2 Problematik der Ammoniumbestimmung bei Einsatz der Destillation	93
9.3 C/N-Verhältnis	93
9.4 Bestimmung des organischen Stickstoffs nach Kjeldahl	94
9.4.1 Durchführung	94
9.4.2 Problematik der organischen Stickstoffbestimmung	94
9.5 Kohlenstoffbestimmung	95
9.5.1 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs	95
9.5.2 Bestimmung des organischen Kohlenstoffs	95
9.5.3 Probleme bei der Kohlenstoffbestimmung	95
9.6 Bodenfeuchte	96
9.6.1 Durchführung	96
9.6.2 Anmerkung zur Feuchtebestimmung	96
9.7 Boden-pH	96
9.7.1 Durchführung	96
9.7.2 Anmerkung zur pH-Messung	96
10. Vorversuche zur Auffindung eines Ammoniakbestimmungsverfahrens im ppb(v)-Bereich für Bodenluft	97
10.1 Vorversuche mit der Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor	97
10.1.1 GC/MS-Messung mit einer GC-Säule ohne Trennwirkung für Ammoniak ..	99
10.1.2 GC/MS- Messung mit Voranreicherung	100
10.1.3 Versuch der chromatographischen Trennung von Wasser und Ammoniak ..	101
10.2 Vorversuche mit der Fourier Transformation Infrarotspektroskopie	103
10.3 Vorversuche mit der Mikrowellenspektroskopie	105
10.4 Schlußfolgerung	108
Anhang A: Geräte	110
Anhang B: Programme	112
Anhang C: Tabellen	113
Literatur	129

1. Problembeschreibung und Zielsetzung

Im Mittelpunkt des natürlichen Stickstoff-Kreislaufs steht Ammonium [87]. Neben den anthropogenen Emissionen entsteht es in bedeutenden Mengen beim Abbau von Aminosäuren, die mit der abgestorbenen Tier- und Pflanzensubstanz in den Boden gelangen. In gut durchlüfteten Böden unterliegt Ammonium der Nitrifikation, wobei es durch die Bakterien Nitrosomas und Nitrobacter über Zwischenstufen zu Nitrat oxidiert wird. Sowohl Ammonium als auch Nitrat können von den Pflanzen als Stickstoffquelle verwertet und assimiliert werden.

Man kann die Bodensphäre unterteilen in die Bodenmatrix und die Biomasse; in diesen Teilkompartimenten kommt Stickstoff in zwei Formen vor: In der Bodenmatrix hauptsächlich als Nitrat und Nitrit, in der Biomasse aber hauptsächlich in der Wertigkeitsstufe des Ammoniaks. Die Reaktionen des Ammoniums sind jedoch nicht beschränkt auf das Kompartiment Boden. Auch zwischen den Kompartimenten Boden, Grundwasser und Atmosphäre existieren viele Stoffströme des Stickstoffs in seinen Verbindungen.

Der jährliche Fluß von $\text{NH}_4\text{-N}$ zwischen Atmosphäre und Landflächen wird von Söderlund und Rosswall [99] mit 110 bis 240 Tg/a Austrag aus dem Boden und 90 bis 190 Tg "Niederschlag" angegeben, das ist weniger als 0,1% des negativ-dreiwertigen Stickstoffes in der ungesättigten Zone. Es ist aber etwa das 100-fache des $\text{NH}_4\text{-N}$ -Inventars in der Atmosphäre. Der Transfer von NH_3 zwischen Boden und Atmosphäre kann also die Konzentration in der Atmosphäre stark beeinflussen, nicht aber die Stoffmenge im Boden. Im Vergleich zu diesem Transfer ist der Stickstoffumsatz im Boden (turnover), für den ca. $2 \cdot 10^3$ Tg/a angegeben werden, weit bedeutender.

Nährstoffverluste im Boden treten z.B. durch die Auswaschung von Nitrat in das Grundwasser auf. Ein weiterer, vermutlich geringerer Verlust tritt durch die Emission von Ammoniak aus dem Boden in die Atmosphäre auf. Inwieweit dieser Pfad für die Stickstoff-Bilanz des Bodens von Bedeutung ist, läßt sich bisher nicht quantifizieren. Erhebliche Ammoniakemissionen sind von mit Ammoniumverbindungen gedüngten Böden bekannt. Dies wird aus der landwirtschaftlichen Betrachtungsweise heraus als ein "Verlust" an aufgebrachtem Dünger betrachtet. Vom Umweltgesichtspunkt her gesehen ist es eine Luftverschmutzung. Daß eine NH_3 -Emission auch aus ungedüngten Böden in die Atmosphäre auftritt, konnte in einer vorlaufenden Arbeit [108] gezeigt werden.

Die in diesem Zusammenhang auftretenden Ammoniakkonzentrationen bewegen sich in der Größenordnung von ppb(v). Trotz dieser kleinen Konzentrationen wird die Beteiligung von Ammoniak bei vielen umweltrelevanten Prozessen diskutiert. So beschäftigen sich viele Untersuchungen mit der quantitativen Abschätzung der Rolle von Ammoniak und Ammonium in der Atmosphäre, da Ammoniak das einzige basische Spurengas ist und so von entscheidender Rolle beim Neutralisationseffekt (Aerosolbildung) ist [106]. Auch die Beteiligung von Ammoniak am Waldsterben wird diskutiert [68].

Weiter treten Folgeprobleme bei der Ammoniakdeposition auf, wie eine Bodenversauerung durch Nitrifikation, die Auswaschung des entstehenden Nitrats in das Grundwasser, sowie

durch die veränderten NH_4^+/K - und NH_4^+/Mg -Verhältnisse Eingriffe in die biologischen Zyklen der Pflanze [95]. Um ihren Bedarf an K und Mg zu decken, nehmen Bäume über ihre Wurzeln zuviel Ammonium auf, woraus unnatürliche NH_4^+/K und NH_4^+/Mg -Verhältnisse resultieren, was zu Wurzelschäden führt. Außerdem wird bei der direkten Aufnahme von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ durch die Nadeln der Bäume ebenfalls das $\text{K}/\text{Mg}/\text{NH}_4^+$ -Verhältnis gestört. Die auftretenden K- und Mg-Defizite führen zur Schädigung der Nadeln [3].

Angesichts der großen Bedeutung des atmosphärischen Spurengases Ammoniak besteht, wie Lammel [61] ausführt, eine erstaunliche Wissenslücke über die Entstehungsmechanismen des atmosphärischen Ammoniaks und seines Verhaltens. Auch über die Stoffströme des Ammoniaks existieren relativ wenig Angaben.

Ein Grund, warum so gut wie keine Kenntnisse über den NH_3 -Transfer aus dem Boden in die Atmosphäre existieren, liegt in der Komplexität des Systems Boden. Der hier angesprochene Bodenbereich ist die ungesättigte Zone. Bei dieser handelt es sich um ein Dreiphasensystem, bei dem der Bodenkörper und die Bodenluft zu etwa gleichen Volumenanteilen vorhanden sind, wogegen das Bodenwasser meist nur 10-20% des Volumens ausmacht. Dabei ist das Bodenwasser keine kontinuierliche Phase, sondern es liegt, solange der Boden "ungesättigt" ist, als ungleichmäßiger Film an den Bodenmatrixpartikeln vor.

Für das hier betrachtete Problem, der Emission von Ammoniak aus dem Boden, spielen also viele Eigenschaften und Vorgänge eine Rolle. Als Ursache für die Entstehung des Ammoniaks werden die biologischen Stoffumsetzungen als maßgeblich angesehen. Dann spielen neben den biologischen auch chemische Parameter (chemische Zusammensetzung des Bodenmaterials) bei der weiteren Umsetzung des Ammoniums eine Rolle. Beim Stofftransport zwischen Bodenlösung und Bodenluft kommen dann noch die bodenphysikalischen bzw. bodenmechanischen Eigenschaften (wie z.B. Korngröße, Kornverteilung, Dichte, Wasseraufnahmevermögen...) zum Tragen.

Der in dieser Arbeit betrachtete Pfad des Ammoniaks, die Emission von Ammoniak aus dem Boden, ist von mehreren Stofftransportvorgängen abhängig. Zuerst diffundiert er aus dem Bodenwasser in die Bodenluft. Anschließend muß der Ammoniak durch die Bodenluft an die Bodenoberkante und dann in die Atmosphäre gelangen. Dieser Prozess ist je nach den momentanen klimatischen Verhältnissen diffusiver oder konvektiver Art. Nach dem Austritt durch die oberste Bodenschicht erfolgt der Weitertransport überwiegend konvektiv durch die Luftbewegung und ist im Normalfall weitaus schneller als im Porensystem des Bodens. Für die atmosphärische Ausbreitung sind der vertikale und der horizontale Transport von im Mittel gleicher Bedeutung. Im Boden hingegen liegt hauptsächlich vertikaler Transport vor, die horizontale Dispersion ist demgegenüber klein.

Obwohl nur ein sehr kleiner Anteil des gesamten Stickstoffes in der Ammonium- und Am-inform vorliegt, hat er für den natürlichen Stickstoffkreislauf eine Schlüsselrolle; zum einen weil es die einzige Form des gebundenen Stickstoffs ist, die in allen Teilkompartimenten stationär existieren kann, und zum anderen, weil es das Bindeglied zwischen den mengenmäßig bedeutendsten "Stickstoff-pools" elementarer Stickstoff, organisch gebundener Stickstoff und Nitratstickstoff ist.

Ein Grund für das geringe Wissen über die Stoffströme könnte sein, daß ein großer Teil des Stickstoff-Kreislaufes im Boden abläuft, für den sich der Umweltschutz erst zu Beginn der siebziger Jahre stärker interessierte [58]. Ein anderer entscheidender Punkt liegt in der Meßtechnik für NH_3 .

Eine Analyse über den Stand der Technik zeigt, daß es zwar viele Methoden zur NH_3 -Messung in Gasen gibt, die meisten aber keine ausreichende Nachweisgrenze für das hier diskutierte Problem besitzen. Auf die bestehenden Möglichkeiten der Ammoniakmeßtechnik wird in Kapitel 2 näher eingegangen.

Viele Anwendungsgebiete in der Technik (Abluftmessungen von Denox-Anlagen, Müllverbrennungsanlagen oder Abgasen von Automobilen, Lkw's und stationären Dieselanlagen) arbeiten bei der Ammoniakbestimmung in einem Konzentrationsbereich von 1-20ppm(v).

Im Bodengas und den bodennahen Luftschichten ist die Konzentration jedoch meist um mehrere Größenordnungen niedriger.

So bestand die Zielsetzung dieser Arbeit darin, ein geeignetes Meßverfahren für NH_3 -Konzentrationen, die im Bereich der atmosphärischen Konzentrationen (0,1-50 ppb(v) [61], [34],[103]) liegen, zu finden bzw. zu entwickeln.

Im nächsten Schritt sollte dann die Meßmethode oder die Meßmethoden auf den Teilaspekt des Stickstoff-Kreislaufes, die Ammoniakemission aus Böden, angewendet werden.

Dabei wurden zwei Fragestellungen angegangen: die NH_3 -Freisetzung im Boden in das Bodengas hinein und den NH_3 -Austrag über die Bodenoberfläche.

Zur Untersuchung der NH_3 -Emission ist es zweckmäßig, eine Labor- und eine Feldmethode zu besitzen. Die Labormethode dient dazu das NH_3 -Freisetzungspotential des Bodens zu bestimmen. Die Feldmessung soll dagegen die Bestimmung der tatsächlichen Emission ermöglichen.

Aus diesem Grund sollte - wenn möglich - eine kontinuierliche Freiland- und Labormethode ausgearbeitet werden.

2. Literaturlauswertung

2.1 Ammoniakumsetzungen in der Natur

Die Reaktionspfade von Ammoniak zwischen Boden, Biomasse, Grundwasser und der Atmosphäre spielen eine wichtige Rolle im natürlichen terrestrischen Stickstoff-Kreislauf, welcher seinerseits zu anderen Zyklen in Wechselwirkung tritt. [62]. Sie sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

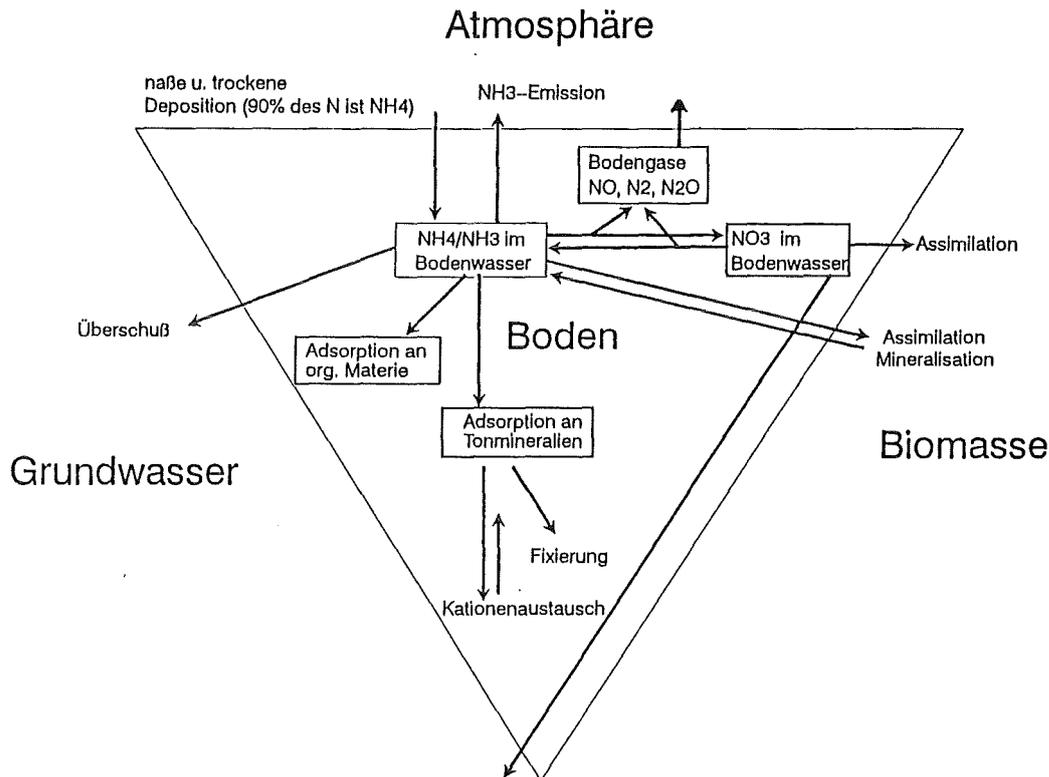


Abbildung 1. Schematisches Diagramm der Reaktionswege, der Produktion und der Verluste von austauschbarem Ammonium im Boden.

Zwischen Boden und Biomasse ist Ammoniak einem Zyklus der N-Mineralisierung und der N-Immobilisierung oder Assimilierung unterworfen. Dabei versteht man unter der N-Mineralisierung die Umwandlung von organischem, gebundenem Stickstoff in anorganische Stickstoffverbindungen (mineralischen N).

Die erste Stufe dieser Umwandlung, den Abbau von organischen N-Verbindungen zu Ammoniak, nennt man Ammonifizierung. Chemisch gesehen handelt es sich bei diesen Abbaureaktionen um Decarboxylierungen oder Desaminierungen (meistens oxidativer Art) [87].

Im zweiten Schritt reagiert Ammoniak im Bodenwasser zu Ammonium. Von jenem gelangt in der Regel sehr viel weniger in das Bodengas und in die Atmosphäre als CO₂ aus dem CO₂/H₂CO₃-Gleichgewicht. Das liegt vor allem an der unterschiedlichen Löslichkeit der beiden Gase in Wasser. Zu beachten ist allerdings, daß Ammoniak bei höheren pH-Werten der Bodenlösung leichter entweicht als CO₂.

Die dritte Stufe, die Nitrifizierung, ist die Oxidation von Ammonium durch Mikroorganismen (*Nitrosomonas* und *Nitrobacter*) über drei Zwischenstufen zu Nitrat.

Der zweite Halbkreis des Zyklus ist die N-Immobilisierung oder Assimilation, worunter man die Umwandlung von anorganischem Stickstoff in organischen Stickstoff versteht. Dieser Prozeß läuft zwischen dem Boden und den Pflanzen ab.

Ein weiterer Prozeß, die Denitrifikation, gewinnt dann zunehmend an Bedeutung, wenn sich anaerobe Verhältnisse im Boden einstellen. Bei der Denitrifikation wird Nitrat über Distickstoffoxid durch Bakterien der Art '*pseudomonas denitrificans*' zu Stickstoff und Ammonium reduziert.

Bei der Betrachtung des Zusammenspiels von Boden und Atmosphäre gelangt man zu der Fragestellung, welches die Quellen und Senken des atmosphärischen Ammoniak sind.

Die bedeutendste natürliche Quelle des am Austausch teilnehmenden Ammoniaks ist die mikrobielle Zersetzung von Aminosäuren, Amiden und Proteinen aus Pflanzenrückständen (in Leguminosen wird N_2 direkt über enzymatische Reaktionen zu Ammoniak umgesetzt [87]), Tierkadavern und Mikroorganismen [37].

Anthropogene Ammoniakquellen sind die Exkrementprodukte aus der Massentierhaltung, die landwirtschaftliche Düngung sowie Abgase des Straßenverkehrs und der Industrie.

Über den Anteil der anthropogenen Quellen an der Gesamtemission von Ammoniak gibt es unterschiedliche Angaben.

Frenay [37] betrachtet die biologischen Quellen als Hauptemittenten für den atmosphärischen Ammoniak. Keuken [53] hingegen spricht bereits von anthropogenen Quellen als Hauptemittenten. Hierbei sollen 90% von agrikulturnen Aktivitäten (Düngemittelverluste und Massentierhaltung) stammen. Die restlichen 10% setzen sich aus Autoabgasen und Abgasen der Kohleverbrennung etc. zusammen. Diese Werte sind aber nur in den Niederlanden gesichert und nicht unbedingt auf andere Länder übertragbar. Dawson [25] spricht von einer Ammoniakemission auf der nördlichen Halbkugel von $32,5 \cdot 10^{-6}$ t/a.

In der Literatur findet man noch weitere Schätzungen, zum Beispiel bei Goethel [39], die sich aber alle im obengenannten Rahmen bewegen.

Ammoniaksenken sind die trockenen und feuchten Depositionen über den Kontinenten und Ozeanen [106] sowie auf den Kontinenten die Pflanzen [51],[26]. Mengenmäßig wird dabei der größte Teil über den Weg durch den Boden wieder von den Pflanzen in Form von Ammonium und Nitrat aufgenommen. Ein kleinerer Teil wird direkt von den Pflanzen aus der Atmosphäre aufgenommen. Eine weitere Senke ist die Atmosphäre, in der nach Mc Connell [21] Ammoniak durch Oxidation mit OH-Radikalen zerstört wird. Das gilt aber nicht für das ebenfalls in der Atmosphäre als Aerosol vorliegende Ammonium [106].

Im Vergleich zu anderen Umweltschadstoffen existieren nur wenige Daten über die Stoffströme von Ammoniak in der Umwelt. Zwar erschienen Ende des letzten Jahrhunderts eine Reihe von Publikationen, die Erikson [33] zitiert, danach findet man aber über einige Jahrzehnte kaum noch neuere Angaben. Erst in den letzten 20 Jahren wurde wieder vermehrt über Ammoniak geforscht.

So existieren für viele heutige Untersuchungen kaum Vergleichsdaten aus früheren Zeiten, die aber zur Bewertung dieser umweltrelevanten Probleme von Bedeutung wären. Wie auch

Schjoerring [86] in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung 1992 schreibt, besteht noch ein großer Bedarf an Daten über die NH_3 -Emission, um die Emission aus verschiedenen Quellen quantifizieren zu können.

Da vermutlich ein nicht unbeträchtlicher Teil des atmosphärischen Ammoniaks aus dem ungestörten Boden emittiert, sind auch Daten über die biogenen Quellen notwendig.

In Abbildung 1 auf Seite 4 sind im wesentlichen nicht-anthropogene Reaktionswege des Ammoniaks dargestellt, wobei diese Reaktionen auch von anthropogenem Ammoniak beschriftet werden. Für diese Arbeit ist aber eine Beschränkung auf die natürlichen Pfade sinnvoll.

Der Pfad, der in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden soll, ist die Emission von NH_3 aus dem Boden. Dabei interessieren insbesondere die Parameter, die sich auf den Vorgang der Emission auswirken.

Diese sind biologischer, chemischer und physikalischer Art. Von Freney [37] werden einige aufgeführt, wie der pH-Wert des Bodens, die Pufferkapazität des Bodens und des Bodenwassers, die Bildung von unlöslichen Niederschlägen, die Kationenaustauschkapazität, die Bodenzusammensetzung, die Temperatur, die Anwesenheit oder Abwesenheit von bestimmten Pflanzen und der Wassergehalt des Bodens. Die Freisetzung von Ammoniak ist demzufolge ein komplexer Prozeß, der von einer Kombination vieler Parameter abhängt.

Über das Zusammenspiel der Parameter kann keine eindeutige Aussage gemacht werden, da fast alle Literaturstellen [70],[2] sich ausschließlich mit der Verflüchtigung von Ammoniak bei Aufgabe von verschiedenen Düngern auf verschiedene Böden beschäftigen.

Entscheidenden Einfluß bei diesem Vorgang haben der Boden-pH-Wert, die Bodentemperatur und der Wassergehalt [2], [20], [70].

Im gesamten System der Ammoniakumsetzungen in der Natur stellt die Emission aus dem Boden möglicherweise nur einen Seitenpfad dar, wogegen die Hauptumsätze im Teilsystem "Boden-Pflanzen" ablaufen.

Selbst wenn es sich wegen der geringen Ammoniakmenge nur um einen Seitenpfad des Boden-Biomasse-Zyklus handelt, so bleibt die Ammoniakemission doch von erheblicher Bedeutung für die Reaktionen in der Atmosphäre. In welchem Verhältnis der aus dem ungedüngten Boden emittierte Ammoniak zu dem anthropogen entstehenden Ammoniak steht, ist bisher nicht eindeutig geklärt worden. Bekannt ist aber, daß Ammoniak in der Atmosphäre an umweltrelevanten Vorgängen teilnimmt.

2.2 Versuch einer modellmäßigen Beschreibung des NH_3 -Transports aus dem Boden

Als Hilfsmittel zur Planung des zweiten Teils der Arbeit soll der Versuch unternommen werden, den Transportvorgang des Ammoniaks aus dem Boden in die Atmosphäre in seine Einzelschritte zu unterteilen.

Es können nun zwei grundsätzliche Fälle unterschieden werden: Zum einen könnte der entstehende Ammoniak direkt nach seiner Bildung in die Gasphase übergehen. Zum anderen könnte er, da der bakterielle Abbau vermutlich in der Wasserphase abläuft, direkt in das Bodenwasser gelangen und weiter zu Ammonium reagieren.

Mit der Annahme des zweiten Falls, der wahrscheinlicher ist, außer bei extrem trockenen Böden, hängt das Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak vom pH-Wert des Bodenwassers ab.

Betrachtet werden soll hier nur der Fall, daß NH_3 zunächst in das Bodenwasser gelangt.

Am gleichen Ort entsteht neben Ammoniak als Abbauprodukt der organischen Substanz auch CO_2 . Somit gelangt vermutlich auch Kohlendioxid nach Entstehung sofort ins Bodenwasser. Kohlendioxid unterliegt in wäßriger Phase ebenfalls Gleichgewichtsreaktionen (Dissoziation, Calcit- Gleichgewicht).

Die im Bodenwasser vorliegenden Spezies Ammoniak und Kohlendioxid gelangen durch Diffusion, welche durch die Stoffübergangskoeffizienten für die flüssige Phase bestimmt ist, an die Oberfläche des meist als Film vorliegenden Bodenwassers, bevor sie in die Gasphase übertreten können.

Innerhalb der Bodenluft kann Ammoniak durch Diffusion im Gas nach oben abwandern. Zu der rein diffusiven Bewegung kommt hier, vor allem in der oberen Bodenzone, eine vertikale Konvektion hinzu, deren Ursache in den Temperaturschwankungen des Tag-Nacht-Rhythmus zu suchen ist.

Diesem Transportvorgang von unten nach oben sind zwei weitere Prozesse überlagert. Zum einen findet oberhalb des Entstehungsortes von Ammoniak ein ständiger Stoffaustausch zwischen Bodengas und Bodenlösung statt, und zum anderen muß berücksichtigt werden, daß einige Bodenminerale (z.B. Tone) Ammoniak adsorbieren.

Die Adsorption von Ammoniak an der Bodenmatrix ist ein sehr bedeutsamer Prozeß, da unter normalen Umständen der größte Teil des im Boden befindlichen Ammoniaks oder Ammoniums in so gebundener Form vorliegt (siehe auch Kapitel 5.4)

Diese Prozesse sind reversibel; so kann der gelöste Ammoniak wieder in die Gasphase übergehen und der an der Bodenmatrix adsorbierte Ammoniak wieder desorbieren. Diese Vorgänge können sich beliebig oft wiederholen, bis ein Ammoniakmolekül an die Bodenoberfläche gelangt.

Wenn Ammoniak an der Bodenoberfläche entsteht oder bereits bis dorthin diffundiert ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß er in die Atmosphäre gelangt.

Triebkraft für die Emission des in der Bodenluft befindlichen Ammoniaks sind die unterschiedlichen Zusammensetzungen der atmosphärischen Luft und der Bodenluft [45].

Im Unterschied zu CO_2 spielen die Sorptionsprozesse und die Lösungsvorgänge im Wasserfilm eine wesentlich größere Rolle, da Ammoniak stärkere sorptive Eigenschaften besitzt als Kohlendioxid.

Diskutiert wird meist [83] die Adsorption des Ammoniumions an die Bodenmatrix aus der flüssigen Phase, dabei ersetzt das Ammoniumion oft ein Kaliumion. Man kann aber auch vermuten, daß NH_3 selbst an Bodenpartikeln sorbiert wird; zumindest hat die Adsorption, was sich bei der Durchführung der Arbeit zeigte (Ammoniak sorbierte selbst an trockenen Oberflächen), zu großen Schwierigkeiten geführt.

In Abbildung 2 sind schematisch die möglichen Vorgänge der Ammoniakumsetzung, auch die Emission in die Atmosphäre, aufgezeigt.

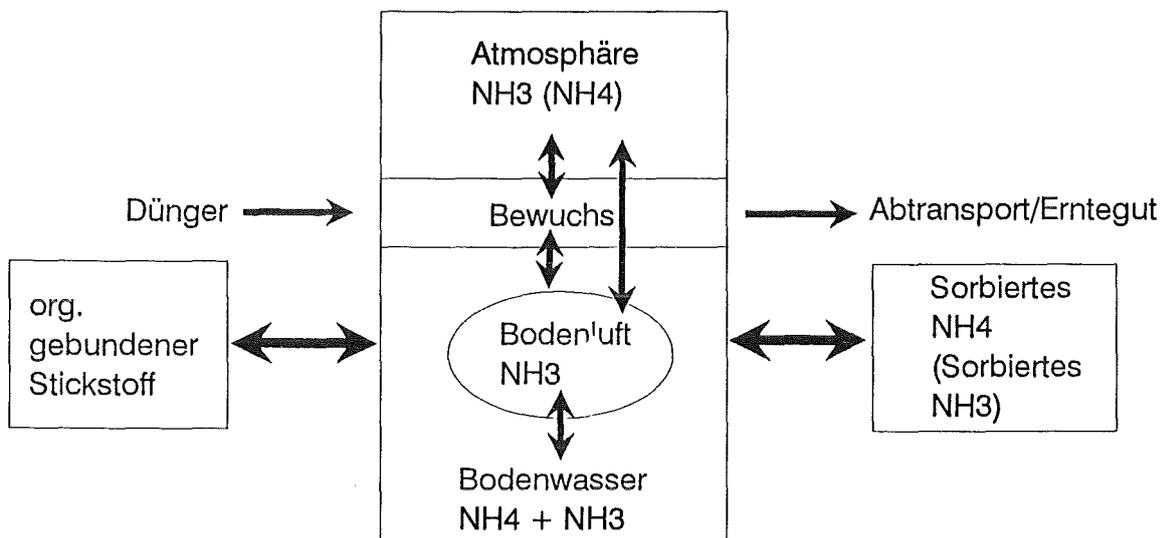


Abbildung 2. Schematisches Diagramm der Ammoniakumsetzungen

Um eine Berechnung durchzuführen, wie lange es dauert, bis ein Ammoniakmolekül nach seiner Entstehung in die Atmosphäre emittiert, benötigt man genauere Kenntnisse über das Ausmaß der in Abbildung 2 dargestellten Speichervorgänge, also Kenntnisse darüber, wie oft ein Molekül wieder absorbiert oder in Lösung geht, bevor es an die Oberfläche gelangt. Geht man von einem stationären Zustand des Bodens aus, dann kann man mit der Kenntnis der Ammoniumkonzentration im Bodenwasser sowie des pH-Wertes die Emissionsrate von Ammoniak abschätzen. Wenn sich der Boden im stationären Zustand befindet und damit überall ein lokaler Gleichgewichtszustand herrscht, dann ist die pro Zeiteinheit aus dem Boden austretende Ammoniakmenge unabhängig von den Vorgängen der Adsorption und Desorption.

Tabelle 1. pH-Abhängigkeit des $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ -Gleichgewichts:

pH-Wert	NH_3 (g) in der Bodenlösung bei 10 °C	NH_3 (g) in der Bodenlösung bei 20 °C
5	0%	0%
6	0,02%	0,04%
7	0,17%	0,36%
8	1,67%	3,48%
9	14,51%	26,55%

Der pH-Wert der Bodenlösung spielt für die Emissionsrate des Ammoniaks eine wichtige Rolle. Je nachdem wie hoch der pH-Wert ist, liegen verschiedene Konzentrationen an NH_3 in der Bodenlösung vor. Die in Tabelle 1 berechneten Ammoniakkonzentrationen im Bodenwasser basieren auf Untersuchungen der Bodenlösung einer Oberflächenbodenprobe aus Horkheim [50]. Berechnet wurden sie mit dem Rechenprogramm AWASANEW, (neuste APL-Version von WASA2T [30]).

Bei der Emission von Ammoniak aus dem Bodenwasser sinkt der pH-Wert der Lösung, was einen weiteren Austritt von Ammoniak erschweren würde. Da aber gleichzeitig CO_2 aus dem Bodenwasser emittiert, würde der pH-Wert wieder steigen. Berücksichtigt man aber, daß CO_2 und H_2CO_3 in Lösung ein Puffersystem darstellen, und betrachtet man das Verhältnis zwischen der Konzentration an Ammoniak und Kohlendioxid im Bodenwasser (ungefähr 1:1000), dann ist nicht zu erwarten, daß der pH-Wert sich ändert. Wenn die Konzentrationen in ähnlichen Größenordnungen vorlägen, müßte man den pH-Wert bzw. die Partialdrücke rechnerisch bestimmen.

2.2.1 Gedanken zu einer möglichen Modellierung der Emissionsrate

Für eine Berechnung der Emissionsrate wird davon ausgegangen, daß der Boden sich in einem quasi-stationären Zustand befindet. Dieser ist gekennzeichnet durch folgende Bedingungen:

- Der pH-Wert des Bodenwasser ist konstant.
- Die Sorptions- und Lösungsprozesse sind in einem lokalen Gleichgewicht.
- Der vertikale Stofftransport ins Grundwasser kann gegenüber der Diffusion von Ammoniak in die Atmosphäre aufgrund des sehr langsamen Prozesses der Versickerung vernachlässigt werden.

Die Konzentration von Ammoniak in der Bodenlösung ist nicht direkt bekannt, kann aber über den gemessenen pH-Wert der Bodenlösung und die gemessene Ammoniumkonzentration des Bodenwassers berechnet werden.

Hierzu wird die Ammoniumkonzentration an der Grenzfläche der Bodenlösung der gemessenen, mittleren Ammoniakkonzentration gleichgesetzt, das heißt, es wird die Annahme getroffen, daß innerhalb der Bodenlösung keine (starken) Konzentrationsgefälle existieren.

Bei der Emission von Ammoniak aus Böden handelt es sich nicht um eine punktförmige Quelle, sondern um eine räumlich verteilte Quelle.

Bei Kenntnis der lokalen Quellstärke der Ammoniakemission wäre eine Abschätzung der Gesamtemission über den Thiele-Modul möglich, analog zu den Modellrechnungen der heterogenen Katalyse. Da diese lokale Quellstärke jedoch unbekannt ist, wurde hier unter der vereinfachten Annahme einer flächenförmigen Quelle in bestimmter Tiefe, für eine erste einfache Modellierung auf das 1. Ficksche Gesetz zurückgegriffen.

2.2.2 Versuch einer einfachen Modellierung der Ammoniakemissionsrate

Nach Dawson [25] ist im Boden die Produktionsrate von Ammoniak gleich der Nitrifikationsrate, was bedeuten würde, daß kein Ammoniak aus dem Boden emittieren dürfte. Praktisch kann aber eine Ammoniakemission aus dem Boden gemessen werden.

So soll zunächst die Produktionsrate von Ammoniak berechnet werden, um sie später mit der gemessenen Emissionsrate zu vergleichen.

Ein oberer Grenzwert für die Ammoniakproduktionsrate ist über die CO₂-Produktionsrate und das C/N-Verhältnis eines Bodens bestimmbar. Bei Verwendung von Meßdaten einer Wiese auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe mit einem C/N-Verhältnis von 25:1 und einer CO₂-Produktionsrate von 530 mg/(h m²) (Anteil der Wurzelatmung wurde vernachlässigt) erhält man folgendes Ergebnis:

$$\text{NH}_3\text{-Produktionsrate (im Boden)} = 8 \text{ mg/h m}^2$$

Die tatsächliche Emissionsrate wird jedoch aufgrund der parallel ablaufenden Umsetzung von Ammonium zu Nitrat wesentlich niedriger sein.

Der erste Schritt zur Berechnung einer Ammoniakemissionsrate ist die Annahme einer bestimmten NH₄⁺-Konzentration der Bodenlösung.

Mit dieser kann dann mit dem Rechenprogramm AWASANEW, (neuste Version von WASA2T [30]) unter Einsetzung der schon zuvor für die Berechnung der Tabelle 1 auf Seite 9 verwendeten Daten, und bei Einsetzung eines bestimmten Boden-pH-Wertes, die NH₃-Konzentration im Bodenwasser bestimmt werden.

Unter Verwendung des Henryschen Gesetzes liefert das Programm zusätzlich den Partialdruck von Ammoniak, der in der Gasphase über dem Bodenwasser vorliegt. Der Temperatureinfluß auf die Henry-Konstante wird in AWASANEW, mittels der Van't Hoff Gleichung berechnet.

$$K_H = \frac{\text{Konzentration an NH}_3}{\text{Partialdruck von NH}_3}$$

Nach Umrechnung des Partialdruckes in die Ammoniakkonzentration im Bodengas kann über das 1. Ficksche Gesetz unter der Annahme einer bestimmten Emissionstiefe X, einer

bestimmten Porosität des Bodens ε , eines Tortositätsfaktors, einer atmosphärischen NH_3 -Konzentration und eines Diffusionskoeffizienten D_{eff} die Emissionsrate von Ammoniak $J_{(\text{NH}_3)}$ berechnet werden.

$$J_{(\text{NH}_3)} = \varepsilon \cdot D_{\text{eff}} \cdot \frac{(c_{(\text{NH}_3, \text{Bodengas})} - c_{(\text{NH}_3, \text{Atmosphäre})})}{X}$$

Im folgenden sollen ungefähre Emissionsraten unter Verwendung der genannten Parameter berechnet werden. Die Berechnung beruht auf den nachstehenden Annahmen:

- angenommene Ammoniumkonzentration der Bodenlösung = $100 \mu\text{mol/l}$; basierend auf einer Abschätzung für Bodenwasser aus Messungen von Schmid [88] im Bodenwasser, Hoehn [49] im Grundwasser und Sontheimer [100] im Rheinwasser.
- Bodentemperatur = $15 \text{ }^\circ\text{C}$ (entspricht der mittleren Temperatur im Oberboden) [31].
- angenommene Emissionstiefe = $0,1 \text{ m}$. Diese Tiefe ist nur als Modellgröße zu verstehen, die sich aus der linearen Verlängerung des NH_3 -Konzentrationsgradienten ergibt. Die tatsächlich zur NH_3 -Emission beitragende Bodenschicht besitzt eine größere Dicke.
- Porosität = 50% , basiert auf Angaben aus Scheffer Schachtschabel [83] und Blume [9]
- Tortositätsfaktor = 2
- atmosphärische Ammoniakkonzentration $c_{(\text{NH}_3, \text{Atmosphäre})} = 7,5 \mu\text{g/m}^3$ [9]
- effektiver Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}} = 2,36 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$ nach Ferm [36]

Da der Boden-pH-Wert am stärksten in die Rechnung eingeht, soll die Emissionsrate für die pH-Werte 7, 7,5, 8 angegeben werden.

Tabelle 2. Berechnete Ammoniakemissionsraten:

pH-Wert	7	7,5	8
Emissionsrate	$1,1 \mu\text{g/h m}^2$	$6,2 \mu\text{g/h m}^2$	$13,8 \mu\text{g/h m}^2$

Die zu beobachteten Emissionsraten im Freilandversuch müßten sich zwischen 1 und $15 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$, wie in Tabelle 2 angegeben, bewegen, wenn die Modellvorstellungen zutreffen.

2.3 Probenahmesysteme

Bei der Bestimmung von Ammoniak im Bodengas ist die Probenahme ein entscheidender Faktor für die Richtigkeit des Resultats. Die Probenahme darf also auf keinen Fall als der minderwichtige Teil der Messung betrachtet werden. Dies gilt genauso für ein kontinuierliches wie ein diskontinuierliches Verfahren. Wichtige Gründe hierfür sind:

- Es handelt sich wegen der kleinen Ammoniakkonzentrationen um eine spurenanalytische Messung in Anwesenheit von hohen Überschüssen an anderen Gasen.
- Es treten Adsorptionseffekte auf, die bei diesen Konzentrationen das Meßergebnis so verfälschen können, daß es nicht nur zu quantitativ, sondern auch zu qualitativ falschen Aussagen führen kann.
- Das Bodenkompartment zeigt in seiner Zusammensetzung starke örtliche und zeitliche Unterschiede.

Auch die Dauer der Messung spielt eine Rolle. Die Durchführung von Einzelmessungen über eine kurze Zeitdauer haben insbesondere wenig Aussagekraft zur Quantifizierung der Emissionsrate. Mit einer großen Anzahl von Einzelmessungen kann man den Tagesverlauf der Ammoniakemission an einer Stelle ermitteln, was bei Verwendung eines diskontinuierlichen Verfahrens sehr arbeits- und zeitintensiv ist.

Zur Bestimmung der Emissionsrate von verschiedenen Böden ist eine integrierende Messung über z.B. 24 Stunden besser geeignet. Eine zur Bestimmung der CO₂-Emissionsrate von Böden häufig benutzte integrierende Meßmethode ist die Glockenmethode [29]

Ein weiterer Punkt der beachtet werden muß, ist, daß bei der Probenahme selbst Störungen im Bodensystem auftreten. Demzufolge sind nur die Messungen ohne Einschränkung verwertbar, die bei Eintreten eines stationären Zustands des Systems durchgeführt wurden.

Nach Aussagen von Geräteherstellern ist aus technischer Sicht eine vollständige Detektion des im Gas vorliegenden Ammoniaks nur möglich, wenn die folgenden Punkte berücksichtigt werden:

1. Alle Geräteteile, die mit dem mit Ammoniak beladenen Gas in Kontakt kommen, sollten aus Teflon oder Edelstahl sein.
2. Die Gasleitungen, Meßzellen und weitere Kontaktflächen sollten beheizbar sein, um die Bildung von Wasserfilmen zu vermeiden, da diese die Messung ebenfalls erschweren.
3. Der Gasfluß sollte möglichst hoch sein, um die Kontaktzeit zwischen Gas und Wand so gering wie möglich zu halten.

Welche Möglichkeiten der Ammoniakprobenahme es für indirekte Verfahren gibt, soll im folgenden beschrieben werden.

Allgemein kann man sagen, daß der gasförmige Ammoniak entweder in Waschvorlagen mit einem geeigneten Absorptionsmittel oder durch Adsorption an einem Träger angereichert wird. [94].

In der Literatur [91] wird die Probenahme aber auch in "aktive Sammler", bei denen der in der Luft enthaltene Schadstoff mit Hilfe einer Pumpe an das Sorbens gebracht wird, und in "passive Sammler", bei denen der Stofftransport zu dem als Senke fungierenden Sorbens nur durch Diffusion erfolgt, eingeteilt. Passivsammler werden sehr häufig bei Immissionsmessungen angewendet.

Die älteste und am häufigsten benutzte Methode, zumindest was landwirtschaftliche Themen betrifft, basiert auf der Absorption des Ammoniaks in Waschvorlagen mit verschiedenen, meist verdünnten, Säuren (H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3) als Sorbentien [14], [71],[65],[56].

Eine verbesserte Form der Absorption in flüssiger Phase wird von Abbas [1] beschrieben, es handelt sich dabei um einen vereinfachten Venturi-Wäscher.

Eine andere Möglichkeit, Ammoniak anzureichern, ist der Einsatz von beschichteten Filtern. Dabei werden meist "Whatman Nr 1" oder "Nr 41"-Filter verwendet. Bei Shendrikar [93] werden sie in 3% iger ethanolischer Oxalsäurelösung getränkt und anschließend für den Gebrauch vakuumgetrocknet. Eggleton [32] beschichtet die Filter mit Magnesiumbisulfat. Der sich darauf angereicherte Ammoniak wird eliminiert und naßchemisch analysiert. Die Sammlungseffektivität beträgt, bei einer Gasgeschwindigkeit von 70 cm/s, 95%.

Eine neuere Technik bei der Probenahme von Ammoniak ist die Verwendung von Denudern (Diffusionsabscheidern), die 1979 von Ferm [36] zum ersten Mal angewendet wurden. Bei dieser Probenahmetechnik wird von der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit verschieden großer Teilchen zu einer irreversiblen Senke Gebrauch gemacht. Das Probegas durchströmt unter laminaren Flußbedingungen einen rohrförmigen Kanal, welcher mit einer für die interessierende Komponente selektiv sorbierenden Substanz beschichtet ist. Für Ammoniak wird mit verschiedenen Präparierungen gearbeitet, darunter Oxalsäure [54],[36], Phosphorsäure [54],[77], Wolframsäure [19] und Citronensäure [12],[60]. Die Sorptionseffektivität bewegt sich dabei zwischen 90 und 100%.

Der abgeschiedene Ammoniak wird dann entweder eliminiert und mit einer naßchemischen Methode analysiert oder mit einem Thermodesorber desorbiert und gasförmig bestimmt.

Bei einem Vergleich der Denuder mit einer Direktmessung (FTIR-Spektroskopie mit Langwegküvetten) konnte gezeigt werden, daß man lineare Wiederfindungsgrade im Bereich von 3 bis 57 ppb(v) erreicht [109]. Für diese Art der Probenahme benötigt man allerdings relativ hohe Gasgeschwindigkeiten von 5-30 L/min.

Eine alternative Methode, die auch auf der Adsorption beruht, ist das Sammeln von Ammoniak auf bestimmten Feststoffträgern, wie zum Beispiel Chromosorb T [18]. Es sind aber auch andere, wie etwa Aktivkohle oder Zeolithe, denkbar.

Die Wahl des optimalen Probenahmeverfahrens für die Aufgabenstellung dieser Arbeit hängt davon ab, welches analytische Meßverfahren verwendet wird.

2.4 Analytische Bestimmungsmethoden

Zur Umsetzung der Zielsetzung der Arbeit, die Ammoniakbestimmung im ppb(v)-Bereich, wurde eine umfassende Literatur- und Meßgeräte-recherche durchgeführt. Dazu wurden auch Kontakte zu verschiedenen Herstellern von Analysengeräten aufgenommen, um deren neuesten Stand der Ammoniakanalytik kennenzulernen.

Da es sich um sehr kleine Meßkonzentrationen handelt, ist die analytische Bestimmungsmethode von großer Bedeutung.

Zur Wahl eines bestimmten Verfahrens für diese Meßaufgabe müssen zunächst einmal die erforderlichen Eigenschaften dieses Verfahrens definiert werden.

Nach Abschätzungen [108], [39] müßte die Nachweisempfindlichkeit im Bereich von 10-100 ppb(v) liegen.

Dabei ist NH_3 in Gegenwart von anderen Bodengaskomponenten wie N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O und H_2O zu messen. Als weitere Randbedingung sollte zur Vermeidung von Gleichgewichtsstörungen und dadurch bedingten Meßwertverfälschungen ein Probeaufkommen von 10 L/h gewählt werden.

Notwendig wären also folgende Eigenschaften des analytischen Bestimmungsverfahrens:

1. Kontinuierliche Messung,
2. hohe Nachweisgrenze,
3. Gasstrom von etwa 10 L/h,
4. möglichst wenig Adsorptions- bzw. Wandeffekte,
5. querempfindlichkeitsfreie Messung und, falls Anreicherung nötig,
6. relativ kurze Anreicherungszeiten.
7. Das Verfahren sollte nach Möglichkeit für verschiedene Versuchsanordnungen (Freiland- und Laborversuche) anwendbar sein.
8. Die Messung in der Gasphase wird gegenüber der Messung in der Flüssigkeit bevorzugt.
9. Parallele Bestimmung von CO_2 wäre erwünscht.

Mit diesen beiden Instrumenten der in Tabelle 3 auf Seite 15 aufgeführten analytischen Möglichkeiten und den eben definierten, teils erforderlichen, teils gewünschten Eigenschaften, kann dann die Auswahl der Meßmethode oder Meßmethoden erfolgen. Tabelle 3 auf Seite 15, die eine Gesamtübersicht der Ammoniakbestimmungsmethoden beinhaltet, wurde unterteilt in die Detektion in flüssiger (Angaben in $\mu\text{mol/l}$) und gasförmiger Phase (Angaben in ppm(v)).

Name des Verfahrens	Nachweisgrenze	Verfahrensschritte für geforderten Meßbereich	analytisches Meßprinzip / Detektor
Titration	50 $\mu\text{mol/l}$ [27]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto	Säure-Base-Gleichgewicht
Elektrode	1 $\mu\text{mol/l}$ [72]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto	elektrochem. Reaktion
Gassensoren	1 ppm(v) [80]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto	elektrochem. Reaktion
Wösthoff-Analysator	0,5 ppm(v) [115]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto	Leitfähigkeitsdetektor
Ionenchromatographie	3 $\mu\text{mol/l}$ [60]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto Trennung \mapsto Austausch in $\text{OH}^- \mapsto$	Leitfähigkeitsdetektor
Ionenbeweglichkeits-spektroskopie	0,1 ppm(v) [15]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto	Teilchenzähler
Gaschromatographie	keine Angaben	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto Trennung \mapsto	Wärmeleitfähigkeits- Detektor
Chemolumineszenz	0,01 ppm(v) [48]	Meßgas \mapsto präp. \mapsto	Chemolumineszenz- Detektor

Tabelle 3. Ammoniakmeßtechnik: Spalte 3 beschreibt, wie die Bestimmung von Ammoniak im Meßbereich von 10-100 ppb(v) aussehen würde.

Name des Verfahrens	Nachweisgrenze	Verfahrensschritte für geforderten Meßbereich	analytisches Meßprinzip / Detektor
Photometrie (Fließinjektion)	1 $\mu\text{mol/l}$ [108]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto präp. \mapsto	Absorptionsspektroskopie
Hochdruckflüssigkeitschromatographie	0,03 $\mu\text{mol/l}$ [1]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto präp. \mapsto Trennung \mapsto	Fluoreszenzdetektor
Prozeß-IR-Spektrometer	1 ppm(v) [7]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto präp. \mapsto	IR-Spektroskopie
FTIR	0,002 ppm(v) [102]	Meßgas \mapsto	IR-Spektroskopie
Diodenlaserspektroskopie	25 vpt [85]	Meßgas \mapsto	IR-Spektroskopie
Mikrowellenspektroskopie	0,2 ppm(v) [73]	Meßgas \mapsto Anreicherung \mapsto	Mikrowellenspektroskopie
Massenspektroskopie	0,1 ppm(v) [64]	Meßgas \mapsto Trennung \mapsto	Massendetektor

Im folgenden sind für einige der Bestimmungsmethoden noch weitere, wissenwerte Fakten zur Reproduzierbarkeit und Querempfindlichkeit aufgeführt. Dazu werden sie in chemische, physikalisch-chemische und spektroskopische Methoden unterteilt.

2.4.1 Chemische Methoden

Titrimetrische Bestimmung

Bei der titrimetrischen Ammoniakbestimmung handelt es sich um eine der ältesten Bestimmungsmethoden für Ammoniak. Der gasförmige Ammoniak wird dazu in Lösung gebracht und über eine Rücktitration quantifiziert. Die Nachweisgrenze liegt bei $50 \mu\text{mol/l}$ [27].

Elektrochemische Bestimmung

Folgende elektrochemische Methoden wurden bisher zur Ammoniakbestimmung verwendet:

- Bei der Messung mit ionenselektiven Elektroden [67] in der Flüssigkeit kann bis zu einer Nachweisgrenze von $1 \mu\text{mol/l}$ gemessen werden [72]. Eine neuere Variante ist die Gas-Sensitive-Elektrode [57], oder Gasdiffusionselektrode genannt; mit ihr wird im Gasraum über der ammoniumhaltigen Lösung gemessen. Die Empfindlichkeit ist um den Faktor 10 höher [72]. Probleme bereiten bei dieser Methode die starken Querempfindlichkeiten, die Stabilität und die Lebensdauer der Elektroden.
- Die modernste konduktometrische Methode ist die Verwendung von Gassensoren, die teilweise noch in der Entwicklungsphase sind.
Chemische Sensoren nutzen den Effekt, daß Veränderungen in der Zusammensetzung eines Gases zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Festkörpers führen. Als Festkörper werden meist Metalloxid-Halbleiter eingesetzt. Für die Ammoniaksonde entspricht der Aufbau der elektrochemischen Meßzelle weitgehend der λ -Sonde (Fa. Bosch), die zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Abgasen eingesetzt wird. Es können Ammoniakkonzentrationen im Bereich von 1-20 ppm(v) detektiert werden [80]. Sensoren reagieren auf andere Gaskomponenten mit einem Signalrückgang. Wegen der Querempfindlichkeit von Gassensoren werden sie häufig dort eingesetzt, wo auf selektive Messung verzichtet werden kann, und lediglich die Summenkonzentration bestimmter Verbindungsklassen interessiert.
- Die Ionenchromatographie nutzt zur Detektion die Leitfähigkeit.
Für die Ionenchromatographie findet man in der Literatur unterschiedliche Nachweisgrenzen. $50 \mu\text{mol/l}$ bei Small [96], $5 \mu\text{mol/l}$ bei Smith und Mulik [98], [69] und $3 \mu\text{mol/l}$ bei Lammel [60]. In der Literatur werden keine Angaben über starke Querempfindlichkeiten bei diesem System gemacht.

2.4.2 Bestimmungsverfahren die auf phys.-chem. Effekten beruhen

Chemolumineszenz

Die Chemolumineszenzmessung [48], [44] beruht auf der katalytischen Umsetzung von Ammoniak zu Stickstoffoxid bei einer Temperatur oberhalb $600 \text{ }^\circ\text{C}$ an Gold. Da im Gasstrom bereits Stickoxide vorliegen, wird in einem zweiten Kanal bei 220 bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ das NO_2 in NO umgewandelt, wobei der ebenfalls vorliegende Ammoniak bei diesen Bedingungen nicht umgesetzt wird. Das NO aus beiden Kanälen wird dann mit einem Überschuß Ozon

umgesetzt und mittels Chemolumineszenz detektiert. Als Differenz der beiden Meßergebnisse erhält man die Ammoniakkonzentration im Gas.

Die Empfindlichkeit dieser Messung liegt bei 5 ppb(v) im Gas. Nachteilig schlägt aber zu Buche, daß die katalytische Umsetzung an Gold bei diesen kleinen Konzentrationen nicht vollständig abläuft, daß es hohe Querempfindlichkeiten gibt und daß ein hoher apparativer Aufwand notwendig ist, da es sich um eine Differenzmessung handelt. Für Umweltmessungen bei typischen atmosphärischen Konzentrationen ist diese Methode von "unzureichender Präzision" [44]. Ein weiteres Problem besteht darin, daß sich der Grad der katalytischen Umsetzung schnell verschlechtert. Zum Beispiel wird berichtet, daß sich bei Einsatz der Chemolumineszenzmessung in sogenannten DENOX-Anlagen die Konversionsrate von anfänglich 90% auf 40% nach längerer Betriebsdauer senkt, was eine starke Verfälschung der NH_3 -Bestimmung zur Folge hat [35].

Photometrie

Die Messung des Ammoniakgehalts mit einem Photometer im sichtbaren Spektralbereich basiert auf Reaktionen mit verschiedenen Farbstoffen zu farbigen Ammoniumverbindungen. Der älteste Farbstoff ist Nessler-Reagenz (Nachweisgrenze = 1 $\mu\text{mol/l}$), wo hingegen das bekannteste und am meisten verwendete Reagenz der Indophenolfarbstoff ist, da es in einem DIN-Verfahren eingesetzt wird [27],[107]. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,5 $\mu\text{mol/l}$. Die Querempfindlichkeit besteht hier darin, daß zusätzlich zum Ammoniak auch andere Stickstoffverbindungen (z.B Amine) [27] detektiert werden.

Die Photometrie kann diskontinuierlich oder kontinuierlich mit Fließinjektionssystemen betrieben werden.

Fluoreszenzmessung

Bei der Umsetzung einer Ammoniumlösung mit fluoreszierenden Farbstoffen wie Dansylchlorid [97] oder Orthophthaldialdehyd [1] kann analog zur Photometrie mit einem Fluoreszenzdetektor die Ammoniakkonzentration bestimmt werden.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Bei der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) wird Ammonium, wie bei der Photometrie, mit einem Reagenz umgesetzt, was allerdings nicht manuell, sondern mit einem Autosampler als Vorsäulenderivatisierung durchgeführt wird. Der Vorteil zu den bisher genannten phys.-chem.-Methoden ist, daß eine Trennung des Ammoniumderivates von Nebenprodukten der Derivatisierung und anderen Verunreinigungen erfolgt.

Zur Detektion kann entweder ein UV-Detektor oder ein Fluoreszenzdetektor (FLD) verwendet werden, je nachdem mit welchen Reagenzien die Ammoniumlösung umgesetzt wird. Die HPLC mit UV-Detektion ist von der Empfindlichkeit [76] nicht besser als die Photometrie, bietet aber den Vorteil der Abtrennung von Verunreinigungen durch den vorangehenden chromatographischen Schritt. Die HPLC mit Fluoreszenzdetektion ist bezüglich der Nachweisgrenze den anderen beiden Verfahren überlegen. Sie läßt sich durch geeignete Wahl des Derivatisierungsreagenz noch verbessern. Derivatisierungsreagenzien sind zum Beispiel

m-Toulolchlorid [76], Dansylchlorid nach Smith 30 ppb(v) [97], nach Bravo 0,5 ppb(v) [13] oder Orthophthaldialdehyd 0,1 ppb(v) in Flüssigkeit [40], [22], [101].

2.4.3 Spektroskopische Verfahren

Ionenbeweglichkeitsspektroskopie

Bei der Ionenbeweglichkeitsspektroskopie (IMS) wird das Meßgas über eine Membran in das Innere des Gerätes gezogen und dann ionisiert. Die Ionen bewegen sich mit einer charakteristischen Wanderungsgeschwindigkeit, die eine Funktion der Beweglichkeit ist, zur Kollektorelektrode. Die Nachweisempfindlichkeit dieses Verfahrens wird mit 0,1 ppm(v) [15] angegeben. Die Querempfindlichkeit auf andere Komponenten der Luft erhöht die Nachweisgrenze.

Massenspektroskopie

Der Ablauf der massenspektrometrischen Analyse kann in vier Abschnitte eingeteilt werden [89]:

1. Die Erzeugung gasförmiger Ionen aus der Probesubstanz.
2. Die Beschleunigung und Bündelung der gebildeten Ionen zu einem Ionenstrahl.
3. Die Ablenkung des Ionenstrahls durch ein magnetisches oder ein elektrisches Feld oder durch eine Kombination beider Felder.
4. Der Nachweis der Ionen und die Registrierung oder Weiterverarbeitung der erhaltenen Massenspektren.

Die Massenspektroskopie wird sehr häufig zur Identifizierung von Molekülen eingesetzt, in der Analytik wird sie aber auch zur quantitativen Analyse von bestimmten Komponenten verwendet. In diesem Zusammenhang wird sie meist an die Gaschromatographie gekoppelt.

Ammoniak sollte nach Auskünften der Firma Hewlett Packard [46] im ppb(v)-Bereich detektierbar sein, genaue Angaben über die Nachweisgrenze liegen nur für eine Variante der Massenspektroskopie vor.

Es handelt sich dabei um ein Verfahren, bei dem die Ionisation nicht durch Elektronenstoß, sondern chemisch erfolgt (Ionen-Molekül-Reaktion-Massenspektroskopie, IMR-MS). Die Empfindlichkeit wird mit 100 ppb(v) angegeben [64].

Infrarotspektroskopie

Für die Ammoniakmessung können drei Varianten der IR-Spektroskopie eingesetzt werden:

1. Die erste und günstigste Variante ist die Verwendung eines Prozeß-IR-Gerätes. Die Prozeß-IR-Spektroskopie hat hohe Querempfindlichkeiten gegenüber Wasser und CO₂. Die Nachweisgrenze liegt bei 1 ppm(v) [7][35] oder 0,2 ppm(v) [74].

2. Die Vorteile der weiterentwickelten Form, der Fourier-Transform-IR-Spektroskopie, sind die Schnelligkeit, die hohe Empfindlichkeit und die Wellenlängenpräzision. In der Literatur wird die Messung von Ammoniak mit Langwegküvetten beschrieben. Die Nachweisgrenzen liegen im unteren ppb(v)-Bereich (z.B. 1,5 ppb(v) mit einer Zelle mit optischer Weglänge von 1150 m [102]). Über Querempfindlichkeiten werden keine genaueren Angaben gemacht.
3. Die neueste und kommerziell noch nicht vertriebene Form der IR-Spektroskopie ist die Diodenlaserspektroskopie. Im Fraunhofer Institut für Physikalische Meßtechnik (IPM, Freiburg) werden diese IR-Diodenlaser-Spektrometer entwickelt, bei denen die Strahlung mittels eines Lasers erzeugt wird [85],[114].

Das Verfahren soll kurz skizziert werden.

Da es sich bei der Lichtquelle um einen abstimmbaren Diodenlaser handelt, ist eine tiefe Betriebstemperatur notwendig, die mit flüssigem Helium erreicht wird. Die Optik muß vor der mechanischen Erschütterung durch das Kühlsystem geschützt werden. Die Lasertemperatur wird durch elektrisches Gegenheizen mit einer Genauigkeit von wenigen Millikelvin eingestellt. Außerdem muß die Konstanz der Stromversorgung für den frequenzstabilen Laserbetrieb hochpräzise sein.

