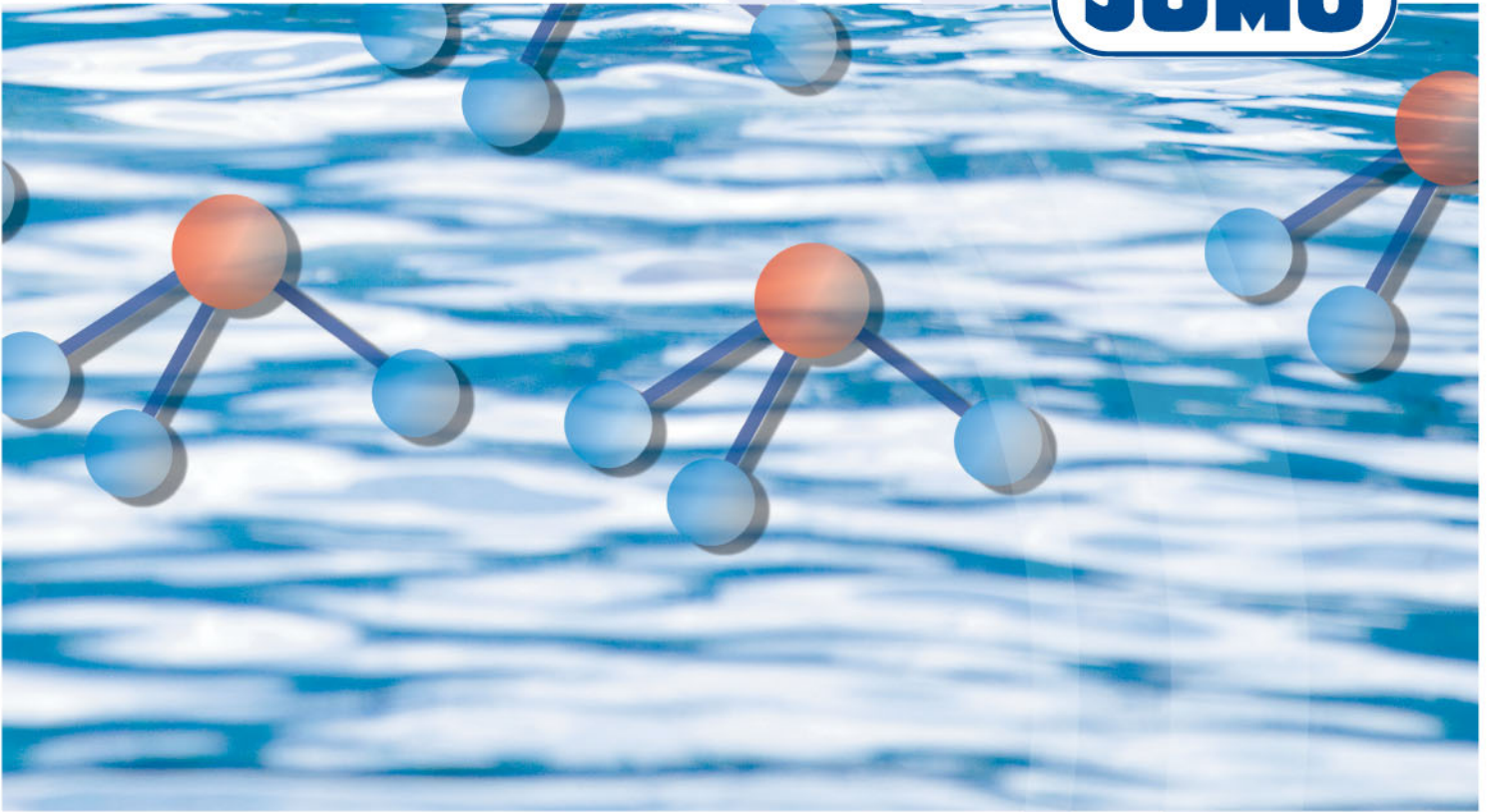


**JUMO**



# Messung von Ammoniak



Dr. Jürgen Schleicher



# Messung von Ammoniak

*Dr. rer. nat. Dipl.-Chem. (Univ.) Jürgen Schleicher*

## Bemerkung

Diese Broschüre wurde nach bestem Wissen und Gewissen erstellt. Für mögliche Irrtümer übernehmen wir keine Gewähr. Maßgebend sind in jedem Fall die Betriebsanleitungen zu den entsprechenden Geräten.

