

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

KONTINUÁLNÍ STANOVENÍ STOPOVÝCH KONCENTRACÍ AMONIAKU VE VZDUCHU

MARTIN DOBŠÍK, PAVEL MIKUŠKA
a ZBYNĚK VEČERA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, Veveří 97, 611 42 Brno
e-mail: mikuska@iach.cz

Došlo 2.1.02, přepracováno 20.9.02, přijato 8.10.02.

Klíčová slova: amoniak, denuder, předkoncentrace, monitorování, vzduch

Úvod

Amoniak je v ovzduší dominujícím plynem zásadité povahy, který má zásadní vliv na acidobazickou rovnováhu biosféry. Amoniak se podílí také na vzniku aerosolů, významně ovlivňujících zemské klima^{1,2}. Vyšší koncentrace amoniaku poškozují sliznici, dráždí horní cesty dýchací a plíce, ztěžují ventilaci plic a zhoršují choroby cest dýchacích³.

Největší množství amoniaku (99 %) se dostává do ovzduší při biologickém rozkladu organické hmoty, především z odpadů domestikovaných zvířat a hnojení polí, a při redukcii dusitanů a dusičnanů⁴. Dalšími zdroji jsou průmyslové odpady, chemický průmysl (především výroba průmyslových hnojiv a močoviny) a doprava. Odhaduje se, že až 80 % globálních emisí amoniaku je antropogenního původu⁵.

Kvůli škodlivému vlivu amoniaku na životní prostředí je nutné mít k dispozici spolehlivé a citlivé metody umožňující kontinuální monitorování obsahu amoniaku ve vzduchu. V současné době existuje mnoho metod pro stanovení amoniaku ve vzduchu. Metody umožňující přímé stanovení amoniaku ve vzduchu, jako jsou diferenční optická absorpční spektroskopie⁶ nebo fotoakustická spektroskopie⁷, využívají relativně složitou a drahou instrumentační techniku, což omezuje jejich rozšíření v praxi. Podstatně větší část metod, jimiž lze sledovat obsah amoniaku v ovzduší, patří k metodám nepřímým. Starší postupy používaly tzv. metodiku na mokré cestě. Analyzovaný vzduch je probubláván přes tzv. impinger, kde se amoniak zachycuje ve vodném roztoku kyseliny sírové a poté je fotometricky stanoven indofenolovou metodou⁸⁻¹¹. Velmi známá je Nesslerova metoda stanovení amoniaku, která je založena na reakci amoniaku s tetrajodortuátnanem draselným a následném fotometrickém vyhodnocení produktu této reakce při vlnové délce 425 nm (cit.^{12,13}).

Modernější postupy jsou založeny na zachytu amoniaku na impregnovaných filtrech (kyselina fosforečná (cit.¹⁴), šťavelová kyselina (cit.^{14,15})), v absorpčních trubičkách¹⁶ nebo v difuzních denuderech^{8-10,14,17-19} a jeho následném převedení do roztoku, kde je stanoven ve formě amonných iontů.