Ein Teil der Strahlung wird vom Hauptstrahl abgeteilt und durchläuft eine Referenzzelle mit der zu messenden Gaskomponente im festen Zustand. Der Hauptstrahl durchläuft die Meßzelle mit dem zu analysierenden Gas und wird von einem Strahlungsdetektor nachgewiesen. Das Detektorsignal wird elektronisch verarbeitet.

Aus dem Verlauf der Transmission wird die Konzentration der Gaskomponente in Echtzeit nach vorangegangener Kalibrierung mit Prüfgas berechnet. Da im Unterdruck gearbeitet wird, erhält man keine breiten Banden, sondern echte Peaks.

Ammoniak wird meist bei einer Wellenzahl von 1050 cm^{-1} gemessen und kann bis zu einer Konzentration von 25 ppt im Gas [85]detektiert werden. Es ist aber auch jeder andere Meßbereich wählbar, woraus sich auch die vielfältige Anwendung dieses Verfahrens ergibt.

Da es sich bei Ammoniak um ein "klebriges" Molekül [85] handelt, müßten die White-Zelle (Meßzelle) und die Zuleitungen beheizt werden. Es ist aber auch möglich, mit einer offenen Zelle zu messen; die Nachweisgrenze geht natürlich durch die Linienverbreiterung des Spektrums (Unterdruck zu atmosphärischem Druck) etwas nach oben, aber sie wäre ausreichend für die vermuteten Ammoniakkonzentrationen im Bodengas. Dies hätte den großen Vorteil, daß fast sämtliche Verluste, die durch Adsorptionseffekte auftreten, ausgeschlossen werden könnten.

Vorteile des Verfahrens wären:

- die kontinuierliche,
- querempfindlichkeitsfreie Messung,
- die hohe Linearität,

- die Möglichkeit, Messungen direkt im Freien an der Bodenoberfläche durchführen zu können, und
- die parallele Bestimmbarkeit von CO_2 .

Nachteile des Verfahrens sind:

- die zur Zeit noch relativ großen zeitlichen und
- finanziellen Aufwendungen.

Mikrowellenspektroskopie

Die Mikrowellenspektroskopie nutzt die Eigenschaft permanenter Dipolmoleküle, durch Rotationsanregung Strahlung einer spezifischen Wellenlänge zu absorbieren. Die hohe Selektivität dieser Methode ergibt sich dadurch, daß geringste Änderungen in Masse oder Geometrie des Moleküls zu anderen Anregungsfrequenzen führen. Die für jedes Molekül spezifische Wellenlänge wird mit einer Gunn-Diode erzeugt und in die Meßzelle gestrahlt. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie (Ausnahme Diodenlaser-Spektroskopie) erhält man scharfe Absorptionslinien. Die breiten Schwingungsbanden der IR-Spektroskopie verursachen Querempfindlichkeiten gegenüber Begleitsubstanzen, die bei Rotationsspektren nicht auftreten.

Die Nachweisgrenze wird mit 0,2 ppm(v) angegeben [73].

2.5 Resümee

Aus der Literaturübersicht wird deutlich, daß derzeit keine vollauf befriedigende Methode zur Bestimmung von kleinen Ammoniakkonzentrationen etabliert ist. Zu der selben Schlußfolgerung gelangen die Autoren Erken [35], Hutchinson [51] und Kluge [57].

Die Bevorzugung eines kontinuierlichen Verfahrens hat folgenden Hintergrund: Jeder weitere Schritt, der bei der Durchführung der Messung gemacht wird, birgt neue zusätzliche Fehlerquellen. Beim Anreicherungsschritt muß man berücksichtigen, daß Ammoniak nicht unbedingt zu 100% gesammelt wird, unabhängig davon, ob es sich um eine Anreicherung in flüssiger Phase oder auf einer festen Phase handelt. Beim präparativen Schritt ist auch nicht gewährleistet, daß sich die gesamte Ammoniakmenge umsetzt. Die Durchführung einer Trennung birgt ebenfalls die Gefahr, daß nicht vollständig aufgetrennt wird.

Desweiteren müssen noch die systematischen Fehler des Experimentators berücksichtigt werden, die sich mit der Anzahl der Versuchsschritte vergrößern. Ebenfalls darf als weitere Fehlerquelle die Adsorption nicht außer Acht gelassen werden: Mit je mehr Material (Leitungen, Geräteteile) das mit Ammoniak beladene Gas in Kontakt kommt, desto wahrscheinlicher ist, daß durch Adsorption die Endkonzentration gegenüber der Eingangskonzentration abgesenkt wird.

Weiter Nachteil der Anreicherungsmethoden ist, daß sie meist sehr zeit- und arbeitsintensiv sind.

Für das gewünschte Verfahren wären alle Bestimmungsmethoden, die für den benötigten Konzentrationsbereich einer Anreicherung bedürfen, nicht ideal.

Mit dieser Prämisse bleiben nur noch zwei Verfahren übrig, die FTIR-Spektroskopie und die Laserdiodenspektroskopie. Auf Anfragen bei den Herstellern ergab sich aber die Möglichkeit, daß auch die Massenspektroskopie und die Mikrowellenspektroskopie eventuell als direktes Meßgerät für die Problemstellung eingesetzt werden könnten.

Von diesen vier möglichen, direkten Bestimmungsmethoden schied die Diodenlaserspektroskopie aus, obwohl sie mit der niedrigsten gefundenen Nachweisgrenze die sicherste Methode zur Bestimmung der nur nach Abschätzung bekannten, kleinen Ammoniakkonzentration gewesen wäre. Sie hätte auch als Freilandmethode eingesetzt werden können. Die zur Durchführung notwendige Beantragung einer Projektfinanzierung aber und der Bau des Gerätes in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut in Freiburg hätte im Rahmen der Dissertation zu lange gedauert.

So bleiben drei Verfahren (GC-MS, FTIR, Mikrowellenspektroskopie), deren jeweilige Qualifikation für einen Einsatz erst noch zu prüfen ist.

Falls keines der drei Verfahren neben dem Laboreinsatz auch für die Freilandmessungen geeignet ist, soll ein indirektes Verfahren mit Voranreicherung für die Feldmessungen gewählt werden.

Die bisherige Schlußfolgerung führt zur weiteren Vorgehensweise - die Überprüfung der drei verbliebenen Direktmethoden bzgl. ihrer Qualifizierung für die Meßaufgabe. Dies wurde im Rahmen von Vorversuchen bei den Herstellerfirmen geklärt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im folgenden Kapitel dargelegt.

3. Ergebnis der Vorversuche zur Auswahl eines Verfahrens von NH_3 in Luft im ppb(v)-Konzentrationsbereich

Ziel war es, ein kontinuierliches Bestimmungsverfahren für die Meßaufgabe, die Bestimmung von Ammoniak im ppb(v)-Bereich, aufzufinden.

Zur Umsetzung wurde, wie im vorigen Kapitel aufgeführt, eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt. Nach Anwendung der Auswahlkriterien blieben drei Verfahren übrig, die sich für die direkte Messung eignen oder verbessern lassen, die Massenspektroskopie, die Fourier Transform Infrarotspektroskopie und die Mikrowellenspektroskopie. Zur Überprüfung wurden bei den Firmen Hewlett Packard in Waldbronn, der Firma Bruker in Karlsruhe und dem Technologie-Transfer-Labor im Kernforschungszentrum Vorversuche durchgeführt, die in Kapitel 10 ausführlich beschrieben sind.

Zur Auswertung der Vorversuche, welches der drei Verfahren einsetzbar ist, wurden Kriterien wie die Nachweisgrenze, die Sicherheit der Identifikation und die praktische Durchführbarkeit herangezogen.

Eine Nachweisgrenze von ungefähr 100 ppb(v) wird unter den herrschenden Bedingungen bei der Meßaufgabe nur von der FTIR- und der MIPAN-Meßanordnung erreicht. Bei der Sicherheit der Identifikation hat die Mikrowellenspektroskopie, da es sich hier um ein selektives Verfahren handelt, einen Vorteil gegenüber der FTIR. Die praktische Durchführbarkeit ist mit beiden Geräten gegeben, wobei im FTIR-Verfahren die benötigten hohen Gasmengen nachteilig zu Buche schlagen. Ein weiterer Vorteil des MIPAN ist, daß er für technische Betriebsbedingungen ausgelegt ist, also recht robust ist.

Unter Berücksichtigung all dieser Gesichtspunkte qualifiziert sich nur das Meßgerät MIPAN für die kontinuierliche Bestimmung von aus dem Boden emittierendem Ammoniak. Das Meßgerät MIPAN wurde in Zusammenarbeit von Siemens mit der Koordinationsstelle Technologietransfer im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelt. Das auf der Mikrowellenspektroskopie beruhende Meßprinzip konnte dabei durch eine Änderung der Software so verbessert werden, daß damit aus dem Boden emittierender Ammoniak gemessen werden kann.

Bei den Vorversuchen mit dem MIPAN wurde auch getestet, ob das Gerät zur Bestimmung von zuvor angereichertem Ammoniak eingesetzt werden kann. So hätte man die Möglichkeit, im Freilandversuch durch einen geeigneten Aufbau Ammoniak auf einer festen Phase anzureichern, anschließend im Labor zu desorbieren und zu bestimmen. Wie in Kapitel 10.3 beschrieben, ist dies mit dem MIPAN nicht möglich.

So sollte nun zusätzlich ein Verfahren mit Voranreicherung gewählt bzw. entwickelt werden, um der Forderung neben Laborversuchen auch Freilandversuche durchzuführen, nachzukommen.

Aus Kapitel 2.4 geht hervor, daß sich vier Bestimmungsmethoden grundsätzlich für die Ammoniakmessung mit vorangehender Anreicherung eignen.

Dies ist die Photometrie, die Ionenchromatographie, die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und die Fluoreszenzmessung. Prinzipiell sind sie alle vier anwendbar; sie unterscheiden sich nur in der Nachweisempfindlichkeit. Die HPLC kombiniert mit einem Fluoreszenzdetektor bietet die niedrigste Nachweisgrenze und somit auch die niedrigste Anreicherungszeit.

Die Ionenchromatographie und die HPLC haben gegenüber der Photometrie und auch der Fluoreszenzmessung den Vorteil, daß sie Ammoniak getrennt von weiteren verunreinigenden Komponenten messen. Ein Vorteil den die HPLC im Gegensatz zur IC bietet, ist, daß Ammonium bei der HPLC im derivatisierten Zustand die Analytik durchläuft und so Wandefekte ausgeschlossen werden können.

Die HPLC mit Fluoreszenzdetektion (im folgenden nur noch HPLC/FLD genannt) sollte sich nach diesen Kriterien am besten für das auszuarbeitende Anreicherungsverfahren eignen. Die Ausarbeitung ist in Kapitel 6 beschrieben.

Als Vergleichsverfahren und Ausweichverfahren soll das schon in einer Diplomarbeit [108] herangezogene photometrische Verfahren verwendet werden.

4. Entwicklung einer Ammoniakmessung mit dem Mikrowellen-Prozeß-Gasanalysator "MIPAN"

Die Vorversuche, in deren Verlauf die Erhöhung der Meßempfindlichkeit des MIPAN-Gerätes erzielt wurde, werden in Kapitel 10 geschildert. Hier soll nun das Funktionsprinzip des Meßgerätes, mit dem die verschiedenen Experimente durchgeführt wurden, genauer beschrieben werden.

4.1 Funktionsprinzip der NH_3 -Messung mittels Mikrowellenspektroskopie

Die Mikrowellenspektroskopie [28] nutzt die Eigenschaft von Molekülen mit permanenten Dipolmoment durch Rotationsanregung Energie einer spezifischen Wellenlänge zu absorbieren. Die hohe Selektivität ergibt sich dadurch, daß geringe Änderungen in Masse und Geometrie des Moleküls zu anderen Anregungsfrequenzen führen, und daß die Absorptionslinien bei einem Druck von 1,1 mbar in dem als Meßzelle benutzten Hohlleiter sehr schmalbandig sind. Die Absorptionslinie von Ammoniak liegt bei 23,87013 GHz.

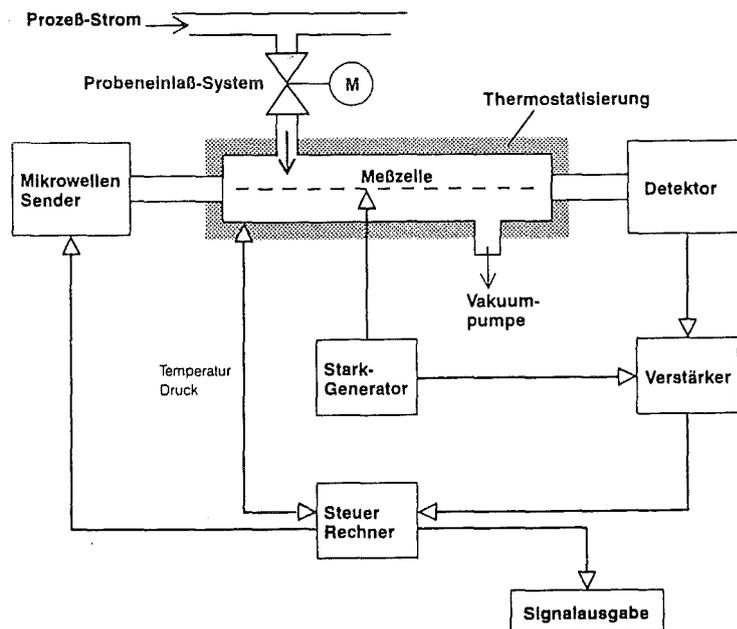


Abbildung 3. Funktionsprinzip des Mikrowellen-Prozeß-Gasanalysators

Das zu untersuchende Gasgemisch wird durch den Hohlleiter gesaugt. An dessen einem Ende befindet sich, wie in Abbildung 3 dargestellt, der Mikrowellensender. Die als Mikrowellensender eingesetzte Gunn-Diode emittiert die für die Meßkomponente spezifische Frequenz. Die Strahlung durchläuft die beiden Schenkel des Hohlleiters (diese sind in Abbildung 3 nicht dargestellt), wobei sie am unteren Ende um 180° umgelenkt wird und zum Detektor gelangt. Da auf dem Weg durch die Zelle nur etwa ein Millionstel der eingestrah-

ten Leistung absorbiert wird, muß mit einer hohen Verstärkung gearbeitet werden. Man erhält so zu jedem Zeitpunkt ein Meßsignal, das direkt proportional zur Anzahl der Moleküle in der Meßzelle ist.

4.2 Apparatur zur kontinuierlichen NH_3 -Bestimmung im ppb(v)-Bereich

4.2.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Die benötigten Gase, in diesem Fall synthetische Luft und Ammoniakprüfgas, werden mit Mass Flow Controllern über ein Steuergerät auf einen bestimmten Massenfluß, meist 60 L/h, eingestellt. Über eine Schaltung mit fünf Swagelok-Dreiwegehähnen (drei davon sind in Abbildung 4 eingezeichnet) werden die verwendeten Gase an ihren jeweiligen Zielort geleitet. Die Installation sieht vor, daß jede Teflonleitung immer für das gleiche Gas mit ähnlicher Konzentration verwendet wird. So wird Prüfgas nicht durch die gleichen Teflonschläuche geleitet wie synthetische Luft. Nur am Gaseinlaß von MIPAN gelangen die Gase in das selbe Schlauch- bzw. Edelstahlstück.

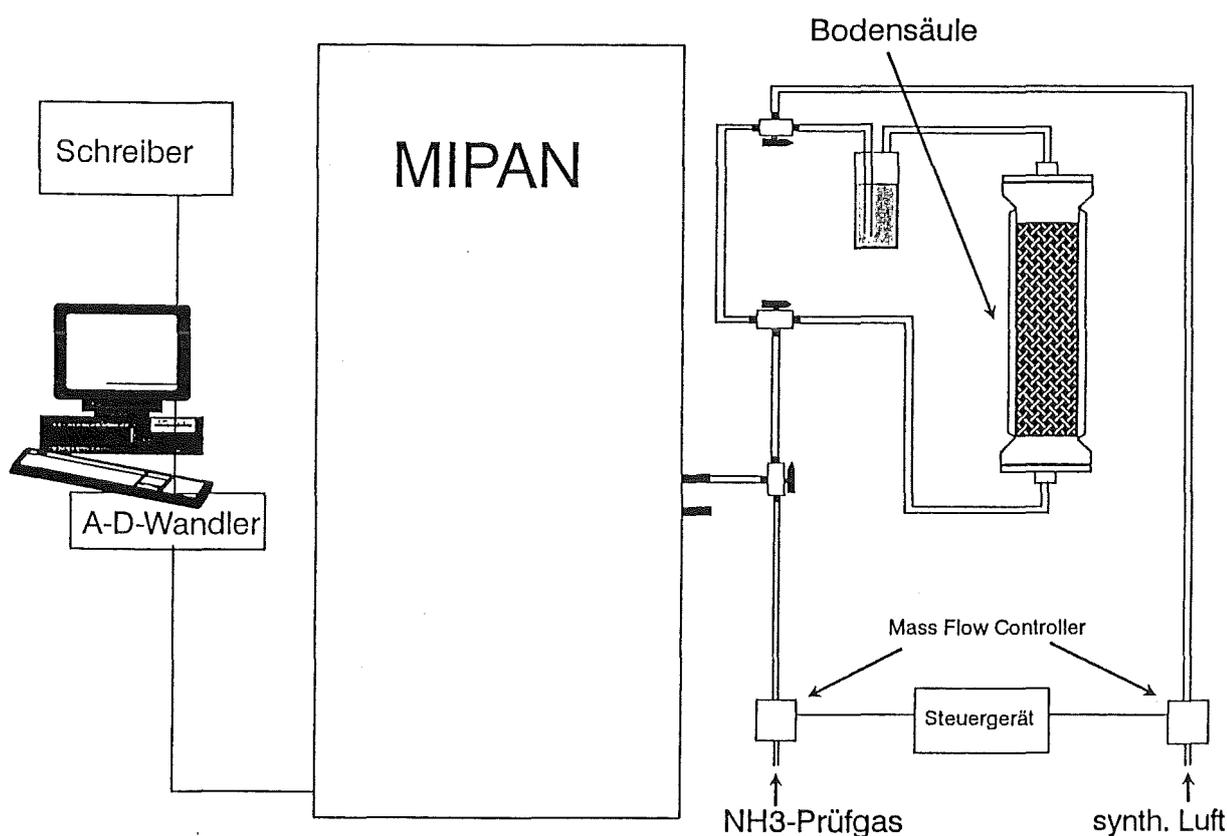


Abbildung 4. Versuchsaufbau der kontinuierlichen Messung mit MIPAN: (Bodensäule: Innendurchmesser 50 mm, Leervolumen gesamt 1,14 L, verfügbare Höhe für Bodenprobe 300 mm, Befüllungskapazität ca. 800 g Bodenmaterial)

Zur Versuchsdurchführung wird die synthetische Luft, um eine Austrocknung der Bodenprobe weitgehend zu verhindern, zunächst durch eine Waschflasche mit Wasser und dann durch die mit einer Bodenprobe gefüllte Glassäule geleitet. Der mit Ammoniak im ppb(v)-Bereich beladene Gasstrom wird schließlich über den Gaseinlaß des MIPAN in die Meßzelle befördert.

Um den Eintritt von Luft in die Apparatur zu vermeiden, wurden die Schliffverbindungen an den Säulenenden mit Hochvakuumfett abgedichtet. Die Verwendung von Teflonschläuchen und Swagelok-Verbindungen aus Edelstahl gewährleistet ebenfalls die Gasdichtigkeit (Schläuche aus Silikon oder Polyethylenrohre sichern dagegen nicht ausreichend vor einem Hineindiffundieren von Luftkomponenten).

Das Meßgerät verfügt über eine Digitalanzeige und einen Analogausgang (0-10 V), an die jede halbe Sekunde ein neuer Meßwert abgegeben wird. Ein externer Rechner zeichnet die Analogwerte mit Hilfe eines AD-Wandlers auf.

Die Auswertung der Meßdaten wird in Kapitel 4.2.3 näher beschrieben.

4.2.2 Überlegungen zum Versuchsaufbau

Als einer der widrigsten Umstände für die Messung geringer Ammoniakkonzentrationen erwies sich die Sorption von Ammoniak an Oberflächen aller Art. Damit wurden "Wandeffekte" zu einem Hauptproblem. Versuche in dieser Hinsicht ergaben, daß die Erfüllung folgender Forderungen eine Voraussetzung für verwertbare Ergebnisse bei der Messung von ppb(v)-Konzentrationen an Ammoniak bilden:

1. Vermeidung polarer Materialien.
2. Beheizung aller Leitungen von der Quelle bis zur Meßzelle auf ca. 200 °C.
3. Verwenden einer hohen Gasgeschwindigkeit (> 100 L/h) um schneller einen stationären "Beladungszustand" der Wandflächen zu erreichen.

Im MIPAN-Meßgerät selbst sind diese Forderungen zum größten Teil eingehalten. Die Materialien, die mit Ammoniak in Kontakt kommen, sind bis auf die mit Boden gefüllte Glassäule unpolar. Die Zuleitung innerhalb des Mikrowellenspektrometers sind auf 200 °C beheizt. Die Meßzelle wird aufgrund des Unterdrucks nur auf 50 °C beheizt. Die Verbindungsleitungen von der Bodensäule zum Gaseinlaß des MIPAN hat nur eine Länge von 30 cm und wird nicht beheizt. Der Hersteller empfiehlt für Ammoniakmessungen eine Gasströmung von 90-120 L/h.

Für Bodenuntersuchungen ist es nicht zweckmäßig den Boden mit einer so hohen Geschwindigkeit zu durchströmen, da dadurch eine starke Verdünnung des freigesetzten Ammoniaks auftritt.

Andererseits ist es prinzipiell möglich, MIPAN mit jedem Gasstrom bis zum eigenen Ansaugstrom von 1,2 L/h zu betreiben. Das führt aber zu längeren Anstiegszeiten (siehe auch

Kapitel 10.3). Für Konzentrationen im unteren ppm(v)-Bereich liegt die t_{90} -Zeit bei einem Volumenstrom von 120 L/h bei 2-4 Minuten, bei 1 L/h beträgt sie etwa 2 Stunden.

Für Messungen im unteren ppb(v)-Bereich mußte daher ein Optimum des Gasstroms gefunden werden, damit einerseits eine akzeptable Anstiegszeit erhalten wird und andererseits die freigesetzte Ammoniakmenge nicht zu stark verdünnt wird.

Eine Durchfluß von 60 L/h stellte sich als guter Kompromiß zwischen diesen beiden gegensätzlichen Forderungen heraus.

4.2.3 Datenverarbeitung und Auswertung

Meßsignal des MIPAN

Das Gerät erzeugt als Ausgangssignal eine Spannung im Bereich 0 bis 10 Volt. Es gibt drei Meßbereiche: 0-2, 0-20, 0-200 ppm(v) NH₃. Bei der Kalibrierung wird dieser Spannungsbereich auf die Konzentrationen des jeweiligen Meßbereichs nomiert. Es wird also ein linearer Zusammenhang zwischen Spannungssignal und Konzentration vorausgesetzt. Auf dem Display des Gerätes wird nur die Konzentration angezeigt. Die Glättung des Meßsignals erfolgt geräteintern durch eine gleitende Mittelwertbildung über eine Zeit von 5 Minuten

Datenaufnahme

Für die externe Meßsignalverarbeitung stehen primär nur die Spannungswerte zur Verfügung. Sie werden am Signalausgang abgegriffen und mit einem BASIC-Programm des externen Rechners in Konzentrationseinheiten umgerechnet. Zusätzlich stellt das BASIC-Programm die Zeit (Sekunden seit Meßbeginn) zur Verfügung.

Beide Meßsignale werden auf der Festplatte des Rechners abgespeichert. Da MIPAN 120 Meßwerte pro Minute erzeugt, wurde mit dem BASIC-Programm die Möglichkeit geschaffen, die Wertzahl zu reduzieren. In der Regel wurde jeder 240. Meßwert, also alle 2 Minuten ein Wert, aufgezeichnet.

Das Programm bietet noch weitere Möglichkeiten, wie z.B. die Protokollierung der Gerätetemperatur, die Anzeige des Konzentrationsverlaufs auf einem Bildschirm, sowie die nach einer vorgegebenen Zeit automatische Öffnung und Schließung eines Datenfiles.

Auswertung der Daten

Die auf diese Weise erhaltenen 720 Meßpunkte je Versuchstag wurden auf Diskette gespeichert und mit einem im Großrechner vorhandenen Konvertierungsprogramm als Asc.-Files ins APL eingelesen. Zur Auswertung der Daten wurden mehrere APL-Programme, von denen zwei im Anhang zu finden sind, verwendet.

4.3 Kalibrierung

Möglichkeiten der Gerätekalibrierung

Im Gegensatz zu vielen anderen Messungen kann man bei der Spurenanalyse von Gasen

noch nicht auf bewährte, unter öffentlicher Kontrolle stehende Systeme der Kalibrierung zurückgreifen [4]. Allen Möglichkeiten gemein ist die Aufgabe von Prüfgasgemischen (Prüfgase) auf die Meßeinrichtung und die anschließende Verknüpfung des Meßsignals (in diesem Fall eines elektrischen Signals) mit der Konzentration der Meßkomponente.

Die für die Eichung des Gaschromatographen für CO₂ [55] in Kapitel 4.5 verwendete Gas-mischmaschine der Firma Wösthoff kann für Ammoniak nach Aussage der Firma nicht verwendet werden. Sie müßte, wie bei den Mass Flow Controllern durchgeführt, auf den Betrieb mit Ammoniak umgerüstet werden.

Die Prüfgasherstellung kann statisch oder dynamisch erfolgen. Auf die verschiedenen Herstellungsvarianten wird hier jedoch nicht genauer eingegangen, diese sind bei Baumbach [4] und in den VDI-Richtlinien [104] exakt beschrieben.

Die bequemste Art der Kalibrierung erfolgt mit käuflich erhältlichen Prüfgasen in Druckgasflaschen. Diese werden mit statischen Verfahren hergestellt. Wie bei allen indirekten Meßverfahren hängt auch hier die Richtigkeit der Kalibrierung, und damit der nachfolgenden Messungen, stark von der Genauigkeit der verwendeten Prüfgase ab.

Vorgehen zur Kalibrierung

Das Gerät gibt ein Meßsignal im Bereich von 0-10 V aus. Als Kalibrierfunktion wird eine Gerade mit der Gleichung $y = ax + b$ angenommen. Beim Kalibriervorgang wird zunächst durch Aufgabe von Nullgas (synthetische Luft) der Ordinatenabschnitt b bestimmt. Durch Aufgabe von Prüfgas definierter Konzentration wird in einem zweiten Schritt die Steigung a festgelegt.

Die Kalibrierung des MIPANs erfolgt dann, indem der Spannungsbereich 0-10 Volt auf die jeweilige Konzentration des Meßbereichs normiert wird. In der Anzeige am Gerät erscheint dann direkt die Konzentration. Der Meßsignalausgang ist weiterhin 0-10 V, wobei jetzt 10 V entweder 2, 20 oder 200 ppm(v) entsprechen.

Es wurde praktisch immer im kleinsten Meßbereich und mit Prüfgasen von 1,1 bis 1,6 ppm(v) gearbeitet.

Überprüfung der Linearität

Das Signal des MIPAN ist nach Angabe des Herstellers streng proportional zur NH₃-Konzentration. Daher schlägt er in der Betriebsanleitung nur eine 2-Punkt-Eichung vor: Nullgas plus ein Prüfgas. Diese soll in regelmäßigen Abständen wiederholt werden, da die Meßwerte einer Drift unterliegen. Damit wird unterstellt, daß die Kalibrierkurve linear verläuft. Der Hersteller hat diese Linearität nur oberhalb von 1 ppm(v) geprüft, weil die kleinste erhältliche Prüfgaskonzentration 1 ppm(v) ist (Prüfgase geringerer Konzentrationen sind nicht mehr stabil). Da in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich Konzentrationen unter 1 ppm(v) erfaßt werden sollten, wurde die Linearität der Kalibrierkurve mit selbst hergestellten Gasgemischen überprüft.

Dazu diente die in Abbildung 5 auf Seite 30 skizzierte Anordnung, mit der mittels Mass Flow Controllern aus einem NH₃-Prüfgas der Konzentration 1100 ppb(v) und synthetischer Luft Ammoniakkonzentrationen zwischen 100 und 900 ppb(v) hergestellt werden konnten.

Der mit dem Steuergerät eingestellte Gasfluß wurde zusätzlich auf seine Richtigkeit geprüft, indem er volummetrisch gemessen wurde.

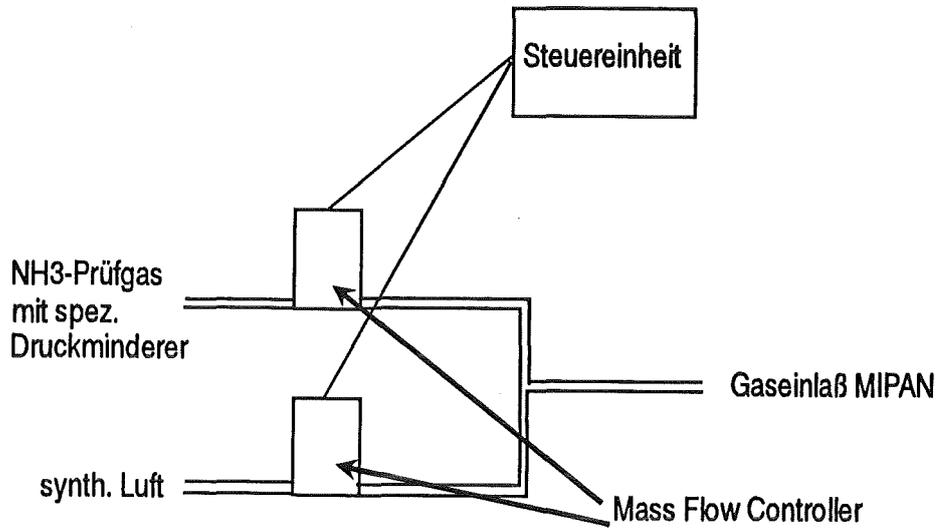


Abbildung 5. Anordnung zur Verdünnung von vorgegebenen Prüfgasen:

Vor der Durchführung dieses Versuches wurde MIPAN normal kalibriert (s.o.). Die Gas-mischungen mit verschiedenen Konzentrationen wurden dann ungefähr eine Stunde durch die Meßzelle des MIPAN geleitet, um mit Sicherheit die Endkonzentration zu messen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abbildung 6 dargestellt. Man erkennt, daß es bei Aufgabe einer neuen Konzentration ca. 10 Minuten dauert, bis eine stabile Anzeige erreicht wird.

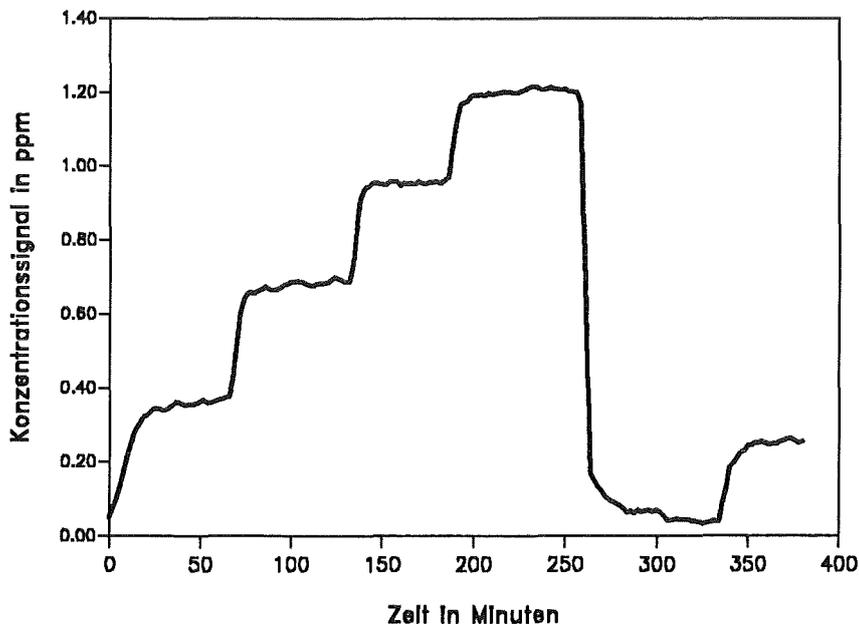


Abbildung 6. Ammoniakprüfgas verschiedener Konzentration:

Tabelle 4. Daten zur Überprüfung der Linearität der MIPAN-Anzeige:

Sollwert in ppb	NH ₃ -Prüfgas in L/h	synth. Luft in L/h	ausgewählte Meßwerte Nr.	Mittelwert der Meßdaten in ppb	σ des Mittelwertes in ppb	σ des Einzelwertes in ppb	Anzeigewert = Meßwert - Nullwert in ppb
0	0	68,1	158. -167.	39	1	4	0
168	10,3	57,3	182. -191.	254	2	6	215
276	16,9	50,4	23. -32.	360	2	5	321
548	33,3	33,6	56. -65.	684	2	8	645
887	50,4	12,1	83. -92.	953	1	1	914
1100	69,0	0	119. -128.	1205	1	3	1166

Ein Vergleich der Ansprechzeiten (t_{90} -Zeit) von Ammoniak und Essigsäure ergibt, daß bei einer Konzentration von 5 ppm(v) und einem Fluß von 100 L/h, Ammoniak eine t_{90} -Zeit von 4 Minuten und Essigsäure von nur 5 Sekunden besitzt [8]. Die deutlich langsamere Ansprechzeit für Ammoniak wird auf Sorptions/Desorptions-Effekte zurückgeführt.

Die Zeit bis sich das Signal für eine neue Konzentration stabil eingestellt hat, hängt vom Unterschied der alten und neuen Konzentration ab. Sie betrug knapp 10 Minuten beim Übergang von 548 zu 887 ppb(v), dagegen 25 Minuten beim Übergang von 1100 ppm(v) auf synthetische Luft (Nullgas). Dieser letzte Wert ist das Minimum der Einstellzeit für den Versuchsbeginn von Messungen mit der Bodensäule.

Zur Überprüfung der Linearität wurde jeweils der Mittelwert der letzten 10 Meßwerte, was einer Meßzeit von 20 Minuten entspricht, des sich einstellenden Plateaus verwendet.

Die Sollwerte wurden über das Mischungsverhältnis der Gasströme nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Sollwert} = \frac{1100 \text{ ppb(v)} \times \text{Prüfgasstrom in L/h}}{\text{Gesamtgasstrom in L/h}}$$

Die gesamten Meßwerte der Abbildung 6 auf Seite 30 sind im Tabellenanhang zu finden. In Tabelle 4 auf Seite 31 sind die Sollwerte, die Mittelwerte der ausgewählten Werte der jeweiligen Konzentration, sowie deren Standardabweichungen und der Anzeigewert der Konzentration, der sich aus dem Mittelwert abzüglich des Nullwertes berechnet, aufgeführt.

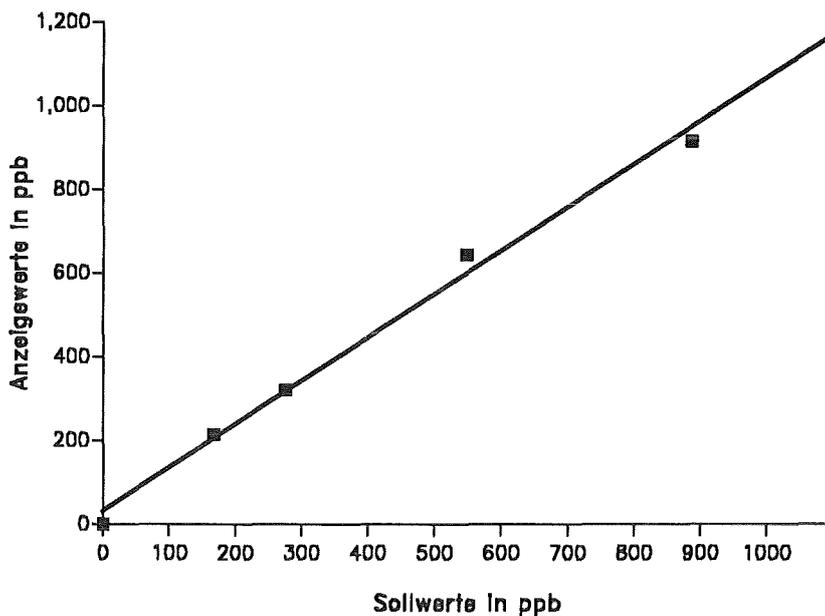


Abbildung 7. Kalibrierkurve der Ammoniakmessung mit MIPAN:

Das Ergebnis der Linearitätsprüfung ist in Abbildung 7 graphisch dargestellt. Sie geben keinen Anlaß, an den Firmenangaben, daß die Kalibrierfunktion eine Gerade ist, zu zweifeln. Der Zusammenhang zwischen Anzeigewert (AW) und Sollwert (SW) für die Daten der Abbildung 7 ist:

$$AW = a + b \cdot SW$$

$$a = 30,85 \pm 22,09$$

$$b = 1,03 \pm 0,03$$

Der Achsenabschnitt ist hier nicht signifikant von Null verschieden (Standardabweichung \approx Wert); und die Steigung ist nicht signifikant von 1 verschieden. Die Linearitätsangabe des Geräteentwicklers kann also bestätigt werden. Aus der Standardabweichung der Steigung folgt eine gerätebedingte Meßgenauigkeit von $\pm 3\%$.

Die Kalibrierung erwies sich in der Hinsicht als sehr stabil, daß die Spannungsdifferenz zwischen Nullgas und dem Eichgas der Konzentrationen der oberen Meßbereichsgrenze während der ganzen Experimentierphase $10 \pm 0,1$ Volt betrug. Dies war auch der Fall, wenn die Nullpunktskorrektur beim Durchleiten des Nullgases nicht vorgenommen wurde.

Ein Nachteil der Meßsignalauswertung des Gerätes ist, daß negative Spannungswerte abgeschnitten und gleich null gesetzt werden. Da bei Langzeitversuchen eine Nullpunktsdrift zum Tragen kommt, bestand die Gefahr, daß die Meßwerte durch eine weit ins Negative abgedriftete Nulllinie verfälscht sein könnten. Deshalb wurde bei den meisten Versuchen ein Signal-offset von 0,1 bis 0,5 Volt (20 bis 100 ppb(v)) belassen. Aus diesem Grund liegt in den nachfolgend gezeigten Grafiken die Nulllinie meist nicht bei null ppb(v).

4.4 Nullwertauschen

Bereits bei den Eichmessungen, noch mehr jedoch bei den Versuchen mit Bodenproben, wurden starke Fluktuationen der Nulllinie (des Untergrunds) beobachtet. Da viele Versuche bei so niedrigen Konzentrationen durchgeführt werden mußten, daß das Meßsignal nicht viel größer war als das Untergrundrauschen, soll dieses im folgenden näher diskutiert werden. Dabei ist zwischen verschiedenen Arten der Veränderung der Nulllinie zu unterscheiden.

4.4.1 "Normales" Untergrundrauschen

Das Signal des MIPAN zeigt ein schnelles Rauschen, kaum jemals haben zwei aufeinander folgende Signale denselben Zahlenwert. Beispiele dafür bieten die nachfolgenden Abbildungen. Nach Herstellerangaben ist das Rauschen $< 1\%$ des Meßbereichendwertes, was im vorliegenden Fall 0,1 V entsprechen würde und im eingestellten Meßbereich einer Schwankung von $< \pm 20$ ppb(v) entspricht. Im Mittel aller Versuche lag das Untergrundrauschen bei ± 7 ppb(v).

Diesem "normalen" Rauschen sind aber noch andere Rauschanteile überlagert.

- Die Drift des Signals bei konstanter Temperatur,
- plötzliche Sprünge des Signals und
- die Temperaturabhängigkeit des Meßsignals.

4.4.2 Drift des Meßsignals bei (fast) konstanter Temperatur

Das Wegdriften des Meßsignals zu höheren oder niedrigeren Werten trat ständig auf, aber in sehr unterschiedlichen Ausmaßen. Eine relativ starke Drift pro Zeit ist in Abbildung 8 auf Seite 34 dargestellt.

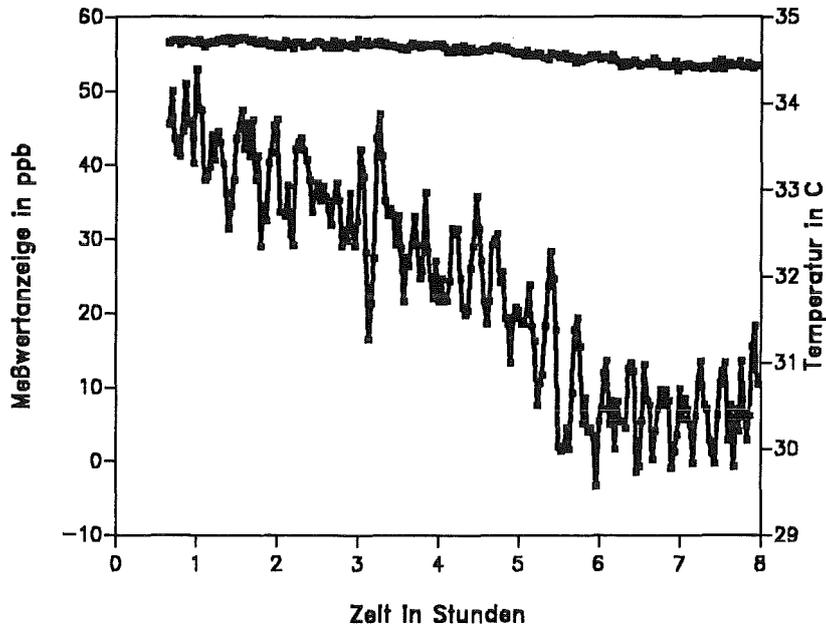


Abbildung 8. Verlauf des Nullwertes bei weitgehend konstanter Temperatur: obere Kurve = Temperatur (Schwankung von $\pm 0,1$ °C), untere Kurve = Signalwerte in ppb(v)

Die Nulllinie ist in diesem Beispiel in 8 Stunden um ca. 40 ppb(v) abgesunken obwohl die Temperatur sich nur um ca. 0,2 °C änderte.

Bei Messungen im Bereich von ppm(v) spielt eine derartige Nullpunktsdrift praktisch keine Rolle, bei Konzentrationen im Bereich von ppb(v) muß sie dagegen berücksichtigt oder ausgeschlossen werden.

4.4.3 Sprünge des Meßsignals

Die Meßsignalkurve zeigte manchmal ohne erkennbaren Anlaß Sprünge um mehrere 10 ppb(v). Ein derartiger Sprung ist in Abbildung 9 auf Seite 35 gezeigt.

Dieser plötzliche Sprung des Meßwertes im Rahmen der Meßperiode von 16 Stunden ist zur Zeit nicht sicher zu erklären. Er kann aber nicht durch eine Konzentrationsänderung oder einen Temperaturanstieg zustande gekommen sein. Vermutlich ist er auf Schwankungen in der Stromversorgung zurückzuführen, wie sie im Kernforschungszentrum Karlsruhe beim Zu- und Abschalten von Großverbrauchern zu beobachten sind. Die beobachtete Sprunggröße entspricht einer Änderung der Nullpunktlinie von 1-2% bezogen auf den Endwert (2

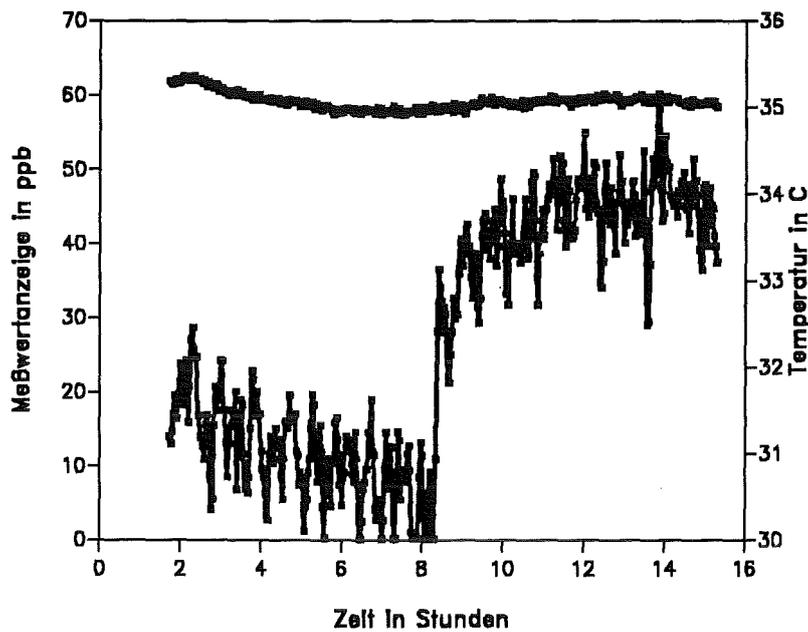


Abbildung 9. Sprung des Meßsignals: obere Kurve = Temperatur (Schwankung von $\pm 0,1$ °C), untere Kurve = Signalwerte in ppb(v)

ppm(v)) des Meßbereichs, liegt also etwas über dem vom Hersteller angegebenen Fehlerbereich.

4.4.4 Temperaturverhalten des Meßsignals

Eine weitere Komponente des Nullrauschens ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Meßsignals.

Bereits bei den Applikationsversuchen im Technologie-Transfer-Labor wurden Drifterscheinungen des Meßsignals beobachtet, die auf einen Temperatureinfluß schließen ließen.

Das Meßgerät wurde deshalb in einem thermostatisierten Raum aufgestellt. Kurz nach der Installation fiel die Thermostatisierung des Labors aus. Es wurde nun zusätzlich ein Temperaturfühler an den Analog-Digital-Wandler des externen Rechners angeschlossen, um die Temperatur mit aufzuzeichnen. Zuerst wurde der Fühler außerhalb des MIPAN angebracht, was aber zur Phasenverschiebung der Temperatur und des Meßwertes führte. Durch Befestigung des Temperaturfühlers in der Elektronik des MIPAN konnte das vermieden werden. Auf diese Art wurde ein Versuch mit Nullgas über einen Zeitraum von 24 Stunden durchgeführt. Den Verlauf der Meßwerte zeigt die linke Graphik in Abbildung 10 auf Seite 36.

Man erkennt eine fast vollständige Parallelität zwischen Meßsignal und Temperatur, wobei letztere einen für Tag/Nacht-Temperaturwechsel typischen Verlauf zeigt. Auch bei späteren Messungen mit Nullgas (synthetische Luft) wurde dieser Temperatureinfluß beobachtet; ein Beispiel (mit für den thermostatisierten Raum hohen Temperaturschwankung) davon ist in der rechten Graphik der Abbildung 10 auf Seite 36 gezeigt. Hier stellt man am linken Ast

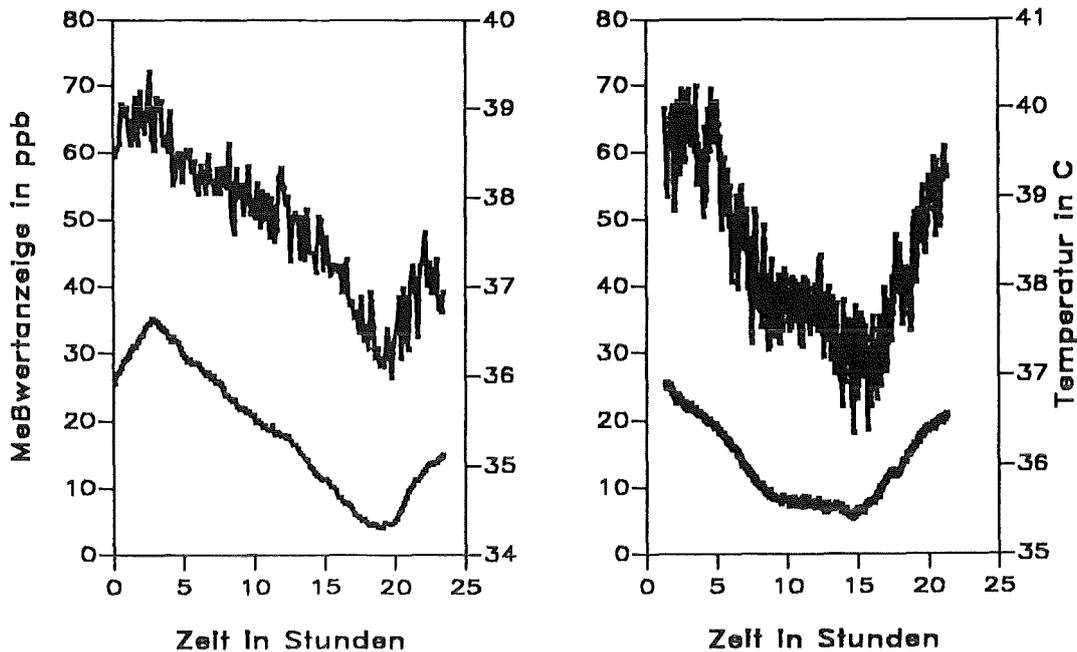


Abbildung 10. Meßwertanzeige eines Versuches mit synth. Luft: bei Änderung der Temperatur im rechten Bild um $\pm 0,8$ °C und im linken Bild um $\pm 0,4$ °C

der Kurve fest, daß anscheinend nicht immer das Meßsignal auf die Temperatur anspricht. Die Beobachtung bedeutet jedoch nicht unbedingt, daß manchmal kein Temperatureffekt auftritt, sie könnte durch eine Überlagerung von normaler Nullpunktsdrift und Temperatureffekt zustande gekommen sein.

Im Gegensatz zu den Vorversuchen im Technologietransfer-Labor ist mit dem Versuchsaufbau für die Bodenuntersuchungen ein eindeutiger Einfluß der Umgebungstemperatur, genau gesagt, die Temperatur im Elektronikteil des MIPAN, auf das Meßsignal festgestellt worden. Das gilt nicht nur für die hier dargestellten Nulllinien sondern leider auch für die Messungen mit Spülgas aus der Bodensäule. Vermutlich handelt es sich um eine an sich kleine aber hier signifikante Temperatur-Abhängigkeit von Elektronikbausteinen.

Zur Quantifizierung dieses Einflusses wurde für verschiedene Messungen das Nulllinien-Meßsignal gegen die Temperatur aufgetragen, wobei sich Graphiken wie die von Abbildung 11 auf Seite 37 ergaben. Sie zeigen zwei Charakteristiken:

1. Eine relativ starke Streuung über den ganzen Meßbereich und
2. einen nach visueller Beurteilung linearen Anstieg des Meßsignals mit der Temperatur.

Die erhebliche Streuung ist als Konsequenz des dem Temperatureffekt überlagerten Signalausbaus zu deuten (durch gleitende Mittelung läßt sie sich weitgehend eliminieren).

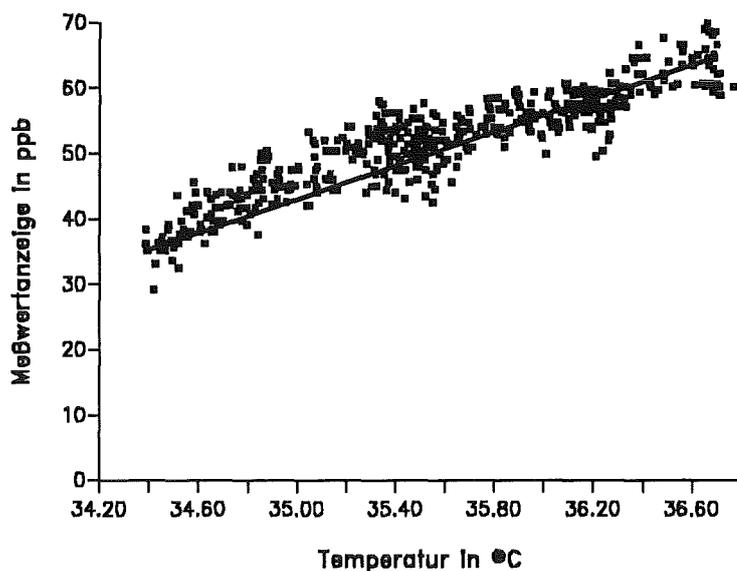


Abbildung 11. : Beispiel des Zusammenhangs zwischen Nulllinien-Meßsignal und Temperatur im Elektronikteil des MIPAN

Eine lineare Regression für die Daten der Abbildung 11 liefert:

$$S = a + b \cdot T$$

S = Meßsignal in ppb(v)

T = Temperatur in °C

a = -390 ± 8

b = $12,3 \pm 0,2$

Für diese Messung werden also Geradenkonstanten erhalten, welche den Temperatureinfluß über einen Bereich von 2 °C recht genau beschreiben. Leider ergaben sich für verschiedene Messungen unterschiedliche Steigungswerte, z.T. waren die Unterschiede weit größer als die oben genannte Standardabweichung (b lag im Bereich 9 bis 15).

An mehreren Beispielen ließ sich zeigen, daß eine scheinbare Nullpunktsdrift fast ganz verschwand, wenn man eine Temperaturkorrektur entsprechend der angegebenen Gleichung durchführte. Auf dieses Vorgehen wurde jedoch verzichtet, weil zum einen die Steigung b von Versuch zu Versuch variierte und zum anderen manchmal eher eine Verschlechterung des Meßsignal-Trends resultierte. In diesen Fällen war offenbar der Temperatureffekt zum Teil durch die anderen beschriebenen Nulllinien-Effekte überlagert. Überdies trat manchmal die Temperaturdrift gerade vor oder während einer Meßperiode auf, in der erhebliche Änderungen der NH_3 -Konzentrationen gemessen werden sollten.

Ausgewertet wurden nur solche Messungen bzw. Meßzeiträume, bei welchen sich die Temperatur um nicht mehr als $\pm 0,1$ °C änderte.

Im Grunde ist es nicht überraschend, daß bei der hohen Meßempfindlichkeit eine hohe Temperaturabhängigkeit der Meßwerte gefunden wird. Trotz dieser hohen Temperaturabhängigkeit bleibt aber die prinzipielle Aussagekraft der Meßergebnisse weitgehend erhalten.

4.5 Erweiterung der Apparatur durch einen Gaschromatographen

Im Laufe der Versuche ergab sich der Wunsch, parallel zu NH_3 auch CO_2 zu messen, um möglichst den Zusammenhang zwischen NH_3 -Emission und biologischer Abbauaktivität erkennen zu können. Dazu wurde der Gaschromatograph aus der Dissertation Kiefer [55] reaktiviert und an den Ausgang des MIPAN angeschlossen. Dieser GC ermöglicht die Bestimmung der vier Gaskomponenten N_2 , O_2 , CO_2 und N_2O nebeneinander.

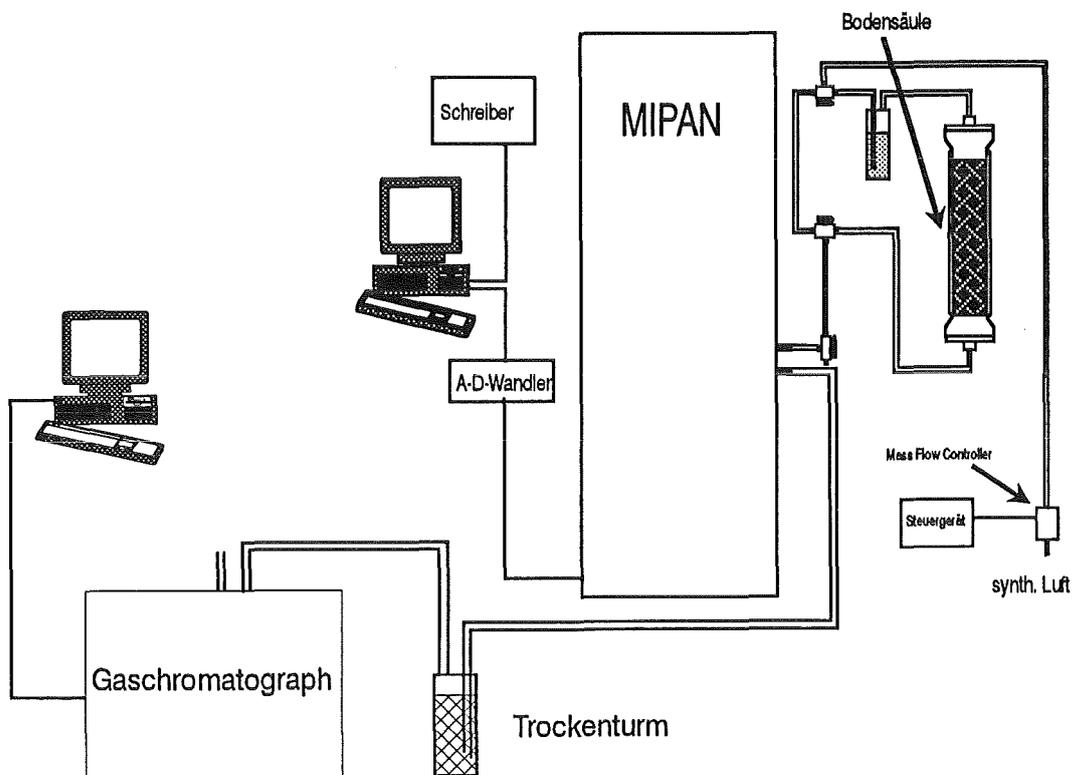


Abbildung 12. Kontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 5 Gaskomponenten: Im Bodengas kann zunächst NH_3 mit MIPAN bestimmt werden, anschließend CO_2 , N_2O , N_2 und O_2 mit dem Gaschromatographen.

Zur Kopplung des Gaschromatographen an den MIPAN wurde am Gasausgang des MIPAN, über eine Swagelokverbindung, ein weiterer Teflonschlauch angeschlossen, der über einen Trockenturm (Kieselgel) ins Nachbarlabor zur Probeschleife des GC verlegt wurde. Der Aufbau ist in Abbildung 12 zu sehen. Die Verbindungsleitung war ca 15 m lang. Die Auswertung der GC-Versuche erfolgte, wie bei Kiefer [55] genauer erläutert, indem die auf-

genommenen Daten auf Diskette überspielt und dann auf den Großrechner übertragen wurden, um dort mit Hilfe einiger APL-Programme z.B. zu Bildern aufbereitet zu werden.

Zwei Fragen waren zunächst offen. Zum einen, ob durch die langen Leitungen nicht ein zu großer Druckverlust auftritt; dies konnte mit nein beantwortet werden. Zum anderen arbeitet MIPAN mit einem Gasfluß von 60 L/h im Gegensatz zu den Versuchen von C. Kiefer mit dem Gaschromatograph, wo der Gasfluß 3 L/h betrug. Trotz der stärkeren Verdünnung, die durch den großen Gasfluß entsteht, konnte CO₂ aber noch gut detektiert werden.

Diese Versuche zeigten auch deutlich den Unterschied zwischen polaren und unpolaren Gasen: Ammoniak könnte im Gegensatz zu Kohlendioxid nach einer so langen Zuleitung, auch aus Teflon, nicht mehr detektiert werden.