## **Vorwort**

In den verschiedensten Anwendungsfeldern gibt es Bedarf für eine Messung der Ammoniakkonzentration in wässriger Lösung. Stellvertretend für viele weitere Einsatzgebiete sollen hier Kühlmedien- und Laboranwendungen genannt werden. Eine schnelle und einfache Möglichkeit zur Messung von Ammoniak bietet ein Membran bedeckter gassensitiver Sensor auf potenziometrischer Basis.

Für eine erfolgreiche Messung sind verschiedene Dinge bei Umgang und Einsatz des Ammoniak-sensors zu beachten. Dieses Buch soll dem Anwender diesbezüglich praktische Hilfestellung geben. Besonderer Wert wird dabei auf die beiden oben genannten Anwendungsfälle gelegt.

Außerdem wird auch kurz auf den Aufbau und die Funktionsweise des Sensors eingegangen.

Fulda, im April 2012

Dr. rer. nat. Dipl.-Chem. (Univ.) Jürgen Schleicher



### **JUMO GmbH & Co. KG**

Moritz-Juchheim-Straße 1

36039 Fulda, Germany

Telefon: +49 661 6003-714

Telefax: +49 661 6003-605

E-Mail: [analysenmesstechnik@jumo.net](mailto:analysenmesstechnik@jumo.net)

Internet: [www.jumo.net](http://www.jumo.net)

Nachdruck mit Quellennachweis gestattet!

Teilenummer: 00481786

Buchnummer: FAS 631

Druckdatum: 2012-04

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>7</b>
1.1	Was ist Ammoniak? .....	7
1.2	Typische Anwendungsgebiete für Ammoniaksensoren .....	7
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b> .....	<b>9</b>
2.1	Aufbau und Funktionsweise .....	9
2.2	pH-Abhängigkeit .....	11
<b>3</b>	<b>Messtechnik</b> .....	<b>13</b>
3.1	Neuer JUMO-Ammoniaksensor .....	13
3.2	Konzentrationsbereich .....	13
3.3	Allgemeine Hinweise zur Durchführung von Ammoniakmessungen .....	13
3.4	Besonderheiten .....	14
<b>4</b>	<b>Anwendungen</b> .....	<b>15</b>
4.1	Zweck einer Ammoniak-Messung .....	15
4.2	Anwendungsfall Kühlmedienüberwachung .....	15
4.3	Hintergrund einer Ammoniak-Leckageüberwachung in Kühlkreisläufen .....	17
4.4	Anwendungsfall Labormessungen mit Kalibrierung .....	19
4.5	Vorgehensweise bei Labormessungen .....	20
4.6	Weitere Hinweise zum Umgang mit dem Ammoniaksensor .....	20
<b>5</b>	<b>Qualitätssicherung</b> .....	<b>23</b>
5.1	Überprüfung der Sensorfunktion .....	23
5.2	Herstellung der benötigten Lösungen .....	23
<b>6</b>	<b>Quellenangabe</b> .....	<b>25</b>
6.1	Weiterführende Literatur .....	25