V difuzních denuderech byla použita pevná vrstva sorbentu (kyselina šťavelová (cit.¹⁴), kyselina fosforečná (cit.¹⁷), kyselina citronová (cit.^{18,19})). Příprava sorbentu a jeho následná extrakce je však časově náročná, proto při stanovení amoniaku v ovzduší byla často používána alternativní metodika, tzv. termodenudery. Stanovení amoniaku v termodenuderu¹⁹⁻²¹ je založeno na zachytu amoniaku na pevnou vrstvu sorbentu (kyselina wolframová (cit.²²), oxid wolframový (cit.¹⁹), oxid molybdenový (cit.²³)). Během desorpce za zvýšené teploty dochází ke konverzi amoniaku na NO, který je následně stanoven komerčním monitorem NO_x. Zásadní nevýhodou výše uvedených metod je diskontinuita celého procesu. Při kontinuálním měření amoniaku v ovzduší se v současné době používají tzv. denudery s pohyblivým filmem kapaliny²⁴⁻²⁶, ve kterých je amoniak kontinuálně převáděn do ionizované formy (NH₄⁺), případně do hydratované formy (NH₃.aq) absorpcí ve vhodné kapalině protékající denuderem. Při jejich detekci se většinou používá fluorescenční metoda využívající reakci amoniaku s ftalaldehydem²⁶⁻²⁹, iontová chromatografie^{24,30} a konduktometrie v kombinaci s přestupem amoniaku přes semipermeabilní membránu^{25,31}. Avšak pouze poslední způsob umožňuje on-line analýzu obsahu NH₄⁺ v efluentu při současném zachování vysoké citlivosti a selektivity detekce. Relativně dlouhé transportní zpoždění (cca 15 min) v důsledku velkého množství absorpční kapaliny uvnitř anulusu znemožňuje použití tzv. anulárního rotujícího denuderu²⁵ pro rychlé sledování skokových změn koncentrace amoniaku v ovzduší, což je nezbytné např. při sledování distribuce amoniaku mezi plynnou a aerosolovou fází či při přímém měření koncentračních toků amoniaku v ovzduší.

V této publikaci popisujeme rychlé a kontinuální stanovení stopových koncentrací amoniaku ve vzduchu. Metoda je založena na spojení kontinuálního zachytu plynného amoniaku v „cylindrickém“ difuzním denuderu se stékajícím filmem vody a on-line analýzy „amoniakálního koncentráту“.

Experimentální část

Schéma používané aparatury je znázorněno na obr. 1. Amoniak je z analyzovaného vzduchu, který je prosáván přes vertikálně orientovaný „cylindrický“ difuzní denuder, kontinuálně absorbován do absorpční kapaliny stékající vlivem gravitace po vnitřní stěně trubice denuderu. Absorpční kapalina je přiváděna do denuderu v jeho horní části v množství 200 ml.min⁻¹ a analyzovaný vzduch je nasáván do denuderu v protiproudu ke směru toku absorpční kapaliny objemovou rychlostí 1 l.min⁻¹. Délka aktivní části denuderu je 50 cm, vnitřní průměr trubice je 8 mm. Amoniakální koncentrát je kontinuálně odebírán z denuderu ve spodní části aktivní trubice denuderu a zachycený amoniak je po alkalizaci koncentrátu, transportu přes porézní polytetrafluorethylenovou membránu a následně absorpci v proudě deionizované vody stanoven konduktometricky ve formě amonných iontů.

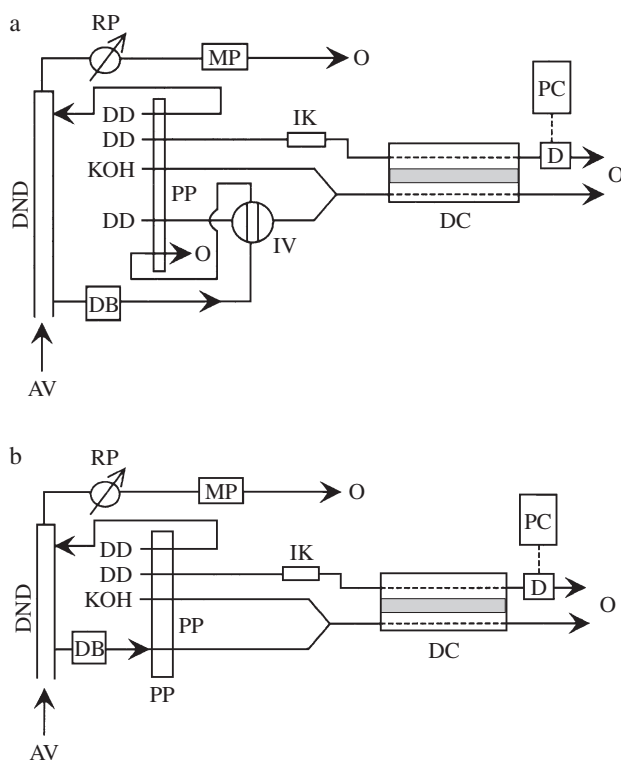
Při stanovení koncentrace iontů NH₄⁺ v koncentrátu byly studovány dva postupy. První, metoda FIA (obr. 1a), je zalo-