Im Verlauf der Versuche ergaben sich bald Schwierigkeiten mit dem GC. Es zeigte sich, daß sich in den Mehrwegventilen mikroskopische Riefen an den Ventilsitzen gebildet hatten, die beim Schaltvorgang kleine Spuren von Raumluft in den Meßkreislauf eintreten ließen. Das bedeutete, daß nur in der Anfangsphase parallel zum Ammoniak auch Kohlendioxid bestimmt werden konnte.

4.6 Resümee

In Vorversuchen wurde durch Aufnahme einer Nulllinie über einen Tag die Standardabweichung σ des Geräterauschens zu 7 ppb(v) bestimmt. Damit kann von einer Nachweisgrenze von $2\sigma = 15$ ppb(v) ausgegangen werden.

Bei mehreren Kalibrierungen im Laufe der Voruntersuchungen zeigte sich eine hohe Stabilität der Kalibrierwerte. Die interne Gerätekalibration erfolgt mit Hilfe einer einfachen Geradengleichung. Es zeigte sich, daß die Steigung sehr konstant ist, hingegen muß der Ordinatenabschnitt (Offset) bei jeder Messung berücksichtigt werden.

Eine ständige Neukalibrierung des MIPAN ist demnach nicht notwendig, was sich mit den Herstellerangaben deckt.

Bei späteren Messungen mit Bodenproben wurde eine starke Fluktuation des Nullwertes festgestellt. Sie setzt sich aus drei Komponenten zusammen. Einer temperaturunabhängigen Drift des Nullwerts, einer temperaturabhängigen Drift und Sprüngen des Signalwertes, die vermutlich mit Netzschwankungen einhergehen.

Die Eichung selbst bleibt beim Driften des Nullwertes erhalten. Zur sicheren Auswertung, vor allem bei Meßwerten nahe der Nachweisgrenze, muß der Nullwert nachträglich korrigiert werden. Auf die Durchführung wird später im Text noch genauer eingegangen.

Nachteilig ist der relativ hohe Gasstrom von 60 L/h, was bei Versuchen mit der Bodensäule zu sehr geringen Konzentrationen an Ammoniak führen wird.

Bei einem C/N-Verhältnis von 25 und einer CO₂-Produktionsrate von 100 $\mu\text{mol}/(\text{kg h})$ kann hieraus eine potentielle Freisetzungsrate von 70 $\mu\text{g}/(\text{kg h})$ an Ammoniak berechnet werden. Das würde bei einem Gasstrom von 60 L/h und einer Bodenmenge von 500 g eine maximale

Emission von 0,8 ppm(v) bedeuten, wogegen bei einem Gasstrom von 10 L/h schon eine Emission von 4,6 ppm(v) erhalten wird.

Das spielt vor allem deshalb eine entscheidende Rolle, da die tatsächliche Emission um einiges niedriger sein wird.

5. Untersuchung der NH₃-Freisetzung aus Bodenproben

In diesem Kapitel wird über Untersuchungen berichtet, bei denen die in Kapitel 4 beschriebene kontinuierliche Meßapparatur für die Messung der NH₃-Freisetzungsrates von an verschiedenen Stellen von Baden-Württemberg entnommenen Bodenproben eingesetzt wurde. Die Probenmenge war je ca 750 g, die Säulentemperatur war gleich der Raumtemperatur von 23 °C und die Bodenprobe wurde mit einem Gasfluß von 60 L/h durchströmt.

5.1 Erläuterung zur Versuchsauswertung

Im Kapitel 4 wurde dargelegt, daß die Einstellung der MIPAN-Meßwertanzeige auf Null vor Versuchsbeginn nicht zweckmäßig war, weil eine negative Nulliniendrift vorkommen kann, dabei wird Ammoniak zwar gemessen, kann aber nicht erkannt werden. Deshalb wurde wie folgt vorgegangen:

1. Für Nulllinienmessungen wurde die zum Spülen der Bodensäule eingesetzte synthetische Luft an dieser vorbei direkt in das Meßgerät geleitet.
2. Vor Beginn einer Versuchsfolge (die z.T. mehrere Tage dauerte) wurde die Nulllinie, wenn nicht gerade eine erforderliche neue Eichung durchgeführt wurde, auf ihrem positiven Offset von 20 - 120 ppb(v) belassen. Während einer Versuchsfolge wurde die Geräteeinstellung nicht mehr verändert.
3. Vor und nach jeder Meßperiode mit Durchspülen der Säule wurde etwa eine halbe Stunde eine Nulllinienmessung durchgeführt. (Bei wenigen Versuchen war aus technischen Gründen nur eine Nulllinienmessung vor bzw. nach der eigentlichen Messung mit der Bodensäule möglich.)
4. Die Nulllinienmeßdaten wurden gemittelt und von den Meßwerten der Spülperiode abgezogen. Diese "korrigierten" Einzelwerte sind in den letzten Spalten der Meßwerttabellen angeführt (s. Anhang).

Zur Ermittlung der Konzentrationen wurden jeweils 10 bis 30 Werte einer Periode konstanter Anzeige gemittelt.

Den der mittleren Konzentration entsprechenden Stoffmengenfluß "n" erhält man wie folgt:

$$n(\text{NH}_3) \text{ in } (\mu\text{g}/\text{h}) = \text{mittlere Konz. in ppb(v)} \cdot \frac{\text{Molmasse in } (\mu\text{g}/\text{mol}) \cdot \text{Gasfluß in (L/h)}}{10^9 \cdot \text{Molvolumen in (L/mol)}}$$

Die spezifische Freisetzungsrates ist:

$$R(\text{NH}_3) \text{ in } (\mu\text{g}/(\text{h kg})) = \frac{n(\text{NH}_3) \text{ in } (\mu\text{g}/\text{h})}{\text{Bodeneinwaage in (kg)}}$$

Durch Einsetzen der konstanten Größen erhält man die folgende Beziehung zwischen der mittleren Freisetzungsrate $R(\text{NH}_3)$ und der mittleren Konzentration $c_M(\text{NH}_3)$.

$$R(\text{NH}_3) \text{ in } (\mu\text{g}/(\text{h kg})) = c_M(\text{NH}_3) \text{ in } (\text{ppb}(\text{v})) \cdot \frac{0,045 (\mu\text{g}/\text{h})}{\text{Bodeneinwaage in } (\text{kg})}$$

Die folgenden, graphisch aufgearbeiteten Meßwerte der Bodenversuche sind im Tabellenanhang zahlenmäßig aufgeführt.

5.2 Erste Messungen mit kontinuierlicher Säulenspülung

Der ursprüngliche Arbeitsplan sah vor, die Bodenproben kontinuierlich mit Luft zu durchspülen, um so die stationäre NH_3 -Abgabe unter aeroben Bedingungen zu erfassen. Der so erhaltene Meßwert ist ein Anhaltswert für die Nettoproduktion des Ammoniumstickstoffs, d.h. die Differenz von Produktion- und Verbrauchsreaktionen. Das gilt natürlich nur, wenn tatsächlich stationäre Verhältnisse vorliegen. Um das zu erreichen, war vorgesehen, die Versuche so lange laufen zu lassen, bis die Meßsignale auf konstantem Niveau blieben.

Ein Beispiel für einen derartigen Versuch zeigt Abbildung 13 auf Seite 43. Hierbei wurde parallel der CO_2 und NH_3 -Austrag einer Niedermoorbodenprobe aus Langenau gemessen (leider waren wegen nicht behebbarer Schäden an dem für die CO_2 -Messung eingesetzten Gaschromatographen nur wenige CO_2 -Untersuchungen möglich.).

Die CO_2 -Kurve zeigt ein anfängliches Maximum und nach ca 400 Minuten eine etwa gleichbleibende Abgaberate. Das Maximum ist als "Ausspülpeak" zu interpretieren. Durch das Auftauen der eingefrorenen Bodenprobe und die Neubildung von CO_2 zwischen Befüllen der Säule und Beginn der Spül/Meß-Periode hat sich in der Gasphase des Bodens die CO_2 -Konzentration weiter erhöht, die durch das Spülgas verdrängt wird. Die Maximalkonzentration wird nach 30 Minuten erreicht, d.h. nach dem rund 30 L durch den Boden strömten.

Wie in Kapitel 4 angeführt wurde, beträgt die praktische Einstellzeit der MIPAN-Eichung ohne Bodensäule 10 - 25 Minuten. Für die Bodensäule errechnen sich aus dem Leervolumen von 1,1 L und bei einem Gasstrom von 60 L/h folgende Zeiten für einen 99,9% igen Gasaustausch: Pfropfenströmung eine Minute, total durchmischer Rührkessel 10 Minuten. Wenn eine Bodenprobe eingefüllt ist, ist das Gasvolumen etwa 0,8 L (freier Gasraum + 30% Porenvolumen von $\approx 0,6$ L - mit Boden befüllbaren Volumens), d.h. die Zeiten sind ca. 30% kleiner. Die gemessene Zeit für das Erreichen der Maximalkonzentration liegt also in der Größenordnung wie sie sich als Summe von Geräteeinstellzeit und Transportzeit in der Säule errechnet. Der stationäre Zustand wird dagegen erst nach 5 bis 8 Stunden erreicht. Hier kommt zur Auswirkung, daß CO_2 und NH_3 aus den Poren wegen der zunächst notwendigen Diffusion in den freien Gasraum langsamer ausgetrieben werden.

Aus der CO_2 -Messung konnte man also schließen, daß die geplante Vorgehensweise erfolgversprechend ist.

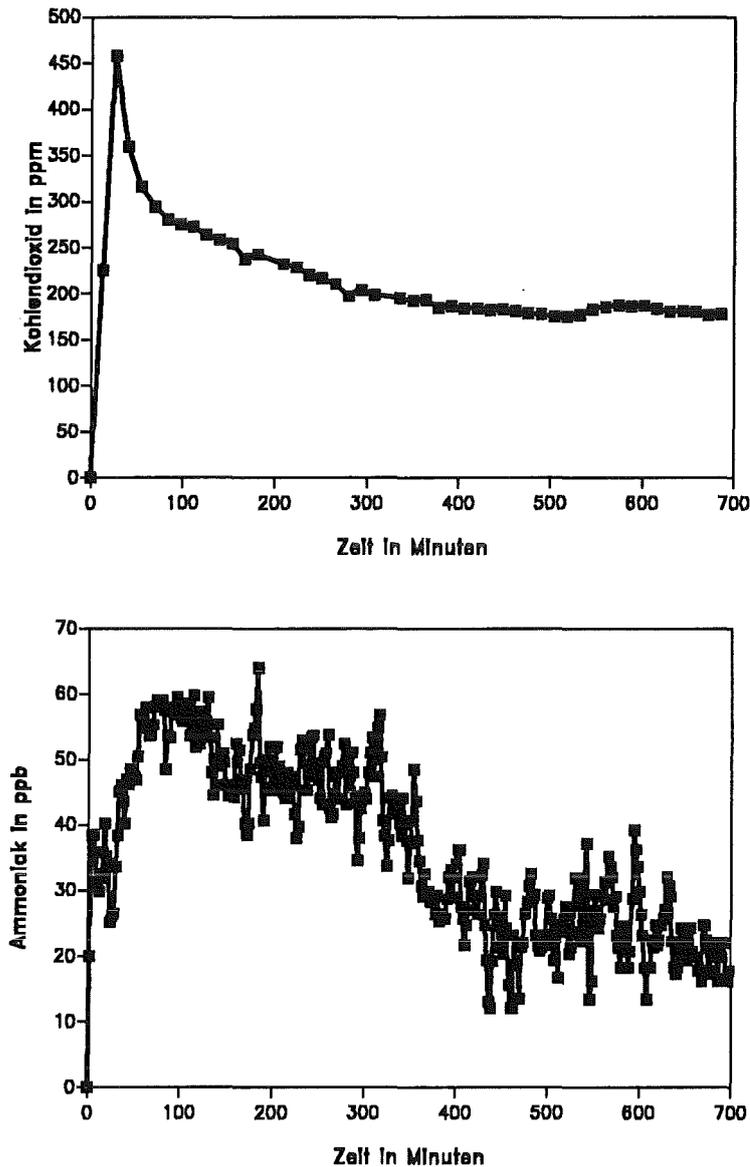


Abbildung 13. CO_2 - und NH_3 -Abgabe einer Bodenprobe aus Langenau beim Spülen mit Luft: oben: CO_2 , unten: NH_3 , Bodenmenge = 560 g, Bodenfeuchte = 57%

Betrachtet man die NH_3 -Messung, so fallen zunächst die weitaus größeren "Schwankungen" der Meßsignale auf und dann das weitaus niedrigere Konzentrationsniveau. Das Verhältnis der Konzentrationen von CO_2 und NH_3 ist etwa $10^4 : 1$. Derartig extreme Verhältnisse waren schon in der Diplomarbeit [108] bei der Untersuchung der diffusiven Exhalation von der Bodenoberfläche aus gefunden worden.

Trotz der starken Schwankungen läßt auch die NH_3 -Kurve in den ersten 400 Minuten einen "Ausspülpeak" erkennen, dessen Form jedoch etwas anders erscheint, als die des CO_2 -Peaks. Das würde man ohne weiteres mit dem unterschiedlichen Sorptionsverhalten der beiden Stoffe erklären können: NH_3 sorbiert viel stärker als CO_2 und deswegen müssen alle Maxima (und Minima) flacher ausfallen.

Die stationäre NH_3 -Konzentration errechnet sich für die Meßperiode 450 bis 700 Minuten zu 24 ± 5 ppb(v).

Sie beträgt nicht ganz das doppelte der unteren Nachweisgrenze.

In diesem Befund liegt eines der Hauptprobleme der Untersuchungen mit Bodenproben: die mit der verwendeten Untersuchungsmethode gefundenen NH_3 -Konzentrationen im Spülgas sind sehr gering, sie liegen oft in einem Bereich, der dem Untergrundrauschen nahekommt.

Ein Grund dafür ist die hohe Gasgeschwindigkeit von 60 L/h, die aus anderen Gründen (Kapitel 4) erforderlich war. Sie führt zu einer starken Verdünnung gegenüber dem Zustand eines in Ruhe befindlichen Bodengases.

5.3 Messungen mit Spül- und Standzeitkombinationen

Es wurde daher überlegt, die Nachweisempfindlichkeit dadurch zu erhöhen, daß man das Spülgas eine Zeitlang in einer Bypass-Leitung um die Bodensäule herum führte. In der Standzeit reichert sich das ja laufend produzierte Ammoniak im Porengas an und das führt bei dem anschließenden Spülvorgang zu einem höherem Konzentrationsniveau des anfänglichen Auspülpeaks. Integriert man über die Zeit des Spülpeaks und bezieht auf die Summe aus Standzeit und Peak-Auspülzeit, so müßte man die mittlere "stationäre" Konzentration an Ammoniak erhalten.

Sauerstoffgehalt der Bodensäule

Zuvor sollte aber überprüft werden, ob während der Standzeit in der geschlossenen Säule die vorhandene Sauerstoffkonzentration ausreicht, um für die gesamte Versuchszeit aerobe Bedingungen des Bodens sicherzustellen.

Dies wurde auf einfache Weise überprüft, indem nach einer bestimmten Standzeit am Säulenausgang die Sauerstoffkonzentration mit Meßröhrchen der Firma Dräger gemessen wurde.

Tabelle 5. Sauerstoffgehalt im Bodengas:

Zeit	O_2 -Gehalt des Bodengases
während der Spülzeit	19 %
nach 22 h Standzeit	13 %
nach 48 h Standzeit	10 %
nach 52 h Standzeit	9 %

Tabelle 5 zeigt, daß die Sauerstoffkonzentration während der Standzeit zwar abnimmt, aber selbst nach 50 Stunden noch aerobe Bedingungen in der Säule herrschen.

Ein typisches Ergebnis für diese Arbeitsweise zeigt Abbildung 14 auf Seite 46. Hier wurde absichtlich ein "alkalischer" Boden aus dem Kaiserstuhl (Gemeinde Tuniberg) verwendet, vom dem wegen des höheren pH-Wertes eine höhere NH_3 -Abgabe erwartet werden konnte. Es wurden ohne Unterbrechung des Gesamtgasstromes vier aufeinander folgende Spül/Standzeitversuche gemacht.

Die Kurven lassen jeweils durch einen steilen Anstieg das Anschließen der Säule an den Gaskreislauf, dann einen Ausspülpeak und eine stationäre NH_3 -Abgabe wie zuvor und zum Schluß einen deutlichen Abfall beim Trennen der Säule vom Gaskreislauf erkennen. Vor und nach der Spülzeit zeigt das Meßsignal den Nullwert (das Signal für das Spülgas "synthetische Luft").

Bei Messung a stammt der Ausspülpeak von dem Ammoniak im Porengas der Originalbodenprobe und dem was zwischen dem Auftauen und dem Beginn der Messung entstanden ist. Dieser Peak ist nicht weiter auswertbar. Die stationäre Emission ist mit 77 ± 7 ppb(v) viel höher als in dem Versuch von Abbildung 13 auf Seite 43. Die Kurve zeigt schneller eine stationäre Emission als die folgenden.

Messung b erfolgte nach einer Standzeit von 23 Stunden und man hätte einen beträchtlich größeren Ausspülpeak erwarten können. Das ist nicht der Fall, er ist eher kleiner und auch die stationäre Abgabe ist mit 35 ± 8 ppb(v) niedriger. Diese Entwicklung setzt sich bei Messung c und d (jeweils 23 Stunden Standzeit) fort, die letzte Messung läßt die stationäre Abgabeperiode kaum noch erkennen.

Ein derartiger Verlauf wurde mit mehreren Bodenproben erhalten, wenn auch nicht immer in dem gezeigten Ausmaß.

Für die Hauptfrage des Versuchs, nämlich ob sich aus der Peakfläche nach einer Standzeit leichter (das ist genauer) ein Zahlenwert für die stationäre NH_3 -Abgabe aus der untersuchten Bodenprobe erhalten läßt, sei folgende überschlägige Rechnung vorgestellt (alle Zahlen gerundet):

Peakintegral Graphik b
 Meßpunkt 721 - 742 : 3080 ppb(v) • min

Summe aus Stand und Peakzeit : 1400 min

daraus berechnete mittlere Konzentration : 2 ppb(v)

direkt ermittelte stationäre Konzentration : 35 ppb(v)

Überdeutlich zeigt sich, daß das geplante Verfahren in dieser Form zu völlig falschen Ergebnissen führt. Die Peakfläche nach einer Standzeit ergibt eine viel zu niedrige "berechnete" mittlere Konzentration.

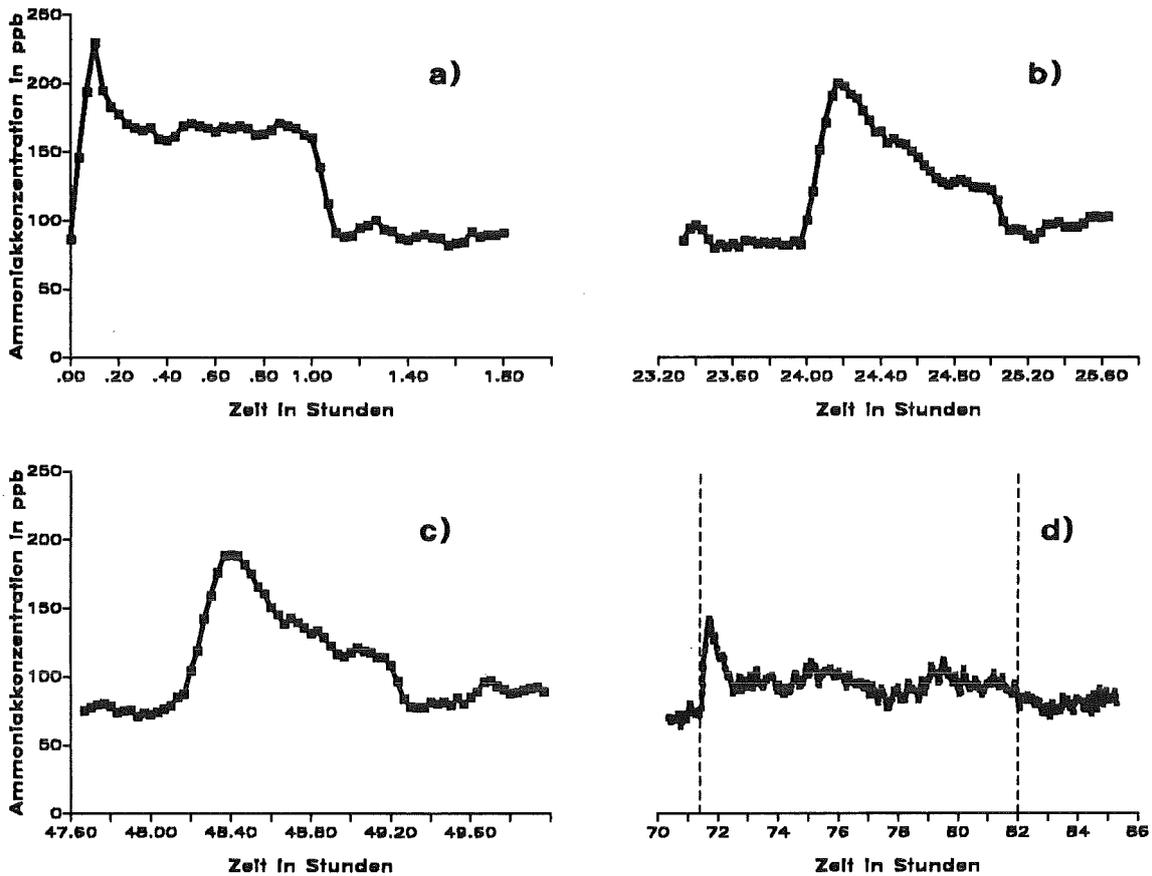


Abbildung 14. Meßergebnisse mit aufeinanderfolgenden Stand- und Spülzeiten einer Tunibergbodenprobe (April): vorgeschaltete Standzeiten a: keine, b: 23 h, c: 23 h, d: 23 h

Sowohl der Vergleich von nach längeren Standzeiten direkt meßbaren stationären Konzentrationen wie auch die Peakintegrale zeigen, daß die NH_3 -Konzentration in der Spülluft der Bodensäule mit der Zeit abnimmt. Die zeitliche Entwicklung ist langsam, höchstens eine Halbierung in 24 Stunden, so daß man für Meßzeiten im Bereich einer Stunde eine "quasi-stationäre" Konzentration ablesen kann.

5.4 Versuche zum Verständnis des Rückgangs der NH_3 -Konzentrationen in der Spülluft der Bodensäule

In Bodenproben geht beim Einfrieren alle biologische Aktivität auf Null zurück. Die Mikroorganismen werden dabei inaktiviert, sterben aber nicht ab. Wenn man den Boden wieder auf eine für diese Lebewesen notwendige Temperatur bringt, werden sie wieder aktiv. Da die verschiedenen Mikroorganismen aber in unterschiedlicher Art und Weise auf Temperatur reagieren, tritt ihre Wirksamkeit nacheinander auf. Am schnellsten kommt die Kohlenstoffmineralisierung wieder in Gang. Die Umsätze oxidativer reduktiver Art sind weitaus temperaturabhängiger und man weiß, daß die mikrobielle Vermehrungsrate um mindestens den Faktor 10 langsamer ist, als die der Mineralisierung.

Das bedeutet, daß zuerst durch die in Gang kommende Mineralisierung viel Ammoniak entsteht. Allmählich gewinnt dann die Ammoniakoxidation (Nitrifikation) an Intensität. Für die Ammoniakabgabe einer Bodenprobe bedeutet dies, daß sie mit zunehmender Nitrifikation abnehmen muß, bis sich nach einer bestimmten Zeit eine stationäre Abgabe einstellen sollte. Dieser stationäre Zustand zeichnet sich als Differenz zwischen der Ammoniakproduktion (C-Mineralisierung) und der Nitrifikation aus.

Diese Hypothese sollte mit Hilfe der folgenden Versuche überprüft werden.

5.4.1 Aufgabe eines Nitrifikationshemmers auf den Boden

Um Nitrifikation zu unterbinden, werden in der Landwirtschaft und in Klärwerken Nitrifikationshemmer eingesetzt.

Im folgenden Versuch wurde ein kg Bodenprobe (Tuniberg April) mit 65 ml einer 0,1 molaren Thioallylharnstofflösung versetzt. 750 g dieser dotierten Probe wurden in die Säule eingefüllt. Zunächst wurde auf die bereits beschriebene Art und Weise mit Spül- und Standzeiten verfahren.

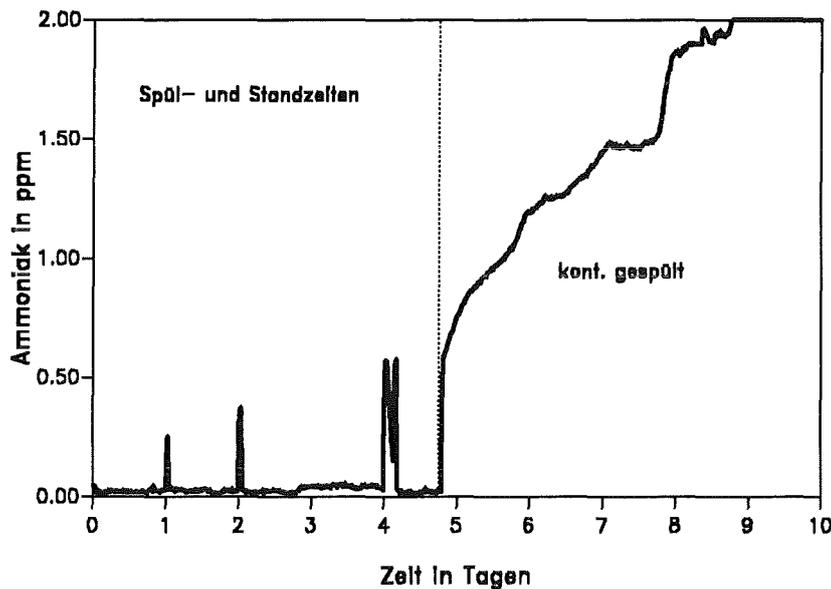


Abbildung 15. Tunibergbodenprobe (April) mit Thioallylharnstoff dotiert: Die Bodenprobe wurde bei Versuchsbeginn, nach einem Tag und nach zwei Tagen jeweils eine Stunde gespült. Nach vier Tagen wurde zweimal kurz nacheinander gespült. Daraufhin wurde ab dem 5. Tag kontinuierlich gespült.

In Abbildung 15 ist bei der Versuchszeit von 0 - 1 Stunde der übliche kleine Emissionspeak der Bodenprobe gerade noch zu erkennen (dieser erscheint hier sehr klein, weil die Ordinate in ppm(v) und nicht wie zuvor in ppb(v) geteilt ist). Schon nach einem Tag wird die Emission

an Ammoniak erheblich größer. Auch bei den nächsten Spülzeiten steigt die Emission weiter an, wie auch Tabelle 6 auf Seite 48 zeigt. Ab dem 6. Tag wurde die Bodenprobe kontinuierlich durchspült. Nach zehn Tagen wurde der Versuch abgebrochen, da die Emission an Ammoniak ungebrochen anhielt. Rechnet man die nach 8,3 Tagen emittierte Ammoniakkonzentration in die Freisetzungsrates um, ergibt sich eine um den Faktor 1000 höhere Ammoniakemission als für die entsprechende Bodenprobe ohne Nitrifikationshemmer.

Das hieße, gäbe es keine Nitrifikation, dann wäre die Ammoniakabgabe des Bodens enorm. Durch die vorhandene Nitrifikation wird aber nur ein Promille des im Boden durch Mineralisation entstehenden Ammoniaks auf dem Seitenpfad der Emission aus dem Boden abgegeben. Der große Rest wird zu Nitrat oxidiert. Dieses Ergebnis bestätigt die in Kapitel 2 gemachte Annahme über die Größenordnung der Mineralisation und Ammoniakemission.

Die möglichen Auswirkungen dieses Resultats auf die Nitrifikationunterdrückung in der Landwirtschaft werden in Kapitel 8 angesprochen.

Tabelle 6. Freisetzungsrates für den mit Thioallylharnstoff dotierten Boden

	Standzeit	Spülzeit	Absolutmenge an NH ₃ (aus Peakfläche)	momentane NH ₃ -Konz.	Freisetzungsrates
1. Peak		1 h	1,4 µg		
2. Peak	23 h	1 h	7,5 µg		0,4 µg/(h kg)
3. Peak	23 h	1 h	13,0 µg		0,7 µg/(h kg)
4. Peak	47 h	1 h	21,5 µg		0,6 µg/(h kg)
5. Peak	2 h	1 h	24,3 µg		10,9 µg/(h kg)
	nach ca. 200 Stunden			2 ppm	122 µg/(h kg)

Setzt man eine konstante Ammoniakproduktion und eine völlig unterdrückte Nitrifikation voraus, dann müßte eine konstante mittlere Abgaberrates gefunden werden. Beim Vergleich des 4. und 5. Peaks in Tabelle 6 sieht man aber eine erhebliche Erhöhung der berechneten Freisetzungsrates. Es wird deutlich, daß selbst bei Aufgabe von Nitrifikationshemmern auf den Boden keine stationäre Freisetzungsrates über die Stand und Peakzeit berechnet werden kann, da die Unterbindung der Nitrifikation mittels Thioallylharnstoff mehrere Tage benötigt.

5.4.2 Vergleich der Abgabepeaks von Bodenproben mit und ohne Nitrifikationshemmer

Da es sich bei den diskutierten Peaks nicht um Ausspülpeaks der zuvor angereicherten NH₃-Menge handelt, werden sie nun im folgenden neutral als Abgabepeaks bezeichnet.

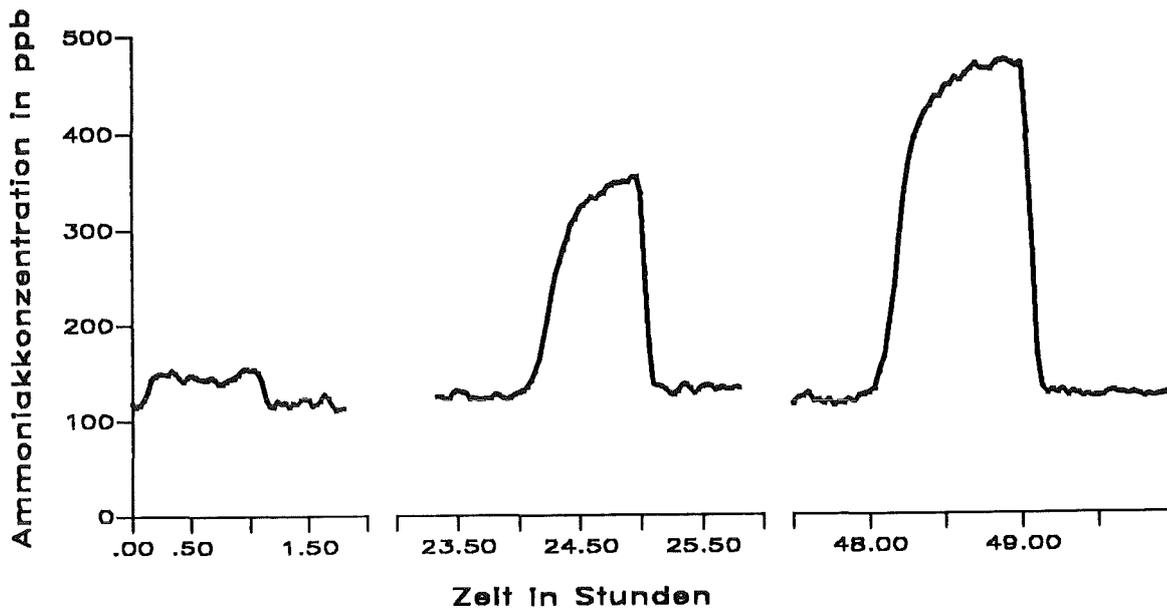


Abbildung 16. Tunibergbodenprobe (April) mit Thioallylharnstoff dotiert:

Wie zu Beginn dieses Kapitels angesprochen, spielen bei der Art der Ammoniakabgabe mehrere biologische Vorgänge im Boden eine Rolle. Um herauszufinden, wie die einzelnen Vorgänge zusammenspielen, sollen die Peaks von Bodenproben mit und ohne Nitrifikationshemmer genauer betrachtet werden. In Abbildung 16 auf Seite 49 sind die ersten drei Peaks der Abbildung 15 auf Seite 47 dargestellt.

Der erste Peak hat noch die Intensität der gleichen Bodenprobe ohne Nitrifikationshemmer, aber bereits am Ende dieses Peak ist eine Veränderung zu zuvor gesehenen Peaks erkennbar. Die NH_3 -Abgabe nimmt nicht weiter ab oder zeigt einen konstanten Wert, sondern es ist eine leichte Zunahme zu erkennen. Der zweite Peak besitzt schon nicht mehr die typische Form eines Abgabepeaks einer undotierten Bodenprobe. Die Ammoniakabgabe nimmt von Peak 1 über Peak 2 zu Peak 3 deutlich sichtbar zu.

Zum Vergleich ist in Abbildung 17 auf Seite 50 ein Spül- und Standzeitversuch mit einer undotierten Bodenprobe dargestellt, deren Ammoniakabgabe in der selben Größenordnung liegt wie die der dotierten Bodenprobe. Die Bodenprobe vom Tuniberg (August) war mit Abstand die mit der höchsten Abgaberate.

Als erster wesentlicher Unterschied fällt auf, daß die Peaks der undotierten Böden bei weiteren Spülvorgängen kleiner werdende Emissionen lieferten. Der zweite auffällige Unterschied ist die andere Form der Abgabepeaks.

Die Peaks des mit Thioallylharnstoff dotierten Bodens stellen die NH_3 -Produktionskurve dar. Bei den Peaks der undotierten Bodenproben ist der NH_3 -Produktion die Nitrifikation überlagert. Zusätzlich ist diesen Vorgängen noch das langsamere Ausspülen von Ammoniak aus Mikroporen, wie schon angesprochen, überlagert. Vernachlässigt man die Verzerrung durch das Ausspülen der Mikroporen und betrachtet nur die gemessene NH_3 -Produktionskurve

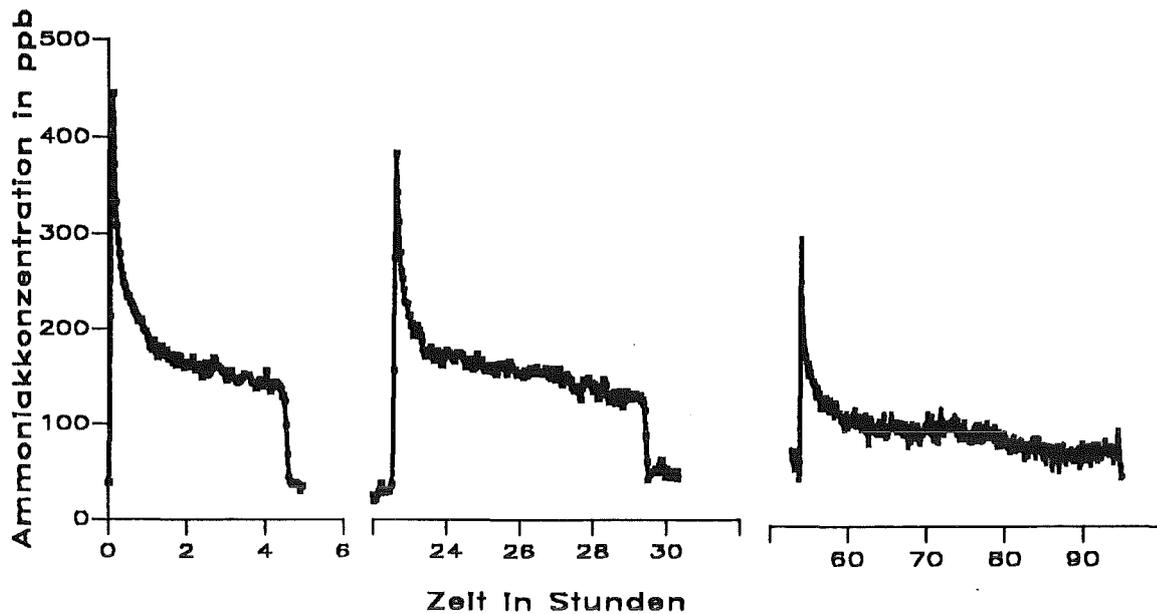


Abbildung 17. Tunibergbodenprobe (August):

(Abbildung 16) und die Nitrifikationskurve, so resultieren Abgabekurven, wie sie z.B. bei den Peaks b) und c) der Abbildung 14 auf Seite 46 zu finden sind.

5.4.3 NH_3 -Abgabe nach vorheriger anaeroben Lagerung der Bodenprobe

Bei diesem Versuch sollte überprüft werden, ob nach anoxischen Bodenverhältnissen analoge Reaktionen ablaufen, wie nach dem Auftauen einer eingefrorenen Bodenprobe. Bei einer Standzeit der Bodenprobe von 4 Wochen kann man nach Extrapolation der Sauerstoffkonzentrationen (Tabelle 5 auf Seite 44) davon ausgehen, daß die Bodenverhältnisse anoxisch sind. Damit ist die Nitrifikation zum Stillstand gekommen und die C-Mineralisation hat eine andere Basis: die aerobe Oxidation ist ebenfalls zum Stillstand gekommen und CO_2 entsteht nur noch entweder durch die "anoxische" Oxidation (Veratmung von Nitrat oder Sulfat) oder durch anerobe Disproportionierung (Prototyp ist die Spaltung von Essigsäure in Methan und CO_2).

Bei anschließendem kontinuierlichem Durchspülen der Bodenprobe mit synthetischer Luft über 18 Stunden ergibt sich Abbildung 18 auf Seite 51 als Meßergebnis.

Zu Beginn ist ein großer, deutlicher Peak zu sehen, der als Ausspülpeak interpretierbar ist. Der Ausspülpeak fällt in ca. 15 Minuten ab und danach ist ein Wiederanstieg der NH_3 -Konzentration im Spülgas zu beobachten. Etwa 2 Stunden nach Versuchsbeginn wird ein zweites Maximum der NH_3 -Konzentration durchlaufen und dann beginnt ein sich schnell verlangsamerender Abfall. Nach ca. 14 Stunden ist eine stationäre Konzentration erreicht. Stationär bedeutet hierbei, daß über einen Zeitraum von ca. 5 Stunden keine weitere signifikante Konzentrationsabnahme erkennbar ist. Die Konzentration liegt bei ca. 30 ppb(v) NH_3 .

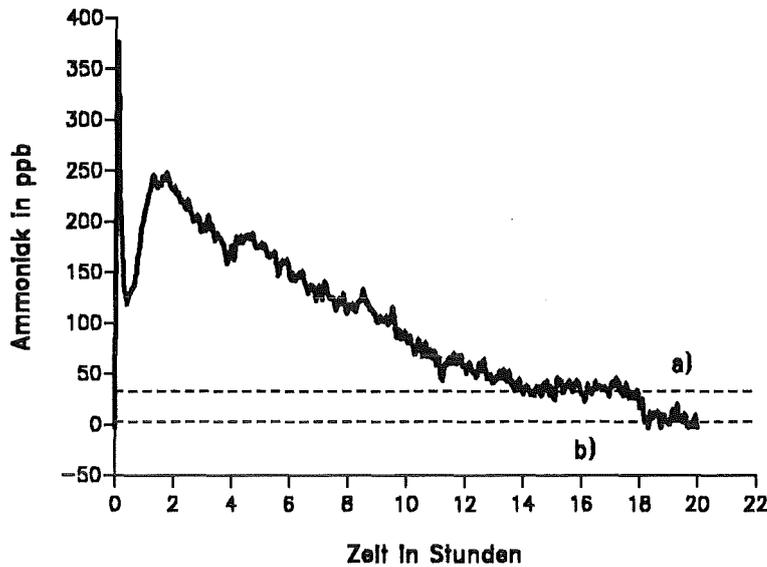


Abbildung 18. NH_3 -Emission der Tunibergbodenprobe (August): nach 4 Wochen Standzeit; Bodenverhältnisse anoxisch/anaerob a: stationäre NH_3 -Abgabe, b: Nulllinie

Die Beobachtung entspricht vollkommen der zuvor ausgeführten Hypothese einer Abfolge aus schnellem Anwachsen der aeroben NH_3 -Bildung, gefolgt von einem langsamen Anwachsen des NH_3 -Verbrauchs durch Nitrifikation. Höchste und niedrigste Ammoniakkonzentrationen verhalten sich wie 10 : 1. Da das Peakmaximum einen unteren Grenzwert für die Ammoniakemission aus der C-Mineralisation darstellt, werden hier im stationären Zustand mindestens 9/10 des entstehenden NH_3 nitrifiziert.

5.4.4 Zwischenbilanz

Die Untersuchungen mit Bodensäulen haben gezeigt, daß die beobachtbaren NH_3 -Konzentrationen im Spülgas bei Anwendung von Spülzeit/Standzeit-Zyklen maßgeblich von der Konkurrenz der mikrobiellen NH_3 -Bildung und der mikrobiellen NH_3 -Oxidation bestimmt werden. Besonders deutlich wird das, wenn zuvor tiefgefrorene Bodenproben eingesetzt werden. Dann überwiegt anfangs die NH_3 -Produktion der Kohlenstoffverbindungen veratmenden Mikroorganismen, erst im Laufe der Zeit wächst die Nitrifikation an (diese "Entwicklung" konnte in der Zwischenzeit von Sabine Wiehr [110] in ihrer Diplomarbeit auch für die Anaerobreaktion in Bodenproben nachgewiesen werden). Aus dem Vergleich der Versuche mit und ohne Nitrifikationshemmer ist zu schließen, daß im stationären Zustand einer Bodensäule unter den angewendeten Bedingungen ($\approx 23^\circ\text{C}$) der ganz überwiegende Teil des Ammoniaks oxidiert wird. Damit findet das extreme Verhältnis von CO_2 und NH_3 im Spülgas ($10^4 : 1$) eine Erklärung: aus dem C:N-Verhältnis der organischen Bodensubstanz von ca. 50 : 1 hätte man ein $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$ -Verhältnis gleicher Größenordnung erwarten können; es wird natürlich um so größer je mehr Ammoniak durch Nitrifikation umgewandelt wird.

Dieser Effekt wird auch in der Natur auftreten, wobei das tatsächliche Verhältnis der beiden gasförmigen Stoffe von verschiedenen Faktoren, insbesondere der Temperatur, abhängen wird.

Mit diesem Befund ist nun leider verbunden, daß die Spül- und Standzeitversuche nicht in der geplanten Weise - leichtere Quantifizierung der stationären Ammoniakabgabe - ausgewertet werden können. Was kann man dennoch daraus lernen?

Gedankliche Grundlage der Bodenversuche war es, eine Meßmethode zu finden, mit der sich das NH_3 -Emissionspotential von Bodenproben auf einfache Weise ermitteln läßt. Daß dies von der Temperatur abhängt, hindert den Vergleich von Bodenproben nicht, denn in erster Näherung sollten keine großen Unterschiede der Temperaturabhängigkeit vorliegen, solange Böden gleicher mikrobieller Charakteristik betrachtet werden. Allerdings müssen die Proben in einem "stationären" Zustand der mikrobiologischen Teilreaktionen sein, bzw. das Meßergebnis gilt nur für den momentanen Zustand. In der Natur unterliegt der Boden aber auch starken Temperaturschwankungen - sowohl im Jahresverlauf als auch im Tag/Nacht-Wechsel (der sich bis in ca. 50 cm Tiefe erstreckt). Man muß sich also ohnehin auf eine bestimmte Temperatur beziehen, wenn man vergleichen will.

Von diesem Gedankengang ausgehend, ist es durchaus interessant, die Bereiche der gemessenen NH_3 -Konzentrationen zu betrachten, die aus jedenfalls im Stundenbereich stationären Konzentrationen stammen, d.h. nach Abklingen des eigentlichen Peaks.

Der Ausspülpeak, der als aufgesetzter Peak auf dem Abgabepeak sitzt, selbst kommt zustande, indem das zu Beginn des Ausspülens im Porengas vorhandene NH_3 ausgetrieben wird und gleichzeitig die normale stationäre Abgabe erfolgt. Rechnet man die ausgespülte Menge auf das Porengasvorkommen um, so erhält man einen Anhaltswert für die Porengaskonzentration zum Zeitpunkt nahe des Ausspülens. Das ist eine für die rechnerische Behandlung der Ammoniakemission aus Böden wichtige Größe, wie schon in Kapitel 2.2.2 dargelegt wurde.

Allerdings ist bei der verwendeten Apparatur die Rückrechnung auf das Porengasvolumen nicht einwandfrei möglich, weil die Säule auch Totvolumen aufweist, in dem sich ebenfalls Ammoniak ansammelt. Überdies ist die Schüttdichte der Proben in der Säule nicht sehr genau definiert.

Die Daten der Ausspülpeaks enthalten jedoch eine zweite Information die mit der Porengaskonzentration in Beziehung stehen. Läge eine reine Pfropfenströmung vor, so wäre die Maximalkonzentration gleich der Porengaskonzentration. Zweifellos liegt keine reine Pfropfenströmung vor, aber die Abweichung davon ist nicht sehr bedeutend. In dieser Hinsicht lassen sich also die beiden Zahlenwerte vergleichen.

In diesem Sinne soll nun eine Auswertung der durchgeführten Messungen unternommen werden. Die Versuche wurden nicht speziell darauf ausgerichtet, da ja ein anderes Konzept geplant war. Deswegen dürfen die Ergebnisse nicht als "wahre" Konzentrationen bzw. Ab-

gaberaten gewertet werden, sie sollten jedoch in der Größenordnung nicht falsch liegen. Im Einzelnen wurden folgende Größen besprochen:

1. Die "stationäre" NH_3 -Konzentration und das daraus berechenbare "spezifische" Abgabepotential in $\mu\text{g}/(\text{h kg})$,
2. die aus dem Peakintegral berechnete Porengaskonzentration, wobei für alle Versuche der gleiche Porengasanteil der Bodenschüttung zugrundegelegt wurde und
3. die maximale gemessene Ammoniakkonzentration der Ausspülpeaks.

5.5 Mittlere stationäre Konzentration und Freisetzungsrates des NH_3

Es wurden jeweils 10 bis 20 aufeinanderfolgende Werte aus dem "stationären" Bereich der NH_3 -Meßwerte gemittelt und nach den in Kapitel 5.1 angegebenen Gleichungen umgerechnet. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 7 auf Seite 54 zusammengestellt, die Originalmeßwerte sind im Anhang dokumentiert.

Man stellt fest, daß die NH_3 -Konzentration der normalen Bodenproben zwischen ca. 20 ppb(v) und ca. 110 ppb(v) liegt; also sehr gering ist. Diese Zahlen sind nicht auf Freilandbedingungen übertragbar, da ihre Größenordnung durch die starke Verdünnung mit Spülgas bestimmt wird. In näherer Beziehung zu den Verhältnissen am Boden steht die spezifische Freisetzungsrates, die bei den untersuchten Bodenproben zwischen 1 und 7 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ liegt.

Bei allen Bodenproben nimmt die Freisetzungsrates von Spülzyklus zu Spülzyklus ab, was als Auswirkung einer langsam in Gang kommenden Nitrifikation in der Säule interpretiert wird. Die Abnahme ist meist vom ersten zum zweiten Zyklus am größten, es gibt aber auch Ausnahmen. So zeigt der Boden aus Langenau bei drei aufeinander folgenden Zyklen keine signifikante Änderung; die Freisetzungsrates ist sehr niedrig. Das ist insofern erstaunlich, als dieser Boden sehr viel organisch gebundenen Kohlenstoff und Stickstoff enthält (Tabelle 9 auf Seite 59 im Anhang) und erwiesenermaßen einen hohen biologischen Stoffumsatz zeigt. Es ist wohl so, daß hier die Nitrifikationsrates groß ist; Untersuchungen der Landeswasserversorgung, aus deren Einzugsgebiet die Probe stammt, haben Nitratkonzentrationen bis zu 2 Gramm im Liter Bodenwasser ergeben. Bei der Tunibergprobe vom August ist die Abnahme der Freisetzungsrates vom 2. auf den 3. Standzeit/Spül-Zyklus am größten. Vermutlich ist die Abfolge stark von der Vorgeschichte der Probe abhängig, d.h. wie lange die Tiefkühlung anhielt und wie weitgehend dadurch die beiden Teilreaktionen C-Mineralisierung und Nitrifikation deaktiviert wurden.

Aus der Erwägung, daß in der Natur ein Tageszyklus der Temperatur besteht (Spanne bis zu 20 °C !), scheint es richtig, für weitere Betrachtungen die Daten des jeweils zweiten Peaks heranzuziehen.

Tabelle 7. Mittlere stationäre NH₃-Konzentration und spezifische NH₃-Abgaberate: *) die Werte dieses Peaks sind nicht im Tabellenanhang, da er aus 1271 Werten besteht

Versuch (Bodenmenge in g/ Bodenfeuchte in %)	Peak Nr.	Nullwert Messw.-Nr. ppb(v)	stationäre Anzeige Messw.-Nr. ppb(v)	mittl. Konz. der stationären Abgabe ppb(v)	spez. Freiset- zungsrate $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$
Tuniberg April (732 / 10)	1.	40 - 49 87 \pm 4	21 - 30 166 \pm 3	79 \pm 7	4,7 \pm 0,4
	2.	760 - 779 96 \pm 5	741 - 749 128 \pm 4	32 \pm 9	1,9 \pm 0,5
	3.	1480 - 1489 80 \pm 3	1467 - 1476 119 \pm 5	38 \pm 8	2,3 \pm 0,5
	4.	2180 - 2189 95 \pm 4	2160 - 2169 114 \pm 5	19 \pm 9	1,1 \pm 0,5
Tuniberg August (750 / 21)	1.	140 - 159 37 \pm 4	100 - 119 146 \pm 4	109 \pm 8	6,7 \pm 0,5
	2.	900 - 919 42 \pm 4	850 - 879 116 \pm 5	74 \pm 9	4,5 \pm 0,6
	3. *)	1580 - 1609 62 \pm 5	2100 - 2129 88 \pm 6	26 \pm 9	1,6 \pm 0,06
Tuniberg November (812 / 22)	1.	53 - 62 14 \pm 3	41 - 50 47 \pm 6	33 \pm 9	1,8 \pm 0,5
	2.	753 - 772 33 \pm 5	741 - 750 51 \pm 5	18 \pm 10	1,0 \pm 0,6
Kaiserstuhl August (754 / 21)	1.	70 - 84 53 \pm 5	55 - 69 93 \pm 7	40 \pm 12	2,4 \pm 0,7
	2.	710 - 729 48 \pm 4	680 - 699 79 \pm 5	31 \pm 9	1,9 \pm 0,5
Langenau Februar (477 / 57)	1.	190 - 219 33 \pm 7	150 - 179 55 \pm 6	22 \pm 13	2,1 \pm 1,2
	2.	780 - 790 34 \pm 4	749 - 768 48 \pm 8	22 \pm 12	2,1 \pm 1,1
	3.	2170 - 2179 10 \pm 3	2152 - 2166 33 \pm 4	23 \pm 7	2,2 \pm 0,7
Horkheim (832 / 21)	2.	715 - 724 35 \pm 5	692 - 711 53 \pm 6	18 \pm 11	0,9 \pm 0,6
Tuniberg April + Nitrifikations- hemmer (745 / 15)	1.	45 - 55 118 \pm 5	24 - 33 149 \pm 6	31 \pm 7	1,9 \pm 0,4
	2.	765 - 774 133 \pm 2	741 - 750 351 \pm 5	218 \pm 6	14,6 \pm 0,4
	3.	1490 - 1499 124 \pm 2	1461 - 1470 471 \pm 3	347 \pm 6	21,0 \pm 0,4
	höchste gem. Konz.	3240 - 3250 130 \pm 3	2000	1870 \pm 3	114 \pm 0,3

Für diese ist der Wertebereich 1 bis 5 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ und der Mittelwert liegt bei 2 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$. Das erscheint zunächst wenig, man muß aber bedenken, daß die für eine Emission infrage kommende Bodenmenge sehr groß ist. Bereits eine Schicht von 10 cm Boden stellt eine Masse von ca. 1500 Tonnen je Hektar dar. Ein auf die Bodenmasse bezogenes Freisetzungspotential der genannten Größe entspricht einem flächenbezogenen Potential von fast 30 $\text{kg}/(\text{a} \cdot \text{ha})$. Da zweifellos mehr als die ersten 10 cm Boden zur Ammoniakemission beitragen, ist auch wenn die Freisetzung im Winter wegen der niederen Temperatur wesentlich niedriger sein kann, das Potential der NH_3 -Emission im Vergleich zur jährlichen Düngerabgabe auf landwirtschaftlich genutzten Böden von 200 kg "N" im Jahr recht beachtlich.

5.6 Berechnete "Porengas-Konzentration" und experimentell ermittelte Maximalkonzentration im Ausspülpeak

5.6.1 Vorgehensweise zur Berechnung

Die Porengaskonzentration wird berechnet als Quotient aus dem Peakintegral und einem passend gewählten "wirksamen" Porenvolumen. Es gibt zwei verschiedene Extrem-Annahmen für das einzusetzende Volumen:

1. der NH_3 befindet sich nur in den Poren
2. der NH_3 befindet sich sowohl in den Poren als auch im freien Gasraum der Säule

Da die Standzeit mindestens 20 Stunden betrug, muß man mit einer erheblichen Diffusion von Porengaskomponenten in den freien Gasraum rechnen. Es wurde daher mit der zweiten Annahme gerechnet, d. h. Porengas und das Gas im freien Säulenvolumen haben die gleiche Konzentration. Das diesbezügliche Volumen ergibt sich wie folgt:

- Säulenleervolumen : 1100 ccm
- Bodenmenge : 750 g (Trockengewicht)
- Matrixdichte : 2.5 g/ccm
- Schüttdichte : 1.5 g/ccm
- Bodenfeuchte : 15 % bez. auf Trockensubstanz
= 110 g = 110 ccm
- Bodenmenge : 750 + 110 = 860 g
- Volumen Bodensäule : $860/1.5 = 570$ ccm
- Volumen Boden + Wasser : $750/2.5 + 110 = 410$ ccm
- Porenvolumen : $570 - 410 = 160$ ccm

- Gas- + Porenvolumen : 1100 - 410 \approx 800 ccm

Zur Berechnung der Konzentration dient folgende Beziehung:

$$c_{PG} = Q_G \cdot \frac{(I_P - N_M \cdot t_M \cdot c_U)}{1000 \cdot V_G}$$

- c_{PG} : "Porengaskonzentration" in ppm(v)
- I_P : gesamtes Peakintegral in ppb(v) \cdot min
- t_M : Meßzeit je Meßwert in min (= 2)
- N_M : Anzahl Meßwerte für Peak
- c_U : mittlere Konzentration des Peakuntergrundes in ppb(v)
- V_G : gesamtes freies Gasvolumen in der Säule in L
- Q_G : Gasdurchflußgeschwindigkeit in L/min (= 1)

Das Peakintegral ist die Summe der Messwerte in dem Zeitintervall des Ausspülpeaks. Die Größe des Zeitintervalles kann auf verschiedene Weise festgestellt werden. Eine Methode ist die visuelle Schätzung aus einer graphischen Darstellung der Meßwerte. Man kommt z.B. aus dem NH₃-Ausspülpeak der Abbildung 18 auf Seite 51 auf eine Zeit von mindestens 15 Minuten (Beginn des Anstieges bis zum Minimum zwischen den beiden Peaks) und maximal 40 Minuten (Extrapolation der abfallenden Flanke des Ausspülpeaks auf 1% des Maximalwertes. Die Überlegungen in Kapitel 5.2 ergaben, daß bei Annahme totaler Durchmischung für den Austausch des Gases in der leeren Säule ca. 10 Minuten (5 Messpunkte !) anzusetzen sind. Für das Ausspülen der nicht direkt durchströmten Poren ist ein Zuschlag zu machen, der aus der beobachteten Asymmetrie der Peaks einem Faktor von 3 bis 5 entspricht. Weil ein zu großes Intervall durch das Abziehen des Untergrundes wenig schädlich sein sollte, wurde im Normalfall über 20 Messpunkte (40 Minuten) integriert. Es zeigte sich, daß 10 Minuten mehr oder weniger nur eine geringe Auswirkung auf das Ergebnis hatten (< 10 %).

Als abzuziehender Untergrund wurde das Mittel der N_M Messwerte unmittelbar nach dem Peakintegralbereich verwendet. Die angegebene Standardabweichung der Porengaskonzentration ist das Doppelte der relativen Standardabweichung des abgezogenen "Untergrundes" c_U , weil sich für das Integral keine Standardabweichung berechnen läßt.

Wegen der Unsicherheiten der Umrechnungsfaktoren und des Vorgehens bei der Integration sind die ermittelten Zahlenwerte der "Porengaskonzentration" eigentlich nur als Größenordnungsangaben zu werten. Die meisten gemachten Annahmen, vor allem das zur Umrechnung der Peakintegrale in Konzentrationen eingesetzte Volumen, sind derart, daß sie eher eine zu kleine als eine zu große Porengaskonzentration ergeben; der erhaltene Wert ist somit als ein unterer Grenzwert anzusehen. Ein Vergleich der Ergebnisse untereinander ist aber mit weit weniger Unsicherheiten behaftet als die Absolutwerte.

5.6.2 Ergebnisse der Berechnung der "Porengaskonzentration"

Die Resultate der Berechnungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Als "Porengaskonzentration" c_{PG} wurden Werte zwischen 0.1 und 5 ppm(v) erhalten. Man stellt fest, daß c_{PG} bei aufeinanderfolgenden Spül/Standzeit-Kombinationen mit gleicher Tendenz wie die "stationäre Konzentration" abnimmt. Das muß auch so sein, da im Laufe des Versuches immer mehr NH_3 durch zunehmende Nitrifikation weggefangen wird.

Das Verhältnis der berechneten Porengaskonzentration zur gemessenen Maximalkonzentration der Ausspülpeaks ist:

a.)	nur 2. Peak	:	15 ± 4 (N = 6)
b.)	1. + 2. Peak	:	15 ± 5 (N = 8)
c.)	Peak 1+2+3	:	16 ± 6 (N = 12)

Die berechnete Porengaskonzentration c_{PG} ist mit angesichts der vorliegenden Verhältnisse überraschend guter Übereinstimmung rund 15 mal so groß wie die Maximalkonzentration c_M des Ausspülpeaks. Der Ausspülvorgang läßt sich nicht mit einfachen Modellvorstellungen beschreiben, verläuft aber für die verschiedenen Säulenbefüllungen annähernd gleich.