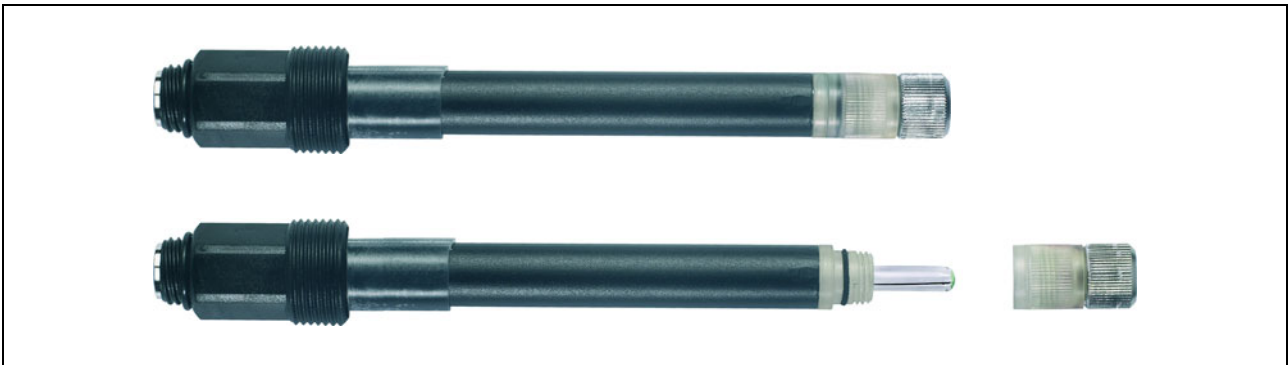


## 1.1 Was ist Ammoniak?

Bei Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) handelt es sich um ein giftiges, stechend riechendes, farbloses Gas, welches zu Tränen reizt. Ammoniak löst sich leicht in Wasser. Die basisch reagierende wässrige Lösung bezeichnet man als Ammoniakwasser oder auch Salmiakgeist. In Verbindung mit Säuren bildet Ammoniak Salze, welche in Wasser in Ammoniumionen ( $\text{NH}_4^+$ ) und ein korrespondierendes Anion dissoziieren. In der Natur entsteht Ammoniak durch die Zersetzung stickstoffhaltiger pflanzlicher oder tierischer Substanzen. Die hohe Verdampfungswärme des Ammoniaks wird in technischen Kältemaschinen genutzt, wo Ammoniak die ozonschädlichen halogenierten Kältemittel auf FCKW-Basis ersetzen kann.

## 1.2 Typische Anwendungsgebiete für Ammoniakensoren

Mit dem JUMO-Ammoniakensensor (Abbildung 1) kann Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) in wässrigen Lösungen gemessen werden. Ammoniak steht in wässriger Lösung in einem pH-abhängigen Gleichgewicht mit Ammoniumionen. Sofern die Ammoniumionen durch Zugabe von Lauge in Ammoniak verwandelt werden, erfasst der Sensor natürlich auch den hieraus entstandenen Ammoniak. Ammoniumionen selbst werden nicht erfasst.



**Abbildung 1: Ammoniakensensor mit Membrankappe (oben), ohne Membrankappe (unten)**

Als typische Anwendungsbereiche für den Ammoniakensensor sollen erwähnt werden:

- Leckageüberwachung in Kühlanlagen, z. B. Großkühlhäuser zur Lagerung von Lebensmitteln, Eisstadien, Kühlanlagen in Supermärkten
- Ammoniakbestimmung in Frisch-, Salz- und Seewasser, Kesselspeisewasser, Fischzuchtanlagen, galvanischen Bädern, im Abwasser von Gaswäschern, in der Abwasserkontrolle, im Lebensmittelbereich (z. B. in Wein und Bier), im Labor

Die Messung findet direkt im flüssigen Messmedium statt. Somit ist keine zeitaufwändige und komplizierte Probenaufarbeitung erforderlich. Es können auch gefärbte oder trübe Proben gemessen werden. Sofern der pH-Wert unter etwa 7,5 liegt, muss vor der Messung Lauge zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts von Ammoniumionen in Richtung Ammoniak zugegeben werden.

Wenn die Probe die Sensormembran schädigende Substanzen, wie Öle, Fette oder Tenside enthält, dann kann die Ammoniakmessung trotzdem direkt, allerdings unter Verwendung der so genannten „head space“-Technik erfolgen. In diesem Falle ist eine Schädigung des Sensors ausgeschlossen, da kein direkter Probenkontakt des Sensors besteht: Es wird in einem gasdichten Raum über dem Messmedium gemessen. Der gasdichte Raum über dem Messmedium steht mit dem flüssigen Messmedium bezüglich des Ammoniaks im Gleichgewicht.