žena na dávkování koncentráту pomocí dávkovací smyčky (200 μl) šesticestného dávkovacího ventilu do proudu deionizované vody, která je následně smíchána s roztokem 0,5 M-KOH a vzniklá směs (tzv. donor) je přiváděna do difuzní cely. Uvolněný plynný amoniak přechází v difuzní cele přes porézní teflonovou membránu a je absorbován v deionizované vodě (tzv. akceptor) proudící souběžně na opačné straně membrány. Koncentrace amonných iontů v akceptoru je stanovena konduktometricky. Druhý postup je nazván jako tzv. kontinuální analýza (KA) a spočívá v přímém kontinuálním smíchávání koncentrátu s roztokem KOH (obr. 1b). V případě postupu FIA poskytuje konduktometrický detektor diferenciální záznam (píky), zatímco postup KA poskytuje záznam integrální (tzv. vlny).

Vodivostní detektor i difuzní cely jsou termostatovány na konstantní teplotu 37 °C. Jednotlivé kapaliny jsou transportovány pomocí peristaltické pumpy (ISMATEC). Smíchávání koncentrátu s roztokem KOH probíhá v teflonovém T-kusu.

Difuzní cely pro přestup amoniaku je zhotovena z plexiskla. Kanál s akceptorovým a donorovým proudem je oddělen semipermeabilní PTFE membránou (Mitex, Millipore, tloušťka membrány 150 μm , velikost pórů 0,5 μm), která zabraňuje přímému smíchání obou proudů. Geometrie obou kanálů difuzní cely je totožná (délka 40 mm, šířka 2 mm, hloubka 0,5 mm).

Účinnost záchytu NH_3 v denuderu byla vyhodnocována na základě absorpce plynného amoniaku produkovaného per-



Obr. 1. Schéma aparatury pro a – FIA, b – „kontinuální analýzu“; AV – analyzovaný vzduch, MP – membránové čerpadlo vzduchu, RP – regulátor průtoku vzduchu, DND – cylindrický denuder, DB – debubbler, PP – peristaltická pumpa, IV – šesticestný injekční ventil, IK – ionexová kolona, DC – difuzní cely, D – detektor, PC – počítač, DD – deionizovaná voda, O – odpad

meační celou, který byl před vstupem do denuderu smícháván s čistým vzduchem. Produkce amoniaku byla 0,138 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$. Při průtokové rychlosti vzduchu přes denuder 1 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ odpovídá toto množství koncentraci amoniaku v plynné fázi 1,99 ppm (v/v). Při optimalizaci metody se namísto koncentrátu používaly roztoky iontů NH_4^+ , a to ve formě síranu amonného.