Tabelle 8. Berechnung der "Porengaskonzentration aus der NH₃-Konzentration des Ausspülpeaks:

Versuch (Bodenmenge in g/ Bodenfeuchte in %)	Peak Nr. verwendete Messwerte	ges. Peak- integral in ppb(v) • min mittl. Unter- grund in ppb(v)	korrigiertes Peakintegral in ppm(v) • min	ber. Poren- gaskonz. C _{PG} in ppm(v)	höchste exp. Konz. C _M in ppm(v)
Tuniberg April (732 / 10)	1. 2 - 11	1790 165 ± 4.	0,28 ± 0,01	0,35 ± 0,02	0,06 ± 0,01
	2. 721 - 740	3260 128 ± 4	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,08 ± 0,01
	3. 1445 - 1464	1460 119 ± 3	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,01	0,08 ± 0,01
	4. 2146 - 2165	2472 114 ± 5	0,38 ± 0,01	0,047 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Tuniberg August (750 / 21)	1. 3 - 32	7450 171 ± 7.	4,6 ± 0,4	5,7 ± 0,5	0,27 ± 0,01
	2. 678 - 707	5980 154 ± 4	2,7 ± 0,1	3,4 ± 0,2	0,19 ± 0,01
	3. 1617 - 1646	5230 134 ± 9	2,4 ± 0,3	3,0 ± 0,4	0,13 ± 0,02
Tuniberg November (812 / 22)	1. 3 - 22	1010 41 ± 6	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,02	0,02 ± 0,01
	2. 719 - 738	1169 51 ± 5	0,3 ± 0,01	0,4 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Kaiserstuhl August (754 / 21)	1. 4 - 37	3220 93 ± 7	≈0,1	≈0,1	≈0,1
	2. 543 - 557	1510 89 ± 4	0,35 ± 0,03	0,44 ± 0,04	0,03 ± 0,01
Langenau Februar (477 / 57)	1. 4 - 33	4960 116 ± 7	3,2 ± 0,2	4,0 ± 0,3	0,17 ± 0,02
	2. 729 - 748	1190 48 ± 8	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,2	0,03 ± 0,01
	3. 2137 - 2151	566 33 ± 4	≈0,1	≈0,2	0,02
Horkheim (832 / 21)	1. 678 - 697	1170 53 ± 6	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,03 ± 0,01

5.7 Untersuchungen über den Zusammenhang von NH₃-Freisetzung und chemischen Bodenparametern

Die Messung der NH₃-Freisetzung von Bodenproben ist, wie bereits in der Einleitung ausgeführt, vor allem als ein Instrument zur Charakterisierung von "Bodenmaterial" ins Auge gefaßt worden. Es wurden daher von den untersuchten Böden eine Reihe chemischer Meßgrößen, die mit dem Stickstoffumsatz in Beziehung stehen, bestimmt. Die Analyseverfahren sind in Kapitel 9 näher beschrieben. Der in der Wertigkeitsstufe des Ammonium vorliegende Stickstoff wird hier als NH₃ angegeben. Das "Gesamt-NH₃" ist das nach Destillation des Bodens bestimmte Ammonium. Die NH₃-Konzentration des Bodenwassers wurde unter Einsetzen der Bodenfeuchte auf die Einheit mg/kg TS umgerechnet (TS = Trockensubstanz).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt und sollen nachstehend diskutiert werden. Hinsichtlich der meisten Meßgrößen gleichen sich die untersuchten Böden, mit Ausnahme des Bodens von Langenau. Bei letzterem handelt es sich um einen sogenannten "anmoorigen" Boden mit fast 40% organisch gebundenem Kohlenstoff und praktisch keinem Calciumcarbonat-Gehalt.

Tabelle 9. Chemische Meßgrößen der untersuchten Böden:

	Tuniberg April	Tuniberg August	Tuniberg November	Kaiserstuhl August	Langenau Februar	Horkheim Oktober	KfK-Wiese Mai
Boden-pH	7,9	7,6	7,7	7,8	6,5	8,1	7,0
Feuchte in %	10	10	24	9	57	16	17
ges.-C g/kg TS	53 ± 1	48 ± 1	47 ± 1	50 ± 2	390 ± 22	37 ± 1	24 ± 2
org.-C g/kg TS	17	10	16 ± 1	27 ± 1	390 ± 22	17	25
C/N- Verh.	14	10	11	16	17	18	25
org.-N mg/kg TS	1,23±0,05	1,01±0,04	1,43±0,06	1,7±0,3	23±2	0,93±0,06	1,0±0,1
ges.-NH ₃ mg/kg TS	121 ± 1	122 ± 2	190 ± 9	120 ± 40	2610 ± 60	150 ± 10	102 ± 9
Bodenws. -NH ₃ mg/kg TS	-	0,31	0,61	0,5 ± 0,07	1,8 ± 0,2	0,32	0,31 ± 0,1

5.7.1 Stickstoffcharakteristika der Böden

Das C/N-Verhältnis ist mit 10 bis 25 (Mittel 16 ± 5) normal für Ackerböden. Besonders stickstoffhaltig ist der Langenauer Boden. Sein pH-Wert ist jedoch mit 6,5 relativ niedrig, so daß man keine starke NH₃-Abgabe erwarten kann.

Für das Verhältnis Gesamt-NH₃/organisch gebundener Stickstoff ist der Mittelwert (1,1 ± 0,2) • 10⁻⁴, d.h. die untersuchten Böden unterscheiden sich in dieser Hinsicht kaum und es liegt ein sehr großes Potential zur Nachbildung von Ammoniak vor (im Verlauf der biologischen C-Mineralisation). Als Konsequenz ist auch das Potential zur Nitratbildung durch Nitrifikation sehr groß.

Zwischen Bodenwasser-NH₃ und Gesamt-NH₃, besteht keine gute Korrelation (Mittel 0,004 ± 0,002), wie aus den unterschiedlichen pH-Werten der Böden auch zu erwarten ist.

5.7.2 Vergleich der ermittelten Freisetzungsraten mit verschiedenen chemischen Bodencharakteristiken

Es wurde untersucht ob Korrelationen zwischen der Freisetzungsrates bzw. der ermittelten Porengaskonzentration und verschiedenen Bodencharakteristika erkennbar sind. Keiner der angestellten Vergleiche ergab signifikante Korrelationen, weshalb im folgenden nur zwei derartige Ergebnisse zahlenmäßig aufgeführt werden.

Eine naheliegende Vermutung war, daß eine Korrelation zwischen der ermittelten Porengaskonzentration und der NH₃-Konzentration im Bodenwasser bestehe. Das sollte dann der Fall sein, wenn sich die Gleichgewichte in Bezug auf die NH₃-Dissoziation und des Henryschen Verteilungsgesetzes sich eingestellt haben.

Die Korrelationsbeziehung ist:

$$\text{Porengaskonz.} = K_H \cdot \text{NH}_3\text{-Gesamtkonz.} \cdot \text{Dissoziationsgrad}$$

Es sollte folgender Quotient konstant sein:

$$Q_{PG} = \frac{c_{PG}}{(\alpha \cdot t_{\text{NH}_3\text{BW}} / \text{BF})}$$

Als weitere Korrelation wurde zwischen der spezifischen Freisetzungsrates und der Bodenwasser-NH₃-Konzentration geprüft:

$$Q_{SF} = \frac{\text{SF}}{(\alpha \cdot t_{\text{NH}_3\text{BW}} / \text{BF})}$$

- c_{PG} : ermittelte Porengaskonzentration in ppm(v)
- SF : spez. Freisetzungsrates des NH₃
- α : Dissoziationsgrad des NH₃
- BF : Bodenfeuchte in L/kg TS
- $t_{\text{NH}_3\text{BW}}$: Ammoniakkonzentration bezogen auf kg TS

Der Dissoziationsgrad wurde aus dem pH-Wert und der Dissoziationskonstanten berechnet. Die Division durch die Bodenfeuchte (Liter Wasser je kg Boden-TS) wandelt die auf Feststoffmenge bezogene NH₃-Gesamtkonzentration in Bodenwasser-Konzentration um. Für die

Porengaskonzentration wurden die Werte des zweiten Peaks eingesetzt. Die Ergebnisse der Rechnung sind:

Boden	Q_{PG}	Q_{SF}
Tuniberg August	110	140
Tuniberg November	12	31
Kaiserstuhl August	5	21
Langenau Februar	200	84
Horkheim Oktober	5	13

Keine der beiden geprüften Größen läßt auch nur eine annäherungsweise Korrelation erkennen.

Da die NH_3 -Gesamtkonzentration der Bodenlösung sich nicht um Größenordnungen unterscheiden, könnte eine ungefähre Korrelation zwischen der Porengaskonzentration und dem pH-Wert bestehen. Dabei wird die Voraussetzung der Gleichgewichtseinstellung fallengelassen. Das Ergebnis des Vergleiches anhand des Quotienten aus Porengaskonzentration c_{PG} und pH-Wert ist:

Boden	c_{PG}/pH
Tuniberg April	0,19
Tuniberg August	0,45
Tuniberg November	0,05
Kaiserstuhl August	0,06
Langenau Februar	0,08
Horkheim Oktober	0,04

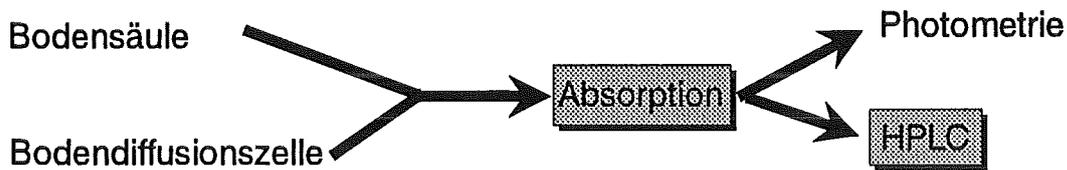
Hier fällt vor allem die Tuniberg August-Probe aus dem Rahmen. Abgesehen davon scheint sich ein Zusammenhang anzudeuten.

Die Tatsache, daß sich kein direkter Zusammenhang finden ließ, muß nicht verwundern. Alle Korrelationen hängen vom "wahren" pH des Bodenwassers ab, der nicht wirklich gemessen werden kann. Der hier verwendete bodenkundliche pH-Wert des Bodens wird an einer Aufschlämmung der Bodenprobe gemessen und es mehren sich die Hinweise [10],[66], daß der wahre pH des Bodenwassers anders ist, und zwar um mehr als eine Einheit.

6. Versuchsanordnung zur Anreicherung und chemischen Bestimmung von NH_3 aus Bodenluft

Außer der kontinuierlichen Bestimmung sollte, vor allem zur Durchführung von Freilandversuchen, noch ein diskontinuierliches Verfahren entwickelt werden, bei dem der emittierte Ammoniak über einen definierten Zeitraum angereichert und anschließend analysiert wird. In diesem Kapitel wird nun die Entwicklung des Anreicherungs- und des analytischen Verfahrensschrittes aufgezeigt. In welcher Beziehung diese beiden zu den anderen Verfahrensschritten stehen zeigt Abbildung 19:

Laborverfahren:



Freilandverfahren:

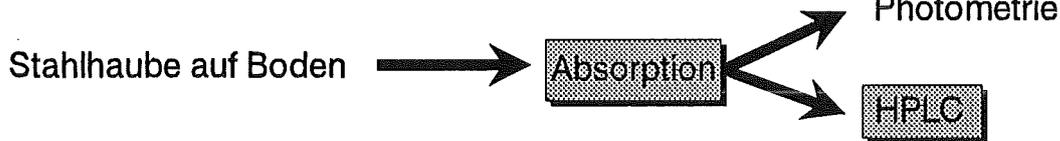


Abbildung 19. Einzelschritte der diskontinuierlichen Verfahren: Die gekennzeichneten Schritte werden im folgenden ausgearbeitet

Anreicherung von NH_3

Wie in Kapitel 2.3 aufgeführt, ist zur Ammoniak-anreicherung die Sorption in Denudern am besten geeignet. Für eine gute Sorptionseffektivität benötigen sie Gasgeschwindigkeiten von 5-30 l/min. Bei einer Anreicherungszeit von 1 Stunde bedeutet dies ein Probevolumen von bis zu 1800 l.

Bei atmosphärischen Messungen ist wegen der unbegrenzten Gasmenge das Probevolumen kein Problem. Leitet man aber große Mengen synthetische Luft durch den Boden, so verdünnt man unnötigerweise die ausgasende Ammoniakmenge. Außerdem wäre bei der Wahl dieser Anreicherungsmethode ein zusätzlicher Schritt notwendig, der wieder die Gefahr neuer Fehlerquellen birgt. Ammoniak müßte im gasförmigen Zustand gesammelt, dann in die flüssige Phase überführt und anschließend analysiert werden.

Da wenig Probevolumen zur Verfügung steht und weil die Analytik in flüssiger Phase erfolgen soll, wurde die Absorption als Anreicherungssystem gewählt, obwohl bekannt ist, daß die Effektivität der Absorption geringer ist [71] als bei der Adsorption in Denudern.

Analytische Bestimmung von NH_3

Als analytische Bestimmungsmethode wurde ein weniger gängiges, aber empfindliches Verfahren, die HPLC mit Fluoreszenzdetektion, ausgewählt. Ausweichverfahren bleibt die Photometrie, welche eine niedrigere Nachweisempfindlichkeit besitzt.

6.1 Ausarbeitung der HPLC/FLD-Bestimmungsmethode

Für die Ammoniummessung wurde die photometrische Bestimmungsmethode nach DIN 38406 Teil 5 Kationen (siehe Kapitel 9.1) eingesetzt. Mit ihr erreicht man eine Empfindlichkeit von $1 \mu\text{mol/l}$. Derartige Konzentrationen werden bei der Feldmessung erst nach Anreicherung über 10 Stunden erreicht.

Da anfänglich beabsichtigt war, möglichst kürzere Anreicherungszeiten zu verwenden, wurde die Analytik mit HPLC/FLD ausgearbeitet, bei der nach Literaturangaben eine um den Faktor 70 bessere Empfindlichkeit zu erwarten war.

6.1.1 Arbeitsbedingungen für die Derivatisierung in Wasser

Aus den wenigen für Ammonium beschriebenen Methoden wurde die Vorsäulenderivatisierung mit ortho-Phthaldialdehyd und 2-Mercaptoethanol [40],[22] gewählt, erste Versuche mit der ebenfalls angegebenen 3-Mercaptopropionsäure schlugen fehl. Die Derivatisierung von Ammonium mittels ortho-Phthaldialdehyd und 2-Mercaptoethanol läuft nach folgendem Reaktionsschema ab:

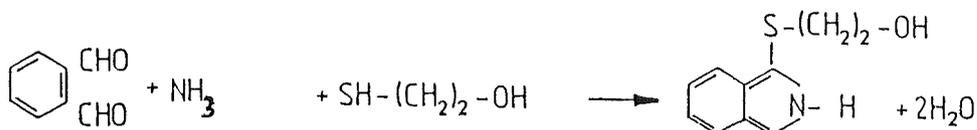


Abbildung 20. Reaktionsschema der Derivatisierungsreaktion

Die Umsetzung erfolgt nach Einspritzen des Reagenz und der Probe mittels Autosampler vor der Säule, die Verunreinigungen von dem Derivatisierungsprodukt abtrennt. Die Quantifizierung erfolgt im Fluoreszenzdetektor.

Zur Optimierung der Derivatisierung und der Quantifizierung wurden mehrere Eluentenzusammensetzungen, verschiedene Gradientenprogramme bzw. isogradische Verhältnisse und Reagenzkonzentrationen getestet. Das Mischungsverhältnis von Probe und Reagenz wurde variiert und die Abhängigkeit der Derivatisierung von der Reaktionszeit, die in Form von sogenannten Mischungszyklen eingestellt wird, geprüft. Außerdem wurde untersucht, bei welcher Anregungs- bzw. Emissionswellenlänge die Detektion optimal verläuft.

Die endgültigen Einstellungsparameter werden am Ende des Kapitels aufgeführt.

6.1.2 Verbesserung der Nachweisgrenze durch Verwendung von besonders gereinigtem Wasser

Während dieser Versuche erhärtete sich die Vermutung, daß das verwendete bidestillierte Wasser einen sehr hohen Blindwert von etwa $1 \mu\text{mol/l}$ an Ammonium hat und überdies noch andere Verunreinigungen enthält, was Abbildung 21 auf Seite 64 zeigt. Versuche, das Wasser zu bestrahlen oder über einen Kationenaustauscher zu reinigen, ergaben keine Verbesserung.

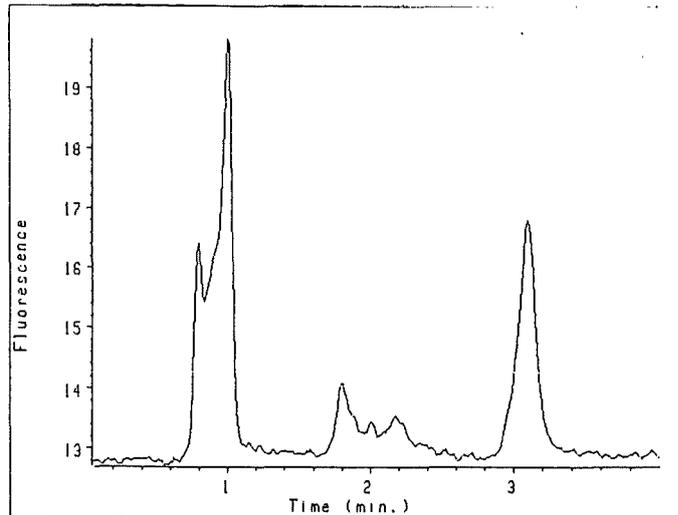


Abbildung 21. Chromatogramm einer Ammoniumlösung bei Ansetzen des Reagenzes mit bidest. Wasser.

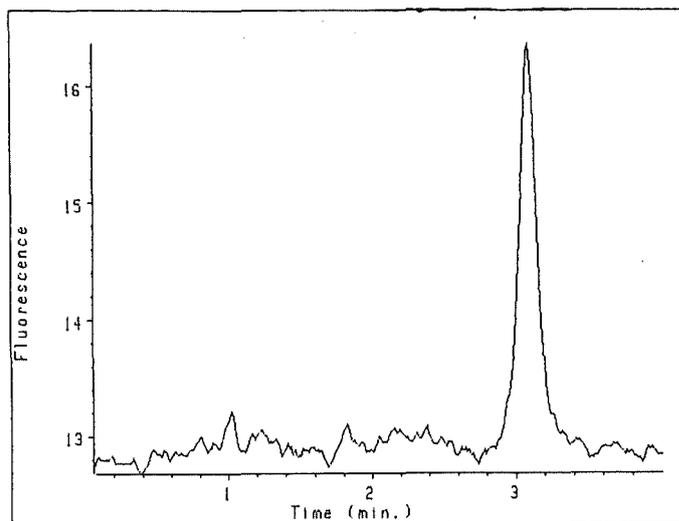


Abbildung 22. Chromatogramm einer Ammoniumlösung bei Ansetzen des Reagenz mit Milliporewasser.

Erst nachdem alle Reaktanden (Puffer, Standardlösungen, Eluenten) mit Wasser, das mit einer Reinstwasseranlage (Millipore-Q Plus) aufbereitet wurde, angesetzt wurden, lag der Blindwert bei 50 nmol/l.

Wie wichtig die ausschließliche Verwendung von "Milliporewasser" ist, zeigt der Vergleich von Abbildung 21 auf Seite 64 mit Abbildung 22 auf Seite 64, in einem Fall wurde das Reagenz mit bidestillierten, im anderen mit "Milliporewasser" angesetzt. Dieses wurde grundsätzlich zur Aufbereitung der anderen Reaktanden verwendet.

Der hohe Blindwert an Ammonium und die Verunreinigungen im bidest. Wasser beruhen vermutlich darauf, daß die vor die Destillation geschaltete Vollentsalzungsanlage in Spuren Monomere abgibt, oder aber sich diese bei der Benutzung unter Freisetzung von Ammonium zersetzen.

Es wurden daraufhin nicht nur alle Reaktanden, die für die analytische Bestimmung mittels HPLC/FLD benötigt werden, sondern auch alle anderen im Laufe der Arbeit verwendeten Lösungen, wie z.B. die Absorptionslösungen, mit Reinstwasser angesetzt. Auch wurden alle Glasgefäße mit diesem Wasser gespült.

6.1.3 Stabilität von Ammoniumlösungen geringer Konzentration

Schon zu Beginn der Ausarbeitung der HPLC-Analytik stellte sich heraus, daß die Kalibrierlösungen in Wasser nicht stabil sind. Auch in Teflongefäßen waren die wäßrigen Lösungen nicht stabil, was zu der Vermutung führte, daß es sich dabei um eine bakterielle Zersetzung des Ammoniums handelt. Diese These wurde durch spätere Versuche erhärtet. Im stark Sauren wie im stark Basischen bleiben die Lösungen im allgemeinen stabil; bakterielle Zersetzung tritt in diesen Medien nicht auf. Bei schwachen Säuren gibt es aber Unterschiede. So sind die Kalibrierlösungen von 0,1 molarer Phosphorsäure und 0,1 molarer Essigsäure mit pH-Werten von 1,7 und 3,0 nicht stabil, die von 0,1 molarer Borsäure mit pH 5,1 dagegen sind haltbar.

Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe eines Desinfektionsmittels, in diesem Fall Hg(I)-Salz, womit ebenfalls die bakterielle Zersetzung von Ammonium verhindert werden kann.

6.1.4 Untersuchungen zur Derivatisierung im sauren Medium

Zunächst war vorgesehen, als Absorptionsmittel und zur anschließenden analytischen Bestimmung H_2SO_4 [82],[20] zu verwenden. Dabei tritt aber das Problem auf, daß die Derivatisierung von sauren Lösungen nur möglich ist, wenn die Lösung vor Zugabe des Reagenz im HPLC neutralisiert wird, da die Pufferkapazität des Reagenz selbst zu klein ist.

Die pH-Abhängigkeit der Derivatisierung wird auch bei Goyal [40], Genfa [38] und Danielson [24] beschrieben.

Theoretisch ist es zwar leicht möglich, die H_2SO_4 zu neutralisieren und mit einem pH-Meter den pH-Wert zu verfolgen, aber dazu sind größere Lösungsmittelmengen notwendig, die

nicht zur Verfügung stehen, und es besteht wieder die Gefahr, daß Ammoniak aus der Laborumgebung in die zu messende Lösung diffundiert.

So wurde versucht, die Lösung durch Zugabe von NaOH mit dem Autosampler zu neutralisieren, was sich als wenig effektiv, wie auch, der Versuch über eine Veränderung des pH-Wertes des Natriumtetraboratpuffers, zu einer Lösung des Problems zu kommen.

Eine dritte Möglichkeit war die Verwendung einer schwächeren Säure für das Anreicherungsverfahren. Die Eignung verschiedener Säuren für die Ammoniakabsorption wird in Kapitel 6.2 diskutiert.

Im folgenden wurden nun einige schwächere Säuren auf ihre Qualifikation für die HPLC/FLD-Analytik getestet. Darunter waren Phosphorsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Chloressigsäure und Borsäure. Kriterien für die Einsetzbarkeit waren die Erstellung einer Kalibrierkurve im gewünschten Konzentrationsbereich von 100 nmol/l bis 10 μ mol/l, ihre Reproduzierbarkeit sowie die Stabilität der Kalibrierlösungen.

Bei der Auswertung dieser Versuche ergab sich folgender Sachverhalt: mit Chloressigsäure und Zitronensäure ließen sich keine guten, d.h. in diesem Fall, steilen Eichgeraden aufnehmen. Lösungen von Ammonium in Phosphorsäure und Essigsäure waren nicht stabil.

Für die analytische Bestimmung mit HPLC/FLD eignet sich als Lösungsmittel bei der Derivatisierung am besten Borsäure und Wasser/Hg(I), wobei das Fluoreszenzsignal bei Umsetzung in Borsäure etwas unter der bei Verwendung von Wasser liegt. Die geforderten Kriterien, Stabilität der Ammoniumlösungen, Erstellung von Kalibrierkurven und die Reproduzierbarkeit der Meßwerte, werden von beiden erfüllt.

Endgültige Arbeitsbedingungen

Zur Durchführung der Kalibrierung und weiterer Messungen wurden folgende Parameter für die Derivatisierung, die Trennung und die Identifizierung von Ammonium verwendet:

- Reagenzlösung: 50 mg ortho-Phthaldialdehyd wurden in 1 ml Methanol gelöst, 40 μ l Mercaptoethanol hinzugefügt und auf 10 ml Endvolumen mit 0,2 molarem Natriumtetraboratpuffer aufgefüllt.
- Mischungsverhältnis: Reagenz und Probelösung im Verhältnis 2:1
- Reaktionszeit vor Eintritt in die Säule: ca. 1 Minute
- Säule: 200 mm \times 2,1 mm ODS-Hypersil, 5 μ m von Hewlett Packard
- Eluent A: 1,5% THF in 10 mmol Phosphatpuffer (pH = 7,2 mit NaOH)
Eluent B: 65% Acetonitril in 10 mmol Phosphatpuffer (pH = 7,2 mit NaOH)
- isogradisches Mischungsverhältnis: 45% Eluent A zu 55% Eluent B
- Analysenzeit: 5 Minuten
- Anregungswellenlänge: 421 nm

- Emissionswellenlänge: 471 nm
- optischer Filter: 450 nm

6.1.5 Kalibrierung

Zur Aufstellung der Kalibrierkurve wurde eine Ammoniumstandardlösung von 1 mmol/l in 0,1 molarer Borsäure hergestellt. Um die gewünschten Konzentrationen zu erhalten, wurde die Standardlösung 1:100 mit Borsäure verdünnt. Mit diesen beiden Lösungen wurden dann alle weiteren Verdünnungen angesetzt.

Die Abbildung 23 und Abbildung 24 auf Seite 68 zeigen zwei Kalibrierkurven für unterschiedliche Konzentrationsbereiche.

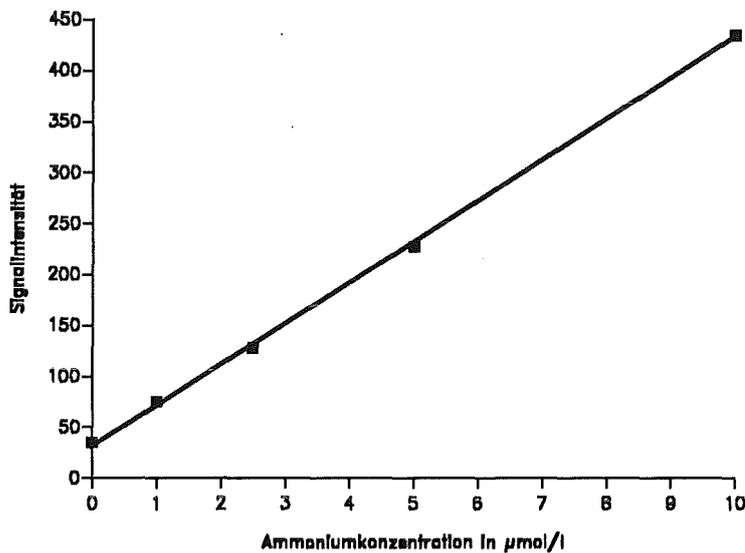


Abbildung 23. Eichgerade der Ammoniumbestimmung im Bereich 1-10 µmol/l: IE = Intensitäts-Einheiten; Achsenabschnitt $a = 32,3 \pm 2,9$ (IE); Steigung $b = 39,9 \pm 0,6$ (IE • L/µmol)

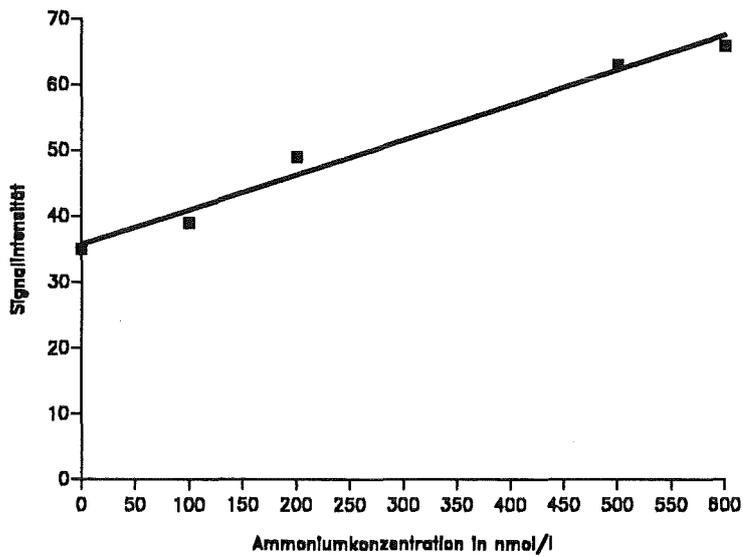


Abbildung 24. Eichgerade der Ammoniumbestimmung im Bereich 100-1000 nmol/l: IE = Intensitäts-Einheiten; Achsenabschnitt $a = 35,5 \pm 1,5$ (IE); Steigung $b = 0,05 \pm 0,004$ (IE \cdot L/ μ mol).

6.2 Optimierung des Anreicherungs-schrittes

6.2.1 Einleitung

Der aus Bodenproben ausgasende Ammoniak wird durch eine Gas-Flüssig-Absorption angereichert. Die Absorption in der Flüssigkeitsphase erfolgt dabei solange, bis eine Lösung mit für die Analytik ausreichender Konzentration entstanden ist. Diese Vorgehensweise wird sowohl bei den Versuchen angewendet, bei denen Luft die Bodenprobe durchströmt, wie auch bei Messungen der Diffusion aus Böden.

Für die Effektivität der Gas/Flüssig-Absorption entscheidend ist der Stoffübergang von Ammoniak aus der Gasphase in die Flüssigkeitsphase. Dieser Vorgang wird gemeinhin durch die Zweifilmtheorie [63],[112], [113] beschrieben. Für die Ammoniakabsorption ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion durch den gasseitigen Grenzfilm. Für einen hohen Wiederfindungsgrad sind folgende Verhältnisse günstig:

- eine große Phasengrenzfläche,
- eine geringe gasseitige Grenzfilmdicke und
- ein möglichst hohes Konzentrationsgefälle zwischen Gas- und Flüssigkeitsfilm.

Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde bereits in der Diplomarbeit [108] die Anwendung einer Füllkörperkolonne (Rieselturm) untersucht, in der das Gas im Gegenstrom zur

Flüssigkeit geführt wird (in der chemischen Technik bezeichnet man diese Absorbergefäße auch als Füllkörperrieselreaktoren). Im Gegensatz zur Waschflasche, die das einfachste Absorbergefäß darstellt, entsteht im Rieselturm durch die Füllkörper eine große Phasengrenzfläche. Das turbulent strömende Gas bewirkt zum einen eine geringe Grenzfilmdicke und zum anderen eine ständige Erneuerung der gaseitigen Phasengrenzfläche.

In der Diplomarbeit, wie auch bei ersten Versuchen im Rahmen der Dissertation, erwies sich die Oberflächensorption des Ammoniaks als eines der größten Probleme. Bei Verwendung eines Rieselturms aus Glas ergaben sich bei aufeinander folgenden Versuchen zum Teil Wiederfindungsgrade von weit über 100%. Die Sorptionsproblematik spielt vor allem beim Rieselturm eine gravierende Rolle, da hier weit größere Oberflächen vorliegen als bei Waschflaschen.

Deswegen wurde als Werkstoff für den Rieselturm und die Füllkörper (Raschigringe) Teflon eingesetzt.

Im Rieselturm wird das Sorbens im Kreis geführt, indem es am oberen Ende der Kolonne auf die Füllkörper aufgetropft und am unteren Ende mittels einer Schlauchpumpe entnommen wird. Der Gasstrom wird im Gegenstrom geführt.

6.2.2 Durchführung und Ergebnisse der einzelnen Meßreihen

Zum Beweis der in der Diplomarbeit [108] vermuteten besseren Eignung der Füllkörperkolonne im Gegensatz zur Waschflasche wurde der im weiteren beschriebene Versuch durchgeführt. Dieser diente ebenfalls zum Test eines weiteren Absorptionsgefäßes, des Thielert-Wäschers, der eine Weiterentwicklung der Waschflasche darstellt.

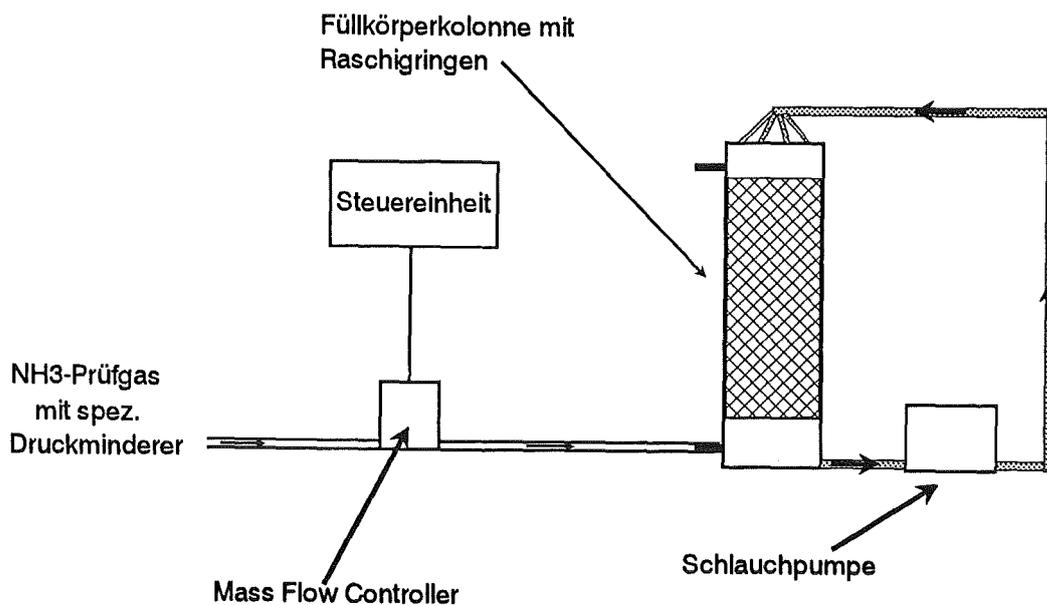


Abbildung 25. Versuchsaufbau zur absorptiven Anreicherung von Ammoniak

Neben dem Einfluß des Absorptionsgefäßes auf die Effektivität der Absorption sollten noch weitere Parameter untersucht werden, wie die Art des Sorbens, die Gasgeschwindigkeit mit der der zu absorbierende Ammoniak durch das Sorbens geleitet wird, die Absorptionszeit und die Geschwindigkeit, mit der das Sorbens durch den Teflonrieselturm gepumpt wird.

Alle Meßreihen, bis auf die mit Variation des Absorbergefäßes, wurden mit dem gleichen Versuchsaufbau wie in Abbildung 25 auf Seite 69 zu sehen, durchgeführt.

Dabei wurde Ammoniakprüfgas der Konzentration 1,6 ppm(v) mit einer bestimmten Gasgeschwindigkeit, meist 9,7 L/h, die durch einen Mass Flow Controller mit Steuergerät eingestellt wurde, in das Absorbergefäß geleitet und mit dem Sorbens in Kontakt gebracht. Alle Anlagenteile, mit denen das Ammoniakprüfgas während des Versuches in Kontakt kommt, bestehen aus Edelstahl oder Teflon.

Variation der Absorbergefäße

Bei dieser Meßreihe wurden die folgenden Absorptionsgefäße in ihrer Effektivität miteinander verglichen:

- eine Waschflasche mit Fritte,
- ein Thielert-Wäscher und
- ein Teflonrieselturm, gefüllt mit Teflonfüllkörpern.

Dazu wurde jedes der drei Absorbergefäße dreieinhalb Stunden mit Ammoniakprüfgas der Konzentration 1,6 ppm(v) beschickt. Die Menge des eingesetzten Absorptionsmittels (0,1 mol/l Borsäure) lag, bis auf den Thielert-Wäscher, der 110 ml Sorbens benötigte, bei 30 und 35 ml.

Bei allen Messungen mit der Füllkörperkolonne wurde zwischen den jeweiligen Anreicherungen ein Spülschritt geschaltet. Dabei wurden nochmals 30 ml Sorbens in den Rieselturm gefüllt und mit der Schlauchpumpe 10 Minuten durch den Turm gefördert.

Die Versuchsparameter wurden so gewählt, daß die zu erwartenden Konzentrationen der Absorptionslösungen mit der photometrischen Bestimmungsmethode gut zu messen waren.

Die Wiederfindungsgrade der Versuche erhält man aus dem Quotienten der gemessenen Ammoniakmenge und der maximal absorbierbaren Ammoniakmenge, die nach folgender Gleichung berechnet wird:

$$\frac{\text{Konz. d. Prüfgases } (\mu\text{l/l}) \times \text{Gasfluß (l/h)} \times \text{Abs.zeit (h)}}{\text{Molvolumen (l/mol)} \times \text{Einfüllmenge (l)}} = X \text{ } (\mu\text{mol/l})$$

Wie aus Tabelle 10 auf Seite 71 ersichtlich ist, ergaben sich für die beiden Wäschertypen Wiederfindungsgrade von 18% und 41% im Gegensatz zu 94% für den Teflonrieselturm.

Die Absorption von Ammoniak mit einer im Gegenstrom betriebenen Füllkörperkolonne, bei der der Übergang von Ammoniak aus der Gasphase über die gasseitige Grenzfläche in die Flüssigkeitsgrenzfläche beschleunigt wird, erreicht den höchsten Wiederfindungsgrad, was aus der theoretischen Überlegung zu erwarten war.

Tabelle 10. Wiederfindungsgrade der Absorption in verschiedenen Absorbergefäßen:

	Waschflasche mit Fritte	Thielert- Wäscher	Teflon- rieselturm
Füllmenge	35 ml	110 ml	30 ml
Versuchsergebnis in $\mu\text{mol/l}$	8,8 12,7 16,0	12,2 3,0 1,4 19,8	71,1 77,2 76,0 79,6
Mittelwert in $\mu\text{mol/l}$ + rel. St.abw.	$13 \pm 17\%$	$9 \pm 47\%$	$76 \pm 2\%$
100% = X $\mu\text{mol/l}$	69,2	22,0	80,8
Wiederfindungs- grad	18%	41%	94%

Die Verwendung einer Waschflasche, selbst mit Fritte, ist für Ammoniak und weitere Gase in diesen kleinen Konzentrationen aus diesem Grund nicht zu empfehlen.

Variation des Absorptionsmittel

Bei dieser Meßreihe wurden verschiedene Lösungsmittel auf ihre Effizienz bei der Absorption von Ammoniak getestet. Die Auswahlkriterien für die Absorptionsmittel waren bisherige Ergebnisse, Literaturvergleiche und theoretische Überlegungen. Faktoren wie die Stabilität der Säurekonzentration sowie die Stabilität der Ammoniumkonzentration in der jeweiligen Lösung (siehe Kapitel 6.1.3) sind für die Durchführung der späteren Messungen von Bedeutung.

Die Versuche wurden mit dem in Abbildung 25 auf Seite 69 gezeigten Aufbau mit dem Teflonrieselturm durchgeführt. Die Versuchsparameter wurden aus der vorhergehenden Meßreihe beibehalten. Als Sorbens wurden 0,1 molare Lösungen an Borsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Schwefelsäure, Chloressigsäure und Wasser, das mit Hg(I)-Salz zur Desinfektion versetzt wurde, verwendet. Tabelle 11 auf Seite 72 zeigt, daß alle Absorptionsmittel mit Ausnahme der Zitronensäure, einen Wiederfindungsgrad zwischen 90 und 100% erreichen. Für die Eignung einer Lösung ist somit nicht, wie man eigentlich erwarten würde, die Säurekapazität entscheidend. Die Wiederfindungsgrade sind fast gleich, obwohl Säuren mit sehr unterschiedlichen pK-Werten verwendet wurden.

Obwohl Borsäure nicht die höchste Absorptionseffektivität ergab, wurde sie als Sorbens für alle weiteren Messungen gewählt. Die gute Eignung der Borsäure für das analytische Bestimmungsverfahren mit HPLC, wie in Kapitel 6.1 erläutert, war hier entscheidend.

Tabelle 11. Wiederfindungsgrade der Absorption in verschiedenen Absorptionsmitteln:

	Borsäure	Essigsäure	Wasser/Hg	Zitronensäure	Schwefelsäure	Chloressigsäure
Meßwerte in $\mu\text{mol/l}$	71,0 77,2 76,0 79,6	62,1 71,4 66,5	65,9 60,2 56,8	39,2 49,0 40,2	65,1 63,7 64,3 61,1 59,6	66,0 68,0 72,7
Mittelwerte in $\mu\text{mol/l}$	76	67	61	43	63	69
rel. St.abw.	2%	4%	3%	7%	2%	3%
Füllmenge	30 ml	33 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml
100% = X $\mu\text{mol/l}$	80,8	73,4	69,2	69,2	69,2	69,2
Wiederfindungsgrade	94%	91%	88%	62%	91%	100%

Da die relativ gute Effizienz bei der Absorption von Ammoniak in Wasser erstaunte, wurde untersucht, inwieweit die Konzentration der Säure von Bedeutung ist. Dazu wurden zum Vergleich zur 0,1 molaren Borsäure Absorptionsversuche mit 0,01 molarer Borsäure durchgeführt. Der Wiederfindungsgrad war praktisch 100%.

Nachteilig ist, daß die 0,01 molare Borsäure weniger stabil ist als die 0,1 molare. In den folgenden Versuchen wurde deswegen mit der 0,1 molare Borsäure gearbeitet.

Variation der Absorptionszeit

Die Variation der Anreicherungszeit soll Aufschluß über die Absorptionskinetik geben. Ammoniak ist zwar in Wasser sehr gut löslich, aber durch Schwierigkeiten beim Stoffübergang könnte es bei den für diese Meßreihen eingesetzten kurzen Absorptionszeiten zu einer unvollständigen Absorption kommen.

Bei dieser Meßreihe wurden Absorptionszeiten zwischen 30 und 210 Minuten gewählt.

Wie Tabelle 12 auf Seite 73 zeigt, erhöht sich zwar mit zunehmender Absorptionszeit der Wiederfindungsgrad, doch erreicht er selbst bei der längsten hier verwendeten Meßdauer noch nicht 100%. Die Steigung der Wiederfindungsgrade bei der Meßdauer von 180 auf 210 Minuten liegt innerhalb der Meßwertstreuung.

Die Ergebnisse zeigen auch einige Schwankungen der ganzen Untersuchungen; die relativ unerfreulich großen Streuungen, selbst bei Versuchen ohne die Komplexität einer Bodenprobe. Für die Bodenuntersuchungen sind die hier verwendeten Zeiten von 3-4 Stunden viel zu kurz, da die Ammoniakkonzentration im Bodengas wesentlich kleiner ist, als die des ver-

wendeten Prüfgases. Die Anreicherungszeit für die Feld- und Laborversuche wurde auf 24 Stunden festgelegt. Die Wahl dieser Zeit ist auch dadurch begründet, daß bei Untersuchungen in der Natur zweckmäßig über die durch den Tag-Nacht-Rhythmus bedingte Variabilität integriert wird.

Tabelle 12. Wiederfindungsgrade bei der Variation der Absorptionszeit:

Meßzeit	30 Minuten	60 Minuten	180 Minuten	210 Minuten
Meßwerte in $\mu\text{mol/l}$	7,9	19,6	53,8	71,1
	8,1	14,0	56,0	77,2 76,0 79,6
Mittelwert in $\mu\text{mol/l}$ + rel. St.abw.	$8 \pm 1\%$	$17 \pm 14\%$	$55 \pm 2\%$	$76 \pm 2\%$
100% = X $\mu\text{mol/l}$	9,9	19,8	59,3	80,8
Wiederfindungs- grade	81%	85%	93%	94%

Variation der Geschwindigkeit des Absorptionsmittelumlaufs

Für die Absorption von Ammoniak spielt zwar der gasseitige Grenzfilm die entscheidende Rolle, doch muß auch eine ständige Erneuerung des flüssigkeitsseitigen Grenzfilms gewährleistet sein. Dieser hängt von der Strömungsgeschwindigkeit des Sorbens ab.

Bei dieser Meßreihe betrug die Absorptionszeit 3 Stunden. Als Sorbensfluß wurden 15,5 und 35 ml/min eingestellt. Alle weiteren Parameter blieben unverändert.

Wie Tabelle 13 auf Seite 74 zeigt, erreicht man mit einem Sorbensfluß von 35 ml/min und den eingestellten anderen Parametern einen fast 100%-igen Wiederfindungsgrad.

Tabelle 13. Wiederfindungsgrade bei der Variation des Sorbensflusses:

	Sorbensfluß von 15,5 ml/min	Sorbensfluß von 35 ml/min
Meßwerte in $\mu\text{mol/l}$	53,8 56,0 54,9	58,4 59,4 58,9
Mittelwert in $\mu\text{mol/l}$ + rel. St.abw.	$55 \pm 1\%$	$59 \pm 2\%$
100% = X $\mu\text{mol/l}$	59,3	59,3
Wiederfindungs- grade	93%	99%

Variation des Gasflusses

In dieser Meßreihe wurde untersucht, welchen Einfluß die Geschwindigkeit, mit der das Prüfgas durch die Füllkörperkolonne geleitet wird, auf die absorbierte Ammoniakmenge besitzt.

Es ist anzunehmen, daß bei einer Grenzgeschwindigkeit x die Absorptionseffektivität abnimmt. Hier wird der gasförmige Ammoniak schneller durch die Kolonne transportiert, als es ihm möglich ist, in die flüssige Phase zu diffundieren.

Tabelle 14. Wiederfindungsgrade bei der Variation des Gasflusses:

Gasfluß	9,7 L/h	19,4 L/h	97 L/h
Meßwerte in $\mu\text{mol/l}$	80 71	132 142	98 203
Mittelwert in $\mu\text{mol/l}$	75	137	151
100% = X $\mu\text{mol/l}$	80,8	138,5	692,4
Wiederfindungs- grade	94%	99%	22%

Tabelle 14 zeigt, daß zwischen einem Gasfluß von 9,7 L/h und 19,7 L/h kein signifikanter Unterschied besteht, wo hingegen bei 97 L/h eine starke Abnahme eintrat. Verwendet wurde hinterher ein Gasfluß von 9,7 bzw. 10 L/h.

6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß Füllkörperkolonnen am geeignetsten für die Absorption von Ammoniak sind. Als zu empfehlende Versuchsparameter ergaben sich:

- 0,1 molare Borsäure als Sorbens,
- ein Gasfluß von 10 l/h,
- eine Sorbensgeschwindigkeit von 35 ml/min und
- eine Absorptionszeit von 24 Stunden.

Entscheidend für die Reproduzierbarkeit und die daran anschließende Interpretation der Meßwerte ist, daß die Be- und Entleerung, vor allem die Entleerung des Rieselturms, immer auf die gleiche Art geschieht und zwischen den Anreicherungsversuchen der Rieselturm gespült wird.

Unter den genannten Arbeitsbedingungen ist eine Streuung von 4% und ein Wiederfindungsgrad zwischen 90 und 100% zu erwarten.

Auf die Verfeinerung dieses analytischen Verfahrens derart, daß entweder der Wiederfindungsgrad in die Nähe von gleichmäßig 100% gebracht wird oder aber eine Einstellung gesucht wird, bei der sich ein konstanter niedriger Wiederfindungsgrad zeigt, wurde verzichtet - weil wie sich später noch zeigt - die Unterschiede bei der Bodenmessung, zu verschiedenen Zeiten und Standorten, erheblich größer waren, teilweise bis 100%, und es wenig Sinn macht, einen Zahlenwert größerer Variabilität mit größter Genauigkeit zu ermitteln.

6.3 Versuchsaufbau der Anreicherungs-methode im Laboratorium

Aus den in den letzten Kapiteln erarbeiteten Teilschritten setzt sich das Anreicherungsverfahren zusammen, deren Versuchsaufbau im folgenden beschrieben wird.

Für die Untersuchungen der Freisetzungsraten von Bodenproben wurde der in Abbildung 26 auf Seite 76 gezeigte Aufbau angewandt. Darin wurden für die Bodenprobe zwei verschiedene Einsätze verwendet, zum einen eine Glassäule und zum anderen eine Diffusionszelle, die beide in Abbildung 27 auf Seite 76 skizziert sind.

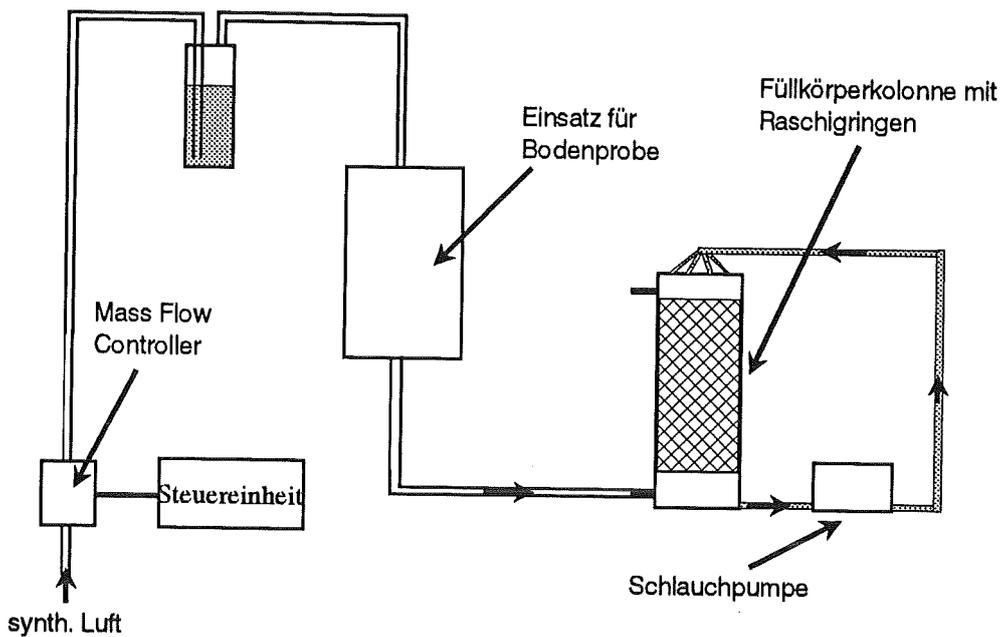


Abbildung 26. Diskontinuierliche Labormethode

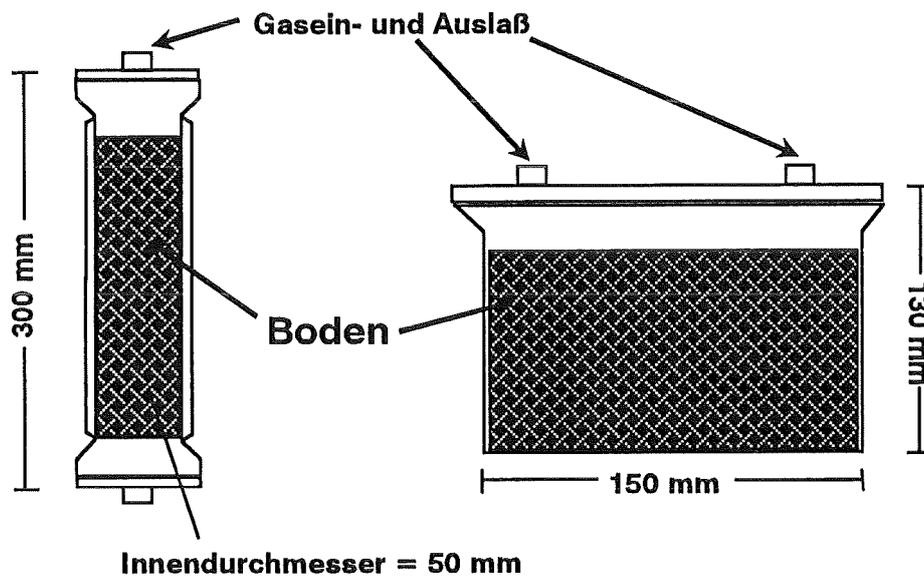


Abbildung 27. Glassäule und Diffusionszelle: für den Einsatz bei der diskontinuierlichen Labormethode

Bei der ersten Variante dieses Aufbaus, der Bodensäule, wird der im Boden produzierte Ammoniak durch das durch den Boden strömende Gas (synthetische Luft) mitgerissen. Der Stofftransport erfolgt hier konvektiv.

Bei der zweiten Variante, Einsatz der Diffusionszelle, wird der Boden mit synthetischer Luft überströmt. Hier erfolgt der Stofftransport des Ammoniaks aus dem Boden diffusiv.

Die mit Ammoniak beladenen Gasströme der Geschwindigkeit 10 L/h werden dann in die Füllkörperkolonne geleitet und in 0,1 molarer Borsäure mit einer Effektivität von ca. 90-

100% absorbiert. Das Sorbens wird im Gegenstrom mit einem Fluß von 15,5 oder 35 ml/min geführt. Nach einer Anreicherungszeit von in der Regel 24 Stunden wird das in der Absorberkolonne vorliegende Sorbens gewechselt. Auf einen Spülschritt wurde in diesem Fall verzichtet, da es sich nicht um einen Neustart des Versuchs handelt, sondern um eine Fortsetzung des Langzeitversuchs.

Das Absorptionsmedium wurde dann analytisch, entweder mit der photometrischen oder der ausgearbeiteten HPLC/FLD-Methode, aufgearbeitet.

Die Ammoniumkonzentration, die man bei der Analytik in $\mu\text{mol/L}$ erhält, wurde dann mit folgender Gleichung in eine Freisetzungsrates mit der Einheit $\mu\text{g}/(\text{h kg})$ umgerechnet:

$$\text{Freisetzungsrates } (\mu\text{g}/(\text{h kg})) = \frac{\text{Konz. } (\mu\text{mol/L}) \cdot \text{Molvol. } (\text{g/mol}) \cdot \text{Sorbensmenge (L)}}{\text{Zeit (h)} \cdot \text{Bodenmenge (kg)}}$$

Die Methode diene vornehmlich als Vergleichsverfahren für die kontinuierliche Labormethode. Es wurden keine eigenständigen Versuche durchgeführt bzw. nur solche, bei denen die einzelnen Methoden (kontinuierliche Labormethode, diskontinuierliche Labormethode und diskontinuierliche Freilandmethode) miteinander verglichen werden konnten. Über diesen Vergleich sollen die Stärken und Schwächen der Methode und weitere Aspekte der NH_3 -Meßtechnik aufgezeigt werden.

6.4 Versuchsaufbau der Freilandmessungen

In der Diplomarbeit [108] wurde bereits mit zwei Freilandmethoden mit stationären Absorbern (Diffusionsmethode, Konvektivmethode) experimentiert. Beide Methoden basieren auf einem für die CO_2 -Bestimmung erprobten Verfahren, der Glockenmethode [29]. Sie brachten aber Ergebnisse, die sich um den Faktor 10 unterschieden.

Um dieser Diskrepanz nachzugehen, wurde eine dritte Methode, die Kopplung des bei der Laboranreicherung auf seine Wirksamkeit getesteten Rieselturms mit einer Glocke, eingeführt und erprobt. Da der Wiederfindungsgrad des Rieselturms bekannt ist, bestand Hoffnung, verlässliche Werte für die Emissionsrate des Bodens zu erhalten.

Bei allen drei Methoden besteht grundsätzlich immer das Problem der örtlichen Bodeninhomogenität, weswegen jeweils drei Parallelmessungen zum Zwecke der Absicherung der Meßergebnisse vorgenommen wurden.

6.4.1 Versuchsaufbau und Durchführung für die Methoden mit stationären Absorbern

Da die Emissionsrate des Bodens an Ammoniak je Flächeneinheit gemessen werden soll, muß die Bodenoberfläche, über der die Gasphase mit dem Absorber in Kontakt steht, begrenzt werden. Dadurch wird auch eine Abgrenzung des zu messenden Gasraumes gegenüber der Atmosphäre impliziert. Zu diesem Zweck wurden zylindrische Edelstahlhauben

(Innendurchmesser = 505 mm, Fläche = 0,2 m², Höhe = 200 mm) verwendet. Edelstahl wird eingesetzt, da es wie Teflon eine geringere Ammoniakadsorption erwarten läßt.

Bei der Diffusionsmethode wurden Glasschalen mit Absorberlösung auf einem Dreifuß unter die Stahlhaube gestellt.

Bei der Konvektivmethode wurden die Gasphasen über der Absorptionsschale zusätzlich vermisch. Dies wurde durch Einsatz von Ventilatoren, die mittels einer 12 V-Batterie gespeist werden, erreicht. Über einen Spannungsregler konnte die Drehzahl der Ventilatoren variiert werden. Der Aufbau dieser beiden Methoden ist in Abbildung 28 dargestellt.

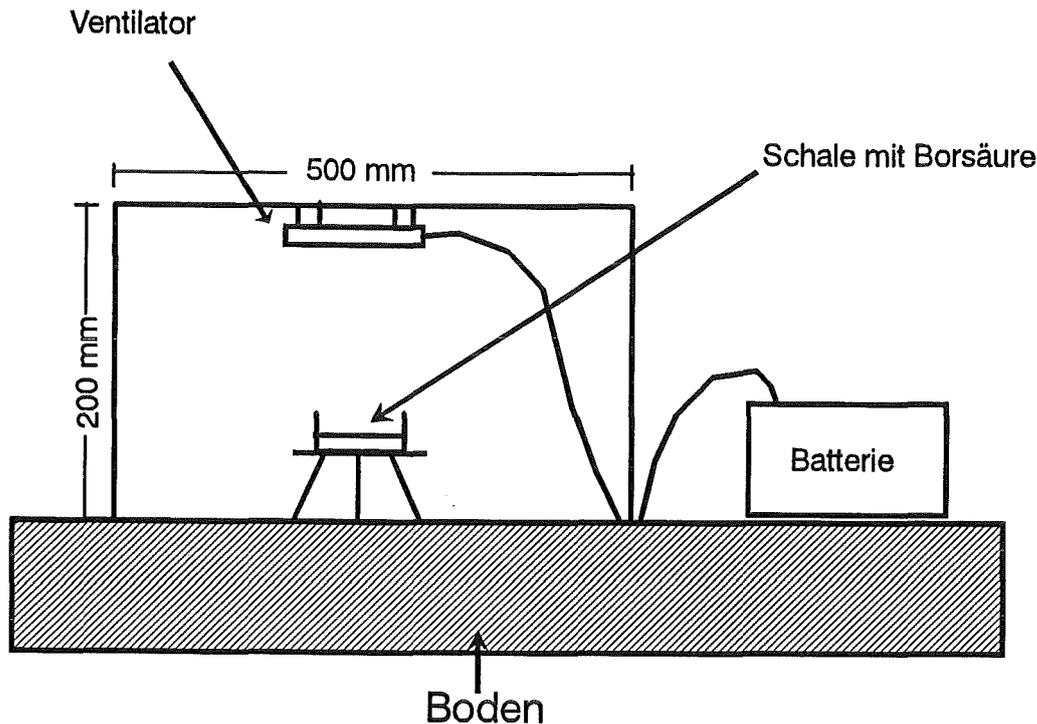


Abbildung 28. Freilandverfahren: Diffusions- und Konvektivmethode: Bei der Diffusionsmethode entfällt der Ventilator.