# 1 Einleitung

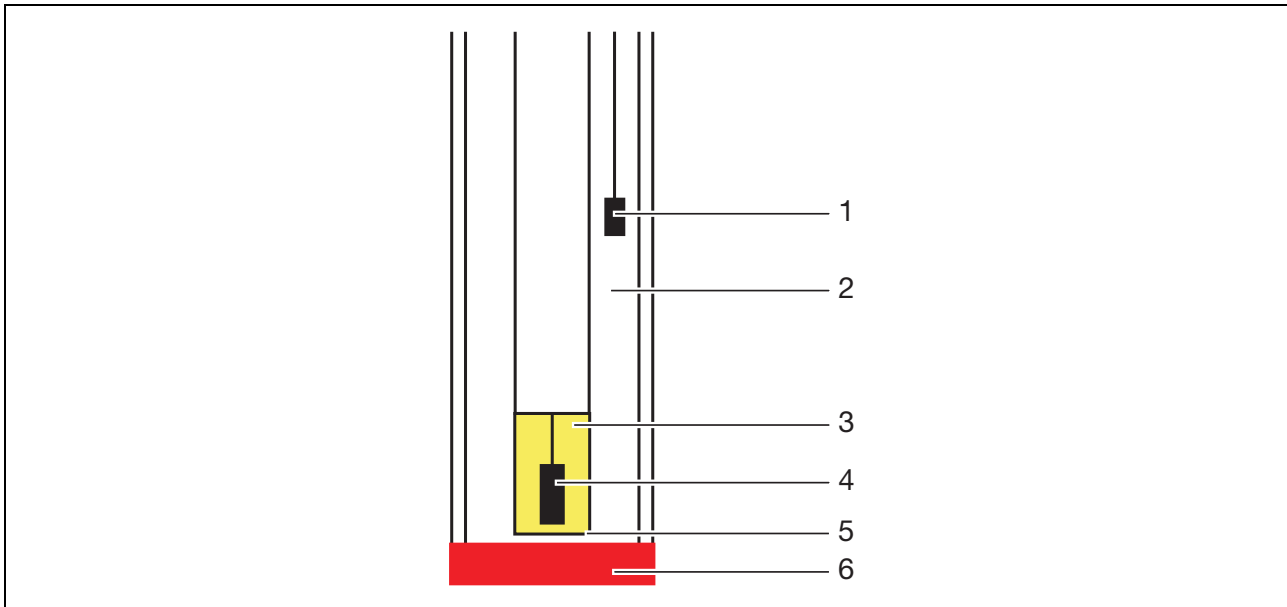
---

Die einfache Probenvorbehandlung macht die Ermittlung der Ammoniakkonzentration zu einer schnell durchzuführenden und ökonomischen Bestimmung, die in einem weiten Konzentrationsbereich mit hoher Genauigkeit angewendet werden kann.

Natürlich können auch in anderen Medien, wie in Düngemitteln oder Bodenproben, Ammoniakkonzentrationen gemessen werden, wenn eine entsprechende Probenaufarbeitung vorgeschaltet wird, d. h. die Herstellung einer wässrigen Lösung mit einer Ammoniakkonzentration im Sensormessbereich und Einstellung eines geeigneten pH-Werts der Probe.

### 2.1 Aufbau und Funktionsweise

Der schematische Aufbau des Ammoniaksensors wird in Abbildung 2 gezeigt: Der Ammoniaksensor besteht aus einer pH-Glaselektrode und einer Referenzelektrode, die sich in einem gemeinsamen Elektrolyten befinden, der durch eine hydrophobe, gaspermeable Membran vom Messmedium abgetrennt ist.



**Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Ammoniaksensors**

- |   |                                       |   |                              |
|---|---------------------------------------|---|------------------------------|
| 1 | Ableitung des Bezugssystems (Ag/AgCl) | 2 | Elektrolyt                   |
| 3 | Innenpuffer                           | 4 | Innenableitung (Ag/AgCl)     |
| 5 | Glasmembran                           | 6 | gasdurchlässige PTFE-Membran |

Zwischen der hydrophoben Membran und der pH-Glaselektrode befindet sich eine dünne Elektrolytschicht, deren pH-Wert sich erhöht, wenn  $\text{NH}_3$ -Gas durch die Membran tritt. Die chemischen Vorgänge in der Elektrolytschicht werden durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben.



Das heißt:  $\text{NH}_3$  wirkt als Base und erhöht somit den pH-Wert in der dünnen Elektrolytschicht vor der pH-Glaselektrode. Weil sich zwischen der hydrophoben PTFE-Membran und der Glaselektrode nur ein sehr geringes Flüssigkeitsvolumen befindet, reagiert die Elektrode bereits auf kleinste Ammoniakmengen sehr empfindlich.

In einer stark vereinfachten Herleitung ergibt sich folgender Zusammenhang des Sensorsignals von der Ammoniakkonzentration im Messmedium: Die Reaktion (Gleichung ) wird durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (2)$$

K = Gleichgewichtskonstante  
 [x] = Konzentration Komponente x

## 2 Grundlagen

---

Der Elektrolyt enthält eine relativ hohe Konzentration an Ammoniumchlorid, so dass die Konzentration der Ammoniumionen in der dünnen Elektrolytschicht als konstant angesehen werden kann, wenn eine geringe Menge  $\text{NH}_3$  durch die Membran tritt und sich gemäß obiger Reaktionsgleichung daraus  $\text{NH}_4^+$  bildet. Infolgedessen kann die Ammoniumionenkonzentration in die Gleichgewichtskonstante  $K'$  einbezogen werden.

$$K' = [\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] \quad \text{oder} \quad [\text{OH}^-] \sim [\text{NH}_3] \quad (3)$$