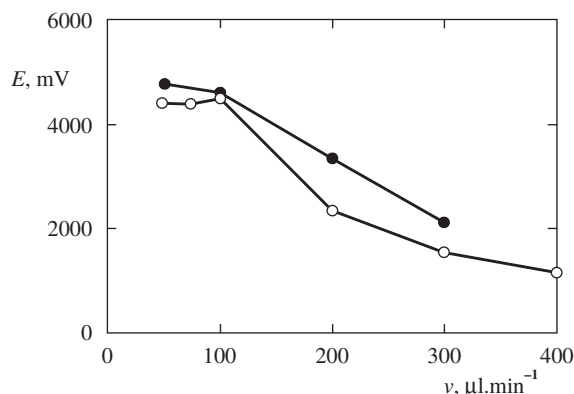
Výsledky a diskuse

Stanovení amonných iontů ve vodě

Optimalizace detekce NH_4^+

Oba postupy (FIA a KA) byly optimalizovány s cílem dosáhnout co nejvyšší citlivosti na obsah amonných iontů (NH_4^+) v koncentrátu, při zachování co nejkratšího časového rozlišení. Na obr. 2 je znázorněna závislost signálu na průtokové rychlosti akceptoru. S rostoucí průtokovou rychlostí akceptoru signál klesá, což je důsledkem postupného zředování amonných iontů vzniklých protonací amoniaku po jeho přestupu přes membránu. Závislost signálu na průtokových rychlostech hydroxidu a vzorku (KA), případně deionizované vody s příslušným množstvím vzorku (FIA), vykazují maximum (obr. 3 a 4). Vliv vzájemného směru toku akceptorového a donorového proudu na velikost signálu je zanedbatelný. Průtokové rychlosti jednotlivých kapalin použité v dalších experimentech jsou určeny možnostmi peristaltických čerpadel (tabulka I).

Transport amoniaku přes membránu je ovlivněn také typem a plochou membrány pro přestup amoniaku. Testované porézní teflonové membrány od fy. Millipore s průměrem pórů 0,2 μm a 0,5 μm však neovlivňovaly účinnost přestupu amoniaku, a tedy velikost signálu konduktometrického detektoru. Délka kanálu pro přestup amoniaku byla v našem případě limitována rozměrem porézní membrány (průměr 47 mm) a nebyla optimalizována. Naopak hloubka kanálu ovlivňuje významně transport amoniaku mezi donorem a akceptorem. S rostoucí hloubkou kanálu signál vzrůstá, optimální hloubka kanálu je 0,5 mm.



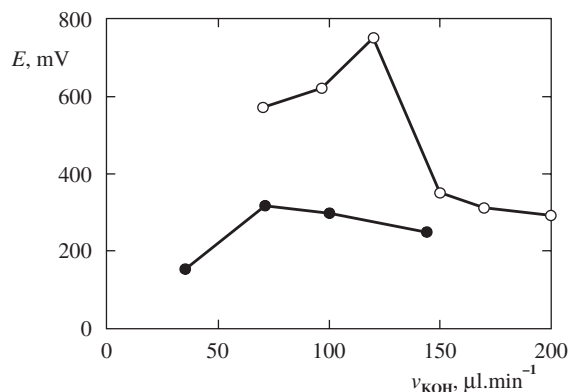
Obr. 2. Vliv průtokové rychlosti v ($\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) akceptoru; průtoková rychlost KOH 75 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, průtoková rychlost vzorku 224 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ (KA), 75 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ (FIA), koncentrace NH_4^+ 1.10⁻⁶ mol.l⁻¹; ● FIA, ○ KA

Analytické parametry detekce NH_4^+

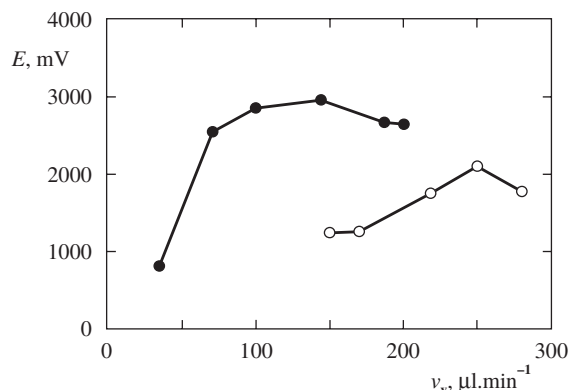
Kalibrační křivky byly měřeny pro oba postupy (FIA, KA) v koncentračním rozmezí $3 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ mol.l $^{-1}$ NH_4^+ . Průběh kalibračních křivek byl v obou případech lineární. Limit de-