6.4.2 Versuchsaufbau und Durchführung der Rieselturmmethode

Für diese Methode wurden die Metallhauben mit einem Gasein- und -auslaß versehen. Die Luft wurde mit einer Membranpumpe aus der Haube angesaugt, durch die Füllkörperkolonne gefördert und wieder in die Haube zurückgeleitet. Das Verfahren mit Gasrückführung hatte den Vorteil, daß soweit wie möglich nur die reine Diffusion erfaßt, d.h. keine Boden- oder Umgebungsluft angesaugt wurde.

Als Material für die Schlauchleitungen des Gaskreislaufes wurde Teflon gewählt, um auch hier - wie in der Kolonne - die Adsorption so klein wie möglich zu halten. Eine Ausnahme bildeten die Schläuche der Schlauchpumpe, hier war die Verwendung von Teflon wegen mangelnder mechanischer Beständigkeit nicht möglich.

Im Gegensatz zur Anwendung des Rieselturms im Labor, bei dem der notwendige Gasstrom durch die Druckgasflasche erzeugt wurde, mußte hier mit einer Membranpumpe gearbeitet

werden. Da keine Pumpe mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 6 L/h zur Verfügung stand, wurde der Gasfluß mit einem Drosselventil auf die gewünschte Geschwindigkeit reduziert.

Um die emittierte Ammoniakmenge vollständig im Rieselturm anzureichern, sollte das Gasvolumen der Haube möglichst oft ausgetauscht werden. Um ein mehrmaliges Durchspülen der Hauben zu erreichen, mußte der Gasfluß durch den Absorber möglichst hoch, das Haubenvolumen möglichst klein und die Versuchsdauer so lang wie möglich angesetzt werden. Schwierigkeiten traten bei Vorversuchen durch zu hohen Gasfluß auf, der zum Austrag von Flüssigkeit aus der Füllkörperkolonne und zur Verfälschung der Meßwerte führte. Die tatsächlich im Rieselturm aufgenommene Menge an Ammoniak war nicht mehr bestimmbar. Die Überprüfung der Durchflußkonstanz von 6 L/h mit Membranpumpen führte zu einer Schwankung von 6% über 30 Stunden.

Bei den Messungen wurde mit den folgenden Parametern gearbeitet:

- Der Gasfluß der Membranpumpen wurde auf 6 L/h eingestellt,
- die Höhe der Stahlzylinder wurde von 200 mm auf 60 mm reduziert, die Fläche von 0,2 m² beibehalten, das Volumen senkte sich so von 40 L auf 12 L und
- die Versuchsdauer betrug 24 Stunden (Angabe des Tagesmittelwertes der NH₃-Emission).

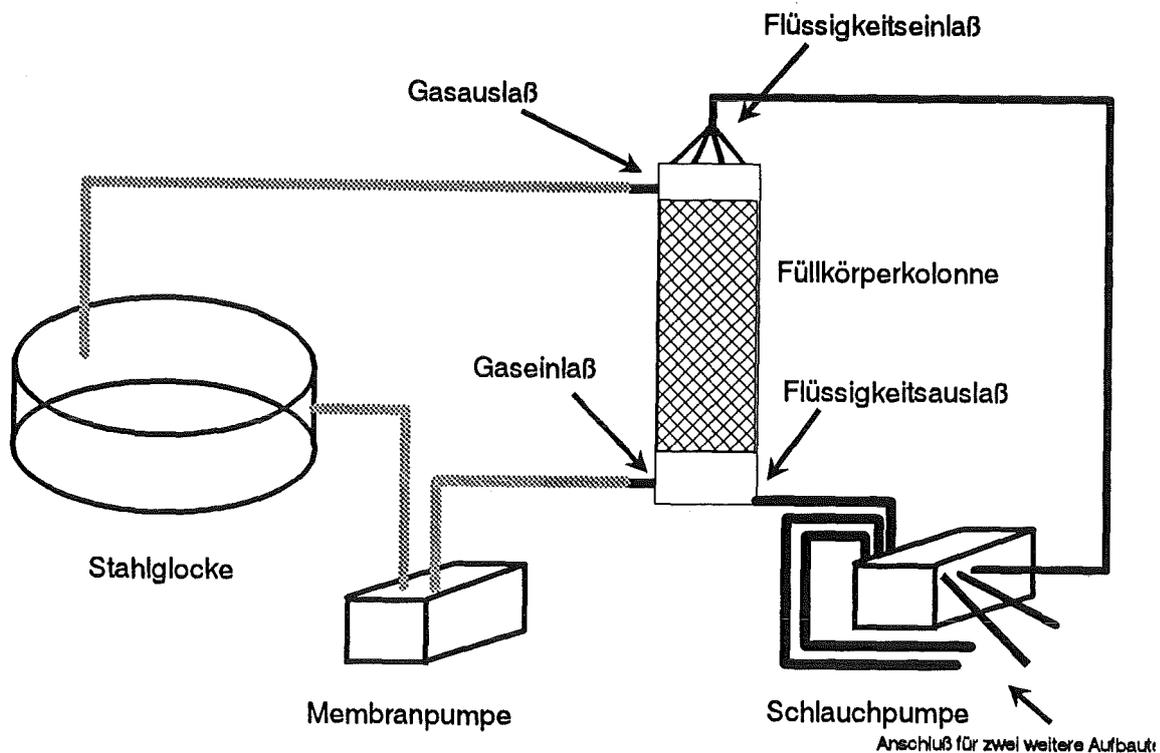


Abbildung 29. Freilandverfahren: Rieselturmmethode:

Mit der folgenden Gleichung wurde die in $\mu\text{mol/L}$ nach der analytischen Bestimmung erhaltene Ammoniumkonzentration in eine Emissionsrate ($\mu\text{g}/(\text{h m}^2)$) umgerechnet:

$$\text{Emissionsrate } (\mu\text{g}/(\text{h m}^2)) = \frac{\text{Konz. } (\mu\text{mol/L}) \cdot \text{Molvol. } (\text{g/mol}) \cdot \text{Sorbenmenge } (\text{L})}{\text{Zeit } (\text{h}) \cdot \text{Haubenfläche } (\text{m}^2)}$$

6.5 Qualitativer Vergleich der mit MIPAN und der Anreicherungs-methode gemessenen Freisetzungsraten

In diesem Kapitel sollen die mit der kontinuierlichen Labormethode gewonnenen Freisetzungsraten mit denen der diskontinuierlichen Anreicherungs-methode verglichen werden. Ein direkter Vergleich war aufgrund der anderen Art der Versuchsdurchführung (kontinuierlich und diskontinuierliches Spülen der Bodenprobe), bzw. wegen der Nitrifikation, die wie in Kapitel 5 erwähnt, die Anreicherung von Ammoniak nicht gewährleistet, nicht möglich. So sollen die Versuchsergebnisse qualitativ miteinander verglichen werden.

6.5.1 Durchführung

Dazu wurden auf dem Gelände des Kernforschungszentrum Karlsruhe frisch genommene Bodenproben in verschiedene Einsätze (Säule oder Diffusionszelle) gefüllt. Anschließend wurden die Messungen, wie bereits beschrieben, durchgeführt. Beim Anreicherungsverfahren wurde die Bodenprobe 24 Stunden durchspült, der emittierte Ammoniak über diese Zeit angereichert und anschließend detektiert.

Bei der kontinuierlichen Meßmethode wurde mit Spül- und Standzeiten gearbeitet. Die Freisetzungsrate wurde aus der mittleren Konzentration der stationären Emission gewonnen, was dem Ammoniakfreisetzungspotential entspricht.

6.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Für den ersten Versuch wurde die zuvor frisch geholt Bodenprobe in zwei Säulen gefüllt.

Tabelle 15. Verfahrensvergleich zwischen der kont. und diskont. Labormethode: bei beiden Fällen wurde die Säule als Probegefäß verwendet

Meßtag	MIPAN (Säule/ 60 L/h)	Anreicherung mittels Rieselturm (Säule/ 10 L/h)
1	$0,6 \pm 0,2 \mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$	$0,3 \mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$
2	$0,7 \pm 0,4 \mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$	$0,2 \mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$
3	$0,6 \pm 0,2 \mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$	$0,1 \mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$

Tabelle 15 zeigt die mit den beiden Methoden gewonnenen Freisetzungsraten auf. Die beiden Meßgrößen unterscheiden sich ungefähr um den Faktor 3, wobei man bei der diskontinuierlichen Methode davon ausgehen kann, daß annähernd 100% des emittierten Ammoniaks auch wirklich in der Vorlage absorbiert werden (Kapitel 6). Beim MIPAN-Verfahren wurde die Freisetzungsrates aus der stationären Emission nach einer Spülzeit von je 1 Stunde ermittelt, während die Anreicherungsverfahren mit einer Zeitspanne von 24 Stunden arbeiteten. Der Unterschied rührte wohl daher, daß sich bei der Messung mit MIPAN nach einer Stunde noch kein endgültig stationärer Zustand ausgebildet hatte.

Bei einer Verlängerung der Spülzeit ergibt sich zwar eine Annäherung der gemessenen Freisetzungsraten, doch würden sich gleichzeitig so niedrige Konzentrationen ergeben, daß sie meßtechnisch nicht mehr einbandfrei erfaßbar wären.

Das wichtigste Ziel der Erfassung von NH_3 -Emissionsraten im Freiland impliziert folgende Bedingungen für das Meßverfahren:

- ausreichende Meßempfindlichkeit,
- erreichbar unter praktischen Bedingungen und
- unter möglichst geringen Störungen der Bodenverhältnisse.

Um die Freilandergebnisse mit den Laborergebnissen vergleichen zu können, sollten auch vergleichbare Meßverfahren zur Anwendung gelangen. Aus diesem Grund wurde im weiteren nur noch die Anreicherungs-methode verwendet.

Da eine Probenahme durch Überströmung weniger Störungen als die forcierte Durchströmung des Bodens verursacht, stellt diese Variante, die mit Hilfe der Diffusionszelle verwirklicht wurde, eine bessere Annäherung an die Meßbedingungen im Freiland dar. In der Diffusionszelle wurde der Boden nicht durchspült sondern mit synthetischer Luft überspült, was bedeutet, daß wie im Freilandversuch der Ammoniak aus dem Boden an die Bodenoberfläche diffundiert und dann vom Gasstrom aufgenommen wird.

Ein Vergleich der beiden Probenahmegefäße bei der Anreicherung mittels Rieselturm ergibt die Ergebnisse in Tabelle 16. Zwischen den Meßergebnissen der Diffusionszelle und der Säule tritt ein Faktor 3 bis 5 in den Freisetzungsraten auf. Die bei Einsatz der Diffusionszelle gefundenen kleineren Freisetzungsraten entsprechen den Erwartungen.

Tabelle 16. Vergleich des Probenahmegefäßes bei Anreicherung mittels Rieselturm:

Meßtag	Diffusionszelle	Säule
1	0,07 $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$	0,4 $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$
2	0,06 $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$	0,3 $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$
3	0,03 $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$	0,1 $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$

7. Die NH₃-Emissionsrate aus Freilandversuchen und die Korrelation mit der Freisetzungsrate (Labor)

7.1 Einleitung

Die Notwendigkeit von Feldversuchen ergibt sich daraus, daß bei Laborversuchen zuvor in die Natur eingegriffen wurde, also die natürlichen Bedingungen nicht mehr vorliegen. Durch Entnahme, Transport, Lagerung und Handhabung können sich Bodenparameter wie Temperatur oder pH-Wert verändern.

Dem hingegen wird bei Feldversuchen der Boden in seiner natürlichen Umgebung und Zusammensetzung belassen.

So kann eine, je nach Verfahren dem wahren Wert der Emission sehr nahe kommende Emissionsrate gemessen werden. Um dieses Ziel zu erreichen wäre es am idealsten, wenn man das Gleichgewicht des Bodens mit seiner Umgebung bei der Messung in keiner Weise stören müßte.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten drei verschiedenen Freilandmethoden wird bei allen dreien auf die gleiche Art und Weise das natürliche Gleichgewicht gestört. Dies geschieht, in dem eine Stahlglocke über die zumessende Bodenfläche gesetzt wird.

Durch diesen grundsätzlichen Versuchsaufbau ist der Kontakt der Bodenoberfläche mit Tageslicht, momentanen Niederschlägen und Wind unterbunden.

Zwei der drei Methoden, die Diffusionsmethode und die Konvektivmethode, wurden bereits in der Diplomarbeit [108] ausgearbeitet. Um eine vielleicht noch wirkungsvollere Anreicherung zu erhalten, wurde ein drittes Verfahren entwickelt und geprüft, bei dem die Anreicherung mittels Füllkörperkolonne (Kapitel 6) mit der Haubenmethode gekoppelt wurde.

Mit der Füllkörperkolonnenmethode, sie wird hier kurz als Rieselturmmethode bezeichnet, sollte ein einfacher Vergleich zwischen der Labor- und Freilandanwendung herbeigeführt werden können

Die Versuchsaufbauten der drei Methoden sind in Abbildung 28 auf Seite 78 und Abbildung 29 auf Seite 79 dargestellt.

7.2 Überlegungen zu den Arbeitsbedingungen der Freilandmethoden

Die Hauben wurden zum Zeitpunkt 0 auf den Boden aufgesetzt, womit ein Luftvolumen mit der atmosphärischen Konzentration an Ammoniak abgegrenzt wurde. Das Luftvolumen unter der Glocke stand in einem quasi stationären Zustand der Emission von Ammoniak aus dem Boden und dessen Abtransport in fernere Bereiche.

Bei laufendem Abtransport des emittierenden Ammoniak unter der Glocke besteht weiterhin ein Konzentrationsgradient zwischen Bodenluft und der Luft in der Haube.

Bei einem ruhenden System würde, durch den emittierenden Ammoniak die Konzentration unter der Glocke ansteigen, bis ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration an Ammoniak im Bodengas und unter der Glocke erreicht wäre.

Dieser Vorgang wurde bei den drei Verfahren jedoch dadurch unterbrochen, daß entweder ein Absorber in die Glocke eingebracht oder das Gas unter der Glocke durch einen Absorber geleitet wurde.

Es lassen sich drei Fälle unterscheiden, wobei n_1 die durch Absorption aus dem Gasvolumen abtransportierte Stoffmenge an Ammoniak ist und n_2 die zur selben Zeiteinheit aus dem Boden in die Glocke emittierte Ammoniakstoffmenge ist:

1. $n_1 > n_2$

Hierbei sinkt die Ammoniakkonzentration in der Glocke ab. Gemessen wird der unter einem größeren Konzentrationsgradienten austretende NH_3 und ein Teil der Ammoniakmenge, die im Gasvolumen der Glocke vor Versuchsbeginn bereits enthalten war.

Dies führt dazu, daß die gemessene Emissionsrate über der realen liegt.

2. $n_1 = n_2$

Die Ammoniakkonzentration unter der Glocke bleibt während der gesamten Versuchsdauer konstant. Im Absorber wird nur der emittierende NH_3 absorbiert.

3. $n_1 < n_2$

Die Emissionsrate ist größer als die absorbierte Stoffmenge. Ammoniak reichert sich in der Glocke an, da die absorbierte Menge kleiner ist als die emittierte. Das bedeutet, die Emission aus dem Boden wird durch den niedrigen Konzentrationsgradienten behindert und die gemessene Emissionsrate liegt zu tief.

7.3 Durchführung und Ergebnisse

Es wurden zwei Meßreihen durchgeführt, die eine im November/ Dezember und die andere im Juni/ Juli. Bei der Ersten wurde zur gleichen Zeit und auf der gleichen Wiese mit den drei Methoden gearbeitet. Bei der Zweiten wurde, da die Diffusionsversuche deutlich kleinere Emissionsraten lieferte als die beiden anderen, nur noch mit der Konvektiv- und der Rieselturmmethode gemessen.

In der praktischen Anwendung zeigte sich jedoch, daß die Rieselturmmethode unter Freilandbedingungen sich als zu störanfällig herausstellte. Aufgrund dessen sind die Werte in Tabelle 17 auf Seite 85 nicht immer Mittelwerte aus drei Parallelmessungen.

Auch wenn die Rieselturmmethode theoretisch die besten Ergebnisse erwarten ließe, mußte wegen ihrer praktischen Unzuverlässigkeit einer einfacheren Methode der Vorzug gegeben werden. Die Konvektivmethode stellte sich schließlich als die praktikabelste Lösung heraus, in dem sie höhere Werte und somit besser auswertbare Werte lieferte als die Diffusionsmethode und andererseits von großer Zuverlässigkeit war.

Tabelle 17. Gegenüberstellung der Emissionsraten aus den Freilandmethoden:

Datum	Bodenfeuchte	Bodentemp.	Diffusionsmethode in $\mu\text{g}/\text{h m}^2$	Konvektivmethode in $\mu\text{g}/\text{h m}^2$	Rieselturnmethode in $\mu\text{g}/\text{h m}^2$
12.11.92	21 %	-	< 0,1	-	11 ± 1
16.11	22 %	6°C	$0,3 \pm 0,5$	-	-
18.11	-	-	< 0,1	-	-
19.11	22 %	8°C	-	-	$1,6 \pm 0,6$
24.11	21 %	9°C	$0,3 \pm 0,1$	-	$3,7 \pm 5$
25.11	19 %	8°C	-	-	$5,7 \pm 5$
26.11	21 %	10°C	-	-	$4,2 \pm 2,5$
1.12	21 %	-	0,4	$1,8 \pm 2,3$	$4,1 \pm 2$
2.12	23 %	-	< 0,1	4,4	$2,9 \pm 2,8$
3.12	20 %	10°C	< 0,1	$1,0 \pm 0,4$	$2,7 \pm 1,8$
7.12	-	8°C	0,2	$0,6 \pm 0,6$	-
8.12	20 %	5°C	0,3	$0,7 \pm 0,07$	$3,3 \pm 3$
9.12	-	4°C	< 0,1	$0,2 \pm 0,05$	$2,1 \pm 1$
10.12	17 %	4°C	< 0,1	$0,3 \pm 0,3$	-
			Mittelwert = $0,2 \mu\text{g}/\text{h m}^2$	Mittelwert = $1,3 \mu\text{g}/\text{h m}^2$	Mittelwert = $4,1 \mu\text{g}/\text{h m}^2$
22.6.93	14 %	21 °C		$7,3 \pm 0,5$	$4,8 \pm 3,1$
23.6	18 %	25 °C		$3,5 \pm 1,4$	$4,0 \pm 1,9$
24.6	-	-		$6,7 \pm 6,1$	-
25.6	-	24 °C		$9,5 \pm 4,5$	$2,4 \pm 1,7$
29.6	14 %	-		$1,8 \pm 1,5$	-
30.6	-	-		$1,2 \pm 0,6$	-
1.7	12 %	27 °C		$2,1 \pm 0,9$	-
2.7	-	-		$3,9 \pm 0,6$	-
6.7	-	28 °C		$2,9 \pm 1,1$	-
7.7	-	22 °C		$0,5 \pm 0,1$	-
				Mittelwert = $3,9 \mu\text{g}/\text{h m}^2$	Mittelwert = $3,7 \mu\text{g}/\text{h m}^2$

Die bei den beiden Meßreihen der Konvektivmethode zwischen Winter und Sommer gefundenen Unterschiede in den Emissionsraten sind auf die unterschiedlichen biologischen Aktivitäten zurückzuführen.

Die Schwankungsbreite bewegte sich bei drei gleichzeitig durchgeführten Messungen zwischen 10 und 100 %. Als Ursachen sind Bodeninhomogenitäten zu vermuten.

7.4 Vergleich der Freiland- mit der Labormethode

Die im Labor an isolierten Bodenproben gemessenen Freisetzungsraten wurden mit den zur gleichen Zeit auf dem selben Boden (Wiesenboden des Kernforschungszentrums Karlsruhe), in Freilandmessungen erfaßten Emissionsraten verglichen.

Die Emissionsraten der Freilandmessung wurden mit der Ventilatormethode gewonnen. Verglichen wurden die Freilandmessungen mit den im Labor durch Anreicherung im Rieselturm gemessenen Freisetzungsraten.

Um die mit unterschiedlichen Methoden gemessenen Freisetzungsraten (Durchspülen der Bodenprobe im Labor und Diffusion aus dem Boden im Freiland) besser miteinander vergleichen zu können, wurde die Diffusionszelle, bei der der Boden nur überströmt wird, bei dem Laborverfahren eingesetzt. Sie sollte ein Bindeglied zwischen Laborwerten und Freilandwerten sein.

Die in Tabelle 18 auf Seite 86 aufgeführten Freisetzungsraten aus dem Laborverfahren wurden auf die Einheit $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ umgerechnet. Dazu wurde die Annahme aus Kapitel 2.2.2, daß Ammoniak aus einer Bodentiefe von 10 cm an die Bodenoberfläche diffundiert, und daß die Dichte des Bodens $1,6 \text{ g}/\text{cm}^3$ ist, verwendet. Die emittierende Schicht enthält also pro Quadratmeter 160 kg Boden. Mit diesem Faktor wurden die Freisetzungsraten von $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{kg})$ in $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ umgerechnet.

Tabelle 18. Vergleich der Emissionsraten aus dem Freiland- und Laborverfahren:

Datum der Meßtage	Laborverfahren (Rieselturmmethode) in $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$	Freilandverfahren (Konvektivmethode) in $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$
	mit Säule	
13.7	48	0,9
14.7	32	1,2
15.7	16	-
	mit Säule	
22.6	64	7
23.6.	48	4
24.6.	16	7
	mit Diffusionszelle	
30.6	11	1,8
1.7.	10	1,2
2.7.	5	2,1

Während die mit Säule ermittelten Werte (gestörte Bodenproben) im Vergleich zum Freiland um den Faktor 32 bzw. 7 differierten, ergaben sich bei Anwendung der naturnahen Diffusionszelle Unterschiedsfaktoren von lediglich im Schnitt von 4,5.

Dabei sind die im Freiland gewonnenen Ergebnisse eher etwas zu niedrig, da durch die Meßanordnung, wie zuvor diskutiert, vermutlich nicht der gesamte emittierte Ammoniak erfaßt wird. Die NH_3 -Freisetzung im Laborversuch wird demgegenüber nahezu komplett erfaßt.

Diese Übereinstimmung war keineswegs selbstverständlich. Sie zeigt, daß die angewendeten Meßverfahren zur Bestimmung des in natürlichen Prozessen freigesetzten Ammoniaks geringer Konzentration geeignet sind.

Die Emissionsraten der Freilandmessungen liegen auch in der selben Größenordnung wie die mit Hilfe der einfachen Modellierung berechneten Emissionsraten. Der hier eingesetzte Boden hatte einen pH-Wert von 7/7,5. Die berechnete Emissionsrate beträgt für einen Boden mit pH-Wert von 7 $1,1 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ und für einen pH-Wert von 7,5 $6,2 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ (vergleiche Tabelle 2 auf Seite 11).

8. Resümee

Bei der Suche nach einem geeigneten Meßverfahren fiel auf, daß es wenig Möglichkeiten der Ammoniakbestimmung im ppb(v)-Bereich gibt. Demgegenüber stehen aber viele Anwendungsmöglichkeiten, da Ammoniak an vielen natürlichen Prozessen beteiligt ist. Eigentlich wäre eine bessere Auswahl an in situ-Meßverfahren für Ammoniak schon deshalb zu erwarten gewesen, da es etliche technische Anwendungen gibt, bei denen Ammoniakkonzentrationen von 1-20 ppm(v) gemessen werden müssen, zum Beispiel in SCR-Anlagen, bei der Düngemittelherstellung, beim Strippen von NH_3 aus Abwässern und bei der Automobilabgasüberwachung. Dies bedeutet, daß bei der Emissionsmessung von Ammoniak aus Böden die Probleme bereits auf der apparativen Seite beginnen.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die Nachweisgrenze eines Mikrowellen-Prozeß-Gasanalytators (MIPAN) so zu verbessern, daß er für die Problemstellung der Ammoniakemissionsmessung natürlicher Böden einsetzbar war. Anhand der durchgeführten Messungen an Bodenproben konnte die Tauglichkeit des Meßprinzips für die Ammoniakbestimmung bis hinab zu 15 ppb(v) belegt werden.

Da es sich bei dem Mikrowellen-Prozeß-Gasanalytator MIPAN um ein Meßgerät handelt, das für Kraftwerksmessungen ausgelegt ist, wäre zukünftig denkbar, es in einen Meßwagen für Feldversuche zu installieren.

Bei der Anwendung von MIPAN an Bodenproben wurde festgestellt, daß die zu Beginn der Arbeit gemachten Annahmen über die zu erwartende Ammoniakkonzentration nicht zutrafen. Wegen der zu kleinen Abgaberraten an Ammoniak wurde die Methode der Spül- und Standversuche angewendet. Damit konnte aber keine Akkumulierung des Ammoniaks erreicht werden.

Mit einem Versuch, bei dem eine Bodenprobe mit Thioallylharnstoff, einem Nitrifikationshemmer, dotiert wurde, konnte bestätigt werden, daß die Nitrifikation von Ammoniak/Ammonium zu Nitrat für diese Sachlage verantwortlich ist. Solange sich Ammoniak im Boden (Bodenluft, Bodenwasser) befindet, ist er ständig der Nitrifikation ausgesetzt.

Nitrifikationshemmer werden in der Landwirtschaft eingesetzt, um hohe Nitratkonzentrationen im Grundwasser, die durch die zusätzliche Düngung entstehen, zu vermeiden. Bei der Aufgabe von Nitrifikationshemmern auf den Boden wurde eine um mindestens (Konzentration erreichte den Meßbereichsendwert) den Faktor 1000 höhere Ammoniakfreisetzung gemessen (siehe auch Abbildung 15 auf Seite 47). Setzt man hier den Faktor 20 an, den man zwischen den im Freiland gemessenen Emissionsraten und den bei kontinuierlich durchströmten Bodenproben im Labor gefunden hat, dann bedeutet die Aufgabe von Nitrifikationshemmern auf landwirtschaftlich genutzten Böden eine Erhöhung der Ammoniakemission um den Faktor 50.

Zwar macht sich das Nitratproblem am Ort der Anwendung selbst nicht bemerkbar, aber da der emittierte Ammoniak sich an anderer Stelle als Aerosol wieder auf dem Boden niederschlägt und dort zu Nitrat abreagiert, wird das Problem lediglich verlagert.

Als weiteres Ergebnis wurde die These bestätigt, daß nach Einfrieren des Bodens und anoxischen Bodenbedingungen, die NH_3 -Produktion (C-Mineralisierung) schneller in Gang kommt als der NH_3 -Abbau (Nitrifikation).

Die Auswertung ergab folgende Werte: Eine mittlere Freisetzungsrates der untersuchten Böden von $2 \mu\text{g}/(\text{kg h})$ und eine errechnete Porengaskonzentration zwischen 0,1 und 5 ppm(v).

Die in Freilandversuchen gemessenen Emissionsraten bewegten sich zwischen 0,1 und $10 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$.

In Kapitel 2.2.2 wurde mit Hilfe des C/N-Verhältnisses des bei den Freilandversuchen verwendeten Bodens dessen Ammoniakproduktionsrate berechnet. Sie liegt bei $8 \text{ mg}/(\text{h m}^2)$. Man findet hier also ebenfalls, wie in Kapitel 5.4.1, eine um den Faktor 1000 geringere Emission, da sich der größte Teil des entstehenden Ammoniaks zu Nitrat umsetzt.

Vergleicht man die im Freiland gemessenen Emissionsraten mit den in Kapitel 2.2.2 errechneten, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung von "Modell" und Realität. Bei der Rechnung gehen Faktoren wie die Temperatur, die NH_4^+ -Konzentration im Bodenwasser und einige mehr ein, am stärksten jedoch der pH-Wert des Bodens.

Ein weiteres Ergebnis des einfachen Modells ist, daß Böden mit niedrigem pH-Wert, bei den eingesetzten Größen ist dies bei $\text{pH} < 6$ der Fall, nicht mehr emittieren, sondern als Ammoniaksenke fungieren. Auch tonige Böden, die kaum organische Substanz enthalten, also fast keine Ammoniakproduktion haben, werden vermutlich als Senke wirken.

Diese Senkenwirkung der Böden ist entscheidend, will man den Beitrag der Ammoniakemission aus natürlichen Böden an der Ammoniakbelastung der Atmosphäre berechnen. Für die folgende Abschätzung soll dieser Anteil aber vernachlässigt werden. In eine Rechnung würde weiterhin der Anteil der Grünflächen an der gesamten Fläche, was mit 23% angegeben wird, eingehen, was hier ebenfalls vernachlässigt werden soll.

Zieht man Daten von Jaeschke und Kessel et al. [52] zum Vergleich heran, die als Gesamtfluß in der Höhe 400 m über Grund $120 \pm 50 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ im Sommer und $7 \pm 14 \mu\text{g}/(\text{h m}^2)$ im Winter in der BRD gemessen haben, dann ergibt sich für den Anteil der Bodenemission im Sommer 8% und im Winter 1%.

Rechnet man die in dieser Arbeit gefundene Emission in $\text{kg}/(\text{a ha})$ um, ergibt sich eine Größenordnung von 10 - 1000 $\text{kg}/(\text{a ha})$. Der Vergleich dieser Werte mit der Ammoniakkonzentration über der nördlichen Halbkugel ergäbe, daß die natürliche Bodenemission ausschlaggebend für die gesamte Ammoniakkonzentration in der Atmosphäre sein dürfte. Dieser Vergleich ist allerdings fraglich, vorallem deshalb, weil die BRD wohl mit zu den stärkeren Ammoniak belasteten Gebieten der nördlichen Halbkugel gehört. Bei Verwendung der Ammoniakkonzentration der nördlichen Halbkugel ergibt sich somit ein falsches Verhältnis zwischen der Emission von Ammoniak aus natürlichen und anthropogenen Quellen.

9. Analytische Bestimmungsmethoden

9.1 Photometrische Bestimmung von Ammonium

Grundlage des Bestimmungsverfahrens

Die Bestimmung von Ammonium in den verschiedenen Säurelösungen wurde gemäß der DIN 38406 Teil5 [27] durchgeführt. Diese Bestimmung nach den deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung beruht auf der Bildung eines blauen Farbstoffes bei Anwesenheit von Ammonium.

Die Ammoniumionen reagieren bei einem pH-Wert von etwa 12,6 mit Hypochloridionen und Salicylationen in Gegenwart von Natriumpentacyanonitrosylferrat (III) als Katalysator zu Indophenolblau.

Benötigte Reagenzien: Reagenzlösung 1: 130 g Natriumsalicylat und 130 g Trinatriumcitrat werden in 800 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 0,97 g Dinatriumpentacyanonitrosylferrat gegeben. Die entstehende Lösung wird auf 1000 ml aufgefüllt (im Dunkeln 2 Wochen haltbar)

Reagenzlösung 2: 3,2 g Natriumhydroxidplättchen werden zusammen mit 0,2 g Natriumdichloroisocyanurat in 100 ml Wasser gelöst (täglich frisch anzusetzen).

Durchführung der Messung

In einem 50 ml-Kolben werden 25 ml der Probe pipettiert. Um den zur Reaktion nötigen pH-Wert zu erreichen, wird die Probe dann jeweils mit soviel 1 molarer Natronlauge versetzt, wie es zur Neutralisation der verwendeten Säure notwendig ist. Danach gibt man nacheinander je 4 ml der Reagenzlösung 1 und 2 zu und schüttelt nach jedem Schritt. Man füllt mit Wasser auf 50 ml auf und schüttelt die Lösung wiederum kräftig.

Im Zeitraum von 1-3 Stunden nach dem Ansetzen der Lösungen wird im Photometer bei einer Wellenlänge von 655 nm gegen die jeweilige Blindprobe gemessen.

9.1.1 Ammonium im Bodenwasser

Zur Gewinnung des Bodenwassers wurden ca 50-100 g Boden in Teflon-Zentrifugenbecher mit Siebboden und Membranfilter eingewogen und 60 Minuten mit 14000 U/min zentrifugiert. Dabei sammelt sich das Bodenwasser im unteren Becherteil.

Da man nur kleinere Mengen an Bodenwasser erhält, kann der Ansatz für die Farbreaktion nicht wie oben beschrieben durchgeführt werden. Für die Bestimmung von Ammoniak im Bodenwasser wurde so ein fünftel des Ansatzes gewählt. Die Kalibrierung wurde ebenfalls auf diese Weise durchgeführt.

Zur Auswertung des photometrischen Ergebnisses muß berücksichtigt werden, daß beim Zentrifugieren eine Restfeuchte im Boden verbleibt. Nach Bestimmung der Restfeuchte konnte die Ammoniakkonzentration in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz berechnet werden.

9.1.2 Problematik der Ammoniumbestimmung im Bodenwasser

Bei der Anwendung dieses Verfahrens trifft man auf folgende Schwachstellen:

- **Restfeuchte im zentrifugierten Boden**
Es wurde nach dem Zentrifugieren die Restfeuchte des Bodens bestimmt. Für den so ermittelten Restwassergehalt wurde die gleiche NH_4^+ -Konzentration angenommen, obwohl dies ein Widerspruch zum unten stehenden Sachverhalt ist, die im Bodenwasser gefunden wurde und so entsprechend hochgerechnet. Inwieweit diese Annahme für Ammonium zulässig ist, ist nicht bekannt. Höß [50] untersuchte den Einfluß der Zentrifugiergeschwindigkeit auf die NO_3^- -Konzentration im Bodenwasser. Er fand im leicht entfernbaren Bodenwasser gleiche Konzentrationen wie in der Bodenlösung, die bei höheren Umdrehungsgeschwindigkeiten gewonnen wurden.
- **Zentrifugenbecher**
Es läßt sich nicht immer vermeiden, daß beim Öffnen der Zentrifugenbecher, besonders bei feuchten Böden, Bodenwasser verschüttet wird. Da die Menge an Bodenwasser in die Berechnung der Ammoniumkonzentration eingeht, erhält man ein zu niedriges Ergebnis. Die Unregelmäßigkeit dieses Vorgangs führt zur Streuung des Meßwertes.
- **Färbung des Bodenwassers durch Huminstoffe**
Die Eigenfärbung der Bodenlösungen ist je nach Bodenprobe verschieden stark. Da aber der Blindwert mit Millipore-Wasser angesetzt wird, und so nur die Farbe der Reagenzen zeigt, erhält man verfälschte Meßergebnisse.
Außerdem werden bei der photometrischen Bestimmung eventuell im Bodenwasser befindliche primäre Amine miterfaßt.
- **Adsorption an Bodenmineralien**
Das Ammoniumion ist relativ groß und wird daher leicht dehydratisiert. Außerdem paßt es gut in die "napfförmigen Vertiefungen der Sauerstoffsechsringe der Tetraederschicht" von Tonmineralien hinein. So kann es sich dem negativen Ladungsschwerpunkt der Silikatschichten stark nähern und wird dadurch besonders stark gebunden [83]. Man bezeichnet diesen Effekt als spezifische Adsorption. Aufgrund der teilweise sehr großen spezifischen Oberfläche der Tonmineralien von bis zu $400 \text{ m}^2/\text{g}$ kann sie eine entscheidende Rolle spielen.

9.2 Maßanalytische NH_4^+ -Bestimmung nach Destillation des Bodens

9.2.1 Durchführung

Bei der maßanalytischen Bestimmung handelt es sich nicht um die Konzentrationsmessung von Ammoniak in einer Lösung, z.B. des Bodenwassers, sondern es wird der Ammoniumgehalt des Feststoffs Boden gemessen.

Dazu werden je 2 g Boden in die Büchi-Kolben eingewogen und im Destillationsgerät mit 50 ml Wasser sowie 20 ml 32%-iger Natronlauge versetzt. Als Destillationszeit werden 6 Minuten eingestellt.

Der freiwerdende Ammoniak wird in 50 ml einer 2%-igen Borsäurevorlage gelöst. Ammoniak kann nun direkt mit 0,01 molarer Salzsäure gegen den Mischindikator Nr.5 (Merck) titriert werden. Es werden je drei Parallelbestimmungen durchgeführt.

9.2.2 Problematik der Ammoniumbestimmung bei Einsatz der Destillation

Bei der Ammoniakbestimmung mittels Destillation und anschließender Titration kann es durch folgende Punkte zu verfälschten Meßwerten kommen:

- Bei nicht sachgerechten, z.B. selbstgebauten Apparaturen kann es zu erheblichen Fehlern durch Entweichen des Ammoniaks kommen, sowie durch die nicht vollständige Absorption in der Vorlage. Diese Fehlerquelle kann in der vorliegenden Arbeit durch Einsatz der Destillationseinheit 323 von Büchi ausgeschlossen werden.
- Silicathaltige Böden enthalten in der Regel nichtaustauschbares, fixiertes Ammonium, das bei der Destillation nicht miterfaßt wird. Man erhält so, abhängig von der Art des Bodens, zu niedrige Werte.

9.3 C/N-Verhältnis

Zur Angabe des C/N-Verhältnisses bedarf es der Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmung der Bodenprobe.

Der Gesamtstickstoff ist nach DIN H12 in drei Verbindungsgruppen unterteilt:

- Nitrit- und Nitratstickstoff
- Ammoniakstickstoff
- organisch gebundener Stickstoff

Der Gesamtkohlenstoff kann ebenfalls unterteilt werden in organisch gebundenen Kohlenstoff und in Carbonat. Da keine genaueren Angaben über die Definition des C/N-Verhält-

nisses gefunden wurden, ob es sich aus den Gesamtwerten oder den organischen Werten zusammensetzt, wird hier das Verhältnis von organischem Stickstoff zu organischem Kohlenstoff gebildet.

9.4 Bestimmung des organischen Stickstoffs nach Kjeldahl

9.4.1 Durchführung

Es werden 5 g Boden, 25 ml konzentrierte Schwefelsäure und eine Katalysatortablette (von Merck, Zusammensetzung: 95,4% Kaliumsulfat, 2,8% Titanoxid und 1,8% Kupfersulfat) in die Büchi-Kolben vorgelegt. Die vier Parallelproben werden dann am Infrarotaufschlußapparat 2 Stunden auf Heizstufe 10 aufgeschlossen.

Nach dem Abkühlen der Kolben wurden sie in der Destillationseinheit mit den folgenden eingestellten Parametern destilliert:

1. H₂O-Zugabe = 50 ml
2. NaOH-Zugabe = 90 ml
3. Destillationszeit = 6 min

Der überdestillierte Ammoniak wird in einer Borsäurevorlage aufgefangen und mit 0,1 molarer Salzsäure gegen den Mischindikator Nr.5 titriert.

Da auf diese Weise der im Boden vorhandene freie Ammoniak mitbestimmt wird, muß der durch alleinige Destillation erhaltene Ammoniumstickstoff von dem durch den Kjeldahl-Aufschluss erhaltenen Wert abgezogen werden.

9.4.2 Problematik der organischen Stickstoffbestimmung

Da sich der Wert für den organischen Stickstoff aus der Differenz des Gesamtstickstoffmeßwertes abzüglich des Ammoniummeßwertes ergibt, können die möglichen Fehler aus beiden Bestimmungsmethoden stammen. Bei der Gesamtstickstoffbestimmung mittels Kjeldahlaufschluß gibt es zwei Fehlerquellen:

- Beim Kjeldahl-Aufschluß wird nicht der Stickstoff aller organischen Gruppen in Ammoniak überführt. Es entsteht zum Teil HNO₃ z.B. aus Nitrogruppen und N₂ aus Azo- oder Diazogruppen [83]. Beides wird bei der anschließenden Titration nicht miterfaßt.
- Durch die Nichterfassung des nichtaustauschbaren NH₄⁺ bei der Destillation der Ammoniumbestimmung und der Miterfassung beim Aufschluß für die Gesamtstickstoffbestimmung, erhält man einen zu hohen Gehalt an organischem Stickstoff und ein demnach zu niedriges C/N-Verhältnis [83].

9.5 Kohlenstoffbestimmung

9.5.1 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs erfolgt durch Erhitzen von 40-200 mg Boden (die Menge richtet sich nach dem ungefähren Kohlenstoffgehalt) in einem Röhrenofen auf 1300 °C im Sauerstoffstrom. Das dabei entstehende CO₂ wird in eine alkalische Bariumcarbonatlösung geleitet, wobei Bariumcarbonat ausfällt und der pH-Wert sinkt. Durch coulombmetrische Titration wird der ursprüngliche pH-Wert wieder eingestellt und aus dem Ladungsverbrauch nach vorheriger Eichung der C-Gehalt der Probe errechnet.

9.5.2 Bestimmung des organischen Kohlenstoffs

Zur Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs wurde die exakt eingewogene Probe mit einigen Tropfen 20%iger Schwefelsäure versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach dem Trocknen bei 105 °C wurde der Kohlenstoffgehalt wie oben beschrieben gemessen.

9.5.3 Probleme bei der Kohlenstoffbestimmung

Bei der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs handelt es sich um ein häufig angewendetes Verfahren, bei dem keine gravierenden Fehlerquellen bekannt sind.

Bei der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs mit dem Ströhlein Coulomat handelt es sich allerdings um ein Verfahren, bei dem folgende Schwierigkeiten die Meßergebnisse verfälschen können:

- Da die Schwefelsäure hygroskopisch ist, gelingt es nicht, die Proben völlig zu trocknen. Wenn der Wassergehalt zu hoch ist, kann die Probe schon vor Erreichen der heißesten Zone des Ofens verspritzen. Man erhält so einen zu niedrigen Wert.
- Die Schwefelsäure zersetzt sich im Ofen zu SO₂ und SO₃. Diese Verbindungen sollten von der Perhydritvorlage absorbiert werden. Gelangen trotzdem Verbrennungsprodukte des Schwefels in das Absorptionsgefäß werden sie bei der coulombmetrischen Titration miterfaßt.

Eine alternative Methode besteht darin, den Carbonatgehalt zu bestimmen, indem man die Probe in einem Dreihalskolben mit Perchlorsäure versetzt und das freiwerdende CO₂ coulombmetrisch bestimmt. Den organischen Kohlenstoff erhält man dann aus der Differenz zum Gesamtkohlenstoff.

Dieses Verfahren ist bei einer großen Anzahl von Proben relativ zeitaufwendig. Durch die durchzuführende Differenzbildung geht ein Meßfehler quasi doppelt ein.

9.6 Bodenfeuchte

9.6.1 Durchführung

30 g der frischen oder aufgetauten Bodenprobe werden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Gewichts­differenz wird der Wassergehalt des Bodens berechnet.

9.6.2 Anmerkung zur Feuchtebestimmung

Die Trocknung des Bodens bei 105 °C ist ein häufig verwendetes Verfahren und liefert reproduzierbare Werte. Man sollte aber berücksichtigen, daß das Wasser im Boden sehr unterschiedlich gebunden vorliegen kann. Neben der wäßrigen Phase im Boden existiert auch Wasser, das in den Poren der Boden­mineralien bzw. an deren Oberfläche adsorbiert ist und auch Wasser das chemisch gebundenen ist (Kristallwasser).

Je nach Art der Bindung des Wassers im Boden ist dieses unterschiedlich leicht zu entfernen. Man erkennt das daran, daß der Boden durch Trocknen bei höheren Temperaturen noch weiter an Gewicht verliert.

9.7 Boden-pH

9.7.1 Durchführung

Da es für diese Arbeit hauptsächlich auf einen Relativwert des Boden-pH ankam und nicht auf den absoluten, korrekten pH, genügte die folgende Bestimmungsmethode.

Circa 40 g einer Bodenprobe werden im Verhältnis 1:1 mit Wasser zu einer Suspension aufgeschlämmt. Die Probe wird 20-30 Minuten geschüttelt und anschließend für 20 Minuten bei 10000 U/min zentrifugiert. In der überstehenden Lösung wird mit Hilfe einer Glaselektrode der pH-Wert bestimmt.

9.7.2 Anmerkung zur pH-Messung

Die in dieser Arbeit verwendete Methode der Boden-pH-Messung ist nur eine der vielen Möglichkeiten. Der gemessene Wert entspricht nicht dem eigentlichen pH-Wert des Bodens. Die Schwierigkeiten der Boden-pH-Messung sind auf die Unterschiede des CO₂-Partialdrucks in der Bodenluft und der Atmosphäre zurückzuführen [10]. Da es aber in der vorliegenden Arbeit mehr auf die relative Vergleichbarkeit der Werte ankam, wurde eine in der Praxis gut durchführbare bekannte Meßmethode gewählt.

10. Vorversuche zur Auffindung eines Ammoniakbestimmungsverfahrens im ppb(v)-Bereich für Bodenluft

Wie in Kapitel 2 beschrieben, blieben für eine kontinuierliche Bestimmung von Ammoniak im ppb(v)-Bereich nur drei Verfahren nach den Auswahlkriterien übrig. Es sollte getestet werden, ob sich die Massenspektroskopie, die Fourier Transform Infrarotspektroskopie oder die Mikrowellenspektroskopie für die direkte Messung eignen oder sich entsprechend verbessern lassen. Aus diesem Grund wurden bei den Firmen Hewlett Packard in Waldbronn, der Firma Bruker in Karlsruhe und dem Technologie-Transfer-Labor im Kernforschungszentrum Karlsruhe Vorversuche durchgeführt.

Für alle drei Versuche wurde der gleiche Versuchsaufbau, der in Abbildung 30 auf Seite 96 dargestellt ist, verwendet.

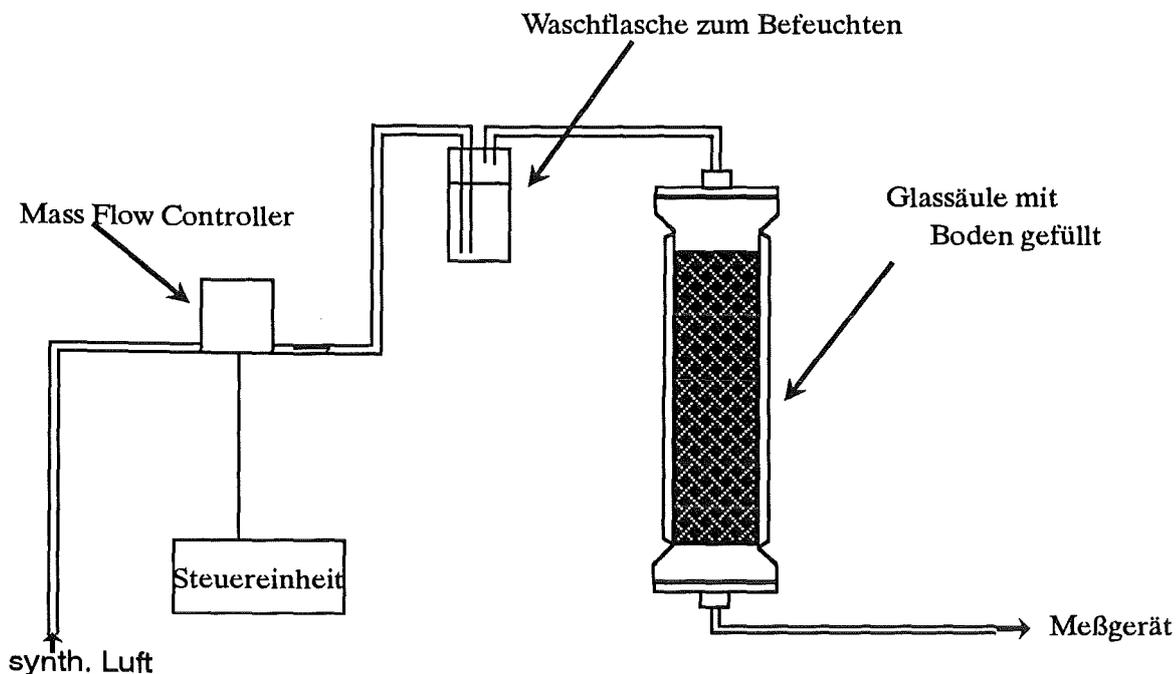


Abbildung 30. Versuchsaufbau für die bei verschiedenen Firmen durchgeführten Vorversuche

Synthetische Luft wurde zum Anfeuchten zuerst durch eine Waschflasche und anschließend durch die mit Boden gefüllte Glassäule geleitet. Das mit Ammoniak beladene Gas [108] wurde dann meist kontinuierlich in das jeweilige Meßgerät geführt.

10.1 Vorversuche mit der Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor

Für die gaschromatographische Bestimmung von Ammoniak war zunächst die Frage des Detektors entscheidend. Zur Diskussion stehen drei Detektorsysteme:

- Der Stickstoff-Phosphor-Detektor ist zwar von seiner Empfindlichkeit her prinzipiell für die Messung von Stickstoffverbindungen in dem gewünschten Konzentrationsbereich geeignet, nicht aber für Ammoniak. Um ein verwertbares Meßsignal zu erhalten, bedarf es einer Verbindung die eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung enthält.
- Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist zwar zur Detektion von Ammoniak befähigt, er besitzt aber für diese Meßaufgabe keine ausreichende Empfindlichkeit.
- Der Massendetektor ist zur Detektion befähigt und seine Empfindlichkeit ist ausreichend.

Die Ammoniakmessung mittels Gaschromatographie wurde in der Literatur nur sehr selten beschrieben [23], [41], [92]. Nach einem Gespräch mit Experten der Firma Hewlett Packard wurde, obwohl es nach deren Erfahrungen keine hinreichende Bestimmung mit der Gaschromatographie für Ammoniak gibt, ein Versuch zur Aufklärung dieser Frage durchgeführt. Es wurde dabei ein massenselektiver Detektor eingesetzt.

Vorteile des massenselektiven Detektors sind:

- daß mit der Detektion gleichzeitig auch eine Identifikation verbunden ist,
- daß es sich um ein quasi-kontinuierliches Verfahren ohne weitere Verfahrensschritte handelt,
- daß CO_2 parallel neben NH_3 meßbar ist und
- daß das Bodengas auch auf andere, noch unbekannte Gasbestandteile untersucht werden könnte.

Ein Nachteil beim Einsatz des Massendetektors ist, daß die Molekülmasse 17 von Ammoniak von O^{17} und OH^- überlagert ist, welche auch ein Signal bei dem Masse/Ladungs-Verhältnis von 17 zeigen.

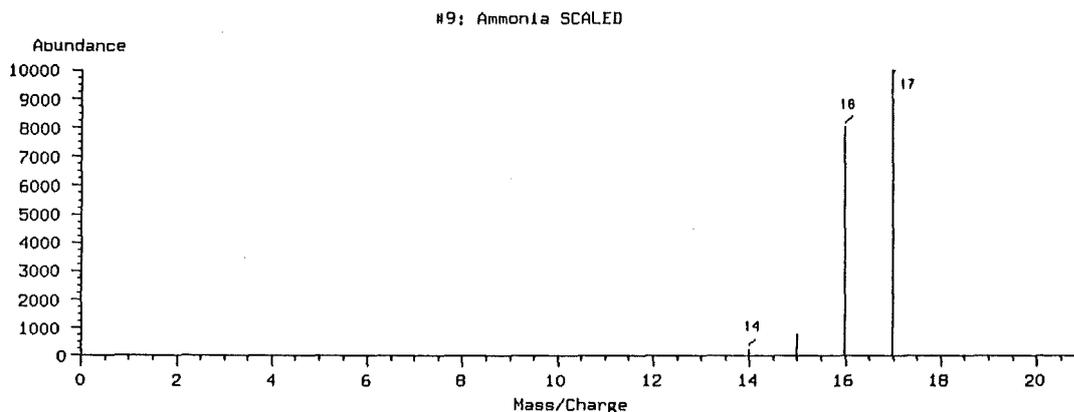


Abbildung 31. Massenspektrum von Ammoniak: $m/z = 17$ - Molekülpeak, $m/z = 16$ - NH_2 , $m/z = 15$ - NH und N^{15} , $m/z = 14$ - atomarer Stickstoff

Abbildung 31 auf Seite 97 zeigt das aus der Literatur entnommene Massenspektrum von Ammoniak mit dem Massenpeak von Ammoniak bei dem Masse/Ladungs-Verhältnis 17, dem ähnlich hohen Peak bei Masse/ Ladungs-Verhältnis 16, bei dem es sich um NH_2 handelt, und den Peaks bei 15 und 14, die von NH und atomaren Stickstoff stammen.

Auch die Ammoniakfragmente des Masse/Ladungs-Verhältnisses 14, 15 und 16 sind von weiteren Verbindungen oder Fragmenten anderer Luftinhaltsstoffe überlagert, 14 und 15 von N^{14} und N^{15} und 16 von O^{16} .

Dieses Problem kann aber umgangen werden, indem der Untergrund (Luft ohne Ammoniakbeladung) vom Meßwert (ammoniakbeladene Luft) subtrahiert wird. Die verwendete GC/MS-Einheit macht diese quantitative Differenzbildung möglich.

Zur Messung wurde ein GC 5890/II, mit Kapillareinlaßsystem und ein MS 5971 A verwendet.

10.1.1 GC/MS-Messung mit einer GC-Säule ohne Trennwirkung für Ammoniak

Erkundigungen bei verschiedenen Firmen ergaben, daß keine GC-Säule angeboten wird, die für eine Trennung des Ammoniaks von anderen gasförmigen Verbindungen geeignet ist.

Es wurde deswegen eine Säule mit OV-1 Beschichtung (Methylsilikongummi, Länge = 25 m, Durchmesser = 0,2 mm, Filmdicke = 0,33 μm) verwendet, von der man annehmen kann, daß sie Ammoniak praktisch nicht zurückhält. Es wäre auch eine Messung ganz ohne GC-Säule denkbar gewesen, dazu hätte man aber die vorhandene Apparatur umbauen müssen (Versuche wurden bei Hewlett Packard durchgeführt). Die eingestellten Parameter waren ein Durchfluß von 1 ml/min mit Helium als Trägergas und isotherme Temperaturführung bei 50 °C. Die Messungen wurden im SIM-Modus (selectiv ion monitoring) durchgeführt, um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen.

Für die Versuche wurde die angefeuchtete Preßluft durch die mit einer Bodenprobe gefüllte Glassäule (Abbildung 30 auf Seite 96) geführt und die mit einer gasdichten Spritze aus den Schläuchen vor und nach der Glassäule entnommenen Gasproben in das Septum des Gaschromatographen manuell eingespritzt. (Im Dauerbetrieb würde man eine Probeschleife einsetzen.)

Aus der Differenz der beiden Proben, Blindwert vor der Bodensäule und Meßwert nach der Bodensäule, erhält man ein quantitatives Meßergebnis für die aus dem Boden emittierten Verbindungen.

Das Auftreten von CO_2 konnte so über die Beobachtung eines beim Masse/Ladungs-Verhältnis von 44 auftretenden Peaks nachgewiesen werden (44 = Molekülmasse von CO_2).

Ferner wurden Peaks bei einem m/z-Verhältnis von 14, 15, 16 und 17 beobachtet, deren Intensität aber nicht in dem für Ammoniak typischen Verhältnis standen. Ammoniak konnte somit unter diesen Versuchsbedingungen nicht sicher identifiziert werden.

Die Empfindlichkeit des massenselektiven Detektors läßt die Detektion von Ammoniak in den zu erwarteten Konzentrationen im Prinzip zu. Jedoch kann eine Detektion nicht erfol-

gen, da die Konzentrationen der die Peaküberlagerung verursachenden anderen Luftinhaltsstoffe um mehr als den Faktor 10^5 größer sind als die Konzentration von Ammoniak. Die Differenzbildung von zwei Messungen ist aber gerätespezifisch nur bis zu einem Konzentrationsunterschied von etwa dieser Größe durchführbar.

10.1.2 GC/MS- Messung mit Voranreicherung

Eine andere Möglichkeit zur Lösung der Meßaufgabe besteht in der selektiven Abtrennung von Ammoniak aus dem Bodengas und anschließender Desorption. Hierdurch wird NH_3 im Gegensatz zu den anderen Luftkomponenten angereichert.

Zur Anreicherung wurde der Mikrowellenthermodesorber MV 1 der Firma Analyt, bei dem in den Adsorptionsröhrchen Aktivkohle als Adsorbiermaterial verwendet wird, eingesetzt. Die bei der Desorption tatsächlich auftretende Temperatur ist niedriger als bei herkömmlichen Thermodesorptionsgeräten. Es sind daher weniger Probleme durch die Bildung von Zersetzungsprodukten zu erwarten.

Der Vorteil dieses Anreicherungsverfahrens wäre, daß die Adsorptionsröhrchen durch einen zusätzlichen Versuchsaufbau dazu verwendet werden könnten, im Freien Ammoniak definiert anzureichern und ihn anschließend im Labor zu desorbieren und zu messen.

Der Versuchsaufbau war identisch zu dem im vorangegangenen Versuch, bis auf das Adsorptionsröhrchen, das an den Ausgang der mit Boden gefüllten Säule angeschlossen wurde. Zunächst wurde ein Blindversuch mit Ammoniakgas (Gasphase über einer Ammoniaklösung) durchgeführt.

Es zeigte sich, daß der adsorbierte Ammoniak schon beim ersten Desorptionsvorgang praktisch vollständig desorbiert wurde, da in einem zweiten Desorptionsschritt kein Ammoniak mehr zu detektieren war.

Für den Versuch mit Bodengas wurde der Gasstrom 60 Minuten durch ein Adsorptionsröhrchen geleitet und dieses dann im Mikrowellenthermodesorber plaziert, welcher direkt mit dem GC/MS gekoppelt war.

Dabei sprach die MS-Schutzschaltung an, obwohl keinesfalls solche Mengen an Ammoniak vorliegen konnten. Ein verwertbares Ergebnis konnte erst durch eine Verminderung der Adsorptionszeit auf 5 Minuten erhalten werden. Das so erhaltene Chromatogramm enthielt keine getrennten Peaks für Wasser und Ammoniak, sondern nur einen sehr breiten Peak unter dem beide Verbindungen liegen. Im Massenspektrum waren sowohl die Linien von Ammoniak wie auch von Wasser erkennbar. Allerdings ließ sich Ammoniak nicht unmittelbar quantifizieren. Man hätte das Signal auswerten können, wenn man Massenspektren für reines NH_3 und H_2O erzeugt hätte. Das Verfahren wäre aber sicherlich ungenau, da der H_2O -Partialdruck um vieles höher ist als der NH_3 -Partialdruck.

Als Ergebnis für diesen Versuch läßt sich folgendes festhalten:
Ammoniak läßt sich auf Aktivkohle adsorbieren und wieder desorbieren.

Gleichzeitig wird aber eine der weiteren Gaskomponenten, das ebenfalls polare Wasser, auf der Aktivkohle angereichert und entsprechend desorbiert, was eine Detektion des Ammoniaks wegen der Peaküberlagerung von Wasser unmöglich macht. Abhilfe wäre über die Abtrennung von Wasser vor der Anreicherung, z.B. mit Molekularsieben, Silikagel oder Magnesiumperchlorat zu erwarten.

Eine Trennung von Wasser und Ammoniak mit Hilfe von den eben erwähnten Mitteln ist, da es sich um polare Verbindungen handelt, die starke adsorptive Eigenschaften besitzen, immer auch mit einem Verlust an Ammoniak verbunden.

Es müßte geprüft werden, inwieweit dies möglich ist, was aber eine eigene intensive Untersuchung bedeutet hätte, die letztlich nicht durchgeführt wurde, da sich eine andere Möglichkeit ergab.