Somit ergibt sich unter Verwendung der Nernst-Gleichung folgende Abhängigkeit:

$$E = E_0 - S \log[\text{NH}_3] \quad (4)$$

$E$  = Elektrodenpotenzial

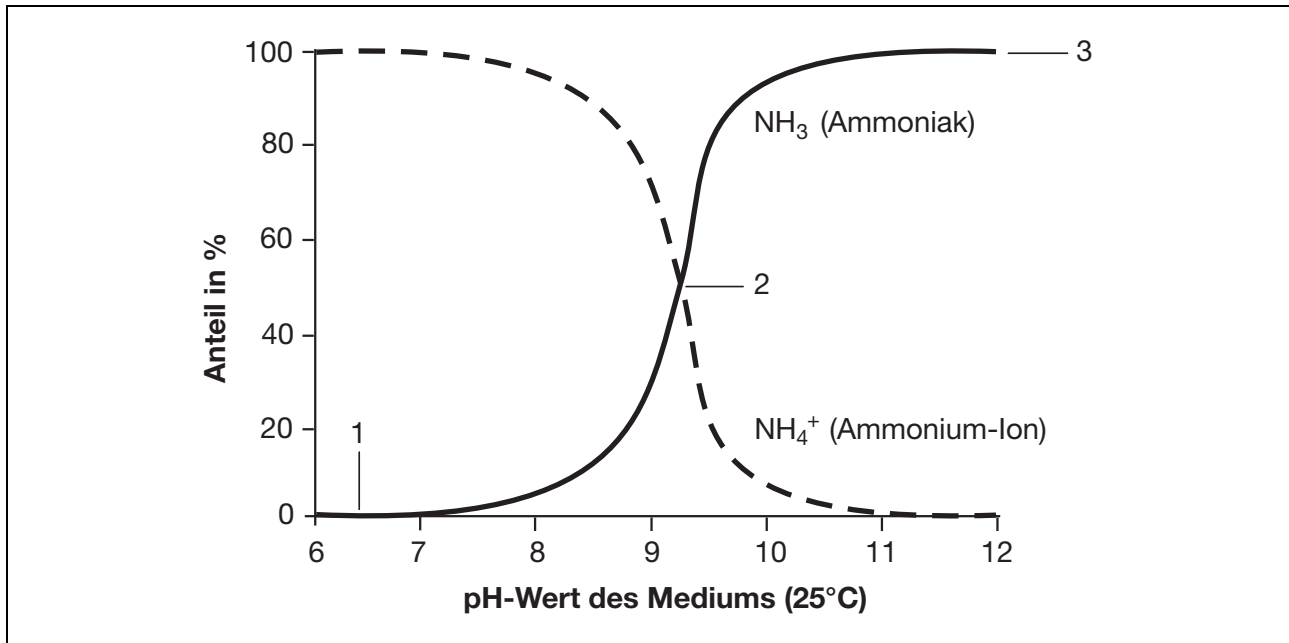
$E_0$  = Standardelektrodenpotenzial

$S$  = Steilheit,  $f(T)$

Die Glasmembran (Abbildung 2, (5)) ist flach oder leicht konvex ausgebildet, damit sich zwischen Membranglas und hydrophober Membran ein möglichst dünner Elektrolytfilm bilden kann, der für kurze Ansprechzeit und hohe Empfindlichkeit sorgt. Die lokale pH-Wert-Änderung in dem dünnen Elektrolytfilm infolge Ammoniak-Eintritt wird durch die pH-Elektrode detektiert.

### 2.2 pH-Abhängigkeit

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) steht nach obiger Reaktionsgleichung (Gleichung 1) in wässriger Lösung in einem pH-abhängigen Gleichgewicht mit Ammoniumionen ( $\text{NH}_4^+$ ). Die Abhängigkeit ist in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3: pH-Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Ammoniak und Ammoniumionen**

- 1 nur  $\text{NH}_4^+$ -Ionen (Ammonium) vorhanden      2 das Verhältnis von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen (Ammonium) und  $\text{NH}_3$  (Ammoniak) ist 1:1
- 3 nur  $\text{NH}_3$  (Ammoniak) vorhanden

Sofern in der Lösung überwiegend Ammoniumionen vorliegen, was im sauren Bereich der Fall ist, müssen diese durch Zugabe einer starken Lauge (z. B. NaOH) in Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) umgewandelt werden (Zugabe von 10 N NaOH-Lösung zu Messmedium bis  $\text{pH} \geq 11$ ), da die Membran nur für Ammoniak durchlässig ist (Wasser in flüssigem Aggregatzustand oder ionische Inhaltsstoffe wie Ammoniumionen können die Membran nicht passieren).

