

Barbara Stegbauer, Stefan Nesper und Walter Grotz;  
Andreas Gronauer und Hans Schön, Freising

# Qualitativer Vergleich von NH<sub>3</sub>-Betriebsmeßtechniken

## Dauermessungen im Stallbereich

**Der Einsatz von NH<sub>3</sub>-Meßgeräten bei Dauermessungen in Ställen und die Vergleichbarkeit der Meßergebnisse zu anderen Messungen erfordern die Überprüfung der Meßgeräte hinsichtlich wichtiger meßtechnischer Parameter. Überprüft wurden am Beispiel eines Legehennenstalles (Bodenhaltung) drei verschiedene NH<sub>3</sub>-Betriebsmeßgeräte nach dem Prinzip der Photoakustischen Infrarot-Spektroskopie (PAS) und des elektrochemischen Sensors (ECS) auf der Grundlage der VDI 2449, DIN ISO 6879 und DIN ISO 8158 in Laborüberprüfungen und Dauermessungen.**

Die Anforderungen an Meßverfahren zur Analyse von Gaskonzentrationen aus landwirtschaftlichen Quellen müssen sich an der jeweiligen Meßaufgabe orientieren. Erste Indikationsmessungen im Stall können beispielsweise mit Prüfröhrchen durchgeführt werden. Beim Vergleich verschiedener Bewirtschaftungstechniken und -systeme im Innen- oder Außenbereich müssen höhere Anforderungen an die jeweiligen Meßtechniken gestellt werden. Die höchsten Anforderungen bestehen dann, wenn absolute Emissionsraten ermittelt werden sollen. Hierbei spielen Genauigkeitskriterien und Dauereinsatzfähigkeit eine wichtige Rolle.

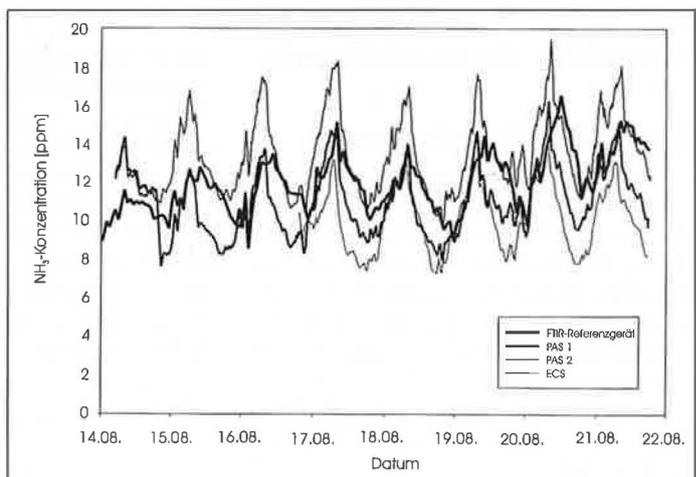
### Überprüfte Geräte

Das Gerät PAS 1 mißt nur NH<sub>3</sub> und kann geräteintern eine Wasserkompensation durchführen. Vor der Meßkammer befinden sich zwei optische Filter für NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O, die nebeneinander angeordnet sind. Vor den optischen Filtern ist der Chopper (Zerhacker) angebracht, der die in die

Meßkammer gelangende IR-Strahlung in gleichmäßige Strahlungsimpulse teilt. Die in der Kammer entstehenden Druckimpulse werden den zwei verschiedenen Gasen zugeordnet. Die Druckimpulse werden von in der Meßkammerwand integrierten Meßmikrofonen aufgenommen und in elektrische Signale umgewandelt, die proportional zur Konzentration sind. Das Gerät PAS 2 ist für die Messung von fünf verschiedenen Gasen (hier: NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) und Wasserdampf ausgelegt. Die dazu benötigten optischen Filter befinden sich auf einem vor der Meßkammer rotierenden Filterkassett. Zur vollständigen Analyse der Luftprobe müssen alle Filter nacheinander vor die Meßkammer geschaltet werden. Den optischen Filtern ist ebenfalls ein Chopper vorgeschaltet. Der auch überprüfte ECS ist ein elektrochemischer Meßwandler zur Messung des NH<sub>3</sub>-Partialdruckes in der Atmosphäre. Die zu messende Umgebungsluft gelangt durch eine Kunststoffmembran in das flüssige Elektrolyt des Sensors, in dem sich die Meßelektrode, die Gegenelektrode und die Referenzelektrode befinden. Zwischen Anode und Kathode tritt eine Elektronenwanderung auf, die proportional zu der in der Umgebungsluft vorhandenen NH<sub>3</sub>-Konzentration ist. Als Referenzmeßgerät dient immer ein hochauflösendes Fourier-Transformiertes Infrarot-Spektrometer (FTIR-S), das zuvor von der Landtechnik Weißenstephan an einer Gasmischstation überprüft und kalibriert worden ist [1].