Tabulka I
Srovnání základních parametrů pro postupy FIA a KA

Parametr	FIA	KA
Průtok akceptoru, $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$	75	75
KOH, $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$	75	75
vzorku, $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$		206
deionizované vody se vzorkem, $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$	75	
Limit detekce NH_4^+ , mol.l $^{-1}$)	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
detekce NH_3 , ppt, v/v	100	20
Časové rozlišení, s	180	1



Obr. 3. Vliv průtokové rychlosti v_{KOH} ($\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$) KOH; průtoková rychlost akceptoru $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, průtoková rychlost vzorku $224 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (KA), $75 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (FIA), koncentrace NH_4^+ $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l $^{-1}$; ● FIA, ○ KA



Obr. 4. Vliv průtokové rychlosti v_v vzorku (deionizované vody se vzorkem); průtoková rychlost KOH $75 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, průtoková rychlost akceptoru $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, koncentrace NH_4^+ $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l $^{-1}$; ● FIA, ○ KA

tekce NH_4^+ , vyjádřený kritériem 3 S/N, byl určen na $2 \cdot 10^{-8}$ M (FIA) a $5 \cdot 10^{-9}$ M (KA).

Časové rozlišení, tj. čas mezi dvěma po sobě následujícími signály detektoru, je 3 min pro FIA, případně 1 s pro postup KA.

Reprodukovatelnost metody byla měřena opakovaným dávkováním standardního roztoku síranu amonného u postupu FIA, případně střídavým příívodem standardu NH_4^+ a slepého pokusu (deionizovaná voda) u postupu KA. Relativní směrodatná odchylka ($n = 20$) byla pro postup FIA 1,3 % pro koncentraci NH_4^+ $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l $^{-1}$ a 0,67 % pro koncentraci $3 \cdot 10^{-7}$ mol.l $^{-1}$. Relativní směrodatná odchylka ($n = 20$) pro postup KA byla 1,1 % pro koncentraci $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l $^{-1}$ a 0,4 % pro koncentraci $3 \cdot 10^{-7}$ mol.l $^{-1}$.