## 2 Grundlagen

---

## 3.1 Neuer JUMO-Ammoniaksensor

Vorteil des JUMO-Ammoniaksensors ist, dass vorgefertigte Membrankappen erhältlich sind, so dass ein manuelles Aufspannen der empfindlichen Membran entfällt. Die Membrankappe wird beim JUMO-Sensor als komplette Einheit gewechselt (Abbildung 1). Bei den heute noch üblichen Systemen müssen die Membranen mit Handschuhen und einer Pinzette getauscht werden. Bei dieser Art von manuellem Membranwechsel müssen mechanische Beschädigungen oder Verschmutzungen der Membran beispielsweise durch Berührung mit bloßen Händen vermieden werden. Ebenfalls darf die Membran beim manuellen Aufspannen weder Falten bilden, noch darf sie überstreckt werden. Diese zeitaufwändigen und häufig fehlerbehafteten „Geduldsspiele“ entfallen beim JUMO-Ammoniaksensor, da hier einfach nur die gesamte Membrankappe gewechselt wird.

## 3.2 Konzentrationsbereich

Die potenziometrische Messung von Ammoniak liefert eine lineare Abhängigkeit in halblogarithmischer Auftragung über einen weiten Konzentrationsbereich, welcher in der nachfolgenden Umrechnungstabelle für verschiedene Konzentrationseinheiten angedeutet ist:

mol/l	ppm als N	ppm als NH <sub>3</sub>
$5 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-3}$
$10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$
...	...	...
$10^{-1}$	1400	1700
1	14000	17000

**Tabelle 1: Umrechnungstabelle für verschiedene Konzentrationseinheiten**

Bei besonders niedrigen Konzentrationen gemäß oben stehender Tabelle kann sich die Ansprechzeit erheblich verlängern. Eventuell kann man die Ansprechzeit durch Verdünnung des Elektrolyten um den Faktor 10 mit destilliertem Wasser verbessern.

Besonders bei hoher Konzentration besteht die Gefahr von Minderbefunden durch Ammoniakverlust. Daher sollten Proben möglichst sofort gemessen werden. Ammoniakverluste lassen sich auch durch Abdecken oder Handhabung im verschlossenen Gefäß verringern. Wenn Lauge zugesetzt wird, dann sollte man das erst unmittelbar vor der Messung tun.

## 3.3 Allgemeine Hinweise zur Durchführung von Ammoniakmessungen

Als Kalibrierverfahren kommen bei der potenziometrischen Ammoniakmessung die direkte Kalibrierung mit einer Serie von Kalibrierlösungen oder das Additionsverfahren in Frage. Bei letzterem wird zu einer Probe unbekannter Konzentration eine bekannte Menge einer Standardlösung gegeben und aus der Signalzunahme auf die Ausgangskonzentration zurückgerechnet.

Beim Kalibrieren und Messen sollte stets darauf geachtet werden, dass Probe und Kalibrierlösungen die gleiche Temperatur haben, da ansonsten Wasserdampftransport durch die Membran zu einer Drift der Elektrode führen kann. Außerdem wirkt sich die Temperatur auch auf die Sensorteilheit aus (Temperaturabhängigkeit gemäß Nernst-Gleichung). Prinzipiell kann mit dem Ammoniak-Sensor im Temperaturbereich zwischen 0 ... 50 °C gemessen werden. Zur Herstellung von Lösungen für Kalibrierzwecke verwendet man am besten Ammoniumchlorid. Der pH-Wert der

## 3 Messtechnik

---

Kalibrierlösungen wird mit einer starken Base auf  $\text{pH} \geq 11$  eingestellt. Die Probenlösungen werden in gleicher Weise vorbereitet.

### 3.4 Besonderheiten

Eine Färbung oder Trübung des Messmediums stört die Messung nicht. Auch die meisten ionischen Stoffe im Messmedium stören nicht, da sie die hydrophobe Membran nicht passieren können. Störend auswirken können sich beispielsweise flüchtige Amine. Dazu gehören u. a. Methylamin, Ethylamin und Hydrazin. Diese Stoffe reagieren im Sensorelektrolyt ebenfalls alkalisch. Damit werden bei der Anwesenheit dieser Stoffe neben Ammoniak zu hohe Konzentrationen vorgetäuscht.