10.1.3 Versuch der chromatographischen Trennung von Wasser und Ammoniak

In einem weiteren Versuch wurde dann mit veränderten Versuchsparametern ein erneuter Test durchgeführt um Ammoniak von Wasser auf chromatographischem Wege zu trennen. Für diesen Versuch wurde eine PoraplotQ-Kapillarsäule (Länge = 10 m, Innendurchmesser = 0,32 mm, Partikelgröße = 10 μm) verwendet. Eingespritzt wurden dazu sowohl Proben aus der Ammoniakprobelösung, wie auch aus dem Gasraum oberhalb der Lösung. Zur Trennung auf der Säule wurden Versuche mit einem Temperaturprogramm zwischen 150 ° und 200 °C (Rate = 5 °C/Minute, Zeit = 10 min), sowie mit einer Laufzeit von 5 min isotherm bei 105° und 150 °C durchgeführt.

Im Gegensatz zu den anderen Temperatureinstellungen erhielt man bei einer Säulentemperatur von 105 °C ein Chromatogramm mit zwei nicht ganz getrennten Peaks, die in Abbildung 32 auf Seite 101 zu sehen sind.

Zur Klärung der Frage, ob unter den Peaks jeweils nur Ammoniak und Wasser sitzen, wurde ein Massenchromatogramm erstellt, indem die Massenspur 15, charakteristisch für NH_3 , und 18, charakteristisch für H_2O , aus dem Chromatogramm herausgeschnitten wurden.

Abbildung 33 auf Seite 101 zeigt, daß unter dem kleinen Peak a Ammoniak und Wasser sitzen, sowie daß unter dem Peak b, der hauptsächlich Wasser ist, auch noch ein Teil des Ammoniaks sitzt. Bei Betrachtung weiterer Ionenspuren erkennt man jedoch, daß außer Ammoniak und Wasser auch N_2 und O_2 unter den beiden Peaks zu finden sind.

Auch die PoraplotQ-Säule ermöglicht keine Auftrennung von Ammoniak und den weiteren Verbindungen.

Theoretisch wäre eine Quantifizierung von Ammoniak unter diesen Verhältnissen möglich gewesen, praktisch sollte sie aber wegen starken Unsicherheiten des so erhaltenen Meßwertes nicht durchgeführt werden.

Schlußfolgerung:

Aufgrund der geschilderten Resultate wurden die Versuche eingestellt. Auch die Firma Hewlett Packard sah keine Möglichkeit mehr zu einer Bestimmungsmethode für die Problemstellung zu kommen.

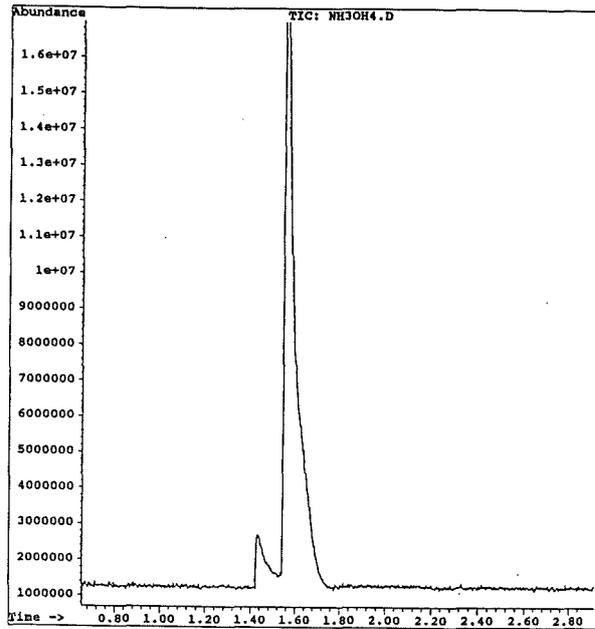


Abbildung 32. Totalionenstromchromatogramm eines Ammoniak/Wasser Gemisches: Säulentemperatur = 105 °C

Das heißt, daß trotz der prinzipiell ausreichenden Empfindlichkeit die Gaschromatographie mit massenselektiven Detektor, wegen den auftretenden Querempfindlichkeiten für diese Meßaufgabe, nicht zum Einsatz kommen kann.

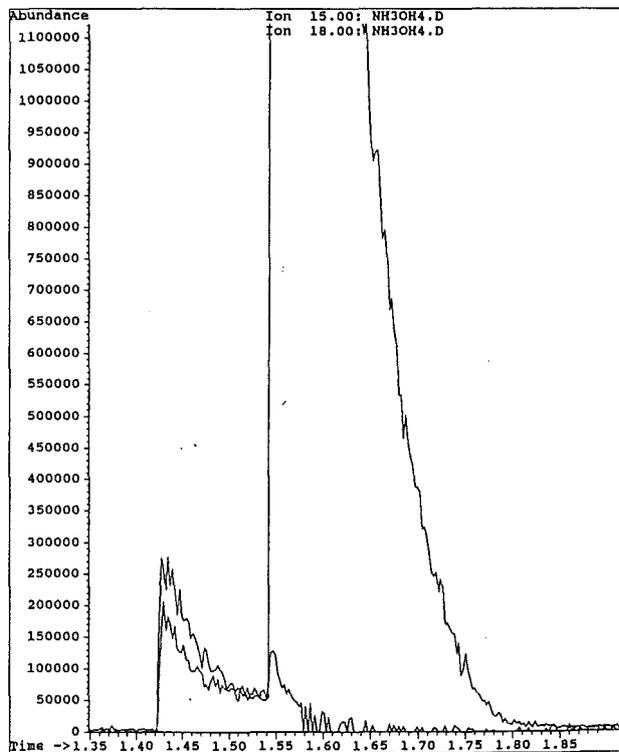


Abbildung 33. Massenchromatogramm mit den Massenspuren von 15 und 18:

10.2 Vorversuche mit der Fourier Transformation Infrarotspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit der analytischen Bestimmung von Ammoniak ist die FTIR-Spektroskopie. Messungen von Ammoniak mit Langwegküvetten im ppb(v)- Bereich wurden in der Literatur beschrieben [16],[42], [43],[102],[111]. Die berichteten Ergebnisse lassen darauf schließen, daß es sich bei der FTIR-Spektroskopie um ein Analysenverfahren mit ausreichender Empfindlichkeit für die Meßaufgabe handelt. Außerdem dürften bei der FTIR-Spektroskopie Querempfindlichkeiten eine untergeordnete Rolle spielen.

Zur Überprüfung, ob die angegebenen Nachweisgrenzen, z.B 0,002 vpm bei Tuazon [102], praktisch auch erreichbar sind, sollte ein Testversuch durchgeführt werden. Eine Anfrage bei der Firma Bruker ermöglichte die Durchführung einiger Messungen.

Durchführung

Der Versuchsaufbau war wieder der gleiche, wie in Abbildung 30 auf Seite 96 dargestellt. Die Messung erfolgte mit einem FTIR Nr. IFS 66 und einer Küvette (White-Zelle) mit einer optischen Weglänge von 20,25 m und einem Volumen von ca. 5 Litern. Das bedeutete für einen eingestellten Gasstrom von 6 l/Std eine Totzeit, zwischen zwei Messungen, von 1-2 Stunden.

Zunächst wurde ein Blindspektrum aufgenommen, bei der der angefeuchtete Trägerstrom direkt in die Meßküvette geführt wurde. Bei der eigentlichen Messung wurde das angefeuchtete Trägergas zunächst durch die Bodenprobe und dann in die Küvette geleitet.

Ergebnis

Durch die hohe Konzentration an CO₂ und H₂O ergab sich Totaladsorption, so daß eine Quantifizierung von CO₂, über C¹², und von H₂O nicht möglich war. Die Bestimmung von CO₂ wäre, nach der Differenzbildung von Messung und Referenzmessung, über die C¹³-Banden möglich gewesen, wurde aber, da das Interesse bei der Bestimmung von Ammoniak lag, nicht gemacht.

Ammoniak konnte aber selbst nach der Subtraktion des Referenzsignals vom Probensignal nicht identifiziert werden, wie auch in Abbildung 34 auf Seite 103 zu sehen ist.

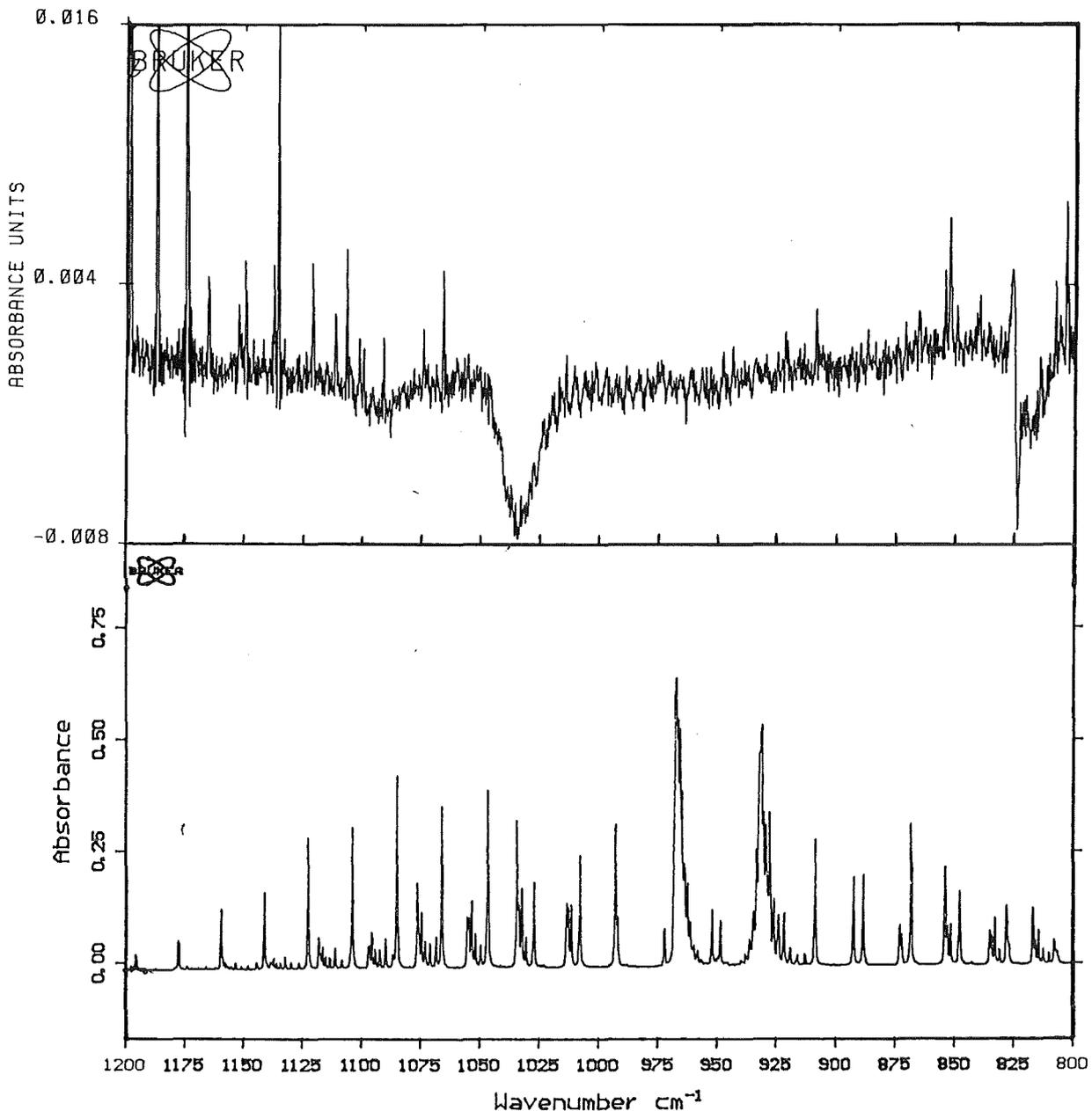


Abbildung 34. Ausschnitt aus den IR-Spektren von Bodengas (oben) und NH_3 (unten): Das obere Spektrum entstand durch Differenzbildung der Messung und der Referenz.

Bei einem weiteren Versuch, wo statt der gereinigten Pressluft Heliumgas als Trägergas verwendet wurde, also anaerobe Bedingungen herrschten, wurde wie zu erwarten war N_2O nachgewiesen. Wiederum wurde jedoch kein Signal für Ammoniak gefunden.

Daß kein Signal für Ammoniak gefunden werden kann, ist vermutlich eine Folge der zu geringen Konzentration. Eine Abschätzung auf Basis des Untergrundrauschens ließ den Schluß zu, daß die Ammoniakkonzentration mindestens 150 ppb(v) sein muß, um erkannt zu werden. Das ist höher als die zu erwartende Ammoniakkonzentration im Bodengas. Die verwendete FTIR-Anordnung ist also nicht empfindlich genug.

Diskussion der Meßergebnisse

Es stellt sich nun die Frage, ob man mit einer Küvette längerer optischer Weglänge 10- 100 ppb(v) Ammoniak messen kann.

Das beste Verhältnis zwischen erforderlicher optischer Weglänge und der Nachweisgrenze (500 m, 0,2 ppb(v)) gibt Hanst [43] an. Unter Verwendung seiner Daten würde für die gewünschte Nachweisgrenze von 1 ppb(v) eine Küvette mit einer optischen Weglänge von 100 m ausreichen. Allerdings bezieht sich die eben genannte Nachweisgrenze von 0,2 ppb(v) nur für die Messung von Ammoniak in reinem Stickstoff und ohne weitere Gaskomponenten. Unter den hier vorherrschenden Bedingungen (hohe CO₂- und H₂O-Konzentrationen) sinkt die Nachweisgrenze wegen der Querempfindlichkeiten mindestens um den Faktor 10.

Das bedeutet, daß eine optische Weglänge von 500 bis 1000 m für eine Messung des Ammoniaks im Bodengas erforderlich wäre. Das dafür benötigte Küvettenvolumina von über 20 l, wäre für die vorgegebene Meßaufgabe ein großer Nachteil.

Bei atmosphärischen Messungen hingegen stellt das notwendige große Probevolumen kein Hindernis dar, da genügend Probegas zur Verfügung steht.

Das Problem des Volumens ließe sich umgehen, indem man Küvetten verwendet, bei denen durch häufigere Mehrfachreflexion unter Beibehaltung der optischen Weglänge das Volumen reduziert wird. Mit jeder Reflexion ist aber eine Lichtintensitätseinbuße verbunden, was mit einer Verschlechterung der Empfindlichkeit einhergeht.

Als Schlußfolgerung kann gesagt werden, daß die FTIR-Spektroskopie trotz der selektiven Messung von Ammoniak neben H₂O, CO₂ und N₂O nicht zum Einsatz kommen konnte, da die Empfindlichkeit bei noch akzeptablen Zellenvolumen nicht ausreicht.

10.3 Vorversuche mit der Mikrowellenspektroskopie

Eine für die analytische Bestimmung nicht oft eingesetzte Spektroskopieart ist die Mikrowellenspektroskopie. Der in Zusammenarbeit zwischen der Koordinationsstelle Technologietransfer im Kernforschungszentrum Karlsruhe und der Firma Siemens entwickelte Mikrowellen-Prozeß-Gasanalysator (MIPAN) hat in der kommerziell vertriebenen Form eine Nachweisgrenze von 0,2 ppm(v) für NH₃ und eine sehr gute Selektivität [28]; weitere Vor- und Nachteile des Verfahrens werden im folgenden aufgezählt. Vorteile des Verfahrens sind:

- gute Langzeitstabilität sowohl des Nullpunktes, als auch der Kalibrierung mit Eichgas,
- keine Querempfindlichkeit auf N₂O, H₂O und CO₂,
- hohe Selektivität,
- Eignung für hochpolare, aggressive und reaktionsfreudige Substanzen und
- Linearität des Signals in allen drei Meßbereichen (0-20/ 200/2000 ppm(v)).

Nachteile des Verfahrens sind:

- die angegebene Nachweisempfindlichkeit von 0,2 ppm(v), die für die bei den Durchflußexperimenten zu erwarteten Konzentrationen von 0,01 - 0,1 ppm(v) nicht ausreicht und
- der hohe notwendige Gasstrom von 60 - 120 L/h.

Es sollte nun versucht werden das Meßprinzip des MIPAN für die Messung von sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen im ppb(v)-Bereich zu erweitern. Dazu wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt.

Zum einen sollte versucht werden, durch Senken des statistischen Rauschens und durch Maßnahmen zur Verringerung der systematischen Fehler, eine Verbesserung der Nachweisgrenze zu erreichen.

Zum anderen sollte, trotz des Wunsches nach einer kontinuierlichen Meßmethode, versucht werden, den MIPAN mit einer vorangeschalteten Anreicherung zur Messung einzusetzen. Zur Anreicherung könnte z.B. der bereits erwähnte Mikrowellenthermodesorber der Firma Analyt verwendet werden.

Diese Variante hätte den Vorteil, daß sie für Labor- und Freilandmessungen eingesetzt werden könnte.

Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden in Zusammenarbeit mit dem Technologie-Transfer-Labor durchgeführt, bei denen wieder der in Abbildung 30 auf Seite 96 gezeigte Aufbau eingesetzt wurde.

Versuche zur Anreicherung

Es wurde versucht, ob eine Anreicherung von Ammoniak aus der Gasphase in einem mit Aktivkohle gefüllten Probenröhrchen und die anschließende Desorption und Einleitung dieser Ammoniakmenge in den MIPAN möglich ist.

Normalerweise wird bei dem Gerät der zu messende Gasstrom über einen Bypass am Gerät vorbeigeführt und nur ein kleiner Teilstrom davon entnommen und in die Meßzelle geleitet. Der Bypassstrom liegt üblicherweise im Bereich von 60 L/h. Würde man mit dieser Anordnung arbeiten, wäre die angereicherte Ammoniakmenge nach der Desorption wieder so verdünnt worden, daß das zu erwartende Signal im Rauschen verschwinden würde.

So mußte die Desorptionseinheit direkt vor der Meßzelle in den Bypassstrom integriert werden. Bedingt durch den Unterdruck in der Meßzelle erwies sich die Ankopplung als schwierig, insbesondere traten Schwierigkeiten durch Undichtigkeiten der Verbindungsstücke auf, was zu extrem langen Einschwingzeiten des Systems und natürlich auch zu verfälschten Meßergebnissen führte.

Es zeigte sich, daß zwar prinzipiell eine ausreichend empfindliche Bestimmung von Ammoniak auf diesem Wege möglich ist, die Versuche wurden jedoch angesichts der technischen Probleme, vor allem aber weil ja die Methode kontinuierliche Messungen ermöglichen sollte, nicht weitergeführt.

Kontinuierliche Messung

Bei der Fragestellung der kontinuierlichen Messung wurde untersucht, durch welche Maßnahmen die systematischen Fehler reduziert werden können. Dazu gehören Umgebungsparameter wie Temperaturdrift und Luftfeuchtigkeit, ebenso Geräteparameter wie die Temperaturkonstanz der Elektronik, das Verhalten der Pumpe, Verschmutzungen und Undichtigkeiten im Unterdrucksystem, die Drift von Mass Flow Controllern und des Analog-Digital-Wandlers usw..

Der statistische Fehler wird im wesentlichen durch das geräteeigene Rauschen bestimmt. Hier sollte durch Vorversuche geprüft werden, ob durch eine einfache Tiefpaßfilterung eine Verkleinerung des Rauschanteils erreicht werden kann. Dabei gilt, je besser die Filterung, desto größer der dafür erforderliche Zeitaufwand.

MIPAN verwendet die Methode der gleitenden Mittelwertbildung zur Verarbeitung der Rohmeßwerte. Damit wird bei einer Glättungszeit (Integrationszeit) von 20 Sekunden eine Nachweisgrenze von 0,2 ppm(v) erreicht. Eine Verbesserung dieses Werts auf ein Viertel sollte durch eine Verlängerung der Glättungszeit auf das 16 fache möglich sein. Die Nachweisgrenze würde sich demnach auf etwa 50 ppb(v) verbessern.

Die Herstellerfirma definiert die Nachweisgrenze als das statistische Rauschen 3σ über einen Zeitraum von 24 Stunden. Das heißt, in kürzeren Betrachtungszeiträumen von z.B. einigen Stunden sollte es möglich sein, Signalveränderungen von der Größe 20 ppb(v) sicher zu detektieren.

Schwankungen nicht statistischer Art lassen sich dadurch nicht beseitigen und müssen durch andere Maßnahmen verbessert werden.

Bei einer Integrationszeit von 20 s im Meßbereich 0-20 ppm(v) wurden zunächst Versuche durchgeführt, bei denen verschiedene Parameter auf ihren Einfluß untersucht wurden. MIPAN wurde dabei im Bypass-Betrieb gefahren, wobei der Gasstrom im Bypass für den ersten Versuch auf 30 L/h reduziert wurde, um die bei Bodenversuchen erwartete Ammoniakkonzentration nicht zu stark zu verdünnen.

Bei Bestimmung der Signalanstiegsgeschwindigkeit für diesen Gasstrom von 30 L/h und einer Prüfgaskonzentration an Ammoniak von 1,3 ppm(v) ergab sich eine t_{90} -Zeit¹ von etwa 39 Minuten.

Eine weitere Reduzierung der Gasgeschwindigkeit wäre denkbar. Hierbei besteht aber das Problem, daß mit der Strömungsgeschwindigkeit auch die Anstiegsgeschwindigkeit abnimmt und damit die zeitliche Auflösung. Dies liegt an der Anlagerung von Gasmolekülen an den Zellenwänden, da zuerst die Anlagerungszentren abgesättigt werden, bevor der korrekte Meßeffect sichtbar wird.

In einem weiteren Versuch wurde, um die Auswirkung zu testen, das gesamte Meßgas direkt (dazu wurde der Bypass blindgeflanscht) mit einem Fluß von 1,2 L/h in die Meßzelle geleitet.

¹ Unter t_{90} -Zeit wird die Zeit verstanden die bei Aufgabe einer konstanten Gaskonzentration benötigt wird, um 90% des Vollausschlags zu erreichen. Gaskonzentration.

Der Fluß wird von der im MIPAN installierten Pumpe, die für die Abzweigung des Gases aus dem Bypass zur Zelle sorgt, bewirkt.

Vor der Messung wurde das Gerät zunächst längere Zeit mit N₂ gespült, um eventuelle Anlagerungen von Ammoniak an den Wänden der Gaswege zu beseitigen.

Bei einer Prüfgaskonzentration an Ammoniak von 16,2 ppm(v) lag die Einschwingzeit bei 8 Stunden. Diese hohe Ansprechzeit liegt vor allem an dem extrem niedrigen Durchfluß und den durch das Blindflanschen auftretenden Totvolumina durch Blindstopfen, Leitungen und Sacklöcher. Außerdem spielen bei dieser Betriebsart kleine Lecks im Gasweg eine gravierende Rolle. Z.B. bewirkte allein das Auswechseln des Blindflansches eine Verminderung der t₉₀-Zeit auf 2 Stunden.

Im nächsten Versuch wurde im Vergleich zur vorigen Messung der Schlauch zwischen dem Mass Flow Controller und dem Gaseingang des Gerätes von 50 cm auf 10 cm gekürzt. Dadurch sinkt die Ansprechzeit um eine weitere halbe Stunde auf 1,5 Stunden. Eine kürzere Zuführung des Gases zur Meßzelle reduziert die Anstiegszeit für die Messung.

Der letzte Versuch sollte nun die Eignung des MIPAN für den gewünschten Einsatz mit der Bodensäule zeigen. Dazu wurde eine Bodensäule, die etwa 5 kg Boden enthielt, nach Durchführung einer Nullpunktskalibrierung an den Geräteeingang angeschlossen. Das beobachtete Signal hob sich deutlich vom Rauschen des Nullpunktes ab; Ammoniak konnte im Bodengas detektiert werden.

Im Anschluß an diese Versuche wurde die Software des MIPAN geändert, um eine Integration der Meßpunkte über 5 Minuten zu ermöglichen.

Die Vorversuche zeigten, daß der Mikrowellen-Prozeß-Gasanalysator den Anforderungen der Ammoniakbestimmung im ppb(v)-Bereich (beheizte Leitungen, hoher Gasfluß, unpolare Wandmaterialien) genügt, insbesondere da sich dieses System durch on-line-Messung und damit durch die permanente Ausgabe von Meßwerten hervorhebt.

In Kapitel 4.1 wurde die Funktionsweise der Mikrowellenspektroskopie detaillierter beschrieben.

10.4 Schlußfolgerung

Ziel war es, ein kontinuierliches Bestimmungsverfahren für die Meßaufgabe, die Bestimmung von Ammoniak im ppb(v)-Bereich, einzusetzen. Zur Umsetzung wurde, wie bereits erwähnt, zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt und dann die beschriebenen praktischen Tests mit den drei in Frage kommenden direkten Meßprinzipien unternommen.

Zur Auswertung, welches der drei Verfahren einsetzbar ist, wurden Kriterien wie die Nachweisgrenze, die Sicherheit der Identifikation und die praktische Durchführbarkeit herangezogen.

Eine Nachweisgrenze von ungefähr 100 ppb(v) wird unter den herrschen den Bedingungen bei der Meßaufgabe nur von der FTIR- und der MIPAN-Meßanordnung erreicht. Bei der Sicherheit der Identifikation hat der MIPAN, da es sich hier um ein selektives Verfahren

handelt, einen Vorteil gegenüber der FTIR. Die praktische Durchführbarkeit ist mit beiden Geräten gegeben, wobei im FTIR-Verfahren die benötigten hohen Gasmengen nachteilig zu Buche schlagen. Ein weiterer Vorteil des MIPAN ist, daß er für technische Betriebsbedingungen ausgelegt ist, also recht robust ist.

Unter Berücksichtigung all dieser Gesichtspunkte qualifiziert sich nur das Meßgerät MIPAN für die kontinuierliche Bestimmung von aus dem Boden emittierendem Ammoniak. Das Meßgerät MIPAN wurde in Zusammenarbeit von Siemens mit der Koordinationsstelle Technologietransfer im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelt. Das auf der Mikrowellenspektroskopie beruhende Meßprinzip konnte dabei durch eine Änderung der Software so verbessert werden, daß damit aus dem Boden emittierender Ammoniak gemessen werden kann.

Bei den Vorversuchen mit dem MIPAN wurde auch getestet, ob das Gerät zur Bestimmung von zuvor angereichertem Ammoniak eingesetzt werden kann. So hätte man die Möglichkeit, im Freilandversuch durch einen geeigneten Aufbau Ammoniak auf einer festen Phase anzureichern, anschließend im Labor zu desorbieren und zu bestimmen. Wie zuvor beschrieben, ist dies mit dem MIPAN nicht möglich.

So sollte nun zusätzlich ein Verfahren mit Voranreicherung gewählt bzw. entwickelt werden, um der Forderung neben Laborversuchen auch Freilandversuche durchzuführen, nachzukommen.

Aus Kapitel 2.4 geht hervor, daß sich vier Bestimmungsmethoden grundsätzlich für die Ammoniakmessung mit vorangehender Anreicherung eignen.

Dies ist die Photometrie, die Ionenchromatographie, die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und die Fluoreszenzmessung. Prinzipiell sind sie alle vier anwendbar; sie unterscheiden sich nur in der Nachweisempfindlichkeit. Die HPLC kombiniert mit einem Fluoreszenzdetektor bietet die niedrigste Nachweisgrenze und somit auch die niedrigste Anreicherungszeit.

Die Ionenchromatographie und die HPLC haben gegenüber der Photometrie und auch der Fluoreszenzmessung den Vorteil, daß sie Ammoniak getrennt von weiteren verunreinigenden Komponenten messen. Ein Vorteil den die HPLC im Gegensatz zur IC bietet, ist, daß Ammonium bei der HPLC im derivatisierten Zustand die Analytik durchläuft und so Wandeffekte ausgeschlossen werden können

Die HPLC mit Fluoreszenzdetektion (im folgenden nur noch HPLC/FLD genannt) sollte sich nach diesen Kriterien am besten für das auszuarbeitende Anreicherungsverfahren eignen. Die Ausarbeitung ist in Kapitel 6 beschrieben.

Als Vergleichsverfahren und Ausweichverfahren soll das schon in einer Diplomarbeit [108] herangezogene photometrische Verfahren verwendet werden.

Anhang A: Geräte

Versuchsaufbauten

Gaskontrolle.	tylan Steuereinheit RO7020 mit zwei Einschüben mass flow controller FC-260 1 slm N ₂ mass flow controller FC-260 1 slm N ₂ mass flow controller FC-260 1 slm NH ₃ mass flow controller FC-260 100 sccm NH ₃ Druckminderer SPE 35/E 60 von Messer Griesheim Knf-Neuberger miniport Membranpumpen
Flüssigkeitskontrolle	2 Schlauchpumpen Ismatec Sa Ms-reglo
Sonstige	Papst- Ventilatoren vom Typ 612 (12V, 2,5W) Bosch 12V-Autobatterie Thermostat Ultra Kryomat TK 30D von Lauda

Analytik zu den Versuchsaufbauten

MIPAN	Mikrowellenprozeßgasanalysator von Siemens Hewlett Packard 3497A Data Acquisition/ Control Unit Hewlett Packard 9000 220 Festplatte Hewlett Packard 9133 Diskettenlaufwerk Hewlett Packard 82913A Monitor
HPLC/FLD	Hewlett Packard 1090 Liquid Chromatograph Hewlett Packard 1046A Programmable Fluorescence Detektor Hewlett Packard 9000 300 Festplatte Hewlett Packard 9153 und 79588 Diskettenlaufwerk
Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890 Gaschromatograph mit Integrator und Rechner

weitere verwendete Geräte

Wasseraufbereitung	Milli-Q Pak von Millipore
N-Bestimmung	Destillationseinheit 323 von Büchi Aufschlußgerät 425 Digestor von Büchi
UV-Spektrometer	Shimadzu UV-1201 Spectrophotometer
C-Bestimmung	Coulomat 701 von Ströhlein
GC-Kalibrierung	H.Wösthoff KG Bochum Gasmischstation mit 2 Dosiervorrichtungen DK3

Anhang B: Programme

Programm "MIPAN" zum Einlesen von Meßdaten in die APL-Umgebung und graphischer Darstellung

```

MIPAN;R;M;JN
'PROGRAMM 'MIPAN' ZUR GRAPHISCHEN DARSTELLUNG'
'VON MESSWERTEN DER DATEI 'RCH884.MIPAN1.DATA' '
□←LM_ 'RCH884.MIPAN1.DATA'
''
'EINGABE DES 'MEMBERNAME' '
M←□
''
M←M READ_ 'RCH884.MIPAN1.DATA'
N←M='-'
M[(N[;1]/ρN[;1]);1]←' '      R AENDERT - IN '
M←ϕ,M                        R MACHT ZAHLEN AUS ZEICHEN
R←((ρM)-1)*3                 R HILFSVARIABLE
PPM←M[(ρR)*3]                R SPALTE 3
TEMP←M[2,2+(ρ(R-1))*3]      R SPALTE 2
T←M[1,1+(ρ(R-1))*3]        R SPALTE 1
'GRAPHIK JA/NEIN (J/N)'
''
JN←□
→((JN='J'),(JN='N'))/W,0
W:
T CHARTX PPM

```

Programm "MITTELW" zur statistischen Auswertung

```

MITTELW;D;M;A;C;S
SM 'PAGE+1'
'PROGRAMM ZUR BERECHNUNG DER STANDARDABWEICHUNG'
'NACH DER FORMEL: '
'WURZEL AUS DER SUMME ALLER QUADRIERTEN MITTELWERTABWEICHUNGEN'
'DIVIDIERT '
'DURCH DIE ZAHL DER MESSWERTE MINUS EINS. '
'BERECHNUNG DES MITTELWERTES M '
''
'EINGABE DER MESSGROESSEN'
A←□
'DER MITTELWERT BETRAEGT: '
M←(+/A)*(ρA)
□←M
C←'DER MITTELWERT WURDE AUS ',ρA
C←C,'MESSWERTEN BERECHNET'
□←C
''
RBERECHNUNG DER MITTELWERTABWEICHUNGEN
R'DIE MITTELWERTABWEICHUNGEN BETRAGEN: '
D←(A-M)
R□←D
''
'DIE STANDARDABWEICHUNG BETRAEGT: '
S←((+/(D*2))+(ρ1+ρA))*0.5
□←S

```

Anhang C: Tabellen

Tabelle 19. Meßdaten der Eichkurve von Abbildung 6 auf Seite 38: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	50.01	34.84	11.01	51	1:40	684.24	35.07	645.24
2	0:02	77.81	34.84	38.81	52	1:42	684.24	35.05	645.24
3	0:04	99.04	34.85	60.04	53	1:44	687.22	35.04	648.22
4	0:06	135.14	34.87	96.14	54	1:46	685.74	35.06	646.74
5	0:08	180.47	34.91	141.47	55	1:48	679.88	35.06	640.88
6	0:10	216.55	34.90	177.55	56	1:50	675.48	35.09	636.48
7	0:12	253.16	34.90	214.16	57	1:52	674.02	35.03	635.02
8	0:14	281.48	34.91	242.48	58	1:54	678.36	35.02	639.36
9	0:16	299.48	34.91	260.48	59	1:56	679.86	35.09	640.86
10	0:18	318.50	34.88	279.50	60	1:58	679.86	35.06	640.86
11	0:20	323.40	34.89	284.40	61	2:00	682.78	35.04	643.78
12	0:22	333.56	34.93	294.56	62	2:02	690.12	35.08	651.12
13	0:24	343.42	34.91	304.42	63	2:04	696.98	35.07	657.98
14	0:26	343.42	34.94	304.42	64	2:06	693.06	35.06	654.06
15	0:28	341.90	34.91	302.90	65	2:08	689.62	35.09	650.62
16	0:30	338.52	34.93	299.52	66	2:10	684.22	35.08	645.22
17	0:32	341.90	34.97	302.90	67	2:12	684.74	35.05	645.74
18	0:34	349.24	34.93	310.24	68	2:14	735.92	35.06	696.92
19	0:36	358.98	34.99	319.98	69	2:16	821.80	35.08	782.80
20	0:38	360.44	34.98	321.44	70	2:18	909.58	35.09	870.58
21	0:40	356.04	34.97	317.04	71	2:20	936.90	35.06	897.90
22	0:42	350.70	34.99	311.70	72	2:22	941.30	35.09	902.30
23	0:44	353.64	34.93	314.64	73	2:24	951.52	35.10	912.52
24	0:46	352.64	34.97	313.64	74	2:26	952.98	35.05	913.98
25	0:48	355.54	35.00	316.54	75	2:28	952.96	35.13	913.96
26	0:50	360.94	35.03	321.94	76	2:30	949.10	35.07	910.10
27	0:52	365.32	35.03	326.32	77	2:32	948.60	35.05	909.60
28	0:54	359.98	35.03	320.98	78	2:34	956.88	35.11	917.88
29	0:56	356.54	34.97	317.54	79	2:36	955.92	35.09	916.92
30	0:58	360.92	34.97	321.92	80	2:38	955.92	35.17	916.92
31	1:00	365.30	35.04	326.30	81	2:40	946.18	35.12	907.18
32	1:02	369.20	35.02	330.20	82	2:42	953.00	35.10	914.00
33	1:04	372.54	34.98	333.54	83	2:44	949.58	35.10	910.58
34	1:06	374.04	35.04	335.04	84	2:46	951.04	35.10	912.04
35	1:08	421.86	35.04	382.86	85	2:48	950.56	35.09	911.56
36	1:10	504.80	35.01	465.80	86	2:50	955.44	35.07	916.44
37	1:12	602.86	35.01	563.86	87	2:52	951.04	35.10	912.04
38	1:14	642.28	35.07	603.28	88	2:54	949.58	35.06	910.58
39	1:16	654.46	35.04	615.46	89	2:56	954.94	35.12	915.94
40	1:18	657.94	35.02	618.94	90	2:58	954.94	35.12	915.94
41	1:20	654.50	35.02	615.50	91	3:00	956.40	35.09	917.40
42	1:22	661.84	35.04	622.84	92	3:02	952.02	35.08	913.02
43	1:24	665.74	35.04	626.74	93	3:04	957.84	35.05	918.84
44	1:26	671.58	35.04	632.58	94	3:06	968.12	35.14	929.12
45	1:28	666.22	35.03	627.22	95	3:08	1038.32	35.15	999.32
46	1:30	663.78	35.04	624.78	96	3:10	1111.98	35.07	1072.98
47	1:32	662.80	35.06	623.80	97	3:12	1162.20	35.10	1123.20
48	1:34	666.70	35.04	627.70	98	3:14	1167.08	35.13	1128.08
49	1:36	675.96	35.07	636.96	99	3:16	1171.96	35.15	1132.96
50	1:38	677.42	35.09	638.42	100	3:18	1186.12	35.16	1147.12

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
101	3:20	1189.06	35.17	1150.06	161	5:20	38.06	35.38	-0.94
102	3:22	1189.54	35.15	1150.54	162	5:22	39.18	35.34	.18
103	3:24	1190.04	35.19	1151.04	163	5:24	37.34	35.35	-1.66
104	3:26	1189.06	35.21	1150.06	164	5:26	32.09	35.36	-6.91
105	3:28	1195.38	35.17	1156.38	165	5:28	34.14	35.37	-4.86
106	3:30	1190.50	35.18	1151.50	166	5:30	37.25	35.39	-1.75
107	3:32	1193.92	35.24	1154.92	167	5:32	40.25	35.35	1.25
108	3:34	1194.90	35.25	1155.90	168	5:34	38.03	35.35	-.97
109	3:36	1196.84	35.21	1157.84	169	5:36	86.84	35.40	47.84
110	3:38	1196.86	35.22	1157.86	170	5:38	130.24	35.34	91.24
111	3:40	1198.30	35.24	1159.30	171	5:40	184.81	35.34	145.81
112	3:42	1196.34	35.22	1157.34	172	5:42	195.14	35.36	156.14
113	3:44	1195.86	35.26	1156.86	173	5:44	209.23	35.38	170.23
114	3:46	1200.26	35.25	1161.26	174	5:46	223.31	35.35	184.31
115	3:48	1204.16	35.22	1165.16	175	5:48	228.78	35.37	189.78
116	3:50	1210.50	35.24	1171.50	176	5:50	242.92	35.37	203.92
117	3:52	1212.44	35.27	1173.44	177	5:52	243.38	35.34	204.38
118	3:54	1213.40	35.27	1174.40	178	5:54	250.22	35.35	211.22
119	3:56	1206.10	35.27	1167.10	179	5:56	249.58	35.33	210.58
120	3:58	1203.18	35.25	1164.18	180	5:58	253.16	35.30	214.16
121	4:00	1205.12	35.23	1166.12	181	6:00	249.08	35.31	210.08
122	4:02	1209.48	35.25	1170.48	182	6:02	245.30	35.27	206.30
123	4:04	1206.10	35.23	1167.10	183	6:04	248.22	35.28	209.22
124	4:06	1206.58	35.20	1167.58	184	6:06	248.22	35.29	209.22
125	4:08	1203.18	35.25	1164.18	185	6:08	255.08	35.24	216.08
126	4:10	1207.04	35.24	1168.04	186	6:10	257.06	35.23	218.06
127	4:12	1200.22	35.24	1161.22	187	6:12	259.54	35.26	220.54
128	4:14	1199.78	35.23	1160.78	188	6:14	262.90	35.25	223.90
129	4:16	1197.80	35.22	1158.80	189	6:16	257.04	35.26	218.04
130	4:18	1165.10	35.23	1126.10	190	6:18	249.12	35.24	210.12
131	4:20	823.26	35.22	784.26	191	6:20	254.04	35.24	215.04
132	4:22	464.34	35.23	425.34					
133	4:24	168.25	35.23	129.25					
134	4:26	147.77	35.27	108.77					
135	4:28	131.67	35.21	92.67					
136	4:30	120.38	35.21	81.38					
137	4:32	105.35	35.26	66.35					
138	4:34	99.01	35.26	60.01					
139	4:36	93.31	35.34	54.31					
140	4:38	87.31	35.29	48.31					
141	4:40	81.95	35.30	42.95					
142	4:42	73.61	35.30	34.61					
143	4:44	62.91	35.32	23.91					
144	4:46	66.70	35.33	27.70					
145	4:48	61.28	35.31	22.28					
146	4:50	68.19	35.33	29.19					
147	4:52	64.64	35.34	25.64					
148	4:54	67.22	35.35	28.22					
149	4:56	68.70	35.33	29.70					
150	4:58	65.11	35.30	26.11					
151	5:00	69.58	35.32	30.58					
152	5:02	63.54	35.35	24.54					
153	5:04	53.72	35.32	14.72					
154	5:06	44.12	35.35	5.12					
155	5:08	41.73	35.35	2.73					
156	5:10	43.69	35.35	4.69					
157	5:12	44.51	35.39	5.51					
158	5:14	44.10	35.36	5.10					
159	5:16	43.18	35.35	4.18					
160	5:18	43.65	35.37	4.65					

Tabelle 2. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg April 1. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	86.31	36.41	-1.69	29	0:56	166.82	36.56	78.82
2	0:02	145.84	36.45	57.64	30	0:58	162.44	36.55	74.44
3	0:04	193.67	36.47	105.67	31	1:00	160.82	36.53	72.02
4	0:06	229.20	36.43	141.20	32	1:02	138.53	36.55	50.53
5	0:08	194.61	36.44	106.61	33	1:04	112.18	36.61	24.18
6	0:10	182.87	36.44	94.87	34	1:06	91.16	36.63	3.16
7	0:12	177.55	36.49	89.55	35	1:08	87.81	36.65	-1.19
8	0:14	170.23	36.49	82.23	36	1:10	88.75	36.64	-.75
9	0:16	167.31	36.53	79.31	37	1:12	94.58	36.64	6.58
10	0:18	165.86	36.46	77.86	38	1:14	96.09	36.66	8.09
11	0:20	167.30	36.48	79.30	39	1:16	100.00	36.65	12.00
12	0:22	159.50	36.47	71.50	40	1:18	93.31	36.65	5.31
13	0:24	158.01	36.49	70.01	41	1:20	92.07	36.67	4.07
14	0:26	160.97	36.49	72.97	42	1:22	86.82	36.66	-1.18
15	0:28	168.75	36.47	80.75	43	1:24	85.76	36.63	-2.24
16	0:30	170.71	36.52	82.71	44	1:26	88.28	36.68	.28
17	0:32	168.75	36.53	80.75	45	1:28	89.68	36.67	1.68
18	0:34	167.21	36.49	79.21	46	1:30	87.31	36.66	-.69
19	0:36	164.40	36.49	76.40	47	1:32	86.82	36.70	-1.18
20	0:38	168.26	36.49	80.26	48	1:34	81.45	36.71	-6.55
21	0:40	166.82	36.49	78.82	49	1:36	83.43	36.70	-4.57
22	0:42	168.76	36.50	80.76	50	1:38	83.90	36.66	-4.10
23	0:44	166.82	36.52	78.82	51	1:40	91.58	36.72	3.58
24	0:46	162.44	36.53	74.44	52	1:42	87.79	36.71	-.21
25	0:48	162.91	36.56	74.91	53	1:44	89.23	36.67	1.23
26	0:50	165.84	36.57	77.84	54	1:46	89.21	36.71	1.21
27	0:52	170.69	36.50	82.69	55	1:48	90.70	36.72	2.70
28	0:54	168.77	36.52	80.77					

Tabelle 3. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg April 2. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
700	23:20	85.31	36.27	-6.19	756	25:12	88.77	36.42	-2.73
701	23:22	94.80	36.23	2.50	757	25:14	86.33	36.37	-5.17
702	23:24	96.18	36.25	4.60	758	25:16	90.69	36.42	-.81
703	23:26	93.34	36.25	1.84	759	25:18	96.92	36.46	5.42
704	23:28	86.32	36.27	-5.18	760	25:20	97.06	36.44	5.56
705	23:30	79.98	36.24	-11.52	761	25:22	98.56	36.44	7.06
706	23:32	82.46	36.30	-9.04	762	25:24	95.09	36.41	3.59
707	23:34	88.50	36.28	-11.00	763	25:26	95.10	36.45	3.60
708	23:36	82.93	36.25	-8.57	764	25:28	95.09	36.41	3.59
709	23:38	80.51	36.27	-10.99	765	25:30	97.54	36.42	6.04
710	23:40	85.30	36.25	-6.20	766	25:32	101.97	36.42	10.47
711	23:42	84.86	36.27	-6.64	767	25:34	102.46	36.45	10.96
712	23:44	82.95	36.26	-8.55	768	25:36	101.95	36.39	10.45
713	23:46	83.92	36.26	-7.58	769	25:38	102.48	36.41	10.98
714	23:48	82.93	36.25	-8.57	770	25:40	98.57	36.34	7.07
715	23:50	83.91	36.22	-7.59	771	25:42	96.60	36.41	5.10
716	23:52	81.93	36.24	-9.57	772	25:44	94.00	36.40	2.50
717	23:54	81.92	36.23	-9.58	773	25:46	92.47	36.42	.97
718	23:56	84.40	36.22	-7.10	774	25:48	94.03	36.45	2.53
719	23:58	82.43	36.21	-9.07					
720	24:00	100.00	36.25	8.50					
721	24:02	120.79	36.27	29.29					
722	24:04	151.11	36.29	59.61					
723	24:06	171.17	36.29	79.67					
724	24:08	198.28	36.25	98.78					
725	24:10	199.52	36.24	108.02					
726	24:12	197.56	36.23	106.06					
727	24:14	191.70	36.27	100.20					
728	24:16	188.79	36.21	97.29					
729	24:18	179.97	36.30	88.47					
730	24:20	172.68	36.26	81.18					
731	24:22	164.29	36.23	72.79					
732	24:24	164.85	36.27	73.35					
733	24:26	156.08	36.22	64.58					
734	24:28	159.51	36.28	68.01					
735	24:30	156.87	36.25	64.57					
736	24:32	155.87	36.26	63.57					
737	24:34	150.27	36.27	58.77					
738	24:36	145.85	36.27	54.35					
739	24:38	139.94	36.33	48.44					
740	24:40	135.61	36.32	44.11					
741	24:42	130.72	36.36	39.22					
742	24:44	127.78	36.32	36.28					
743	24:46	126.23	36.33	34.73					
744	24:48	127.77	36.31	36.27					
745	24:50	129.26	36.29	37.76					
746	24:52	127.76	36.30	36.26					
747	24:54	124.23	36.36	32.73					
748	24:56	123.66	36.38	32.16					
749	24:58	123.67	36.33	32.17					
750	25:00	121.88	36.29	30.38					
751	25:02	114.61	36.36	23.11					
752	25:04	99.84	36.36	7.54					
753	25:06	92.82	36.34	1.32					
754	25:08	93.33	36.35	1.83					
755	25:10	92.47	36.35	.97					

Tabelle 4. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg April 3. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1425	47:30	71.67	35.90	-10.33	1481	49:22	77.28	35.94	-4.72
1426	47:32	72.16	35.93	-9.84	1482	49:24	81.45	35.99	-5.55
1427	47:34	76.01	35.91	-5.99	1483	49:26	80.01	36.02	-1.99
1428	47:36	76.02	35.87	-5.98	1484	49:28	81.46	35.94	-5.54
1429	47:38	74.08	35.86	-7.92	1485	49:30	78.99	35.94	-3.01
1430	47:40	75.11	35.87	-6.89	1486	49:32	84.39	35.88	2.39
1431	47:42	77.33	35.88	-4.67	1487	49:34	80.01	35.93	-1.99
1432	47:44	79.47	35.83	-2.53	1488	49:36	84.87	35.96	2.87
1433	47:46	80.51	35.91	-1.49	1489	49:38	88.78	35.96	6.78
1434	47:48	78.41	35.86	-3.59	1490	49:40	96.11	36.00	14.11
1435	47:50	74.05	35.89	-7.95	1491	49:42	97.06	36.01	15.06
1436	47:52	75.11	35.85	-6.89	1492	49:44	93.22	36.02	11.22
1437	47:54	75.56	35.87	-6.44	1493	49:46	90.68	36.02	8.68
1438	47:56	71.18	35.83	-10.82	1494	49:48	87.81	35.99	5.81
1439	47:58	73.16	35.89	-8.84	1495	49:50	88.30	35.98	6.30
1440	48:00	72.17	35.85	-9.83	1496	49:52	90.18	35.97	8.18
1441	48:02	74.06	35.87	-7.94	1497	49:54	91.15	35.96	9.15
1442	48:04	76.00	35.85	-6.00	1498	49:56	92.73	36.01	10.73
1443	48:06	78.42	35.83	-3.58	1499	49:58	89.22	35.95	7.22
1444	48:08	84.85	35.85	2.85					
1445	48:10	87.31	35.85	5.31					
1446	48:12	104.42	35.86	22.42					
1447	48:14	118.95	35.87	36.95					
1448	48:16	141.95	35.86	59.95					
1449	48:18	159.06	35.84	77.06					
1450	48:20	176.08	35.86	94.08					
1451	48:22	188.32	35.89	106.32					
1452	48:24	188.79	35.90	106.79					
1453	48:26	188.23	35.90	106.23					
1454	48:28	181.90	35.90	99.90					
1455	48:30	175.07	35.85	93.07					
1456	48:32	165.32	35.87	83.32					
1457	48:34	160.47	35.87	78.47					
1458	48:36	150.61	35.91	68.61					
1459	48:38	145.35	35.91	63.35					
1460	48:40	138.54	35.88	56.54					
1461	48:42	142.82	35.90	60.82					
1462	48:44	139.48	35.90	57.48					
1463	48:46	135.57	35.93	53.57					
1464	48:48	131.69	35.87	49.69					
1465	48:50	133.14	35.93	51.14					
1466	48:52	128.70	35.95	46.70					
1467	48:54	122.60	35.91	40.60					
1468	48:56	116.48	35.91	34.48					
1469	48:58	114.63	35.95	32.63					
1470	49:00	117.52	35.95	35.52					
1471	49:02	121.32	35.93	39.32					
1472	49:04	118.98	36.00	36.98					
1473	49:06	117.50	35.95	35.50					
1474	49:08	114.15	35.98	32.15					
1475	49:10	114.13	35.96	32.13					
1476	49:12	108.21	35.96	26.21					
1477	49:14	96.62	35.97	14.62					
1478	49:16	83.91	35.94	1.91					
1479	49:18	77.81	35.93	-4.19					
1480	49:20	77.26	36.00	-4.74					

Tabelle 5. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg April 4. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
2100	70:00	68.18	35.74	-6.82	2156	71:52	126.23	35.80	51.23
2101	70:02	71.18	35.73	-3.82	2157	71:54	130.74	35.81	55.74
2102	70:04	75.56	35.76	.56	2158	71:56	129.25	35.80	54.25
2103	70:06	69.13	35.72	-5.87	2159	71:58	128.75	35.79	45.75
2104	70:08	69.56	35.72	-5.44	2160	72:00	114.61	35.82	39.61
2105	70:10	70.67	35.72	-4.33	2161	72:02	115.12	35.85	40.12
2106	70:12	65.64	35.68	-9.36	2162	72:04	112.66	35.83	37.66
2107	70:14	71.17	35.73	-3.83	2163	72:06	115.59	35.80	40.59
2108	70:16	65.63	35.70	-9.37	2164	72:08	115.60	35.86	40.60
2109	70:18	71.15	35.72	-3.85	2165	72:10	116.03	35.83	41.03
2110	70:20	69.57	35.71	-5.43	2166	72:12	113.65	35.83	38.65
2111	70:22	70.66	35.72	-4.34	2167	72:14	106.33	35.88	31.33
2112	70:24	70.56	35.68	-4.44	2168	72:16	104.88	35.85	29.88
2113	70:26	66.68	35.69	-8.32	2169	72:18	100.50	35.84	25.50
2114	70:28	67.23	35.72	-7.77	2170	72:20	99.54	35.82	24.54
2115	70:30	67.66	35.68	-7.34	2171	72:22	101.97	35.83	26.97
2116	70:32	70.00	35.66	-5.00	2172	72:24	99.53	35.84	24.53
2117	70:34	68.14	35.69	-6.86	2173	72:26	97.04	35.85	22.04
2118	70:36	69.59	35.67	-5.41	2174	72:28	94.04	35.85	19.04
2119	70:38	67.71	35.70	-7.29	2175	72:30	87.80	35.85	12.80
2120	70:40	73.17	35.66	-1.83	2176	72:32	90.22	35.83	15.22
2121	70:42	69.57	35.66	-5.43	2177	72:34	89.67	35.85	14.67
2122	70:44	70.66	35.72	-4.34	2178	72:36	89.68	35.85	14.68
2123	70:46	63.53	35.64	-11.47	2179	72:38	91.58	35.83	16.58
2124	70:48	66.67	35.67	-8.33	2180	72:40	93.32	35.87	18.32
2125	70:50	69.12	35.70	-5.88	2181	72:42	100.50	35.86	25.50
2126	70:52	73.13	35.73	-1.87	2182	72:44	99.52	35.94	24.52
2127	70:54	72.66	35.74	-2.34	2183	72:46	97.84	35.98	22.84
2128	70:56	70.01	35.75	-4.99	2184	72:48	89.23	35.89	14.23
2129	70:58	68.15	35.74	-6.85	2185	72:50	91.14	35.94	16.14
2130	71:00	73.15	35.78	-1.85	2186	72:52	95.60	35.96	20.60
2131	71:02	75.96	35.76	.96	2187	72:54	98.08	35.94	23.08
2132	71:04	80.50	35.76	5.50	2188	72:56	92.07	35.94	17.07
2133	71:06	78.46	35.75	3.46	2189	72:58	93.98	35.96	18.98
2134	71:08	75.55	35.79	.55	2190	73:00	92.06	35.94	17.06
2135	71:10	75.51	35.76	.51	2191	73:02	98.06	35.99	23.06
2136	71:12	73.14	35.73	-1.86	2192	73:04	101.33	35.95	26.33
2137	71:14	72.15	35.78	-2.85	2193	73:06	99.53	35.92	24.53
2138	71:16	75.09	35.78	.09	2194	73:08	95.10	35.95	20.10
2139	71:18	73.16	35.75	-1.84	2195	73:10	91.15	35.93	16.15
2140	71:20	73.15	35.76	-1.85	2196	73:12	94.05	35.95	19.05
2141	71:22	75.58	35.80	.58	2197	73:14	100.48	35.94	25.48
2142	71:24	71.67	35.81	-3.33	2198	73:16	104.87	35.96	29.87
2143	71:26	76.51	35.78	1.51	2199	73:18	105.35	35.91	30.35
2144	71:28	76.49	35.76	1.49	2200	73:20	101.95	35.97	26.95
2145	71:30	94.01	35.75	19.01	2201	73:22	96.11	35.99	21.11
2146	71:32	106.82	35.78	31.82	2202	73:24	94.52	35.94	19.52
2147	71:34	118.97	35.76	43.97	2203	73:26	93.31	36.00	18.31
2148	71:36	123.69	35.76	48.69	2204	73:28	95.09	35.97	20.09
2149	71:38	132.15	35.84	57.15	2205	73:30	92.04	36.00	17.04
2150	71:40	136.59	35.78	61.59	2206	73:32	94.58	36.00	19.58
2151	71:42	142.44	35.84	67.44	2207	73:34	99.04	35.97	24.04
2152	71:44	137.56	35.82	62.56	2208	73:36	97.54	36.01	22.54
2153	71:46	139.91	35.76	64.91	2209	73:38	97.03	36.00	22.03
2154	71:48	133.96	35.81	58.96	2210	73:40	98.58	36.03	23.58
2155	71:50	125.61	35.80	50.61					

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
2211	73:42	100.02	36.03	25.02	2271	75:42	104.41	35.95	29.41
2212	73:44	99.04	36.01	24.04	2272	75:44	106.81	35.96	31.81
2213	73:46	99.53	35.99	24.53	2273	75:46	105.85	36.04	30.85
2214	73:48	101.42	36.02	26.42	2274	75:48	102.94	35.95	27.94
2215	73:50	100.00	36.04	25.00	2275	75:50	100.94	35.97	25.94
2216	73:52	98.55	36.03	23.55	2276	75:52	99.53	35.95	24.53
2217	73:54	95.10	36.01	20.10	2277	75:54	103.44	35.99	28.44
2218	73:56	91.57	35.99	16.57	2278	75:56	99.54	35.96	24.54
2219	73:58	89.19	36.00	14.19	2279	75:58	101.94	35.96	26.94
2220	74:00	91.14	35.99	16.14	2280	76:00	101.96	35.97	26.96
2221	74:02	95.09	36.04	20.09	2281	76:02	104.42	35.95	29.42
2222	74:04	92.41	35.98	17.41	2282	76:04	100.92	35.90	25.92
2223	74:06	91.59	35.99	16.59	2283	76:06	100.94	35.92	25.94
2224	74:08	88.29	35.96	13.29	2284	76:08	100.01	35.94	25.01
2225	74:10	86.83	35.97	11.83	2285	76:10	100.94	35.90	25.94
2226	74:12	89.23	36.02	14.23	2286	76:12	97.06	35.92	22.06
2227	74:14	86.31	36.01	11.31	2287	76:14	97.06	35.89	22.06
2228	74:16	92.46	35.98	17.46	2288	76:16	92.08	35.92	17.08
2229	74:18	92.80	35.95	17.80	2289	76:18	98.06	35.89	23.06
2230	74:20	88.20	36.01	13.20	2290	76:20	99.59	35.92	24.59
2231	74:22	88.30	36.03	13.30	2291	76:22	101.96	35.94	26.96
2232	74:24	89.69	35.97	14.69	2292	76:24	98.57	35.91	23.57
2233	74:26	92.47	35.97	17.47	2293	76:26	95.62	35.87	20.62
2234	74:28	93.35	36.00	18.35	2294	76:28	95.58	35.87	20.58
2235	74:30	96.60	36.01	21.60	2295	76:30	95.61	35.88	20.61
2236	74:32	100.48	35.98	25.48	2296	76:32	96.12	35.87	21.12
2237	74:34	102.46	35.98	27.46	2297	76:34	93.33	35.83	18.33
2238	74:36	101.94	36.02	26.94	2298	76:36	95.59	35.80	20.59
2239	74:38	100.95	35.99	25.95	2299	76:38	94.02	35.82	19.02
2240	74:40	98.57	36.02	23.57	2300	76:40	93.31	35.81	18.31
2241	74:42	92.41	35.97	17.41	2301	76:42	94.57	35.84	19.57
2242	74:44	92.74	36.00	17.74	2302	76:44	97.06	35.85	22.06
2243	74:46	92.79	36.04	17.79	2303	76:46	97.06	35.82	22.06
2244	74:48	94.56	35.96	19.56	2304	76:48	92.76	35.83	17.76
2245	74:50	96.89	35.97	21.09	2305	76:50	92.06	35.81	17.06
2246	74:52	98.77	35.95	23.77	2306	76:52	91.15	35.79	16.15
2247	74:54	102.48	36.00	27.48	2307	76:54	93.32	35.81	18.32
2248	74:56	107.77	35.98	32.77	2308	76:56	95.07	35.78	20.07
2249	74:58	105.35	35.99	30.35	2309	76:58	95.59	35.80	20.59
2250	75:00	105.86	36.00	30.86	2310	77:00	98.69	35.80	15.69
2251	75:02	100.49	35.98	25.49	2311	77:02	85.76	35.79	10.76
2252	75:04	102.47	35.97	27.47	2312	77:04	86.82	35.77	11.82
2253	75:06	111.22	36.04	36.22	2313	77:06	91.60	35.79	16.60
2254	75:08	109.10	35.98	34.10	2314	77:08	94.59	35.79	19.59
2255	75:10	108.19	36.00	33.19	2315	77:10	90.18	35.78	15.18
2256	75:12	105.86	36.02	30.86	2316	77:12	90.67	35.79	15.67
2257	75:14	107.78	35.99	32.78	2317	77:14	87.78	35.76	12.78
2258	75:16	106.36	36.03	31.36	2318	77:16	86.30	35.73	11.30
2259	75:18	100.03	36.00	25.03	2319	77:18	82.45	35.75	7.45
2260	75:20	94.58	36.02	19.58	2320	77:20	80.98	35.75	5.98
2261	75:22	93.33	36.02	18.33	2321	77:22	83.41	35.75	8.41
2262	75:24	99.03	36.00	24.03	2322	77:24	88.76	35.73	13.76
2263	75:26	100.50	36.01	25.50	2323	77:26	92.04	35.75	17.04
2264	75:28	102.95	35.98	27.95	2324	77:28	88.77	35.77	13.77
2265	75:30	101.44	36.04	26.44	2325	77:30	89.23	35.73	14.23
2266	75:32	104.42	35.95	29.42	2326	77:32	86.31	35.71	11.31
2267	75:34	104.86	35.99	29.86	2327	77:34	82.94	35.75	7.94
2268	75:36	102.95	35.98	27.95	2328	77:36	76.95	35.75	1.95
2269	75:38	103.43	35.99	28.43	2329	77:38	76.52	35.77	1.52
2270	75:40	102.95	35.98	27.95	2330	77:40	78.98	35.76	3.98