Stanovení amoniaku ve vzduchu

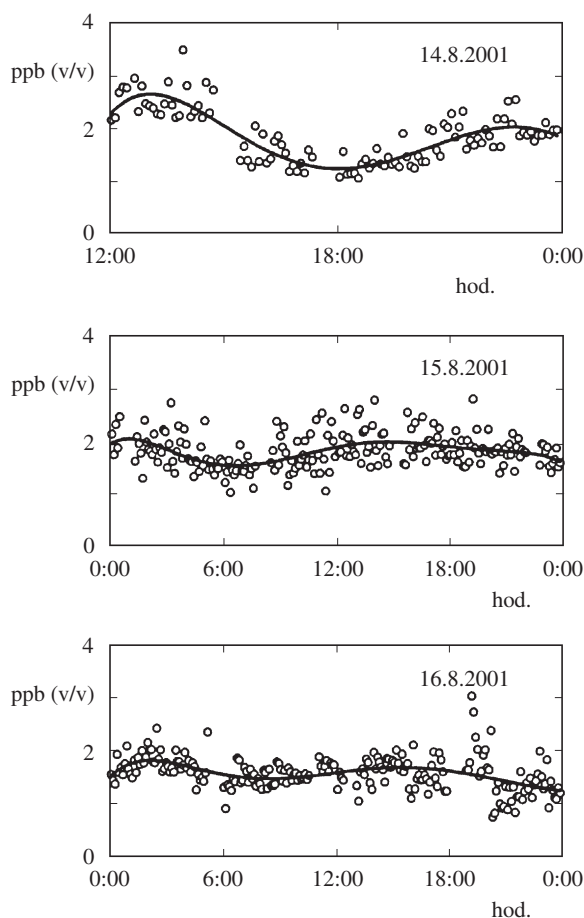
Záchyt amoniaku v denuderu

Absorpce amoniaku v denuderu byla optimalizována s cílem zajistit maximální účinnost záchytu NH_3 v absorpční kapalině. Účinnost tohoto záchytu lze popsat Gormleyovou-Kennedyho rovnicí³². Při průtokové rychlosti analyzovaného vzduchu $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ dochází k téměř kvantitativnímu záchytu amoniaku v denuderu. Záchyt amoniaku v cylindrickém denuderu se stékajícím filmem absorpční kapaliny byl studován pro různé absorpční kapaliny: deionizovanou vodu, 5 mM- KHSO_4 a různé pufrы v rozmezí pH 4,0–7,5. Studované kapaliny včetně deionizované vody nevykazovaly výrazné rozdíly v účinnosti záchytu amoniaku v cylindrickém difuzním denuderu. Účinnost záchytu amoniaku do těchto kapalin byla 98,0–99,5 %. Pro další experimenty byla kvůli jednoduchosti jako absorpční kapalina vybrána deionizovaná voda. Průtoková rychlost deionizované vody denuderem byla zvolena na $200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Při menších průtokových rychlostech docházelo k nedostatečnému smáčení stěn denuderu, při vyšších průtocích klesá koncentrace amonných iontů v koncentrátu, a tím citlivost metody. Transportní zpoždění, tj. doba od skokové změny koncentrace amoniaku na vstupu do denuderu po změnu signálu detektoru, při použité průtokové rychlosti vody je asi 100 s, což na rozdíl od rotujícího denuderu²⁵ umožňuje rychle detegovat změny koncentrace amoniaku ve vzduchu. Limit detekce amoniaku pro $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ vzduchu a $200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ vody je 100 ppt (v/v) pro FIA a 20 ppt (v/v) pro KA postup.

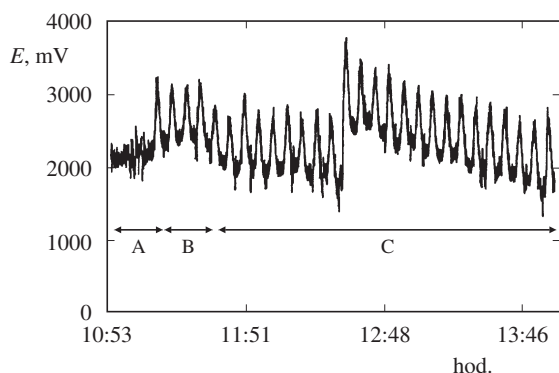
Interference

Konduktometrická detekce je známá svou vysokou citlivostí, ale nízkou selektivitou. Vysoká selektivita popisované metody je získána separací NH_3 od většiny interferujících složek (iontů, plynů) v difuzní jednotce, kde přes membránu přechází ze strany „donoru“ pouze plyny bazické povahy. Běžné plynné polutanty, jako je NO_2 , NO , SO_2 nebo ozón, neinterferují. Z plynů přítomných ve vzduchu mohou tak interferovat pouze alifatické aminy, jejichž koncentrace v ovzduší je však mnohonásobně nižší než koncentrace amoniaku i v extrémních podmínkách ustájení velkého množství užitkového skotu^{33,34}. Pro modelovou, málo pravděpodobnou situaci, kdy je v koncentrátu přítomen triethylamin o stejné koncentraci jako ionty NH_4^+ ($2 \cdot 10^{-7}$ mol.l $^{-1}$, tj. 1 ppb (v/v) NH_3)

byla naměřena 7% interference. Je zřejmé, že interferenci aminů na stanovení amoniaku předkládanou metodou lze zanedbat.