Bild 1: Meßverläufe des FTIR-Referenzmeßgerätes und der drei überprüften NH<sub>3</sub>-Meßgeräte in einem Legehennenstall (Bodenhaltung)

Fig. 1: Measurement courses of the FTIR-reference system and the three tested ammonia measurement devices in a floor system for laying hens



### Erste Überprüfungsroutine

Die drei Betriebsmeßgeräte wurden in den zwei Labor- und einer Praxisüberprüfung hinsichtlich Meßgenauigkeit, Einstellzeit, Wiederholbarkeit, Nullpunktdrift, Querempfindlichkeit und Ausfallzeit untersucht. Bei der Laborprüfung I wurden die Geräte mit angefeuchteten Prüfgasströmen bei NH<sub>3</sub>-Konzentrationen von 3 ppmv und 21 ppmv überprüft, im Laborversuch II an vier verschiedenen Konzentrationen (3, 18, 23 und 34 ppmv). Die zehntägige Dauermessung wurde im Legehennen-Bodenhaltungsstall der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt Mittelfranken in Triesdorf durchgeführt. Eine externe Pumpe, die hinter die zu überprüfenden Geräte und das Referenzmeßgerät geschaltet wurde, zog von einem Probennahmepunkt kontinuierlich Stallluftproben zu den Geräten. Die Probenschläuche vom Probennahmepunkt zu den Meßgeräten waren beheizt und isoliert, um eine Kondensatbildung in den Schläuchen zu verhindern. Im Tagesrhythmus wurde bei den Meßgeräten eine Nullpunktnahme mit Stickstoff 5.0 durchgeführt, um die Nullpunktdrift zu ermitteln.

Bei der Dauermessung im Legehennenstall werden die gemessenen Werte der überprüften Geräte mit den Meßwerten des FTIR-Referenzmeßgerätes graphisch verglichen. Diese Meßverläufe sind in Bild 1 dargestellt.

Die beiden PAS-Geräte weichen bei dieser Dauermessung von den Meßwerten des FTIR-Referenzmeßgerätes ab. Das Gerät PAS 1 stimmt in den Maximalwerten des Tagesganges mit dem Referenzmeßgerät überein. Das Gerät PAS 2 mißt einen um 4 ppmv höheren Tagesmaximalwert als das Referenzgerät. Das Gerät ECS mißt ab dem 2. ECS-Meßtag immer niedrigere Nullpunkte und somit auch die Stallkonzentrationen zu niedrig.

Die Abweichungen des PAS 1 zum Referenzgerät sind nicht durch Querempfindlichkeiten zu H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> zu er-

Dipl.-Ing. agr. Barbara Stegbauer und Dipl.-Ing. agr. Stefan Nesper sind wissenschaftliche Mitarbeiter, Walter Grotz ist Diplomand an der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik und dem Institut für Landtechnik der TU München-Weißenstephan (Leitung: o. Univ. Prof. Dr. Dr. h.c. Hans Schön), Vöttingerstr. 36, 85354 Freising. Dr. Andreas Gronauer leitet die Abteilung.

Das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen fördert die vorgestellte Arbeit.