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
2331	77:42	77.35	35.75	2.35	2391	79:42	104.87	35.55	29.87
2332	77:44	80.48	35.72	5.48	2392	79:44	100.01	35.56	25.01
2333	77:46	83.43	35.72	8.43	2393	79:46	99.03	35.59	24.03
2334	77:48	82.94	35.74	7.94	2394	79:48	94.59	35.60	19.59
2335	77:50	90.19	35.72	15.19	2395	79:50	97.55	35.62	22.55
2336	77:52	89.22	35.73	14.22	2396	79:52	100.48	35.57	25.48
2337	77:54	87.30	35.74	12.30	2397	79:54	101.44	35.59	26.44
2338	77:56	91.12	35.73	16.12	2398	79:56	101.42	35.54	26.42
2339	77:58	91.15	35.67	16.15	2399	79:58	95.59	35.59	20.59
2340	78:00	92.51	35.73	17.51	2400	80:00	92.04	35.63	17.04
2341	78:02	86.81	35.75	11.81	2401	80:02	87.32	35.61	12.32
2342	78:04	82.46	35.72	7.46	2402	80:04	89.67	35.59	14.67
2343	78:06	82.93	35.68	7.93	2403	80:06	88.30	35.68	13.30
2344	78:08	84.86	35.72	9.86	2404	80:08	96.60	35.52	21.60
2345	78:10	86.31	35.72	11.31	2405	80:10	100.01	35.56	25.01
2346	78:12	82.96	35.72	7.96	2406	80:12	106.34	35.59	31.34
2347	78:14	82.47	35.74	7.47	2407	80:14	100.48	35.55	25.48
2348	78:16	87.30	35.72	12.30	2408	80:16	99.51	35.57	24.51
2349	78:18	92.82	35.69	17.82	2409	80:18	95.58	35.56	20.58
2350	78:20	96.10	35.73	21.10	2410	80:20	94.00	35.53	19.00
2351	78:22	95.10	35.72	20.10	2411	80:22	92.52	35.54	17.52
2352	78:24	92.08	35.73	17.08	2412	80:24	90.67	35.58	15.67
2353	78:26	89.65	35.70	14.65	2413	80:26	94.58	35.58	19.58
2354	78:28	92.06	35.70	17.06	2414	80:28	93.31	35.57	18.31
2355	78:30	90.21	35.67	15.21	2415	80:30	92.80	35.56	17.80
2356	78:32	90.19	35.70	15.19	2416	80:32	91.57	35.56	16.57
2357	78:34	89.64	35.68	14.64	2417	80:34	98.54	35.54	23.54
2358	78:36	89.19	35.71	14.19	2418	80:36	98.05	35.55	23.05
2359	78:38	87.80	35.69	12.80	2419	80:38	95.60	35.58	20.60
2360	78:40	82.46	35.70	7.46	2420	80:40	92.81	35.58	17.81
2361	78:42	84.86	35.66	9.86	2421	80:42	94.53	35.54	19.53
2362	78:44	88.76	35.59	13.76	2422	80:44	90.20	35.55	15.20
2363	78:46	98.07	35.67	23.07	2423	80:46	91.58	35.58	16.58
2364	78:48	97.04	35.65	22.04	2424	80:48	86.33	35.55	11.33
2365	78:50	96.61	35.67	21.61	2425	80:50	89.23	35.59	14.23
2366	78:52	90.70	35.66	15.70	2426	80:52	88.77	35.55	13.77
2367	78:54	87.80	35.65	12.80	2427	80:54	92.08	35.52	17.08
2368	78:56	92.49	35.66	17.49	2428	80:56	94.04	35.57	19.04
2369	78:58	97.54	35.66	22.54	2429	80:58	95.59	35.53	20.59
2370	79:00	98.55	35.63	23.55	2430	81:00	95.11	35.52	20.11
2371	79:02	97.06	35.67	22.06	2431	81:02	95.59	35.50	20.59
2372	79:04	99.70	35.62	24.70	2432	81:04	97.54	35.58	22.54
2373	79:06	108.21	35.60	33.21	2433	81:06	93.31	35.49	18.31
2374	79:08	106.34	35.63	31.34	2434	81:08	96.58	35.55	21.58
2375	79:10	106.35	35.60	31.35	2435	81:10	98.07	35.54	23.07
2376	79:12	102.45	35.63	27.45	2436	81:12	103.45	35.51	28.45
2377	79:14	103.43	35.60	28.43	2437	81:14	98.58	35.52	23.58
2378	79:16	102.93	35.61	27.93	2438	81:16	97.55	35.52	22.55
2379	79:18	102.45	35.62	27.45	2439	81:18	94.01	35.53	19.01
2380	79:20	95.60	35.61	20.60	2440	81:20	96.10	35.56	21.10
2381	79:22	98.05	35.56	23.05	2441	81:22	92.06	35.53	17.06
2382	79:24	96.61	35.61	21.61	2442	81:24	92.77	35.51	17.77
2383	79:26	103.44	35.59	28.44	2443	81:26	95.61	35.52	20.61
2384	79:28	107.29	35.61	32.29	2444	81:28	97.54	35.53	22.54
2385	79:30	112.68	35.61	37.68	2445	81:30	100.50	35.56	25.50
2386	79:32	111.71	35.61	36.71	2446	81:32	94.01	35.54	19.01</

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
2451	81:42	90.69	35.52	15.69	2511	83:42	79.50	35.49	4.50
2452	81:44	88.76	35.47	13.76	2512	83:44	76.95	35.50	1.95
2453	81:46	89.20	35.51	14.20	2513	83:46	81.00	35.51	6.00
2454	81:48	86.82	35.47	11.82	2514	83:48	77.81	35.49	2.81
2455	81:50	88.78	35.51	13.78	2515	83:50	73.59	35.45	-1.41
2456	81:52	94.02	35.50	19.02	2516	83:52	73.60	35.51	-1.40
2457	81:54	95.58	35.51	20.58	2517	83:54	79.99	35.46	4.99
2458	81:56	91.14	35.49	16.14	2518	83:56	83.42	35.50	8.42
2459	81:58	89.23	35.51	14.23	2519	83:58	84.39	35.51	9.39
2460	82:00	82.95	35.53	7.95	2520	84:00	81.92	35.50	6.92
2461	82:02	79.00	35.54	4.00	2521	84:02	83.42	35.47	8.42
2462	82:04	76.95	35.57	1.95	2522	84:04	81.92	35.47	6.92
2463	82:06	82.44	35.48	7.44	2523	84:06	82.44	35.48	7.44
2464	82:08	85.79	35.50	10.79	2524	84:08	81.93	35.51	6.93
2465	82:10	82.97	35.50	7.97	2525	84:10	76.94	35.45	1.94
2466	82:12	84.38	35.51	9.38	2526	84:12	77.79	35.53	2.79
2467	82:14	82.47	35.51	7.47	2527	84:14	75.57	35.52	.57
2468	82:16	82.93	35.51	7.93	2528	84:16	78.45	35.46	3.45
2469	82:18	81.94	35.53	6.94	2529	84:18	81.00	35.48	6.00
2470	82:20	86.83	35.51	11.83	2530	84:20	82.95	35.51	7.95
2471	82:22	82.95	35.46	7.95	2531	84:22	84.40	35.45	9.40
2472	82:24	81.95	35.46	6.95	2532	84:24	80.50	35.49	5.50
2473	82:26	83.42	35.49	8.42	2533	84:26	73.61	35.49	-1.39
2474	82:28	85.32	35.49	10.32	2534	84:28	72.69	35.48	-2.31
2475	82:30	84.85	35.48	9.85	2535	84:30	76.03	35.49	1.03
2476	82:32	80.98	35.51	5.98	2536	84:32	87.30	35.43	12.30
2477	82:34	79.00	35.50	4.00	2537	84:34	84.86	35.45	9.86
2478	82:36	83.41	35.46	8.41	2538	84:36	79.01	35.47	4.01
2479	82:38	81.94	35.51	6.94	2539	84:38	75.57	35.46	.57
2480	82:40	82.46	35.45	7.46	2540	84:40	79.98	35.50	4.98
2481	82:42	82.44	35.47	7.44	2541	84:42	88.77	35.50	13.77
2482	82:44	81.93	35.50	6.93	2542	84:44	91.57	35.50	16.57
2483	82:46	77.35	35.49	2.35	2543	84:46	88.29	35.50	13.29
2484	82:48	73.16	35.48	-1.84	2544	84:48	85.29	35.54	10.29
2485	82:50	76.92	35.50	1.92	2545	84:50	80.51	35.51	5.51
2486	82:52	72.65	35.47	-2.35	2546	84:52	78.98	35.49	3.98
2487	82:54	76.02	35.49	1.02	2547	84:54	84.39	35.52	9.39
2488	82:56	75.56	35.50	.56	2548	84:56	89.68	35.51	14.68
2489	82:58	78.46	35.52	3.46	2549	84:58	89.22	35.53	14.22
2490	83:00	78.98	35.50	3.98					
2491	83:02	74.07	35.49	- .93					
2492	83:04	70.00	35.49	-5.00					
2493	83:06	74.61	35.47	- .39					
2494	83:08	80.99	35.49	5.99					
2495	83:10	81.00	35.54	6.00					
2496	83:12	76.03	35.51	1.03					
2497	83:14	75.09	35.48	.09					
2498	83:16	73.50	35.51	-1.42					
2499	83:18	76.94	35.48	1.94					
2500	83:20	75.06	35.50	.06					
2501	83:22	77.34	35.50	2.34					
2502	83:24	74.08	35.52	- .92					
2503	83:26	74.08	35.51	- .92					
2504	83:28	76.91	35.48	1.91					
2505	83:30	85.77	35.47	10.77					
2506	83:32	83.91	35.43	8.91					
2507	83:34	83.42	35.48	8.42					
2508	83:36	79.01	35.46	4.01					
2509	83:38	83.42	35.46	8.42					
2510	83:40	83.92	35.46	8.92					

Tabelle 6. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg April + Nitrifikationshemmer 1. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	117.99	35.89	-.01	29	0:56	153.17	35.84	35.17
2	0:02	114.63	35.84	-3.37	30	0:58	154.13	35.78	36.13
3	0:04	116.44	35.88	-1.56	31	1:00	152.66	35.82	34.66
4	0:06	122.26	35.90	4.26	32	1:02	153.62	35.83	35.62
5	0:08	131.69	35.88	13.69	33	1:04	150.25	35.75	32.25
6	0:10	143.90	35.89	25.90	34	1:06	139.91	35.77	21.91
7	0:12	146.44	35.90	28.44	35	1:08	122.24	35.78	4.24
8	0:14	149.26	35.90	31.26	36	1:10	116.05	35.74	-1.95
9	0:16	148.30	35.85	30.30	37	1:12	114.14	35.75	-3.86
10	0:18	148.28	35.90	30.28	38	1:14	120.35	35.78	2.35
11	0:20	152.18	35.87	34.18	39	1:16	117.50	35.74	-.50
12	0:22	149.27	35.90	31.27	40	1:18	118.95	35.75	.95
13	0:24	144.40	35.89	26.40	41	1:20	114.12	35.78	-3.88
14	0:26	140.96	35.89	22.96	42	1:22	118.47	35.74	.47
15	0:28	144.89	35.86	26.89	43	1:24	117.50	35.72	-.50
16	0:30	147.79	35.89	29.79	44	1:26	121.79	35.76	3.79
17	0:32	145.76	35.88	27.76	45	1:28	122.64	35.79	4.64
18	0:34	143.91	35.83	25.91	46	1:30	121.79	35.79	3.79
19	0:36	142.95	35.84	24.95	47	1:32	115.11	35.74	-2.89
20	0:38	142.91	35.85	24.91	48	1:34	116.93	35.74	-1.07
21	0:40	144.88	35.83	26.88	49	1:36	120.38	35.76	2.38
22	0:42	142.93	35.83	24.93	50	1:38	127.25	35.75	9.25
23	0:44	138.53	35.85	20.53	51	1:40	123.38	35.79	5.38
24	0:46	139.04	35.82	21.04	52	1:42	116.05	35.77	-1.95
25	0:48	141.47	35.85	23.47	53	1:44	110.71	35.74	-7.29
26	0:50	143.41	35.83	25.41	54	1:46	111.72	35.78	-6.28
27	0:52	144.87	35.81	26.87	55	1:48	112.67	35.81	-5.33
28	0:54	148.26	35.83	30.26					

Tabelle 7. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg April + Nitrifikationshemmer 2. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
700	23:20	125.00	35.28	-4.00	755	25:10	134.65	35.36	5.65
701	23:22	124.97	35.35	-4.03	756	25:12	131.69	35.37	2.69
702	23:24	123.61	35.31	-5.39	757	25:14	127.77	35.35	-1.23
703	23:26	123.36	35.29	-5.64	758	25:16	126.18	35.39	-2.82
704	23:28	129.75	35.29	.75	759	25:18	129.75	35.38	.75
705	23:30	131.19	35.27	2.19	760	25:20	136.08	35.36	7.08
706	23:32	130.25	35.28	1.25	761	25:22	137.09	35.40	8.09
707	23:34	128.71	35.27	-.29	762	25:24	132.64	35.45	3.64
708	23:36	122.66	35.32	-6.34	763	25:26	127.77	35.41	-1.23
709	23:38	123.65	35.29	-5.35	764	25:28	131.20	35.40	2.20
710	23:40	123.07	35.27	-5.93	765	25:30	134.65	35.44	5.65
711	23:42	122.65	35.30	-6.35	766	25:32	135.61	35.45	6.61
712	23:44	123.59	35.30	-5.41	767	25:34	135.62	35.43	6.62
713	23:46	123.41	35.29	-5.59	768	25:36	131.20	35.43	2.20
714	23:48	127.26	35.32	-1.74	769	25:38	132.13	35.45	3.13
715	23:50	127.27	35.35	-1.73	770	25:40	133.65	35.47	4.65
716	23:52	124.17	35.36	-4.83	771	25:42	131.69	35.45	2.69
717	23:54	123.01	35.33	-5.99	772	25:44	131.68	35.49	2.68
718	23:56	123.75	35.28	-5.25	773	25:46	133.63	35.46	4.63
719	23:58	126.73	35.35	-2.27	774	25:48	133.18	35.49	4.18
720	24:00	128.71	35.31	-.29					
721	24:02	130.71	35.31	1.71					
722	24:04	134.65	35.33	5.65					
723	24:06	140.96	35.28	11.96					
724	24:08	150.25	35.32	21.25					
725	24:10	164.39	35.29	35.39					
726	24:12	185.78	35.30	56.78					
727	24:14	205.83	35.32	76.83					
728	24:16	231.22	35.37	102.22					
729	24:18	251.74	35.34	122.74					
730	24:20	265.36	35.33	136.36					
731	24:22	279.00	35.29	150.00					
732	24:24	289.72	35.33	160.72					
733	24:26	305.76	35.33	176.76					
734	24:28	318.70	35.35	181.70					
735	24:30	321.44	35.30	192.44					
736	24:32	324.86	35.27	195.86					
737	24:34	329.26	35.30	200.26					
738	24:36	333.66	35.31	204.66					
739	24:38	332.10	35.29	203.10					
740	24:40	336.08	35.30	207.08					
741	24:42	337.54	35.29	208.54					
742	24:44	344.38	35.27	215.38					
743	24:46	345.82	35.28	216.82					
744	24:48	348.26	35.29	219.26					
745	24:50	348.18	35.30	219.18					
746	24:52	349.22	35.28	220.22					
747	24:54	349.24	35.29	220.24					
748	24:56	354.10	35.30	225.10					
749	24:58	354.60	35.32	225.60					
750	25:00	337.54	35.30	208.54					
751	25:02	253.16	35.31	124.16					
752	25:04	178.06	35.31	49.06					
753	25:06	137.07	35.35	8.07					
754	25:08	136.09	35.33	7.09					

Tabelle 8. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg April + Nitrifikationshemmer 3. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1425	47:30	116.48	35.72	-5.52	1481	49:22	125.01	35.57	3.01
1426	47:32	122.26	35.72	.26	1482	49:24	122.27	35.54	.27
1427	47:34	123.43	35.72	1.43	1483	49:26	123.37	35.55	1.37
1428	47:36	127.27	35.73	5.27	1484	49:28	121.78	35.52	-.22
1429	47:38	118.48	35.71	-3.52	1485	49:30	122.26	35.50	.26
1430	47:40	119.91	35.67	-2.09	1486	49:32	122.64	35.47	.64
1431	47:42	116.05	35.68	-5.95	1487	49:34	126.74	35.55	4.74
1432	47:44	119.93	35.69	-2.07	1488	49:36	127.73	35.48	5.73
1433	47:46	114.15	35.67	-7.85	1489	49:38	125.58	35.51	3.58
1434	47:48	116.92	35.71	-5.08	1490	49:40	125.67	35.47	3.67
1435	47:50	116.48	35.69	-5.52	1491	49:42	124.17	35.50	2.17
1436	47:52	120.37	35.67	-1.63	1492	49:44	125.64	35.45	3.64
1437	47:54	118.49	35.67	-3.51	1493	49:46	123.69	35.47	1.69
1438	47:56	124.21	35.68	2.21	1494	49:48	121.31	35.51	-.69
1439	47:58	125.60	35.69	3.60	1495	49:50	123.15	35.47	1.15
1440	48:00	127.27	35.68	5.27	1496	49:52	121.78	35.50	-.22
1441	48:02	131.19	35.69	9.19	1497	49:54	123.02	35.49	1.02
1442	48:04	148.75	35.67	26.75	1498	49:56	123.64	35.45	1.64
1443	48:06	165.36	35.68	43.36	1499	49:58	126.22	35.47	4.22
1444	48:08	201.45	35.67	79.45					
1445	48:10	240.94	35.68	118.94					
1446	48:12	294.62	35.70	172.62					
1447	48:14	338.98	35.67	216.98					
1448	48:16	373.60	35.65	251.60					
1449	48:18	394.50	35.65	272.50					
1450	48:20	408.24	35.65	286.24					
1451	48:22	420.88	35.66	298.88					
1452	48:24	427.24	35.68	305.24					
1453	48:26	436.48	35.60	314.48					
1454	48:28	436.48	35.66	314.48					
1455	48:30	447.26	35.67	325.26					
1456	48:32	448.24	35.66	326.24					
1457	48:34	456.02	35.68	334.02					
1458	48:36	453.12	35.61	331.12					
1459	48:38	459.44	35.63	337.44					
1460	48:40	464.30	35.62	342.30					
1461	48:42	469.62	35.66	347.62					
1462	48:44	465.70	35.63	343.70					
1463	48:46	464.78	35.61	342.78					
1464	48:48	464.32	35.59	342.32					
1465	48:50	470.18	35.60	348.18					
1466	48:52	472.62	35.62	350.62					
1467	48:54	473.52	35.61	351.52					
1468	48:56	470.66	35.59	348.66					
1469	48:58	467.72	35.61	345.72					
1470	49:00	470.18	35.60	348.18					
1471	49:02	398.96	35.56	276.96					
1472	49:04	285.80	35.62	164.80					
1473	49:06	166.36	35.61	44.36					
1474	49:08	131.70	35.58	9.70					
1475	49:10	125.65	35.59	3.65					
1476	49:12	128.24	35.60	6.24					
1477	49:14	126.19	35.55	4.19					
1478	49:16	128.72	35.57	6.72					
1479	49:18	123.12	35.54	1.12					
1480	49:20	126.73	35.53	4.73					

Tabelle 9. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg August 1. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	38.04	35.58	1.04	56	1:50	170.73	35.33	133.73
2	0:02	38.46	35.57	1.46	57	1:52	163.40	35.34	126.40
3	0:04	213.15	35.56	176.15	58	1:54	162.91	35.30	125.91
4	0:06	352.18	35.58	315.18	59	1:56	159.01	35.31	122.01
5	0:08	444.84	35.52	407.84	60	1:58	160.49	35.31	123.49
6	0:10	371.62	35.49	334.62	61	2:00	165.25	35.31	128.25
7	0:12	332.64	35.50	295.64	62	2:02	163.92	35.32	126.92
8	0:14	308.26	35.46	271.26	63	2:04	159.99	35.32	122.99
9	0:16	291.70	35.44	254.70	64	2:06	161.46	35.31	124.46
10	0:18	279.46	35.43	242.46	65	2:08	162.60	35.32	125.60
11	0:20	265.34	35.39	228.34	66	2:10	169.74	35.31	132.74
12	0:22	256.58	35.36	219.58	67	2:12	160.51	35.30	123.51
13	0:24	248.66	35.41	211.66	68	2:14	157.05	35.30	120.05
14	0:26	243.88	35.36	206.88	69	2:16	156.58	35.30	119.58
15	0:28	237.51	35.34	200.51	70	2:18	162.41	35.31	125.41
16	0:30	233.61	35.35	196.61	71	2:20	160.47	35.34	123.47
17	0:32	234.62	35.35	197.62	72	2:22	155.53	35.33	118.53
18	0:34	228.27	35.28	191.27	73	2:24	148.78	35.34	111.78
19	0:36	226.84	35.31	189.84	74	2:26	158.52	35.34	121.52
20	0:38	223.39	35.32	186.39	75	2:28	160.97	35.32	123.97
21	0:40	219.51	35.30	182.51	76	2:30	164.38	35.33	127.38
22	0:42	216.09	35.29	179.09	77	2:32	151.23	35.30	114.23
23	0:44	213.62	35.29	176.62	78	2:34	152.68	35.33	115.68
24	0:46	208.26	35.30	171.26	79	2:36	153.60	35.33	116.60
25	0:48	208.80	35.29	171.80	80	2:38	156.59	35.29	119.59
26	0:50	210.21	35.29	173.21	81	2:40	160.99	35.33	123.99
27	0:52	206.94	35.26	169.84	82	2:42	168.75	35.35	131.75
28	0:54	199.98	35.24	162.98	83	2:44	166.84	35.34	129.84
29	0:56	197.55	35.25	160.55	84	2:46	158.05	35.35	121.05
30	0:58	197.55	35.24	160.55	85	2:48	160.97	35.37	123.97
31	1:00	192.69	35.28	155.69	86	2:50	158.52	35.36	121.52
32	1:02	188.30	35.27	151.30	87	2:52	158.53	35.35	121.53
33	1:04	180.45	35.23	143.45	88	2:54	155.08	35.33	118.08
34	1:06	179.49	35.29	142.49	89	2:56	155.53	35.38	118.53
35	1:08	177.52	35.26	140.52	90	2:58	153.13	35.37	116.13
36	1:10	187.25	35.27	150.25	91	3:00	148.71	35.38	111.71
37	1:12	180.96	35.29	143.96	92	3:02	146.24	35.42	109.24
38	1:14	175.07	35.30	138.07	93	3:04	155.08	35.39	118.08
39	1:16	169.69	35.26	132.69	94	3:06	154.61	35.36	117.61
40	1:18	173.14	35.27	136.14	95	3:08	155.51	35.35	118.51
41	1:20	181.89	35.28	144.89	96	3:10	147.30	35.37	110.30
42	1:22	181.91	35.26	144.91	97	3:12	148.29	35.35	111.29
43	1:24	175.62	35.32	138.62	98	3:14	147.23	35.34	110.23
44	1:26	171.70	35.29	134.70	99	3:16	143.88	35.34	106.88
45	1:28	173.64	35.29	136.64	100	3:18	143.43	35.31	106.43
46	1:30	177.02	35.31	140.02	101	3:20	144.39	35.32	107.39
47	1:32	168.28	35.29	131.28	102	3:22	145.26	35.34	108.26
48	1:34	167.79	35.32	130.79	103	3:24	147.77	35.33	110.77
49	1:36	168.28	35.31	131.28	104	3:26	149.26	35.32	112.26
50	1:38	172.68	35.34	135.68	105	3:28	152.19	35.33	115.19
51	1:40	163.88	35.33	126.88	106	3:30	151.66	35.31	114.66
52	1:42	166.31	35.31	129.31	107	3:32	150.72	35.33	113.72
53	1:44	161.95	35.29	124.95	108	3:34	151.67	35.29	114.67
54	1:46	171.70	35.31	134.70	109	3:36	149.73	35.33	112.73
55	1:48	164.39	35.31	127.39	110	3:38	146.25	35.29	109.25

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
111	3:40	142.91	35.27	105.91	132	4:22	139.50	35.24	102.50
112	3:42	142.47	35.30	105.47	133	4:24	136.58	35.21	99.58
113	3:44	142.46	35.31	105.46	134	4:26	128.70	35.22	91.70
114	3:46	137.56	35.30	100.56	135	4:28	129.75	35.23	92.75
115	3:48	142.46	35.31	105.46	136	4:30	123.37	35.21	86.37
116	3:50	144.88	35.27	107.88	137	4:32	99.02	35.22	62.02
117	3:52	146.82	35.28	109.82	138	4:34	68.17	35.21	31.17
118	3:54	144.39	35.28	107.39	139	4:36	44.47	35.18	7.47
119	3:56	139.00	35.27	102.00	140	4:38	40.73	35.21	3.73
120	3:58	143.44	35.27	106.44	141	4:40	38.05	35.22	1.05
121	4:00	145.81	35.23	108.81	142	4:42	36.72	35.22	-2.28
122	4:02	156.06	35.25	119.06	143	4:44	37.99	35.21	.99
123	4:04	144.38	35.22	107.38	144	4:46	37.30	35.21	.30
124	4:06	142.91	35.25	105.91	145	4:48	39.19	35.18	2.19
125	4:08	134.14	35.28	97.14	146	4:50	37.25	35.22	.25
126	4:10	138.06	35.27	101.06	147	4:52	36.73	35.20	-2.27
127	4:12	138.53	35.26	101.53	148	4:54	29.85	35.26	-7.15
128	4:14	141.93	35.26	104.93	149	4:56	34.10	35.23	-2.90
129	4:16	143.80	35.24	106.80	150	4:58	35.26	35.23	-1.74
130	4:18	141.96	35.24	104.96					
131	4:20	139.48	35.24	102.48					

Tabelle 10. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg August 2. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
660	22:00	23.17	34.86	-11.83	691	23:02	183.36	35.41	148.36
661	22:02	16.74	34.83	-18.26	692	23:04	184.81	35.38	149.81
662	22:04	23.15	34.86	-11.85	693	23:06	173.54	35.30	138.54
663	22:06	18.59	34.87	-16.41	694	23:08	182.39	35.35	147.39
664	22:08	23.12	34.90	-11.88	695	23:10	178.49	35.38	143.49
665	22:10	26.13	34.86	-8.87	696	23:12	183.38	35.35	148.38
666	22:12	27.96	34.91	-7.04	697	23:14	178.99	35.33	143.99
667	22:14	34.21	34.92	-7.9	698	23:16	179.50	35.36	144.50
668	22:16	28.88	34.89	-6.12	699	23:18	173.65	35.33	138.65
669	22:18	26.41	34.95	-8.59	700	23:20	167.82	35.33	132.82
670	22:20	24.31	34.92	-10.69	701	23:22	160.03	35.41	125.03
671	22:22	27.58	34.97	-7.42	702	23:24	156.59	35.40	121.59
672	22:24	25.25	34.97	-9.75	703	23:26	154.13	35.42	119.13
673	22:26	28.29	34.99	-6.71	704	23:28	155.06	35.48	120.06
674	22:28	26.15	35.01	-8.85	705	23:30	155.09	35.42	120.09
675	22:30	31.38	35.02	-3.62	706	23:32	153.64	35.43	118.64
676	22:32	33.18	35.01	-1.82	707	23:34	162.91	35.43	127.91
677	22:34	140.96	35.11	105.96	708	23:36	157.55	35.44	122.55
678	22:36	247.74	35.22	212.74	709	23:38	154.57	35.49	119.57
679	22:38	344.84	35.29	309.84	710	23:40	149.74	35.49	114.74
680	22:40	308.70	35.38	273.70	711	23:42	155.54	35.53	120.54
681	22:42	281.42	35.44	246.42	712	23:44	157.56	35.54	122.56
682	22:44	252.70	35.43	217.70	713	23:46	159.02	35.55	124.02
683	22:46	235.57	35.43	200.57	714	23:48	157.57	35.54	122.57
684	22:48	227.80	35.47	192.80	715	23:50	152.65	35.56	117.65
685	22:50	217.45	35.40	182.45	716	23:52	146.34	35.58	111.34
686	22:52	205.33	35.40	170.33	717	23:54	145.39	35.61	110.39
687	22:54	203.89	35.41	168.89	718	23:56	152.57	35.57	117.57
688	22:56	203.89	35.39	168.89	719	23:58	157.06	35.59	122.06
689	22:58	192.22	35.40	157.22	720	24:00	159.52	35.54	124.52
690	23:00	193.66	35.41	158.66					

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
721	24:02	155.51	35.59	120.51	781	26:02	137.56	35.66	102.56
722	24:04	157.10	35.60	122.10	782	26:04	137.56	35.61	102.56
723	24:06	154.60	35.60	119.60	783	26:06	134.15	35.63	99.15
724	24:08	155.07	35.59	120.07	784	26:08	140.97	35.66	105.97
725	24:10	151.68	35.59	116.68	785	26:10	137.06	35.62	102.06
726	24:12	149.72	35.61	114.72	786	26:12	136.11	35.68	101.11
727	24:14	149.27	35.59	114.27	787	26:14	137.55	35.66	102.55
728	24:16	154.12	35.57	119.12	788	26:16	139.94	35.64	104.94
729	24:18	157.49	35.58	122.49	789	26:18	143.40	35.69	108.40
730	24:20	157.08	35.62	122.08	790	26:20	142.45	35.67	107.45
731	24:22	156.59	35.55	121.59	791	26:22	138.02	35.68	103.02
732	24:24	153.66	35.63	118.66	792	26:24	138.53	35.66	103.53
733	24:26	155.07	35.64	120.07	793	26:26	142.45	35.68	107.45
734	24:28	151.66	35.62	116.66	794	26:28	143.89	35.68	108.89
735	24:30	148.68	35.62	113.68	795	26:30	140.45	35.67	105.45
736	24:32	143.90	35.65	108.90	796	26:32	138.03	35.66	103.03
737	24:34	147.28	35.65	112.28	797	26:34	139.94	35.69	104.94
738	24:36	146.82	35.62	111.82	798	26:36	140.45	35.68	105.45
739	24:38	149.73	35.63	114.73	799	26:38	137.57	35.67	102.57
740	24:40	151.67	35.61	116.67	800	26:40	138.53	35.65	103.53
741	24:42	145.27	35.64	110.27	801	26:42	142.93	35.69	107.93
742	24:44	141.46	35.63	106.46	802	26:44	139.50	35.64	104.50
743	24:46	142.92	35.63	107.92	803	26:46	141.95	35.64	106.95
744	24:48	149.28	35.66	114.28	804	26:48	134.64	35.66	99.64
745	24:50	155.52	35.68	120.52	805	26:50	135.10	35.62	100.10
746	24:52	147.76	35.67	112.76	806	26:52	133.68	35.60	98.68
747	24:54	143.90	35.68	108.90	807	26:54	139.01	35.64	104.01
748	24:56	147.76	35.68	112.76	808	26:56	142.44	35.61	107.44
749	24:58	150.70	35.67	115.70	809	26:58	132.15	35.64	97.15
750	25:00	143.88	35.65	108.88	810	27:00	134.15	35.62	99.15
751	25:02	140.96	35.65	105.96	811	27:02	137.08	35.60	102.08
752	25:04	139.95	35.66	104.95	812	27:04	142.44	35.57	107.44
753	25:06	143.38	35.67	108.38	813	27:06	136.11	35.58	101.11
754	25:08	144.40	35.65	109.40	814	27:08	129.25	35.57	94.25
755	25:10	145.39	35.64	110.39	815	27:10	127.26	35.53	92.26
756	25:12	140.45	35.71	105.45	816	27:12	131.21	35.54	96.21
757	25:14	140.96	35.68	105.96	817	27:14	136.07	35.56	101.07
758	25:16	145.84	35.69	110.84	818	27:16	137.06	35.57	102.06
759	25:18	142.47	35.69	107.47	819	27:18	135.06	35.49	100.06
760	25:20	138.01	35.65	103.01	820	27:20	133.67	35.56	98.67
761	25:22	137.08	35.68	102.08	821	27:22	129.76	35.55	94.76
762	25:24	140.46	35.68	105.46	822	27:24	132.13	35.53	97.13
763	25:26	146.80	35.67	111.80	823	27:26	124.17	35.48	89.17
764	25:28	144.87	35.69	109.87	824	27:28	122.21	35.50	87.21
765	25:30	143.42	35.70	108.42	825	27:30	121.32	35.48	86.32
766	25:32	144.40	35.72	109.40	826	27:32	121.31	35.47	86.31
767	25:34	147.77	35.68	112.77	827	27:34	126.21	35.50	91.21
768	25:36	144.39	35.68	109.39	828	27:36	120.77	35.46	85.77
769	25:38	139.01	35.68	104.01	829	27:38	116.48	35.46	81.48
770	25:40	137.06	35.66	102.06	830	27:40	113.13	35.47	78.13
771	25:42	144.38	35.66	109.38	831	27:42	123.37	35.50	86.37
772	25:44	149.26	35.67	114.26	832	27:44	132.15	35.46	97.15
773	25:46	145.37	35.64	110.37	833	27:46	127.52	35.51	92.52
774	25:48	143.44	35.66	108.44	834	27:48	131.19	35.45	96.19
775	25:50	141.95	35.64	106.95	835	27:50	131.22	35.43	96.22
776	25:52	141.48	35.65	106.48	836	27:52	133.17	35.46	98.17
777	25:54	138.54	35.66	103.54	837	27:54	128.73	35.40	93.73
778	25:56	136.58	35.65	101.58	838	27:56	128.73	35.42	93.73
779	25:58	138.03	35.66	103.03	839	27:58	124.20	35.42	89.20
780	26:00	139.01	35.64	104.01	840	28:00	120.77	35.45	85.77

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
841	28:02	127.26	35.39	92.26	875	29:10	114.16	35.32	79.16
842	28:04	126.21	35.41	91.21	876	29:12	115.10	35.32	80.10
843	28:06	121.78	35.44	86.78	877	29:14	115.11	35.34	80.11
844	28:08	113.65	35.41	78.65	878	29:16	116.90	35.34	81.90
845	28:10	113.64	35.39	78.64	879	29:18	111.71	35.32	76.71
846	28:12	123.00	35.39	88.00	880	29:20	113.15	35.29	78.15
847	28:14	125.67	35.35	90.67	881	29:22	108.66	35.32	73.66
848	28:16	132.14	35.37	97.14	882	29:24	102.45	35.32	67.45
849	28:18	129.74	35.35	94.74	883	29:26	78.99	35.30	43.99
850	28:20	126.72	35.35	91.72	884	29:28	54.77	35.34	19.77
851	28:22	118.01	35.36	83.01	885	29:30	38.06	35.34	3.06
852	28:24	115.58	35.36	80.58	886	29:32	42.13	35.34	7.13
853	28:26	111.21	35.31	76.21	887	29:34	44.54	35.36	9.54
854	28:28	113.15	35.34	78.15	888	29:36	45.66	35.34	10.66
855	28:30	118.50	35.37	83.50	889	29:38	44.93	35.37	9.93
856	28:32	118.48	35.38	83.48	890	29:40	45.29	35.38	10.29
857	28:34	119.89	35.39	84.89	891	29:42	47.49	35.40	12.49
858	28:36	109.70	35.38	74.70	892	29:44	44.08	35.35	9.08
859	28:38	112.13	35.35	77.13	893	29:46	44.97	35.42	9.97
860	28:40	117.47	35.37	82.47	894	29:48	51.03	35.41	16.03
861	28:42	120.77	35.37	85.77	895	29:50	55.83	35.39	20.83
862	28:44	119.93	35.36	84.93	896	29:52	55.84	35.41	20.84
863	28:46	110.72	35.35	75.72	897	29:54	49.55	35.40	14.55
864	28:48	106.33	35.33	71.33	898	29:56	45.02	35.39	10.02
865	28:50	110.72	35.37	75.72	899	29:58	40.27	35.43	5.27
866	28:52	119.93	35.36	84.93	900	30:00	47.51	35.43	12.51
867	28:54	120.34	35.35	85.34	901	30:02	45.32	35.37	10.32
868	28:56	115.58	35.35	80.58	902	30:04	45.67	35.37	10.67
869	28:58	115.57	35.34	80.57	903	30:06	40.70	35.45	5.70
870	29:00	113.16	35.35	78.16	904	30:08	39.70	35.38	4.70
871	29:02	116.05	35.34	81.05	905	30:10	40.72	35.40	5.72
872	29:04	116.93	35.33	81.93	906	30:12	45.34	35.40	10.34
873	29:06	118.47	35.39	83.47	907	30:14	45.01	35.39	10.01
874	29:08	118.01	35.34	83.01	908	30:16	45.37	35.38	10.37
					909	30:18	38.54	35.43	3.54

Tabelle 11. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg August (anaerob): (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	-3.20	35.65	-8.40	56	1:50	239.99	35.77	234.79
2	0:02	172.17	35.68	166.97	57	1:52	234.61	35.76	229.41
3	0:04	292.16	35.68	286.96	58	1:54	233.61	35.75	228.41
4	0:06	375.58	35.66	370.38	59	1:56	231.65	35.75	226.45
5	0:08	270.20	35.63	265.00	60	1:58	231.19	35.75	225.99
6	0:10	226.80	35.68	221.60	61	2:00	230.22	35.78	225.02
7	0:12	197.56	35.71	192.36	62	2:02	233.62	35.76	228.42
8	0:14	171.70	35.67	166.50	63	2:04	229.23	35.74	224.03
9	0:16	151.20	35.70	146.00	64	2:06	226.81	35.78	221.61
10	0:18	139.95	35.71	134.75	65	2:08	225.85	35.78	220.65
11	0:20	131.69	35.78	126.49	66	2:10	227.78	35.76	222.58
12	0:22	127.25	35.72	122.05	67	2:12	222.90	35.76	217.70
13	0:24	118.00	35.70	112.80	68	2:14	221.46	35.78	216.26
14	0:26	122.23	35.71	117.03	69	2:16	218.55	35.75	213.35
15	0:28	124.24	35.72	119.04	70	2:18	220.50	35.76	215.30
16	0:30	130.21	35.74	125.01	71	2:20	218.48	35.75	213.28
17	0:32	129.25	35.70	124.05	72	2:22	217.44	35.73	212.24
18	0:34	133.18	35.66	127.98	73	2:24	213.65	35.76	208.45
19	0:36	132.15	35.71	126.95	74	2:26	211.20	35.78	206.00
20	0:38	137.56	35.72	132.36	75	2:28	215.11	35.73	209.91
21	0:40	136.60	35.68	131.40	76	2:30	220.99	35.78	215.79
22	0:42	143.41	35.72	138.21	77	2:32	219.97	35.80	214.77
23	0:44	149.74	35.68	144.54	78	2:34	215.11	35.76	209.91
24	0:46	163.30	35.69	158.10	79	2:36	207.78	35.76	202.58
25	0:48	168.73	35.71	163.53	80	2:38	205.77	35.78	200.57
26	0:50	176.07	35.67	170.87	81	2:40	204.37	35.76	199.17
27	0:52	182.41	35.68	177.21	82	2:42	199.49	35.77	194.29
28	0:54	192.69	35.69	187.49	83	2:44	201.46	35.80	196.26
29	0:56	197.48	35.70	192.28	84	2:46	200.50	35.79	195.30
30	0:58	200.01	35.67	194.81	85	2:48	204.28	35.77	199.08
31	1:00	207.81	35.74	202.61	86	2:50	205.35	35.82	200.15
32	1:02	208.29	35.69	203.09	87	2:52	204.39	35.84	199.19
33	1:04	213.16	35.67	207.96	88	2:54	201.91	35.81	196.71
34	1:06	219.03	35.70	213.83	89	2:56	189.79	35.85	184.59
35	1:08	223.39	35.69	218.19	90	2:58	189.28	35.81	184.08
36	1:10	227.77	35.70	222.57	91	3:00	190.26	35.80	185.06
37	1:12	231.21	35.69	226.01	92	3:02	196.61	35.79	191.41
38	1:14	238.49	35.73	233.29	93	3:04	196.10	35.86	190.90
39	1:16	242.88	35.70	237.68	94	3:06	190.26	35.84	185.06
40	1:18	245.30	35.71	240.10	95	3:08	195.16	35.83	189.96
41	1:20	242.42	35.71	237.22	96	3:10	198.08	35.84	192.08
42	1:22	241.92	35.72	236.72	97	3:12	205.84	35.82	200.64
43	1:24	234.12	35.75	228.92	98	3:14	200.50	35.86	195.30
44	1:26	232.19	35.74	226.99	99	3:16	192.65	35.80	187.45
45	1:28	236.10	35.75	230.90	100	3:18	191.62	35.81	186.42
46	1:30	235.56	35.71	230.36	101	3:20	196.60	35.84	191.40
47	1:32	236.56	35.72	231.36	102	3:22	190.26	35.84	185.06
48	1:34	235.13	35.73	229.93	103	3:24	185.76	35.83	180.56
49	1:36	243.80	35.74	238.60	104	3:26	180.36	35.86	175.16
50	1:38	243.36	35.74	238.16	105	3:28	184.04	35.81	178.84
51	1:40	240.92	35.73	235.72	106	3:30	188.32	35.84	183.12
52	1:42	240.44	35.80	235.24	107	3:32	183.38	35.82	178.18
53	1:44	244.82	35.76	239.62	108	3:34	184.81	35.84	179.61
54	1:46	247.72	35.73	242.52	109	3:36	184.35	35.85	179.15
55	1:48	243.36	35.77	238.16	110	3:38	180.92	35.86	175.72

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
111	3:40	177.94	35.81	172.74	171	5:40	153.62	35.39	148.42
112	3:42	178.97	35.87	173.77	172	5:42	157.08	35.44	151.88
113	3:44	176.04	35.86	170.84	173	5:44	161.00	35.40	155.80
114	3:46	169.72	35.84	164.52	174	5:46	158.53	35.38	153.33
115	3:48	161.43	35.84	156.23	175	5:48	160.00	35.38	154.80
116	3:50	157.97	35.84	152.77	176	5:50	157.58	35.38	152.38
117	3:52	159.50	35.79	154.30	177	5:52	157.56	35.36	152.36
118	3:54	162.37	35.82	157.17	178	5:54	161.35	35.39	156.15
119	3:56	164.39	35.78	159.19	179	5:56	156.59	35.35	151.39
120	3:58	173.15	35.80	167.95	180	5:58	155.54	35.37	150.34
121	4:00	176.07	35.81	170.87	181	6:00	147.77	35.37	142.57
122	4:02	170.25	35.82	165.05	182	6:02	142.45	35.39	137.25
123	4:04	161.45	35.80	156.25	183	6:04	141.92	35.33	136.72
124	4:06	164.39	35.76	159.19	184	6:06	149.29	35.28	144.09
125	4:08	175.97	35.85	170.77	185	6:08	145.37	35.35	140.17
126	4:10	184.33	35.76	179.13	186	6:10	143.44	35.31	138.24
127	4:12	183.30	35.78	178.10	187	6:12	140.97	35.34	135.77
128	4:14	178.49	35.80	173.29	188	6:14	146.77	35.34	141.57
129	4:16	183.36	35.79	178.16	189	6:16	146.34	35.29	141.14
130	4:18	184.82	35.81	179.62	190	6:18	148.78	35.31	143.58
131	4:20	185.32	35.80	180.12	191	6:20	144.41	35.27	139.21
132	4:22	178.49	35.79	173.29	192	6:22	147.29	35.28	142.09
133	4:24	182.90	35.80	177.70	193	6:24	145.85	35.28	140.65
134	4:26	180.96	35.76	175.76	194	6:26	150.26	35.25	145.06
135	4:28	185.31	35.76	180.11	195	6:28	144.87	35.24	139.67
136	4:30	182.88	35.71	177.68	196	6:30	141.93	35.26	136.73
137	4:32	186.26	35.71	181.06	197	6:32	139.01	35.25	133.81
138	4:34	182.86	35.74	177.66	198	6:34	136.07	35.21	130.87
139	4:36	185.79	35.74	180.59	199	6:36	132.65	35.25	127.45
140	4:38	181.81	35.67	176.61	200	6:38	128.25	35.23	123.05
141	4:40	184.80	35.66	179.60	201	6:40	135.09	35.24	129.89
142	4:42	187.81	35.67	182.61	202	6:42	134.13	35.20	128.93
143	4:44	187.26	35.63	182.06	203	6:44	137.08	35.21	131.88
144	4:46	182.43	35.63	177.23	204	6:46	131.68	35.16	126.48
145	4:48	176.95	35.62	171.75	205	6:48	136.58	35.28	131.38
146	4:50	173.11	35.64	167.91	206	6:50	135.04	35.17	129.84
147	4:52	175.60	35.65	170.40	207	6:52	131.68	35.14	126.48
148	4:54	173.65	35.60	168.45	208	6:54	121.24	35.16	116.04
149	4:56	174.11	35.61	168.91	209	6:56	125.03	35.16	119.83
150	4:58	174.63	35.63	169.43	210	6:58	133.17	35.16	127.97
151	5:00	176.08	35.61	170.88	211	7:00	133.69	35.16	128.49
152	5:02	178.50	35.55	173.30	212	7:02	136.59	35.12	131.39
153	5:04	173.17	35.58	167.97	213	7:04	135.12	35.18	129.92
154	5:06	176.57	35.58	171.37	214	7:06	128.25	35.11	123.05
155	5:08	176.59	35.58	171.39	215	7:08	122.65	35.15	117.45
156	5:10	171.16	35.57	165.96	216	7:10	133.67	35.13	128.47
157	5:12	170.70	35.57	165.50	217	7:12	140.46	35.14	135.26
158	5:14	165.33	35.55	160.13	218	7:14	138.05	35.13	132.85
159	5:16	168.26	35.47	163.06	219	7:16	137.55	35.11	132.35
160	5:18	163.81	35.52	158.61	220	7:18	132.14	35.09	126.94
161	5:20	167.28	35.43	162.08	221	7:20	128.06	35.10	122.86
162	5:22	166.31	35.50	161.11	222	7:22	124.15	35.10	118.95
163	5:24	165.35	35.52	160.15	223	7:24	124.19	35.10	118.99
164	5:26	165.86	35.48	160.66	224	7:26	123.05	35.06	117.85
165	5:28	169.27	35.43	164.07	225	7:28	124.18	35.07	118.98
166	5:30	166.84	35.48	161.64	226	7:30	125.04	35.08	119.84
167	5:32	158.53	35.46	153.33	227	7:32	119.47	35.05	114.27
168	5:34	154.12	35.44	148.92	228	7:34	115.57	35.06	110.37
169	5:36	145.83	35.47	140.63	229	7:36	112.20	35.06	107.00
170	5:38	148.76	35.43	143.56	230	7:38	115.58	35.07	110.38

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
231	7:40	118.44	35.05	113.24	291	9:40	85.27	35.07	80.07
232	7:42	124.14	35.00	118.94	292	9:42	93.32	35.06	88.12
233	7:44	123.12	35.04	117.92	293	9:44	93.31	35.01	88.11
234	7:46	118.49	34.99	113.29	294	9:46	91.15	35.04	85.95
235	7:48	120.36	35.03	115.16	295	9:48	83.91	35.05	78.71
236	7:50	128.25	35.00	123.05	296	9:50	83.43	35.04	78.23
237	7:52	127.27	34.98	122.07	297	9:52	84.39	35.03	79.19
238	7:54	120.74	35.01	115.54	298	9:54	89.22	35.03	84.02
239	7:56	111.69	34.99	106.49	299	9:56	91.57	35.06	86.37
240	7:58	109.11	34.99	103.91	300	9:58	89.69	35.02	84.49
241	8:00	113.12	34.99	107.92	301	10:00	83.42	35.04	78.22
242	8:02	117.50	34.99	112.30	302	10:02	79.49	35.07	74.29
243	8:04	116.50	34.98	111.30	303	10:04	83.42	35.11	78.22
244	8:06	114.14	34.95	108.94	304	10:06	86.82	35.05	81.62
245	8:08	113.66	35.00	108.46	305	10:08	86.83	35.00	81.63
246	8:10	117.99	34.96	112.79	306	10:10	79.99	35.03	74.79
247	8:12	112.65	34.97	107.45	307	10:12	77.36	35.07	72.16
248	8:14	112.21	34.97	107.01	308	10:14	74.05	35.02	68.85
249	8:16	110.24	34.96	105.04	309	10:16	68.69	35.06	63.49
250	8:18	114.64	34.96	109.44	310	10:18	69.14	35.00	63.94
251	8:20	117.47	34.95	112.27	311	10:20	71.18	35.01	65.98
252	8:22	120.78	34.99	115.58	312	10:22	78.98	35.04	73.78
253	8:24	120.78	34.93	115.58	313	10:24	83.90	35.01	78.70
254	8:26	120.36	34.97	115.16	314	10:26	81.94	35.04	76.74
255	8:28	124.15	34.98	118.95	315	10:28	77.80	35.05	72.60
256	8:30	125.02	34.97	119.82	316	10:30	76.00	34.98	70.80
257	8:32	132.14	34.96	126.94	317	10:32	66.06	35.02	60.86
258	8:34	125.85	34.96	119.85	318	10:34	67.70	35.03	62.50
259	8:36	121.30	34.96	116.10	319	10:36	78.97	35.01	73.77
260	8:38	118.46	34.97	113.26	320	10:38	80.50	35.01	75.30
261	8:40	121.34	34.97	116.14	321	10:40	77.38	34.99	72.18
262	8:42	116.92	34.97	111.72	322	10:42	66.73	35.07	61.53
263	8:44	112.67	34.93	107.47	323	10:44	69.15	35.00	63.95
264	8:46	111.70	34.94	106.50	324	10:46	66.69	35.02	61.49
265	8:48	114.61	34.93	109.41	325	10:48	73.57	35.01	68.37
266	8:50	112.67	34.95	107.47	326	10:50	70.00	35.05	64.80
267	8:52	108.61	34.96	103.41	327	10:52	69.13	35.01	63.93
268	8:54	110.21	34.99	105.01	328	10:54	65.16	35.02	59.96
269	8:56	108.64	34.99	103.44	329	10:56	71.67	35.01	66.47
270	8:58	101.95	34.98	96.75	330	10:58	70.65	35.00	65.45
271	9:00	100.48	34.98	95.28	331	11:00	64.06	34.99	58.86
272	9:02	100.49	35.02	95.29	332	11:02	57.98	35.04	52.78
273	9:04	105.86	34.99	100.66	333	11:04	60.29	35.01	55.09
274	9:06	106.34	34.99	101.14	334	11:06	65.62	35.03	60.42
275	9:08	102.46	34.96	97.26	335	11:08	64.63	35.02	59.43
276	9:10	102.46	35.02	97.26	336	11:10	50.45	35.02	45.25
277	9:12	100.90	35.01	95.70	337	11:12	44.92	35.02	39.72
278	9:14	100.92	35.04	95.72	338	11:14	42.61	35.00	37.41
279	9:16	105.34	35.00	100.14	339	11:16	50.43	35.03	45.23
280	9:18	106.81	35.00	101.61	340	11:18	55.33	35.03	50.13
281	9:20	100.94	34.98	95.74	341	11:20	59.15	34.97	53.95
282	9:22	97.54	34.99	92.34	342	11:22	57.20	34.97	52.00
283	9:24	98.56	35.04	93.36	343	11:24	58.68	35.00	53.48
284	9:26	100.50	35.04	95.30	344	11:26	63.53	34.98	58.33
285	9:28	102.45	35.00	97.25	345	11:28	65.62	35.02	60.42
286	9:30	113.14	35.02	107.94	346	11:30	60.73	34.98	55.53
287	9:32	115.59	35.08	110.39	347	11:32	60.27	34.98	55.07
288	9:34	111.20	35.03	106.00	348	11:34	59.49	35.02	54.29
289	9:36	96.11	35.08	90.91	349	11:36	67.69	34.99	62.49
290	9:38	86.34	35.07	81.14	350	11:38	69.59	35.00	64.39

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
351	11:40	67.23	34.98	62.03	411	13:40	41.72	34.90	36.52
352	11:42	60.32	35.01	55.12	412	13:42	35.79	34.92	30.59
353	11:44	59.04	34.99	53.84	413	13:44	32.49	34.90	27.29
354	11:46	59.79	34.99	54.59	414	13:46	33.12	34.91	27.92
355	11:48	68.16	34.98	62.96	415	13:48	40.23	34.93	35.03
356	11:50	67.19	34.92	61.99	416	13:50	43.14	34.95	37.94
357	11:52	67.70	35.00	62.50	417	13:52	41.27	34.92	36.07
358	11:54	61.24	34.95	56.04	418	13:54	44.15	34.90	38.95
359	11:56	56.82	35.02	51.62	419	13:56	34.63	34.88	29.43
360	11:58	57.24	35.02	52.04	420	13:58	33.20	34.90	28.90
361	12:00	58.57	34.96	53.37	421	14:00	30.67	34.89	25.47
362	12:02	55.33	34.93	50.13	422	14:02	29.78	34.90	24.58
363	12:04	49.99	34.98	44.79	423	14:04	35.76	34.95	30.56
364	12:06	54.08	34.99	48.88	424	14:06	37.29	34.89	32.09
365	12:08	59.81	34.98	54.61	425	14:08	37.80	34.95	32.60
366	12:10	61.13	34.97	55.93	426	14:10	37.26	34.90	32.06
367	12:12	57.31	34.94	52.11	427	14:12	36.68	34.91	31.48
368	12:14	54.77	34.99	49.57	428	14:14	32.05	34.92	26.85
369	12:16	51.01	34.99	45.81	429	14:16	28.32	34.90	23.12
370	12:18	53.30	34.96	48.10	430	14:18	30.72	34.90	25.52
371	12:20	52.02	34.98	46.82	431	14:20	28.38	34.89	23.18
372	12:22	49.99	34.97	44.79	432	14:22	33.64	34.95	28.44
373	12:24	45.70	34.99	40.50	433	14:24	28.27	34.92	23.07
374	12:26	47.49	34.94	42.29	434	14:26	33.16	34.94	27.96
375	12:28	55.34	34.93	50.14	435	14:28	33.69	34.93	28.49
376	12:30	60.25	34.97	55.95	436	14:30	37.72	34.93	32.52
377	12:32	55.31	34.95	50.11	437	14:32	35.26	34.89	30.06
378	12:34	52.88	34.98	46.80	438	14:34	37.31	34.92	32.11
379	12:36	53.72	34.97	48.52	439	14:36	29.30	34.87	24.10
380	12:38	60.27	34.93	55.07	440	14:38	27.99	34.91	22.79
381	12:40	64.84	34.92	58.84	441	14:40	29.26	34.87	24.06
382	12:42	56.83	34.95	51.63	442	14:42	38.57	34.90	33.37
383	12:44	52.45	34.94	47.25	443	14:44	40.26	34.87	35.06
384	12:46	44.44	34.94	39.24	444	14:46	39.20	34.92	34.00
385	12:48	44.98	34.92	39.78	445	14:48	38.09	34.89	32.89
386	12:50	49.26	34.95	44.06	446	14:50	42.59	34.93	37.39
387	12:52	48.02	34.94	42.82	447	14:52	34.18	34.88	28.98
388	12:54	49.08	34.95	43.88	448	14:54	33.24	34.87	28.04
389	12:56	41.77	34.90	36.57	449	14:56	28.29	34.89	23.09
390	12:58	40.73	34.92	35.53	450	14:58	37.64	34.91	32.44
391	13:00	40.72	34.94	35.52	451	15:00	35.80	34.89	30.60
392	13:02	42.27	34.91	37.07	452	15:02	31.99	34.91	26.79
393	13:04	46.95	34.93	41.75	453	15:04	25.76	34.87	20.56
394	13:06	45.61	34.95	40.41	454	15:06	23.68	34.84	18.48
395	13:08	44.22	34.93	39.02	455	15:08	30.71	34.91	25.51
396	13:10	50.82	34.96	44.82	456	15:10	42.19	34.85	36.99
397	13:12	52.81	34.93	46.81	457	15:12	46.21	34.93	41.01
398	13:14	46.87	34.91	40.87	458	15:14	42.20	34.88	37.00
399	13:16	46.92	34.96	41.72	459	15:16	40.25	34.90	35.85
400	13:18	45.34	34.94	40.14	460	15:18	43.70	34.93	38.50
401	13:20	54.09	34.94	48.89	461	15:20	42.55	34.92	37.35
402	13:22	53.34	34.95	48.14	462	15:22	31.41	34.90	26.21
403	13:24	48.83	34.98	42.83	463	15:24	38.73	34.91	25.53
404	13:26	43.17	34.89	37.97	464	15:26	33.76	34.95	28.56
405	13:28	42.19	34.91	36.99	465	15:28	39.16	34.92	33.96
406	13:30	44.43	34.94	39.23	466	15:30	36.77	34.92	31.57
407	13:32	51.99	34.95	46.79	467	15:32	36.26	34.93	31.06
408	13:34	47.50	34.91	42.30	468	15:34	40.71	34.97	35.51
409	13:36	40.72	34.94						