Obr. 5. Záznam monitorování amoniaku na observatoři Košetice; průtoková rychlost KOH $75 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, průtoková rychlost akceptoru $75 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, průtoková rychlost deionizované vody se vzorkem $75 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$



Obr. 6. Záznam signálu detektoru (E , mV) během monitorování amoniaku na observatoři Košetice (14.8.2001); A – nulová linie, B – kalibrace ($2,2 \cdot 10^{-7} \text{ M-NH}_4^+$), C – analýza venkovního vzduchu; podmínky – viz obr. 5

Měření amoniaku v reálném ovzduší

Popsanou metodu lze použít nejen pro stanovení stopových koncentrací ppb (v/v) amoniaku v ovzduší, ale i při měření relativně vysokých koncentrací ppm (v/v) amoniaku v podmínkách ustájení užitkového skotu. Při sledování ppm (v/v) koncentrací amoniaku je však nutno systém kalibrovat pomocí vyšší koncentrace standardu NH_4^+ , případně zvýšit průtokovou rychlost akceptoru. Výsledky měření reálného obsahu amoniaku v ovzduší nebyly porovnávány s jinými referenčními metodami, neboť metody dostupné autorům, jako je např. Nesslerova metoda, vyžadují odběr vzorku po delší časové období, a neumožňují tak přímé porovnání výsledků.

Na obr. 5 je znázorněn časový průběh obsahu amoniaku ve volném ovzduší v lokalitě Košetice, která je zařazena do monitorovací sítě AIM. Měření probíhalo 14.–16.8.2001 a při měření byl použit postup FIA. V průběhu měření převládalo teplé slunečné počasí a převážně foukal severovýchodní vítr o rychlosti $0\text{--}5 \text{ km}\cdot\text{hod}^{-1}$. Je zřejmé, že koncentrace amoniaku nevykazují žádný výrazný denní trend ani zvýšené hodnoty koncentrací, které by indikovaly významný zdroj emisí amoniaku v blízkém okolí této pozadové stanice ČHMÚ. Obr. 6 znázorňuje záznam signálu detektoru během monitorování 14.8.2001, a umožňuje tak přímé porovnání signálu pro nulovou linii, standard (roztok NH_4^+) a reálný vzduch. Koncentrace standardu při kalibraci je volena dle aktuální situace tak, aby signál standardu byl srovnatelný se signálem reálného vzorku vzduchu.

Závěr

Je popsána metoda umožňující kontinuální stanovení stopových koncentrací amoniaku ve vzduchu. Metoda je založena na prekoncentraci atmosférického amoniaku v cylindrickém difuzním denuderu do stékajícího filmu absorpční kapaliny a následné on-line analýze koncentráту s konduktometrickou detekcí. Metoda umožňuje rychlé, citlivé a selektivní stanovení amoniaku ve vzduchu. Limit detekce amoniaku ve vzduchu je 100 ppt (v/v) pro postup FIA a 20 ppt (v/v) pro postup KA detekce amonických iontů v denuderovém koncentráту.

Auori děkují Ing. J. Šantrochovi, CSc., a RNDr. M. Váňovi, Ph.D., za jejich vstřícnost a Ing. J. Pekárkovi za ochotu a pomoc při měření obsahu amoniaku na pozadové observatoři ČHMÚ Košetice.

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou Akademie věd ČR v rámci projektu IAA4031105, grantem 203/98/0943 z Grantové agentury ČR a grantem č. EVK2-CT-1999-0052 SUB-AERO of 5th Framework Program Commission of the European Communities.

LITERATURA

1. Charlson R. J., Schwarz S. E., Hales J. M., Cess R. D., Coakley J. A. Jr., Hansen J. E., Hofmann D. J.: *Science* 55, 423 (1992).
2. Seinfeld J. H., Pandis S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, New York 1997.