Wenn das Messmedium Tenside aus Wasch- und Reinigungsmitteln oder Lösungsmittel enthält, welche die hydrophoben Eigenschaften der Membran beeinträchtigen können, dann sollte im Gasraum über dem Messmedium gemessen werden. Bei dieser sogenannten „head space“-Technik muss eine geeignete gasdichte Vorrichtung verwendet werden, in welche der Ammoniaksensor eingebaut wird. Die gasdichte Vorrichtung kann beispielsweise ein mit einem durchbohrten Stopfen versehener Erlenmeyerkolben sein. In den durchbohrten Stopfen steckt man den Ammoniaksensor, so dass dieser sich über der Flüssigkeitsoberfläche im Erlenmeyerkolben befindet. Eine Messung in „head space“-Technik ist auch sinnvoll, wenn Öle und Fette enthalten sind, weil sie die Membran blockieren und so die Ansprechzeit der Elektrode negativ beeinflussen können.

**Die Sensormembran ist mechanisch sehr empfindlich und darf keinesfalls berührt werden. Eine mechanische Reinigung ist nicht möglich. Es können keine Messungen unter Druck durchgeführt werden, da dies wegen der Kompression von unvermeidlichen Luftblasen im Sensorelektrolyt zu einer Verformung und Schädigung der nicht elastischen Membran führen kann. Sollte das Messmedium mit Druck beaufschlagt sein, dann empfiehlt JUMO den Einsatz seiner Wechselarmatur (Abbildung 6). Hier wird der Mediumsdruck auf Atmosphärendruck reduziert.**

## 4.1 Zweck einer Ammoniak-Messung

Die Ammoniak-Messung kann verschiedene Zielrichtungen verfolgen:

- Messung der „relativen Ammoniakkonzentration“ mit reduzierten Anforderungen an die Genauigkeit, z. B. in der Kühlmittelüberwachung; Unterscheidung zwischen Abwesenheit von Ammoniak, Zunahme oder Abnahme der Ammoniakkonzentration
- Messung der „absoluten Ammoniakkonzentration“ mit hohen Anforderungen an die Genauigkeit: Laboranwendungen mit dem Ziel einer möglichst genauen Bestimmung der Ammoniakkonzentration

## 4.2 Anwendungsfall Kühlmedienüberwachung

In der Kühlmedienüberwachung geht es dem Anlagenbetreiber eher darum, eine Ammoniakleckage im Primärkreislauf schnell über eine qualitative Ammoniakdetektion im Sekundärkreislauf zu entdecken. Die Messung der genauen Ammoniakkonzentration im Sekundärkreislauf ist nur von untergeordneter Bedeutung, weil es gilt, durch schnelle Gegenmaßnahmen Schäden an der Anlage und deren Umfeld zu verhindern.

In diesem Fall bietet sich ein Ammoniaksensor zur Überwachung des Sekundärkreislaufes an, weil dieser wegen möglicher Pufferwirkung des Kältemediums im Sekundärkreislauf wesentlich schneller reagiert als beispielsweise eine pH-Messung. Selbstverständlich muss der pH-Wert des Kältemediums größer als etwa 8 sein, damit zumindest ein geringer Anteil freies Ammoniak im Gleichgewicht mit Ammoniumionen vorliegt (Abbildung 3).

In den Messumformern JUMO dTRANS pH 02, Typ 202551, und JUMO AQUIS 500, Typ 202560, ist der Zusammenhang zwischen der Elektrodenspannung und der Ammoniakkonzentration in Wasser in Form einer typischen Kennlinie (Abbildung 5) abgelegt. Beide Messumformer können somit aus der gemessenen Elektrodenspannung die Ammoniakkonzentration berechnen und direkt in der Konzentrationseinheit „parts per million“ (ppm) anzeigen (Abbildung 4).



Abbildung 4: Anzeige der Ammoniakkonzentration am JUMO AQUIS 500

## 4 Anwendungen

Die im Messumformer abgelegte Kennlinie gilt natürlich nur für bestimmte Randbedingungen, wie Mediumszusammensetzung und pH-Wert, außerdem spielen individuelle Sensoreigenschaften eine Rolle. Wird von diesen Randbedingungen abgewichen oder verwendet man unterschiedliche Elektroden, beeinflusst dies auch den angezeigten Konzentrationswert. Dies ist in der Kühlmittelüberwachung aber unerheblich, da es lediglich darum geht, eine relative Erhöhung der Ammoniakkonzentration zu detektieren. Die individuellen Eigenschaften des speziellen Sensors werden über die Kalibrierung des Nullpunkts berücksichtigt. Die Software ist in ihrer Funktionalität besonders auf die Kühlmedienüberwachung abgestimmt. Zunächst wird die Sensorspannung in Abwesenheit von Ammoniak ermittelt und die in Abbildung 5 dargestellte Kurve entsprechend verschoben. Die Steilheit berechnet sich gemäß der Nernst-Gleichung. Dazu ist eine automatische Temperatur-Erfassung mit Pt100 und Pt1000 oder auch eine manuelle Eingabe der Temperatur möglich.