Referierter Beitrag der Landtechnik

	Überprüfungsroutine			
	1.			2.
	ECS	PAS 1	PAS 2	PAS 2
Meßgenauigkeit [ppmv]	6	1	0,615	0,688
Einstellzeit [s]	60	135	100	-
Wiederholbarkeit [ppmv]	1 <sup>1)</sup>	1	0,858	-
Nullpunktdrift [ppmv]	2 (in 5 d)	0 (in 10 d)	0,444 (in 10 d)	0,007
Ausfallzeit (in 240 h)	keine	15,4 h	7,6 h	keine
Ausfallrate	keine	6 %	3 %	keine
Allgemein				
Einsetzbarkeit	kurzzeitige Messung im Stall	Dauermessung zur Konzentrationsüberwachung (Tiergesundheit)	Dauermessung zur Emissionsratenbestimmung	
Meßbare Gase	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O	
Investitionskosten [DM] <sup>2)</sup>	~ 3500	~ 15000	~ 60000	

<sup>1)</sup> Meßwerte sind nicht unabhängig, <sup>2)</sup> je nach Ausstattung

klären. Auch andere Querempfindlichkeiten zu Essigsäure oder Methylamin, die im Absorptionsbereich des NH<sub>3</sub>-Filters (Filterzentrum  $\lambda = 10,4 \mu\text{m}$ , Bandenbreite  $\pm 3 \%$ ) liegen, können ausgeschlossen werden, da eine Auswertung der Spektren des FTIR-Referenzmeßgerätes ergab, daß in diesem Wellenlängenbereich keine anderen Substanzen absorbiert haben. Beim Gerät PAS 2 konnten die Abweichungen vom Referenzmeßwert einerseits durch eine um 0,2 %vol zu hoch gemessene H<sub>2</sub>O-Konzentrationen erklärt werden. Andererseits aber weichen die vom PAS 2 gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen um 0,01 bis 0,04 %vol von den Meßwerten des Referenzmeßgerätes ab. Querempfindlichkeiten zu Methylamin können auch hier ausgeschlossen werden. Beim ECS entstehen die Abweichungen zu den Referenzmeßwerten durch die kontinuierliche Übersättigung des Sensors, die durch die ständig hohen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen in der Probenluft entsteht.

Das Gerät PAS 2 ist nach Durchführung der ersten Prüfroutine vom Hersteller überprüft worden. Zur Verbesserung der Meßgenauigkeit des Gerätes erfolgte beim Hersteller die Kalibration für einen kleineren Meßbereich für NH<sub>3</sub> (0 bis 58,3 ppmv statt vorher 0 bis 113 ppmv) und der Einbau anderer CH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-Filter.

### Zweite Überprüfungsroutine

Nach den Änderungen am Gerät PAS 2 wurde nur dieses Gerät in einer zweiten Überprüfungsroutine am selben Laborprüfaufbau nochmals überprüft (Tab. 1). Die Dauermessung erfolgte wieder im Bodenhaltungsstall für Legehennen in Triesdorf, bei dem nun die Meßwerte des PAS 2 für NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O mit dem FTIR-Referenzmeßgerät verglichen wurden. Für NH<sub>3</sub> wird dieser Vergleich graphisch in Bild 2 dargestellt.

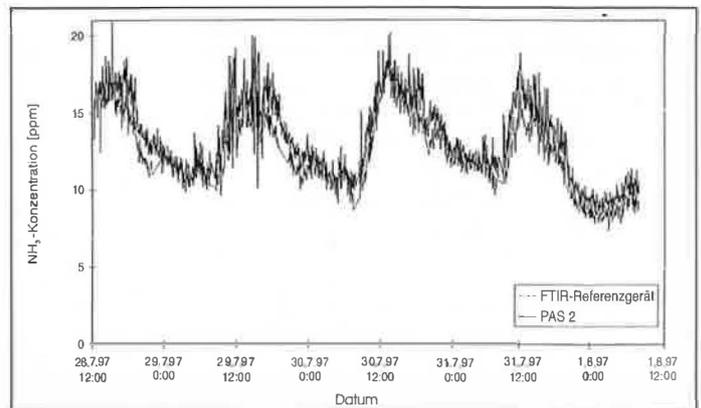
Während der ersten Überprüfungsroutine

lag die vom Gerät PAS 2 gemessene N<sub>2</sub>O-Konzentration mit 0,2 bis 0,3 ppmv unter der Hintergrundkonzentration von 0,33 ppmv und unter der vom FTIR gemessenen Konzentration von 0,35 bis 0,45 ppmv. Bei der zweiten Überprüfungsroutine stieg die vom Referenzmeßgerät gemessene N<sub>2</sub>O-Konzentration auf 0,5 bis 0,6 ppmv an, was auf die angestiegene Mistmenge in diesem Stall im Vergleich zur vorherigen Überprüfung zurückzuführen ist. Das Gerät PAS 2 mißt nun Werte zwischen 0,35 bis 0,45 ppmv, womit der Abstand zum Referenzmeßgerät gleich hoch bleibt.