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
471	15:40	36.68	34.95	31.48	531	17:40	26.44	35.00	21.24
472	15:42	31.98	34.97	26.78	532	17:42	32.06	35.00	26.86
473	15:44	34.17	34.95	28.97	533	17:44	29.70	34.97	24.50
474	15:46	33.27	34.95	28.07	534	17:46	29.86	34.98	24.66
475	15:48	39.75	34.95	34.55	535	17:48	25.72	34.96	20.52
476	15:50	41.73	34.93	36.53	536	17:50	27.56	35.00	22.36
477	15:52	43.18	34.95	37.98	537	17:52	28.29	35.01	23.09
478	15:54	41.29	34.93	35.09	538	17:54	32.55	35.00	27.35
479	15:56	39.73	34.91	34.53	539	17:56	33.28	34.98	28.08
480	15:58	36.75	34.94	31.55	540	17:58	27.60	34.97	22.40
481	16:00	29.36	34.90	24.16	541	18:00	16.19	34.95	10.99
482	16:02	29.84	34.95	24.64	542	18:02	19.39	34.93	14.19
483	16:04	30.75	34.93	25.55	543	18:04	18.71	35.00	13.51
484	16:06	27.99	34.91	22.79	544	18:06	25.67	35.03	20.47
485	16:08	22.12	34.95	16.92	545	18:08	13.48	35.00	8.28
486	16:10	26.43	34.94	21.23	546	18:10	4.14	35.00	-1.06
487	16:12	33.73	34.92	28.53	547	18:12	2.01	35.02	-3.19
488	16:14	39.74	34.90	34.54	548	18:14	6.15	34.96	.95
489	16:16	36.69	34.92	31.49	549	18:16	3.54	34.98	-1.66
490	16:18	33.14	34.94	27.94	550	18:18	-3.21	35.01	-8.41
491	16:20	32.03	34.91	26.83	551	18:20	-1.46	34.97	-6.66
492	16:22	29.22	34.90	24.02	552	18:22	12.15	34.96	6.95
493	16:24	32.02	34.92	26.82	553	18:24	10.12	35.02	4.92
494	16:26	35.26	34.93	30.06	554	18:26	6.16	34.96	.96
495	16:28	38.02	34.93	32.82	555	18:28	6.20	35.00	1.00
496	16:30	42.16	34.90	36.96	556	18:30	11.62	35.01	6.42
497	16:32	34.13	34.92	28.93	557	18:32	10.59	34.96	5.39
498	16:34	35.26	34.96	30.06	558	18:34	8.14	35.01	2.94
499	16:36	36.24	34.93	31.04	559	18:36	11.12	35.01	5.92
500	16:38	38.47	34.93	33.27	560	18:38	13.11	34.93	7.91
501	16:40	37.68	34.93	32.48	561	18:40	11.66	35.01	6.46
502	16:42	36.70	34.95	31.50	562	18:42	-.58	35.01	-5.78
503	16:44	36.28	34.96	31.08	563	18:44	-3.25	35.04	-8.45
504	16:46	35.76	34.96	30.56	564	18:46	-2.16	35.00	-7.36
505	16:48	36.34	34.93	31.14	565	18:48	9.68	35.00	4.48
506	16:50	36.71	34.96	31.51	566	18:50	8.19	34.97	2.99
507	16:52	34.59	34.94	29.39	567	18:52	8.63	34.99	3.43
508	16:54	33.25	34.94	28.05	568	18:54	2.98	35.01	-2.22
509	16:56	28.32	34.97	23.12	569	18:56	5.08	34.96	-.12
510	16:58	27.15	34.95	21.95	570	18:58	1.06	35.02	-4.14
511	17:00	29.18	34.94	23.98	571	19:00	2.10	35.00	-3.10
512	17:02	37.24	34.97	32.94	572	19:02	-.10	34.98	-5.30
513	17:04	41.27	34.97	36.07	573	19:04	4.44	34.98	-.76
514	17:06	40.26	34.97	35.06	574	19:06	7.56	34.99	2.36
515	17:08	37.20	34.88	32.00	575	19:08	14.13	34.99	8.93
516	17:10	40.73	34.94	35.53	576	19:10	13.41	34.99	8.21
517	17:12	45.01	34.96	39.81	577	19:12	4.48	34.99	-.72
518	17:14	44.51	34.94	39.31	578	19:14	4.07	34.99	-1.13
519	17:16	42.17	34.90	36.97	579	19:16	10.21	35.02	5.01
520	17:18	35.78	34.89	30.58	580	19:18	20.39	34.97	15.19
521	17:20	41.30	34.94	36.10	581	19:20	15.55	35.02	10.35
522	17:22	38.68	34.97	25.48	582	19:22	4.51	35.01	-.69
523	17:24	30.70	34.92	25.50	583	19:24	4.10	35.00	-1.10
524	17:26	29.16	34.95	23.96	584	19:26	3.59	35.00	-1.61
525	17:28	27.58	34.99	22.38	585	19:28	6.18	35.02	.98
526	17:30	34.56	34.99	29.36	586	19:30	1.60	35.00	-3.60
527	17:32	40.26	34.97	35.06	587	19:32	8.61	35.03	3.41
528	17:34	39.18	34.98	33.98	588	19:34	10.43	35.01	5.23
529	17:36	33.21	34.99	28.01	589	19:36	7.53	34.99	2.33
530	17:38	25.31	34.99	20.11	590	19:38	-2.20	34.97	-7.40

Tabelle 12. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg November, 1. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	39.71	34.88	22.71	56	1:50	13.57	35.28	-3.43
2	0:02	41.31	34.92	24.31	57	1:52	16.14	35.32	-.86
3	0:04	48.03	34.89	31.03	58	1:54	13.05	35.28	-3.95
4	0:06	56.81	34.92	39.81	59	1:56	15.55	35.29	-1.45
5	0:08	55.84	34.92	38.84	60	1:58	16.28	35.29	-.72
6	0:10	52.95	34.91	35.95	61	2:00	20.37	35.32	3.37
7	0:12	51.98	34.87	34.98	62	2:02	16.66	35.34	-.34
8	0:14	59.42	34.94	42.42	63	2:04	14.86	35.36	-2.14
9	0:16	59.04	34.93	42.04	64	2:06	16.76	35.33	-.24
10	0:18	58.59	34.95	41.59	65	2:08	20.80	35.34	3.80
11	0:20	46.90	34.93	29.90	66	2:10	18.26	35.32	1.26
12	0:22	45.72	34.95	28.72	67	2:12	12.55	35.32	-4.45
13	0:24	42.56	34.93	25.56	68	2:14	17.36	35.33	.36
14	0:26	50.40	34.92	33.40	69	2:16	23.76	35.36	6.76
15	0:28	50.44	34.95	33.44	70	2:18	25.29	35.33	8.29
16	0:30	45.71	34.96	28.71	71	2:20	22.36	35.37	5.36
17	0:32	44.48	34.95	27.48	72	2:22	21.33	35.33	4.33
18	0:34	44.99	34.96	27.99	73	2:24	21.33	35.32	4.33
19	0:36	49.56	34.98	32.56	74	2:26	13.43	35.33	-3.57
20	0:38	51.01	35.00	34.01	75	2:28	13.42	35.33	-3.58
21	0:40	49.97	34.98	32.97					
22	0:42	48.52	35.01	31.52					
23	0:44	46.88	35.01	29.88					
24	0:46	53.36	35.01	36.36					
25	0:48	52.45	35.01	35.45					
26	0:50	44.57	35.05	27.57					
27	0:52	41.26	35.07	24.26					
28	0:54	38.49	35.08	21.49					
29	0:56	34.59	35.08	17.59					
30	0:58	33.68	35.10	16.68					
31	1:00	39.76	35.10	22.76					
32	1:02	41.73	35.10	24.73					
33	1:04	42.16	35.11	25.16					
34	1:06	39.74	35.13	22.74					
35	1:08	39.19	35.15	22.19					
36	1:10	35.24	35.13	18.24					
37	1:12	32.02	35.18	15.02					
38	1:14	32.11	35.12	15.11					
39	1:16	37.61	35.16	20.61					
40	1:18	41.27	35.15	24.27					
41	1:20	44.13	35.18	27.13					
42	1:22	44.11	35.18	27.11					
43	1:24	42.08	35.19	25.08					
44	1:26	40.27	35.21	23.27					
45	1:28	39.19	35.21	22.19					
46	1:30	40.04	35.20	31.04					
47	1:32	53.74	35.18	36.74					
48	1:34	54.14	35.22	37.14					
49	1:36	55.83	35.25	38.83					
50	1:38	50.45	35.26	33.45					
51	1:40	39.16	35.25	22.16					
52	1:42	22.09	35.22	5.09					
53	1:44	10.56	35.31	-6.44					
54	1:46	9.58	35.28	-7.42					
55	1:48	11.19	35.28	-5.81					

Tabelle 13. Meßdaten der Bodenprobe Tuniberg November 2. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
700	23:20	30.73	34.40	.73	756	25:12	33.20	34.28	3.20
701	23:22	22.01	34.35	-8.00	757	25:14	37.61	34.22	7.61
702	23:24	22.08	34.34	-7.92	758	25:16	41.72	34.27	11.72
703	23:26	25.78	34.38	-4.22	759	25:18	40.75	34.23	10.75
704	23:28	34.55	34.34	4.55	760	25:20	37.63	34.30	7.63
705	23:30	32.03	34.36	2.03	761	25:22	36.74	34.29	6.74
706	23:32	27.53	34.37	-2.47	762	25:24	33.19	34.28	3.19
707	23:34	25.36	34.38	-4.64	763	25:26	29.29	34.27	-1.71
708	23:36	25.68	34.34	-4.32	764	25:28	34.56	34.27	4.56
709	23:38	25.26	34.37	-4.74	765	25:30	26.41	34.24	-3.59
710	23:40	26.41	34.37	-3.59	766	25:32	34.16	34.24	4.16
711	23:42	20.77	34.35	-9.24	767	25:34	32.59	34.26	2.59
712	23:44	19.35	34.39	-10.65	768	25:36	38.38	34.25	8.38
713	23:46	19.97	34.42	-10.03	769	25:38	32.05	34.21	2.05
714	23:48	24.24	34.43	-5.76	770	25:40	33.24	34.27	3.24
715	23:50	27.57	34.40	-2.43	771	25:42	29.29	34.30	-1.71
716	23:52	36.28	34.38	6.28	772	25:44	32.01	34.27	2.01
717	23:54	37.61	34.38	7.61	773	25:46	26.13	34.25	-3.87
718	23:56	52.96	34.37	22.96	774	25:48	34.19	34.22	4.19
719	23:58	66.05	34.34	36.05					
720	24:00	77.80	34.35	47.80					
721	24:02	67.71	34.37	37.71					
722	24:04	59.07	34.39	29.07					
723	24:06	54.12	34.34	24.12					
724	24:08	51.53	34.40	21.53					
725	24:10	55.35	34.33	25.35					
726	24:12	55.34	34.35	25.34					
727	24:14	58.66	34.30	28.66					
728	24:16	57.22	34.35	27.22					
729	24:18	56.44	34.33	26.44					
730	24:20	57.26	34.36	27.26					
731	24:22	55.80	34.35	25.80					
732	24:24	52.98	34.35	22.98					
733	24:26	53.74	34.30	23.74					
734	24:28	56.84	34.33	26.84					
735	24:30	59.04	34.32	29.04					
736	24:32	61.30	34.32	31.30					
737	24:34	60.28	34.32	30.28					
738	24:36	59.46	34.30	29.46					
739	24:38	58.04	34.28	28.04					
740	24:40	55.32	34.27	25.32					
741	24:42	49.07	34.28	19.07					
742	24:44	47.51	34.25	17.51					
743	24:46	42.64	34.28	12.64					
744	24:48	45.61	34.24	15.61					
745	24:50	47.53	34.30	17.53					
746	24:52	57.64	34.26	27.64					
747	24:54	58.53	34.27	28.53					
748	24:56	54.80	34.22	24.80					
749	24:58	53.69	34.24	23.69					
750	25:00	49.08	34.27	19.08					
751	25:02	45.12	34.28	15.12					
752	25:04	27.95	34.38	-2.05					
753	25:06	24.28	34.26	-5.72					
754	25:08	23.75	34.23	-6.25					
755	25:10	27.99	34.27	-2.01					

Tabelle 14. Meßdaten der Bodenprobe Kaiserstuhl August 1. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	46.97	35.25	-.03	56	1:50	100.00	35.33	53.00
2	0:02	67.71	35.28	20.71	57	1:52	89.64	35.32	42.64
3	0:04	82.94	35.28	35.94	58	1:54	92.07	35.25	45.07
4	0:06	101.43	35.24	54.43	59	1:56	93.97	35.33	46.97
5	0:08	97.08	35.28	50.08	60	1:58	99.52	35.31	52.52
6	0:10	93.30	35.26	46.30	61	2:00	95.08	35.30	48.08
7	0:12	87.80	35.26	40.80	62	2:02	92.03	35.31	45.03
8	0:14	84.84	35.31	37.84	63	2:04	88.29	35.29	41.29
9	0:16	81.00	35.27	34.00	64	2:06	88.06	35.30	51.06
10	0:18	79.50	35.30	32.50	65	2:08	99.04	35.28	52.04
11	0:20	86.82	35.28	39.82	66	2:10	99.53	35.30	52.53
12	0:22	92.83	35.26	45.83	67	2:12	95.58	35.33	48.58
13	0:24	95.09	35.25	48.09	68	2:14	87.29	35.28	40.29
14	0:26	91.55	35.29	44.55	69	2:16	73.11	35.28	26.11
15	0:28	87.31	35.27	40.31	70	2:18	57.68	35.29	18.68
16	0:30	88.76	35.23	41.76	71	2:20	56.80	35.32	9.80
17	0:32	89.66	35.23	42.66	72	2:22	53.72	35.25	6.72
18	0:34	93.31	35.27	46.31	73	2:24	57.58	35.27	10.58
19	0:36	91.14	35.29	44.14	74	2:26	48.50	35.29	1.50
20	0:38	95.59	35.27	48.59	75	2:28	47.50	35.31	.50
21	0:40	100.00	35.27	53.00	76	2:30	44.50	35.28	-2.50
22	0:42	98.55	35.25	51.55	77	2:32	48.02	35.28	1.02
23	0:44	97.06	35.23	50.06	78	2:34	52.01	35.29	5.01
24	0:46	95.08	35.26	48.08	79	2:36	50.43	35.24	3.43
25	0:48	96.13	35.24	49.13	80	2:38	51.04	35.24	4.04
26	0:50	97.06	35.23	50.06	81	2:40	56.28	35.23	9.28
27	0:52	101.96	35.27	54.96	82	2:42	59.81	35.20	12.81
28	0:54	102.46	35.30	55.46	83	2:44	58.59	35.23	11.59
29	0:56	103.92	35.27	56.92	84	2:46	51.02	35.21	4.02
30	0:58	99.02	35.29	52.02	85	2:48	50.46	35.17	3.46
31	1:00	92.80	35.30	45.80	86	2:50	49.55	35.16	2.55
32	1:02	95.09	35.24	48.09	87	2:52	41.75	35.14	-5.25
33	1:04	99.52	35.28	52.52	88	2:54	42.57	35.15	-4.43
34	1:06	100.02	35.27	53.02	89	2:56	45.64	35.12	-1.36
35	1:08	103.92	35.25	56.92	90	2:58	49.55	35.16	2.55
36	1:10	103.44	35.27	56.44	91	3:00	47.51	35.14	.51
37	1:12	102.95	35.32	55.95	92	3:02	47.49	35.14	.49
38	1:14	91.56	35.33	44.56	93	3:04	51.99	35.10	4.99
39	1:16	92.86	35.29	45.86	94	3:06	50.98	35.11	3.98
40	1:18	92.76	35.29	45.76	95	3:08	52.03	35.07	5.03
41	1:20	93.30	35.33	46.30	96	3:10	48.51	35.07	1.51
42	1:22	94.57	35.33	47.57	97	3:12	43.63	35.09	-3.37
43	1:24	91.55	35.30	44.55	98	3:14	45.30	35.07	-1.70
44	1:26	91.56	35.33	44.56	99	3:16	44.11	35.06	-2.89
45	1:28	95.10	35.30	48.10	100	3:18	45.05	35.06	-1.95
46	1:30	103.45	35.34	56.45	101	3:20	42.55	35.05	-4.45
47	1:32	103.43	35.30	56.43	102	3:22	38.05	35.02	-8.95
48	1:34	92.80	35.33	45.80	103	3:24	40.71	35.01	-6.29
49	1:36	90.16	35.34	43.16	104	3:26	44.10	35.00	-2.90
50	1:38	84.86	35.33	37.86	105	3:28	40.74	34.96	-6.26
51	1:40	86.83	35.32	39.83	106	3:30	43.18	34.97	-3.82
52	1:42	82.94	35.32	35.94	107	3:32	37.60	34.96	-9.40
53	1:44	82.46	35.31	35.46	108	3:34	45.33	34.96	-1.67
54	1:46	90.69	35.31	43.69	109	3:36	42.22	34.93	-4.78
55	1:48	96.60	35.32	49.60	110	3:38	42.16	34.94	-4.84

Tabelle 15. Meßdaten der Bodenprobe Kaiserstuhl August 2. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
510	17:00	30.72	34.67	-11.28	566	18:52	95.06	35.16	53.06
511	17:02	37.65	34.71	-4.35	567	18:54	89.20	35.06	47.20
512	17:04	39.18	34.75	-2.82	568	18:56	89.68	35.06	47.68
513	17:06	41.73	34.73	-2.27	569	18:58	91.08	35.06	49.08
514	17:08	44.95	34.72	2.95	570	19:00	87.30	34.99	45.30
515	17:10	44.49	34.70	2.49	571	19:02	92.50	35.04	50.50
516	17:12	48.02	34.71	6.02	572	19:04	92.77	34.97	50.77
517	17:14	43.66	34.72	1.66	573	19:06	98.06	34.99	56.06
518	17:16	39.76	34.68	-2.24	574	19:08	90.69	34.96	48.69
519	17:18	33.75	34.73	-8.25	575	19:10	92.07	34.94	50.07
520	17:20	39.17	34.66	-2.83	576	19:12	88.29	34.89	46.29
521	17:22	39.74	34.66	-2.26	577	19:14	88.28	34.97	46.28
522	17:24	34.59	34.67	-7.41	578	19:16	81.95	34.93	39.95
523	17:26	31.38	34.65	-10.62	579	19:18	81.93	34.92	39.93
524	17:28	32.03	34.67	-9.97	580	19:20	83.43	34.88	41.43
525	17:30	32.55	34.66	-9.45	581	19:22	86.33	34.92	44.33
526	17:32	28.81	34.67	-13.19	582	19:24	93.31	34.86	51.31
527	17:34	27.50	34.64	-14.50	583	19:26	90.69	34.86	48.69
528	17:36	26.44	34.65	-15.56	584	19:28	89.67	34.85	47.67
529	17:38	31.98	34.66	-10.02	585	19:30	79.99	34.88	37.99
530	17:40	34.09	34.65	-7.91	586	19:32	80.98	34.88	38.98
531	17:42	40.70	34.66	-1.30	587	19:34	77.31	34.87	35.31
532	17:44	41.27	34.69	-0.73	588	19:36	83.42	34.88	41.42
533	17:46	42.54	34.70	.54	589	19:38	80.98	34.85	38.98
534	17:48	42.55	34.65	.55	590	19:40	84.38	34.85	42.38
535	17:50	48.05	34.69	6.05	591	19:42	84.85	34.87	42.85
536	17:52	49.10	34.65	7.10	592	19:44	84.84	34.89	42.84
537	17:54	45.67	34.71	3.67	593	19:46	81.95	34.90	39.95
538	17:56	33.62	34.67	-8.38	594	19:48	76.50	34.92	34.50
539	17:58	29.06	34.64	-12.94	595	19:50	83.41	34.94	41.41
540	18:00	25.77	34.71	-16.23	596	19:52	80.00	34.99	38.00
541	18:02	27.18	34.72	-14.90	597	19:54	79.49	35.00	37.49
542	18:04	73.61	34.76	31.61	598	19:56	82.45	35.01	40.45
543	18:06	103.90	34.79	61.90	599	19:58	82.95	35.03	40.95
544	18:08	123.63	34.82	81.63	600	20:00	89.22	35.04	47.22
545	18:10	112.18	34.80	70.18	601	20:02	86.81	35.04	44.81
546	18:12	117.51	34.80	75.51	602	20:04	90.19	35.07	48.19
547	18:14	112.20	34.81	70.20	603	20:06	87.79	35.04	45.79
548	18:16	105.85	34.78	63.85	604	20:08	84.38	35.05	42.38
549	18:18	94.58	34.78	52.58	605	20:10	78.45	35.06	36.45
550	18:20	98.58	34.72	56.58	606	20:12	81.46	35.05	39.46
551	18:22	103.45	34.73	61.45	607	20:14	80.97	35.10	38.97
552	18:24	105.86	34.74	63.86	608	20:16	84.37	35.10	42.37
553	18:26	98.57	34.75	56.57	609	20:18	76.49	35.15	34.49
554	18:28	92.77	34.75	50.77	610	20:20	77.33	35.11	35.33
555	18:30	85.76	34.71	43.76	611	20:22	77.83	35.14	35.83
556	18:32	83.42	34.72	41.42	612	20:24	77.28	35.16	35.28
557	18:34	80.51	34.82	38.51	613	20:26	77.80	35.17	35.80
558	18:36	85.76	34.92	43.76	614	20:28	80.51	35.18	38.51
559	18:38	84.85	34.91	42.85	615	20:30	77.79	35.16	35.79
560	18:40	82.95	35.02	40.95	616	20:32	83.89	35.16	41.89
561	18:42	81.92	35.00	39.92	617	20:34	86.31	35.17	44.31
562	18:44	85.28	35.08	43.28	618	20:36	86.82	35.23	44.82
563	18:46	84.40	35.07	42.40	619	20:38	85.78	35.22	43.78
564	18:48	91.15	35.09	49.15	620	20:40	86.83	35.23	44.83
565	18:50	93.30	35.12	51.30					

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
621	20:42	88.76	35.23	46.76	681	22:42	79.00	35.16	37.00
622	20:44	85.76	35.24	43.76	682	22:44	79.98	35.17	37.98
623	20:46	93.31	35.16	51.31	683	22:46	81.43	35.16	39.43
624	20:48	94.59	35.20	52.59	684	22:48	76.50	35.15	34.50
625	20:50	98.06	35.18	56.06	685	22:50	75.08	35.14	33.08
626	20:52	84.39	35.22	42.39	686	22:52	76.92	35.15	34.92
627	20:54	80.01	35.17	38.01	687	22:54	72.67	35.13	30.67
628	20:56	81.42	35.19	39.42	688	22:56	74.05	35.18	32.05
629	20:58	80.99	35.20	38.99	689	22:58	68.69	35.15	26.69
630	21:00	91.15	35.22	49.15	690	23:00	74.06	35.17	32.06
631	21:02	91.57	35.19	49.57	691	23:02	81.95	35.18	39.95
632	21:04	88.29	35.19	46.29	692	23:04	86.82	35.16	44.82
633	21:06	84.38	35.20	42.38	693	23:06	89.69	35.14	47.69
634	21:08	84.85	35.17	42.85	694	23:08	84.86	35.16	42.86
635	21:10	79.99	35.22	37.99	695	23:10	72.66	35.15	30.66
636	21:12	78.46	35.20	36.46	696	23:12	75.11	35.14	33.11
637	21:14	76.50	35.23	34.50	697	23:14	77.24	35.14	35.24
638	21:16	84.39	35.22	42.39	698	23:16	81.45	35.14	39.45
639	21:18	83.41	35.24	41.41	699	23:18	70.58	35.12	28.58
640	21:20	85.77	35.22	43.77	700	23:20	69.57	35.20	27.57
641	21:22	85.29	35.24	43.29	701	23:22	54.05	35.20	12.05
642	21:24	81.94	35.23	39.94	702	23:24	55.32	35.21	13.32
643	21:26	81.92	35.22	39.92	703	23:26	44.14	35.19	2.14
644	21:28	79.08	35.26	37.08	704	23:28	55.34	35.21	13.34
645	21:30	79.98	35.20	37.98	705	23:30	54.81	35.17	12.81
646	21:32	78.46	35.25	36.46	706	23:32	62.33	35.19	20.33
647	21:34	77.82	35.22	35.82	707	23:34	53.37	35.18	11.37
648	21:36	82.43	35.23	40.43	708	23:36	54.12	35.18	12.12
649	21:38	78.47	35.19	36.47	709	23:38	47.46	35.17	5.46
650	21:40	84.40	35.16	42.40	710	23:40	45.65	35.19	3.65
651	21:42	81.43	35.20	39.43	711	23:42	45.04	35.18	3.04
652	21:44	81.45	35.18	39.45	712	23:44	50.47	35.17	8.47
653	21:46	71.67	35.18	29.67	713	23:46	45.36	35.18	3.36
654	21:48	70.67	35.18	28.67	714	23:48	44.57	35.20	2.57
655	21:50	69.54	35.21	27.54	715	23:50	43.63	35.18	1.63
656	21:52	77.32	35.17	35.32	716	23:52	51.53	35.17	9.53
657	21:54	81.46	35.20	39.46	717	23:54	46.91	35.21	4.91
658	21:56	83.42	35.17	41.42	718	23:56	48.52	35.15	6.52
659	21:58	81.93	35.19	39.93	719	23:58	48.05	35.20	6.05
660	22:00	82.95	35.19	40.95	720	24:00	46.89	35.16	4.89
661	22:02	83.91	35.20	41.91	721	24:02	46.96	35.13	4.96
662	22:04	76.93	35.17	34.93	722	24:04	43.68	35.18	1.68
663	22:06	75.54	35.20	33.54	723	24:06	51.02	35.13	9.02
664	22:08	80.49	35.20	38.49	724	24:08	52.01	35.14	10.01
665	22:10	79.99	35.16	37.99	725	24:10	58.63	35.12	16.63
666	22:12	73.14	35.20	31.14	726	24:12	53.64	35.12	11.64
667	22:14	69.55	35.16	27.55	727	24:14	50.01	35.10	8.01
668	22:16	71.69	35.18	29.69	728	24:16	48.52	35.11	6.52
669	22:18	75.57	35.17	33.57	729	24:18	45.01	35.10	3.01
670	22:20	75.55	35.16	33.55					
671	22:22	77.37	35.18	35.37					
672	22:24	78.43	35.14	36.43					
673	22:26	73.59	35.16	31.59					
674	22:28	72.67	35.15	30.67					
675	22:30	68.16	35.12	26.16					
676	22:32	69.58	35.13	27.58					
677	22:34	76.01	35.14	34.01					
678	22:36	82.95	35.12	40.95					
679	22:38	84.39	35.12	42.39					
680	22:40	83.90	35.12	41.90					

Tabelle 16. Meßdaten der Bodenprobe Langenau, 1. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	73.60	35.81	39.60	56	1:50	113.65	35.59	79.65
2	0:02	78.46	35.85	44.46	57	1:52	111.21	35.51	77.21
3	0:04	71.68	35.89	37.68	58	1:54	112.66	35.59	70.66
4	0:06	148.30	35.89	114.30	59	1:56	109.10	35.58	75.10
5	0:08	218.55	35.85	184.55	60	1:58	105.36	35.61	71.36
6	0:10	286.80	35.87	252.80	61	2:00	103.44	35.57	69.44
7	0:12	252.20	35.88	218.20	62	2:02	99.04	35.59	65.04
8	0:14	227.76	35.86	193.76	63	2:04	100.92	35.57	66.92
9	0:16	199.99	35.85	165.99	64	2:06	96.11	35.63	62.11
10	0:18	186.69	35.84	152.69	65	2:08	98.55	35.60	64.55
11	0:20	179.48	35.81	145.48	66	2:10	96.58	35.55	62.58
12	0:22	171.68	35.82	137.68	67	2:12	93.33	35.57	59.33
13	0:24	165.25	35.80	131.25	68	2:14	94.60	35.56	60.60
14	0:26	160.48	35.79	126.48	69	2:16	89.22	35.61	55.22
15	0:28	162.91	35.79	128.91	70	2:18	92.05	35.60	58.05
16	0:30	165.86	35.77	131.86	71	2:20	90.68	35.59	56.68
17	0:32	164.34	35.81	130.34	72	2:22	92.05	35.60	58.05
18	0:34	156.06	35.76	122.06	73	2:24	92.05	35.61	58.05
19	0:36	151.62	35.79	117.62	74	2:26	92.06	35.63	58.06
20	0:38	152.66	35.74	118.66	75	2:28	88.77	35.60	54.77
21	0:40	149.72	35.80	115.72	76	2:30	90.68	35.59	56.68
22	0:42	146.81	35.80	112.81	77	2:32	94.02	35.61	60.02
23	0:44	136.05	35.74	102.05	78	2:34	91.12	35.63	57.12
24	0:46	139.93	35.74	105.93	79	2:36	90.67	35.56	56.67
25	0:48	137.02	35.76	103.02	80	2:38	88.76	35.63	54.76
26	0:50	140.47	35.78	106.47	81	2:40	91.55	35.62	57.55
27	0:52	138.53	35.77	104.53	82	2:42	92.75	35.56	58.75
28	0:54	140.97	35.76	106.97	83	2:44	95.58	35.58	61.58
29	0:56	140.44	35.77	106.44	84	2:46	96.59	35.60	62.59
30	0:58	139.90	35.78	105.90	85	2:48	97.52	35.57	63.52
31	1:00	135.12	35.77	101.12	86	2:50	96.11	35.55	62.11
32	1:02	132.64	35.75	98.64	87	2:52	91.13	35.57	57.13
33	1:04	130.22	35.73	96.22	88	2:54	91.58	35.55	57.58
34	1:06	124.20	35.74	90.20	89	2:56	94.56	35.58	60.56
35	1:08	125.06	35.76	91.06	90	2:58	89.23	35.53	55.23
36	1:10	119.90	35.74	85.90	91	3:00	80.97	35.55	46.97
37	1:12	124.25	35.72	90.25	92	3:02	82.96	35.56	48.96
38	1:14	125.01	35.70	91.01	93	3:04	84.39	35.51	50.39
39	1:16	123.70	35.73	89.70	94	3:06	84.87	35.48	50.87
40	1:18	126.72	35.77	92.72	95	3:08	84.36	35.51	50.36
41	1:20	120.76	35.78	86.76	96	3:10	81.95	35.47	47.95
42	1:22	118.96	35.54	84.96	97	3:12	82.94	35.50	48.94
43	1:24	119.93	35.59	85.93	98	3:14	80.50	35.43	46.50
44	1:26	120.36	35.60	86.36	99	3:16	83.92	35.46	49.92
45	1:28	121.32	35.54	87.32	100	3:18	76.92	35.46	42.92
46	1:30	118.96	35.58	84.96	101	3:20	74.61	35.45	40.61
47	1:32	117.99	35.59	83.99	102	3:22	80.50	35.41	46.50
48	1:34	112.66	35.59	78.66	103	3:24	81.45	35.39	47.45
49	1:36	110.23	35.57	76.23	104	3:26	79.98	35.41	45.98
50	1:38	113.66	35.58	79.66	105	3:28	74.60	35.40	40.60
51	1:40	114.15	35.59	80.15	106	3:30	74.04	35.38	40.04
52	1:42	112.65	35.55	78.65	107	3:32	75.56	35.37	41.56
53	1:44	108.67	35.59	74.67	108	3:34	76.48	35.36	42.48
54	1:46	111.21	35.51	77.21	109	3:36	79.98	35.32	45.98
55	1:48	108.63	35.58	74.63	110	3:38	76.91	35.34	42.91

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
111	3:40	74.05	35.34	40.05	166	5:30	56.80	35.16	22.80
112	3:42	83.90	35.35	49.90	167	5:32	61.23	35.12	27.23
113	3:44	85.30	35.27	51.30	168	5:34	64.65	35.20	30.65
114	3:46	85.28	35.33	51.28	169	5:36	52.43	35.10	18.43
115	3:48	81.43	35.31	47.43	170	5:38	49.53	35.15	15.53
116	3:50	80.50	35.30	46.50	171	5:40	51.00	35.11	17.00
117	3:52	76.47	35.30	42.47	172	5:42	59.79	35.17	25.79
118	3:54	78.98	35.30	44.98	173	5:44	64.06	35.16	30.86
119	3:56	77.82	35.27	43.82	174	5:46	67.22	35.11	33.22
120	3:58	71.20	35.28	37.20	175	5:48	64.02	35.11	30.02
121	4:00	71.14	35.24	37.14	176	5:50	59.51	35.18	25.51
122	4:02	67.70	35.30	33.70	177	5:52	54.10	35.16	28.10
123	4:04	65.63	35.22	31.63	178	5:54	53.71	35.17	19.71
124	4:06	64.05	35.29	30.05	179	5:56	51.52	35.15	17.52
125	4:08	71.15	35.27	37.15	180	5:58	48.51	35.17	14.51
126	4:10	69.14	35.27	35.14	181	6:00	48.03	35.18	14.03
127	4:12	74.60	35.25	40.60	182	6:02	55.80	35.18	21.80
128	4:14	73.62	35.24	39.62	183	6:04	53.39	35.22	19.39
129	4:16	72.68	35.26	38.68	184	6:06	49.56	35.20	15.56
130	4:18	65.62	35.24	31.62	185	6:08	44.51	35.09	10.51
131	4:20	62.24	35.20	28.24	186	6:10	34.16	35.13	.16
132	4:22	64.63	35.22	30.63	187	6:12	32.56	35.16	-1.44
133	4:24	55.83	35.26	21.83	188	6:14	27.60	35.18	-6.40
134	4:26	53.74	35.27	19.74	189	6:16	36.76	35.15	2.76
135	4:28	53.72	35.27	19.72	190	6:18	34.60	35.23	.60
136	4:30	58.99	35.23	24.99	191	6:20	41.26	35.16	7.26
137	4:32	60.72	35.22	26.72	192	6:22	37.67	35.20	3.67
138	4:34	68.17	35.19	34.17	193	6:24	39.18	35.22	5.18
139	4:36	60.48	35.15	26.48	194	6:26	39.70	35.24	5.70
140	4:38	66.65	35.19	32.66	195	6:28	44.11	35.22	10.11
141	4:40	65.12	35.16	31.12	196	6:30	34.08	35.20	.08
142	4:42	72.17	35.20	38.17	197	6:32	29.87	35.24	-4.13
143	4:44	66.07	35.16	32.07	198	6:34	27.07	35.25	-6.93
144	4:46	65.64	35.19	31.64	199	6:36	27.17	35.26	-6.83
145	4:48	60.28	35.18	26.28	200	6:38	21.69	35.26	-12.31
146	4:50	59.49	35.18	25.49					
147	4:52	54.81	35.19	20.81					
148	4:54	56.24	35.15	22.24					
149	4:56	56.81	35.19	22.81					
150	4:58	59.57	35.16	25.57					
151	5:00	58.07	35.15	24.07					
152	5:02	61.30	35.13	27.30					
153	5:04	58.60	35.14	24.60					
154	5:06	51.01	35.16	17.01					
155	5:08	46.10	35.19	12.10					
156	5:10	45.64	35.10	11.64					
157	5:12	56.27	35.14	22.27					
158	5:14	54.83	35.10	20.83					
159	5:16	53.39	35.13	19.39					
160	5:18	48.05	35.15	14.05					
161	5:20	51.04	35.14	17.04					
162	5:22	48.51	35.08	14.51					
163	5:24	43.65	35.10	9.65					
164	5:26	46.11	35.15	12.11					
165	5:28	46.95	35.17	12.95					

Tabelle 17. Meßdaten der Horkheimer Bodenprobe, 1. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
1	0:00	-0.85	34.61	2.15	31	1:00	8.23	34.52	11.23
2	0:02	9.25	34.60	12.25	32	1:02	5.10	34.54	8.10
3	0:04	23.15	34.61	26.15	33	1:04	-3.17	34.55	-1.17
4	0:06	27.57	34.57	30.57	34	1:06	-3.18	34.51	-1.18
5	0:08	27.53	34.65	30.53	35	1:08	-3.14	34.51	-1.14
6	0:10	24.30	34.67	27.30	36	1:10	-3.23	34.51	-2.23
7	0:12	12.60	34.61	15.60	37	1:12	-3.16	34.53	-1.16
8	0:14	9.82	34.63	12.82	38	1:14	-3.20	34.53	-2.20
9	0:16	12.43	34.59	15.43	39	1:16	-3.17	34.52	-1.17
10	0:18	16.26	34.59	19.26	40	1:18	-3.18	34.51	-1.18
11	0:20	12.60	34.59	15.60	41	1:20	-3.15	34.56	-1.15
12	0:22	17.84	34.61	20.84	42	1:22	-3.17	34.54	-1.17
13	0:24	15.58	34.57	18.58	43	1:24	-3.16	34.53	-1.16
14	0:26	22.38	34.58	25.38	44	1:26	-1.45	34.55	1.55
15	0:28	20.40	34.59	23.40	45	1:28	.07	34.52	3.07
16	0:30	22.37	34.57	25.37	46	1:30	-3.15	34.56	-1.15
17	0:32	22.35	34.52	25.35	47	1:32	-3.20	34.50	-1.20
18	0:34	21.96	34.56	24.96	48	1:34	-3.17	34.48	-1.17
19	0:36	20.36	34.57	23.36	49	1:36	-3.19	34.50	-1.19
20	0:38	21.30	34.53	24.30	50	1:38	-3.18	34.50	-1.18
21	0:40	16.72	34.55	19.72	51	1:40	-3.22	34.51	-2.22
22	0:42	17.82	34.55	20.82	52	1:42	-3.16	34.54	-1.16
23	0:44	13.59	34.50	16.59	53	1:44	-3.21	34.54	-2.21
24	0:46	13.58	34.51	16.58	54	1:46	-3.16	34.50	-1.16
25	0:48	13.40	34.52	16.40	55	1:48	-3.18	34.50	-1.18
26	0:50	13.39	34.53	16.39					
27	0:52	18.23	34.52	21.23					
28	0:54	23.79	34.54	26.79					
29	0:56	17.36	34.55	20.36					
30	0:58	11.19	34.47	14.19					

Tabelle 18. Meßdaten der Horkheimer Bodenprobe, 2. Peak: (letzte Spalte enthält die Nullwert-korrigierten Meßwerte)

Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb	Nr.	Zeit h:min	NH ₃ in ppb	Temp. in °C	NH ₃ k in ppb
660	23:22	22.01	34.35	-8.00	715	25:12	33.20	34.28	3.20
661	23:24	22.08	34.34	-7.92	716	25:14	37.61	34.22	7.61
662	23:26	25.78	34.38	-4.22	717	25:16	41.72	34.27	11.72
663	23:28	34.55	34.34	4.55	718	25:18	40.75	34.23	10.75
664	23:30	32.03	34.36	2.03	719	25:20	37.63	34.30	7.63
665	23:32	27.53	34.37	-2.47	720	25:22	36.74	34.29	6.74
666	23:34	25.36	34.38	-4.64	721	25:24	33.19	34.28	3.19
667	23:36	25.68	34.34	-4.32	722	25:26	29.29	34.27	-7.1
668	23:38	25.26	34.37	-4.74	723	25:28	34.56	34.27	4.56
669	23:40	26.41	34.37	-3.59	724	25:30	26.41	34.24	-3.59
670	23:42	20.77	34.35	-9.24	725	25:32	34.16	34.24	4.16
671	23:44	19.35	34.39	-10.65	726	25:34	32.59	34.26	2.59
672	23:46	19.97	34.42	-10.03	727	25:36	38.38	34.25	8.38
673	23:48	24.24	34.43	-5.76	728	25:38	32.05	34.21	2.05
674	23:50	27.57	34.40	-2.43	729	25:40	33.24	34.27	3.24
675	23:52	36.28	34.38	6.28					
676	23:54	37.61	34.38	7.61					
677	23:56	52.96	34.37	22.96					
678	23:58	66.05	34.34	36.05					
679	24:00	77.80	34.35	47.80					
680	24:02	67.71	34.37	37.71					
681	24:04	59.07	34.39	29.07					
682	24:06	54.12	34.34	24.12					
683	24:08	51.53	34.40	21.53					
684	24:10	55.35	34.33	25.35					
685	24:12	55.34	34.35	25.34					
686	24:14	58.66	34.30	28.66					
687	24:16	57.22	34.35	27.22					
688	24:18	56.44	34.33	26.44					
689	24:20	57.26	34.36	27.26					
690	24:22	55.80	34.35	25.80					
691	24:24	52.98	34.35	22.98					
692	24:26	53.74	34.30	23.74					
693	24:28	56.84	34.33	26.84					
694	24:30	59.04	34.32	29.04					
695	24:32	61.30	34.32	31.30					
696	24:34	60.28	34.32	30.28					
697	24:36	59.46	34.30	29.46					
698	24:38	58.04	34.28	28.04					
699	24:40	55.32	34.27	25.32					
700	24:42	49.07	34.28	19.07					
701	24:44	47.51	34.25	17.51					
702	24:46	42.64	34.28	12.64					
703	24:48	45.61	34.24	15.61					
704	24:50	47.53	34.30	17.53					
705	24:52	57.64	34.26	27.64					
706	24:54	58.53	34.27	28.53					
707	24:56	54.80	34.22	24.80					
708	24:58	53.69	34.24	23.69					
709	25:00	49.08	34.27	19.08					
710	25:02	45.12	34.28	15.12					
711	25:04	27.95	34.30	-2.05					
712	25:06	24.28	34.26	-5.72					
713	25:08	23.75	34.23	-6.25					
714	25:10	27.99	34.27	-2.01					

Literatur

- [1] Abbas R., Tanner R.L.: Continuous determination of gaseous ammonia in ambient atmosphere using fluorescent derivatization
Atmos. Environ. 15 (1981) S.277
- [2] Amberger A.: Dynamik des Stickstoffs im Boden im Hinblick auf Festlegung und Auswaschung
Wasser- und Abwasser-Forschung 7 (1974) H.1 S.14-25
- [3] Asman W.A.H., Drukker B., Janssen A.J.: Modelled Historical Concentrations and Depositions of Ammonia and Ammonium in Europe
Atmos. Environ. 22 (1988) H.4 S.725-735
- [4] Baumbach G.: Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Messtechnik, Emissionsminderungen und Vorschriften
Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer-Verlag 1992
- [5] Beck Th.: Die Nitrifikation in Böden (Sammelreferat)
Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 142 (1979) S.344-364
- [6] Bennett A.C., Adams F.: Concentrations of $\text{NH}_3(\text{aq})$ Required for Incipient NH_3 Toxicity to Seedlings
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34 (1970) S.259-263
- [7] Berkahn: Stickoxidminderung bei Kraftwerken
BMFT- Statusseminar, Jülich 1986
Tagungsbericht
- [8] Berger L., Königer F., Lindmüller P., Wander V.: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Mikrowellenspektrometrie
KfK Nachrichten 25 (1993) H.2 S.95-101
- [9] Blume H.-P.: Handbuch des Bodenschutzes
ecomed-Verlag 1992
- [10] Bober U.: Untersuchungen zur indirekten Bestimmung des pH-Wertes von Bodenwasser in der ungesättigten Zone
Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1993
- [11] Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M.: Soil Chemistry A. Basic Elements
Elsevier Scientific Publishing Company 1978
- [12] Bos R.: Automatic Measurement of Atmospheric Ammonia
J. Air Pollut. Control Assoc. 30 (1980) S.1222-1224
- [13] Bravo M., Eran H., Zhang F.X., McKenna C.E.,
Analytical Biochemistry 175 (1988) S. 482-491
- [14] Breeding R.J., Lodge J.P., Pate J.B., Sheesley D.C.: Background Trace Gas Concentrations in the Central United States
J. Geophysical Research 78 (1973) H.30 S.7057-7064
- [15] Brokenshire J., Pay N.,
International Laboratory Oct. 1989
- [16] Childers J.W., Röhl R., Palmer R.A.

- Atmosph. Environ. 19 (1985) H. 11, S. 1891-1898
- [17] Clegg S.L., Brimblecombe P.: Solubility of Ammonia in Pure Aqueous and Multicomponent Solutions
J. Phys. Chem. 93 (1989) S.7237-7248
- [18] Mc Clenny W.A., Bennett C.A.Jr.: Integrative technique for detection of atmospheric ammonia
Atmosph. Environ. 14 (1980) S.641
- [19] Mc Clenny W.A., Galley P.C., Braman R.S., Shelley T.J.: Tungstic Acid Technique for Monitoring Nitric Acid and Ammonia in Ambient Air
Anal. Chem. 54 (1982) S.365-369
- [20] Connell J.H., Meyer R.D., Meyer J.L., Carlson R.M.: Gaseous Ammonia Losses following Nitrogen Fertilisation
California Agriculture Berkeley, Calif. 33 (1979) S.11
- [21] Mc Connell J.C.: Atmospheric Ammonia
J. Geophysical Research 78 (1973) H.33 S.7812-7821
- [22] Corbin J.L.,
Applied and Environ. Microbiology 47 (1984) H.5, S. 1027-1030
- [23] Cowper C.J, De Ross A.J. The Analysis of Gases by Chromatography
Pregamon Press (1983) S.96
- [24] Danielson N.D., Conroy C.M.: Fluorometric determination of Hydrazine and Ammonia seperately or in mixture
Talanta 29 (1982) S.401-404
- [25] Dawson G.A.: Atmospheric Ammonia from undisturbed Land
J. Geophysical Research 82 (1977) H.21 S.3125-3133
- [26] Denmead O.T., Freney J.R., Simpson J.R.: A closed ammonia cycles within a plant canopy
Soil Biol. Biochem. 8 (1976) S.161-164
- [27] DIN 38406 Teil 5 Kationen: Bestimmung des Ammoniumstickstoffs (E5) Oktober 1983
Hrsg. vom Deutschen Normenausschuß Ausg.
- [28] Dörtelmann D., Krabbe H.-J., Müller F., Paulus J.: Die Mikrowellenspektroskopie ein neues System für die Bestimmung von Ammoniak in Rauchgasen
VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992) H.1 S.65-69
- [29] Domsch K.H.: Bodenatmung, Sammelbericht über Methoden und Ergebnisse
Zbl. Bakt. Abt.II Bd.116 S.33-78
- [30] Eberle S.H.: Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexbildung von Calcium und Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure
KfK 3930 UF, 1986
- [31] Eberle S.H.: Persönliche Mitteilung
- [32] Eggleton A.E.J., Atkins D.H.: Results of the Teeside Investigation
Report AERE-R-6983, U.K. Atomic Energy Authority, Her Majesty's Stationery Office, England
- [33] Erikson J.E.: Composition of Atmospheric Precipitation

- Tellus 3 (1951) S.215-232
- [34] Erisman J.-W., Vermetten A.W.M., Asman W.A.H., Waijers-Ijpelaar A., Slanina J.: Vertical Distribution of Gases and Aerosols: The Behaviour of Ammonia and related Components in the Lower Atmosphere
Atmos. Environ. 22 (1988) H. 6, S.1153-1160
- [35] Erken A.M.,
VGB Kraftwerkstechnik 68 (1988) H. 12, S. 1286-1294
- [36] Ferm M.: Method for determination of Atmospheric Ammonia
Atmos. Environ. 13 (1979) S.1385-1393
- [37] Freney J.R., Simpson J.R., Denmead O.T.: Ammonia Volatilization
Ecol. Bull (Stockholm) 33 (1981) S.291-302
- [38] Genfa Z., Dasgupta P.K.: Fluorometric Measurement of Aqueous Ammonium Ion in a Flow Injection System
Anal. Chem. 61 (1989) S.408-412
- [39] Goethel M.: Untersuchung ausgewählter Quellen und Senken des atmosphärischen Ammoniaks mit einem neuen Probenahmesystem
Diplomarbeit Universität Frankfurt/M., 1980
- [40] Goyal S.S., Rains D.W., Huffacker R.C.,
Anal. Chem. 60 (1988) S. 175-179
- [41] Guiochon G., Guillemin C.L., Journal of Chromatography Library Vol. 42, Quantitativ Gaschromatography for lab and on line process control, 1988
- [42] Hanst P.L., Lefohn A.S., Gay B.W.Jr.,
Applied Spectroskopie 27 (1973) H.3, S. 188-198
- [43] Hanst P.L., Stephens E.R.,
Spectroscopy International 2 (1989) H. 1, S. 44-50
- [44] Harrison R.M.,
CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry 15, Issue 1, S.1-61
- [45] Hartge K.H.: Einführung in die Bodenphysik
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1978
- [46] Fa. Hewlett Packard, Waldbronn
Persönliche Mitteilung durch Vogt J. und Mandel F.
- [47] Hill A.R., Shackleton M.: Soil N mineralisation and nitrification in relation to nitrogen solution chemistry in a small forested watershed
Biogeochemistry 2 (1989) S.167-184
- [48] Hodgeson J.A., Rehme K.A., Martin B.E., Stevens R.K.,
For Presentation at the 65th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association June 1972
- [49] Hoehn E., Zobrist J., Schwarzenbach R.P.: Infiltration von Flusswasser ins Grundwasser - hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Glattal
Gas - Wasser - Abwasser 63 (1983) H.8 S.401-410
- [50] Höß J.: Tiefenprofile der anorganisch-chemischen Zusammensetzung von Bodenwasser in der ungesättigten Zone

- Dissertation Universität Karlsruhe
1992
- [51] Hutchinson G.C., Millington R.J., Peters D.B.: Atmospheric Ammonia absorption by plant leaves
Science 175 (1972) S.771-772
- [52] Jaeschke W., Kessel M.: Massenflüsse Stickstoffhaltiger Schadstoffe zwischen Atmosphäre und Waldökosystem
Berichte des Zentrums für Umweltforschung Nr. 17 - März 1992
- [53] Keuken M.P., Wayers-Ijpelaar A., Mols J.J., Otjes R.P., Slanina J.: The Determination of ammonia in ambient Air by an Automated Thermo-denuder System
Atmos. Environ. 23 (1989) H.10 S.2177-2185
- [54] Keuken M.P., Schoonebeek C.A.M., Wensveen-Louter A.van, Slanina J.: Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCL, SO₂ and &h2O2. in Ambient Air By a Wet annular denuder system
Atmos. Environ. 22 (1988) H.11 S.2541-2548
- [55] Kiefer C.: Charakterisierung der biologischen Stickstoffumsätze in der ungesättigten Bodenzone anhand der Bildung von Distickstoffoxid
Dissertation Univ. Karlsruhe (TH) 1992
- [56] Kissel D.E., Brewer H.L., Arkin G.F.: Design and Test of a Field Sampler for Ammonia Volatilisation
Soil Sci. Soc. Am. J. 41 (1977) S.1133-1138
- [57] Kluge G., Metzger I., Süßenbach D.: Arch. Acker- Pflanzenbau Bodenkd. 33 (1989) H. 10, S. 641-646
- [58] Kördel W., Wehle U.: Pilotprojekt zur Entwicklung eines allgemeingültigen Analysenschemas für organische Chemikalien im Boden
Forschungszentrum Jülich 1990, Juel-Spez-560
- [59] Kollenz P.: Untersuchungen zum Tiefenprofil der Stickstoffverbindungen der Bodenlösung
Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1989
- [60] Lammel G.: Determination of ammonia and nitric acid using a diffusion denuder method
Fresenius J. Anal. Chem. 340 (1991) S.684-686
- [61] Lammel G.: Unveröffentlichter Bericht KfK 1990
- [62] Lenhard U., Gravenhorst G.: Evaluation of ammonia fluxes into the free atmosphere over Western Germany
Tellus 32 (1980) S.48-55
- [63] Lewis W.K., Whitman W.G.: Principles of Gas Absorption
Ind. Eng. Chem 16 (1924) S.1215
- [64] Lindinger W., Leiter K., Andriollo M.: Industrielle Multikomponenten-Gasanalyse; Anwendung der Ionen-Molekül-Reaktion-Massenspektroskopie (IMR-MS)
Chemie-Technik 20 (1991) H.7 S.22-25
- [65] Lockyer D.R.: A system for the measurement in the field of losses of Ammonia through Volatilization

- [65] Lockyer D.R.: A system for the measurement in the field of losses of Ammonia through Volatilization
J. Sci. Food Agric. 35 (1984) S.837-848
- [66] Mehl C.: Persönliche Mitteilung
- [67] Meyerhoff M.E. et al,
Potentiometric Sensors 1989, America Chemical Society
- [68] Mohr H.: Die Erforschung der neuartigen Waldschäden
Biologie in unserer Zeit 1986, S.83-89
- [69] Mulik J.D., Estes E., Sawicki E., Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, Eds. Ann Arbor Science Ann Arbor Mich. 1978 S.41
- [70] Nelson D.W.: Gaseous Losses of Nitrogen other Than Through Denitrification
Agronomy 22 (1982) BtB 164 S.327-363
- [71] Okita T., Kanamori S.: Determination of trace concentration of ammonia in the atmosphere using pyridine-pyrazolone reagent
Atmos. Environ. 9 (1971) S.621-627
- [72] Fa. Orion: Telephonische Mitteilung
- [73] Paulus J.: Selektives Messen in der Prozeßanalytik mit dem Mikrowellen-Prozeßgasanalysator MIPAN
tm-Technisches Messen 58 (1991) H.1 S.433-438
- [74] Fa Perkin Elmer, Bodenseewerk
Persönliche Mitteilung
- [75] Pope C.G.: Gas adsorption measurement in the characterisation of soil and clay samples
New Zealand J. Sci. 21 (1978) S.615-618
- [76] Possanzini M., Di Palo V.,
Chromatographia 28 (1989) H. 1, S. 27-30
- [77] Rosenberg C., Winiwater W., Gregori M., Pech G., Casensky V., Puxbaum H.: Determination of inorganic and organic volatile acids, NH₃, particulate SO₄²⁻, NO₃⁻ and CL⁻ in ambient air with an annular diffusion denuder system
Fresenius Z. Anal. Chem. 331 (1988) S.1-7
- [78] Fa Bruker, Karlsruhe
Persönliche Mitteilung durch Hr. Rager
- [79] Rapsomanikis S., Wake M., Kitto A.-M.N., Harrison R.M.: Analyses of Atmospheric Ammonia and Particulate Ammonium by a Sensitive Fluorescence Method
Environ. Sci. Technol. 22 (1988) S.948-952
- [80] Reichert J.: Persönliche Mitteilung
- [81] Rudolph H.-D.: Mikrowellenspektroskopie
Nachr. Chem. Tech. Lab. 37 (1989) Sonderheft S.237-244
- [82] Ryden J.C.: Gaseous Nitrogen Losses
Iskandar Karam. Wiley New York 1981
- [83] Scheffer F., Schachtschabel P.: Lehrbuch der Bodenkunde
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1984

- [84] Schiff H.I., Harris G.W., Mackay G.I.: Monitoring of Gaseous Pollutants by tunable diode lasers
Commission of the European Communities, Proceedings of the Int. Symp. 1988, Kluver Academic Publishers
- [85] Schiff H.I., Harris G.W., Mackay G.I.,
ACS Symp. Ser. 349 (1987) S. 274-288
- [86] Schjoerring J.K., Sommer S.G., Ferm M.: A simple Passive Sampler for Measuring Ammonia Emission in the Field
Water, Air and Soil Pollution 62 (1992) S.13-24
- [87] Schlegel H.G.: Allgemeine Mikrobiologie
Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1985
- [88] Schmid G.: Persönliche Mitteilung
- [89] Schröder B., Rudolph J.: Physikalische Methoden in der Chemie
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985
- [90] Schüttelkopf H.: Persönliche Mitteilung
- [91] Seifert B.: Passive Probenahme bei Luftuntersuchungen
Gajewski W., Schott M., Spreh J.: Aktuelle Aufgaben der Meßtechnik in der Luftreinhaltung
VDI-Berichte 608, Düsseldorf VDI-Verlag
- [92] Sena F.J., Croce L.C.,
Journal of Chromatographic Science 20 (1982) S.575-578
- [93] Shendrikar A.D., Lodge J.P.: Microdetermination of ammonia by the ringoven technique and its application to air pollution studies
Atmos. Environ. 9 (1975) S.431
- [94] Siegel D.: Emissionsmessungen und Immissionsmessungen
Vortrag, Kernforschungszentrum Karlsruhe (FTU)
- [95] Slanina J., Wyers G.P. Measurement of Ammonia in Ambient Air - Impact of Ammonia on Ecosystems
VDI-Berichte 838 (1990) S.499-513
- [96] Small H., Stevens T.S., Baumann W.C.,
Analytical chemistry 47 (1975) H. 11, S. 1801-1805
- [97] Lindsay Smith J.R., Smart A.U.,
Chemistry & Industry 1989 S. 353-354
- [98] Smith F.C.Jr., Chang R.C.: The Practice of Ion Chromatography
John Wiley & Sons 1983
- [99] Söderlund R., Rosswall T.: The Nitrogen Cycles in
Hutzinger O.: The Handbook of Environmental Chemistry Volume 1 Part B
Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag 1982
- [100] Sontheimer H., Nissing W.: Änderung der Wasserbeschaffenheit bei der Bodenpassage unter besonderer Berücksichtigung der Uferfiltration am Niederrhein
Gas - Wasser - Abwasser 57 (1977) H.9 S.639-645
- [101] Tanner R.L., Abbas R.,

- Atmosph. Environ. 15 (1980) S. 227-281
- [102] Tuazon E.C., Bierman H.W., Wine A.M.,
Atmospheric Environment 22 (1988) H. 8, S. 1545-1554
- [103] Umweltbundesamt: Daten zur Umwelt 1988/1989
Erich Schmidt-Verlag GmbH + CoKG Berlin 1990
- [104] VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft
Hrsg. vom VDI-Verlag Ausg. 1980 Bd.5
- [105] Vilsmeier K., Rank M., Amberger A.:
Modellanlage zur Bestimmung von Ammoniakverl. aus org. und mineralischen Düngern unter kontrollierten Bedingungen
Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 152 (1989) S.431-434
- [106] Warneck P.: Chemistry of the Natural Atmosphere
Int. Geophysics Series Vol 41, Academic Press 1988
- [107] Weatherburn,
Anal. Chem. 39 (1967) H. 8, S. 971-974
- [108] Weinländer A.: Untersuchung zur Messung der Ammoniakemission aus Böden
Diplomarbeit Univ. Karlsruhe (TH) 1990
- [109] Wiebe H.A., Anlauf K.G., Tuazon E.C., Winer A.M., Biermann H.W., Appel B.R., Soloman P.A., Cass G.R., Ellestad T.G., Knapp K.T., Peake E., Spiecer C.W., Lawson D.R.: A comparison of measurement of atmospheric ammonia by filter packs, transition flow reactors, simple and annular denuders and Fourier transform infrared spectroscopy
Atmos. Environ. 24A (1990) S.1019-1028
- [110] Wiehr S.: Persönliche Mitteilung
- [111] Winer A.M., Tuazon E.C., Biermann H.W.: Final Rept., California Univ., Riverside May 1986, PB 86-232832
- [112] Whitman W.G., Long L.Jr., Wang H.Y.: Absorption of gases by a liquid drop
Ind. Eng. Chem. 18 (1926) S.363-367
- [113] Whitman W.G., Davis D.S.: Comparative absorption rates for various gases
Ind. Eng. Chem. 16 (1924) S.1233
- [114] Wolf H., Grisar R., Riedel W.J., VDI- Berichte Nr. 677, 1988
- [115] Fa. H. Wösthoff GmbH
Produktinformation