3. Marhold J.: *Přehled průmyslové toxikologie*. Avicenum, Praha 1980.
4. Sutton M. A., Lee D. S., Dollard G. J., Fowler D.: *Atmos. Environ.* 32, 269 (1998).
5. Schlesinger W. H., Hartley A. E.: *Biogeochemistry* 15, 191 (1992).
6. Gall R., Perner D., Ladstätter-Weissenmayer A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 340, 646 (1991).
7. Rooth R. A., Verhage A. J. L., Wouters L. W.: *Appl. Opt.* 29, 3643 (1990).
8. Sprenger U., Bachmann K.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 327, 16 (1987).
9. Schulze G., Liu C. Y., Brodowski M., Elsholz O., Frenzel W., Moller J.: *Anal. Chim. Acta* 214, 121 (1988).
10. Weatherburn M. W.: *Anal. Chem.* 39, 971 (1967).
11. Bolleter W. T., Bushman C. J., Tidwell P. W.: *Anal. Chem.* 33, 592 (1961).
12. Tetlow J. A., Wilson A. L.: *Analyst* 89, 453 (1964).
13. Rommers P. J., Visser J.: *Analyst* 94, 653 (1969).
14. Andersen H. V., Hovmand M.: *Atmos. Environ.* 28, 3495 (1994).
15. Williams E. J., Sandholm S. T., Bradshaw J. D.: *J. Geophys. Res., Atmos.* 97, 11591 (1992).
16. Thijsse T. R., Duyzer J. H., Verhagen H. L. M., Wyers G. P., Wayers A., Möls J. J.: *Atmos. Environ.* 32, 333 (1998).
17. Rosenberg C., Winiwarter W., Gregori M., Pech G., Casensky V., Puxbaum H.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 331, 1 (1988).
18. Zulfiquar A., Thomas C. L. P., Alder J. F.: *Analyst* 117, 899 (1992).
19. Brauer M., Koutrakis P., Wolfson J. M., Spengler J. D.: *Atmos. Environ.* 23, 1981 (1989).
20. Sigsby J. E., Black F. M., Bellar T. A., Klosterman D. L.: *Environ. Sci. Technol.* 7, 51 (1973).
21. Keuken M. P., Wayers-Ijpelaan A., Mols J. J., Otjes R. P., Slanina J.: *Atmos. Environ.* 23, 2177 (1989).
22. Braman R. S., Shelley J. T.: *Anal. Chem.* 54, 358 (1982).
23. Langford A. O., Goldan P. D., Fehsenfeld F. C.: *J. Atmos. Chem.* 8, 359 (1989).
24. Jaeschke W., Dierssen J. P., Günther A., Schumann M.: *Atmos. Environ.* 32, 365 (1998).
25. Wyers G. P., Otjes R. P., Slanina J.: *Atmos. Environ.* 27A, 2085 (1993).
26. Genfa Z., Dasgupta P. K., Dong S.: *Environ. Sci. Technol.* 23, 1467 (1989).
27. Abbas R., Tanner R. L.: *Atmos. Environ.* 15, 277 (1981).
28. Rapsomanikis S., Wake M., Kitto A. M., Harrison R. M.: *Environ. Sci. Technol.* 22, 948 (1988).
29. Aoki T., Uemura S., Munemori M.: *Anal. Chem.* 55, 1620 (1983).
30. Perrino C., Concetta M., Sciano T., Allegrini I.: *J. Chromatogr., A* 846, 271 (1999).
31. Kubáň V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 62, 609 (1997).
32. Zdráhal Z., Mikuška P., Večeřa Z.: *Chem. Listy* 88, 353 (1994).
33. Hutchinson G. L., Mosier A. R., Andre C. E.: *J. Environ. Qual.* 11, 288 (1982).
34. Večeřa Z., Janák J., Pisca S., Rezbárik J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 54, 341 (1989).

M. Dobšík, P. Mikuška, and Z. Večeřa (*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*): **Continuous Determination of Trace Concentrations of Ammonia in Air**

A method for continuous determination of trace concentrations of ammonia in ambient air is described. The method is based on ammonia preconcentration in a wet cylindrical diffusion denuder and subsequent on-line effluent analysis with conductometric detection. The method provides fast, sensitive and selective determination of ambient ammonia. The detection limit of ammonia in air is 100 ppt for flow injection analysis and 20 ppt for continuous analysis of ammonia in denuder effluent.