Die mit dem Gerät PAS 2 gemessene CH<sub>4</sub>-Konzentration, die mit einem ausgeprägten Tagesgang zwischen 3 und 5 ppmv liegt, kann nicht mit den Werten des FTIR-Referenzmeßgerätes verglichen werden, da die Werte zu nahe an der unteren Nachweisgrenze des FTIR-S liegen. Bei der zweiten Überprüfungsroutine liegen aber die vom Gerät PAS 2 gemessenen Werte um 4 bis 10 ppmv höher als die des Referenzmeßgerätes. Diese Abweichung konnte auch in der Laborüberprüfung der zweiten Überprüfungsroutine für CH<sub>4</sub> nachgewiesen werden. Die gemessenen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen für beide Geräte stimmen nach der zweiten Überprüfungsroutine sehr gut überein. Bei CO<sub>2</sub> mißt das Gerät PAS 2 um 0,02 %vol zu hoch, was einer relativen Abweichung von rund 20 % entspricht. Schon der graphische Vergleich der gemessenen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen zeigt eine deutliche Verbesserung der Meßgenauigkeit des Gerätes PAS 2 für NH<sub>3</sub> (Bild 2). Wicht das PAS 2 bei der ersten Überprüfung noch 4 ppmv vom

Bild 2: Meßverläufe des FTIR-Referenzmeßgerätes und des Gerätes PAS 2 für NH<sub>3</sub> in einem Legehennenstall (Bodenhaltung)

Fig. 2: Measurement courses of the FTIR-reference system and the PAS 2 of NH<sub>3</sub> in a floor system for laying hens



Tab. 1: Ergebnisse der Geräteüberprüfungen für NH<sub>3</sub>

Table 1: Results of the two test-procedures for NH<sub>3</sub>

tine lag die vom Gerät PAS 2 gemessene N<sub>2</sub>O-Konzentration mit 0,2 bis 0,3 ppmv unter der Hintergrundkonzentration von 0,33 ppmv und unter der vom FTIR gemessenen Konzentration von 0,35 bis 0,45

Referenzmeßgerät ab, so waren es bei der zweiten Überprüfungsroutine nur noch 2 ppmv, also etwa 10 %.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Überprüfungen zusammengefaßt. Die Definitionen der ermittelten meßtechnischen Parameter finden sich in VDI 2449, DIN ISO 6879 und ISO 8158.

### Schlußfolgerungen

Eine Überprüfung von NH<sub>3</sub>- und Multi-gasmeßgeräten vor Messungen und insbesondere vor Dauermessungen in Ställen ist unbedingt erforderlich, um für die Ermittlung von Emissionsraten gesicherte Ergebnisse zu erhalten. Eine Überprüfung auf der Grundlage entsprechenden VDI- und DIN-Normen ist sinnvoll.

Der ECS ist für Dauermessungen in Ställen nicht geeignet, für kurzzeitige Messungen in einem Stall liefert das Gerät jedoch schnell gute Werte. Das Gerät PAS 1 erzielte gute Ergebnisse und ist für Dauermessungen geeignet. Es hält die vom Hersteller angegebene Meßgenauigkeit ein. Eine höhere Konzentrationsauflösung der Meßergebnisse ist vor allem für die Emissionsratenbestimmung anzustreben. Beim Gerät PAS 2 konnte durch den Austausch verschiedener optischer Filter und eine Kalibration für die in Ställen relevanten Konzentrationsbereiche eine hohe Meßgenauigkeit vor allem bei NH<sub>3</sub> erzielt werden. Eine regelmäßige Kontrolle und Kalibration an einer geeigneten Prüfeinrichtung muß für alle Gase durchgeführt werden, damit das Gerät für Dauermessungen zur Emissionsratenbestimmung eingesetzt werden kann.

### Literatur

[1] Depta, G. et al.: Multigasanalyse der Emissionsraten landwirtschaftlicher Quellen. Landtechnik 51 (1996), H. 4, S. 206-207

### Schlüsselwörter

NH<sub>3</sub>-Konzentration, Meßtechnik

### Keywords

NH<sub>3</sub>-concentration, measurement techniques