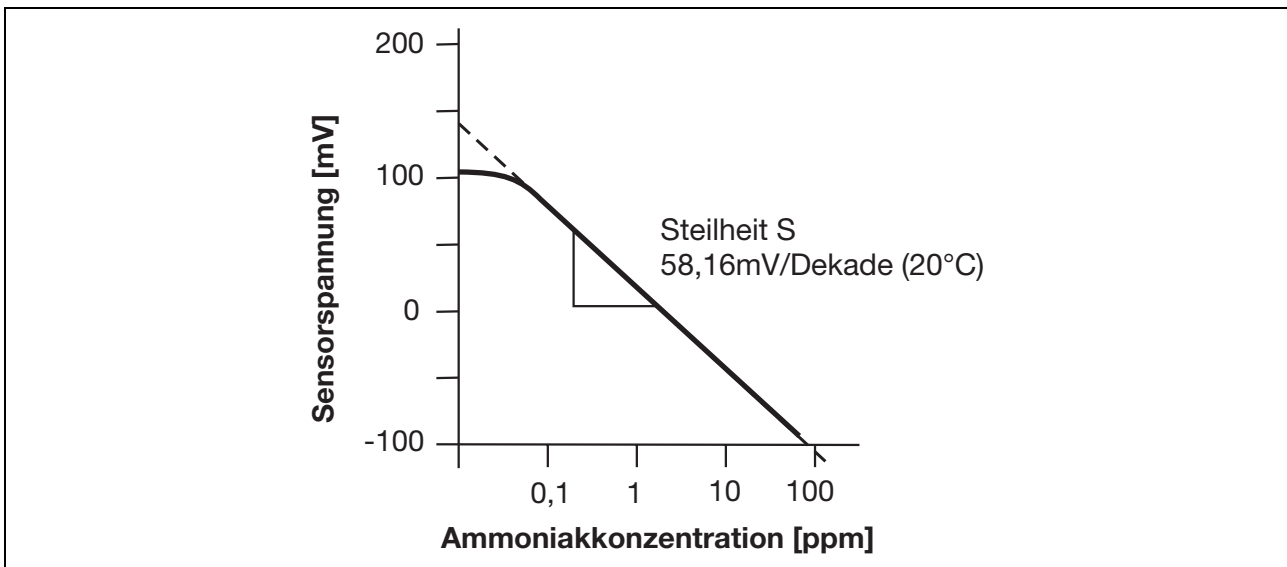


Abbildung 5: JUMO dTRANS pH 02 und JUMO AQUIS 500 –  
Abhängigkeit der Elektrodenspannung von der Ammoniakkonzentration



## 4 Anwendungen

---

In Kühlanlagen muss in jedem Fall eine Ammoniakleckage frühzeitig entdeckt werden, damit es nicht zu einer Korrosion von Kupfer- oder Buntmetallrohren im Sekundärkreislauf kommen kann. Der Einsatz einer gleichfalls denkbaren pH-Messung scheidet in der Praxis aus, da hier mit erheblich höheren unteren Nachweisgrenzen infolge Pufferwirkung des Messmediums gerechnet werden muss. Selbst bei schon sehr geringen Ammoniakkonzentrationen kann es durch Korrosion zu Durchbrüchen im Rohrleitungssystem infolge der Bildung des stabilen Kupfertetramminkomplexes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kommen.

Für diesen Anwendungsfall kann der JUMO-Ammoniaksensor in einer für Kühlkreisläufe optimierten Wechselarmatur (Abbildung 4) eingesetzt werden. Der Mediumsdruck, der im Bereich bis zu 6 bar (idealerweise meist 2 ... 3 bar) liegen kann, muss auf Atmosphärendruck reduziert werden, so dass der Membran bedeckte Ammoniaksensor drucklos eingesetzt wird. Überschüssiges Kühlmedium, das über eine zur Druckreduktion eingesetzte poröse PTFE-Scheibe in die Wechselarmatur eintritt, wird über einen Überlauf abgeführt, an welchen ein Schlauch zur Ableitung angeschlossen werden kann. Sollten in einem speziellen Fall die Druckverhältnisse von den beschriebenen Größenordnungen abweichen, muss durch Variation der Dicke oder Porosität der PTFE-Scheibe der Messmediumsfluss durch die Armatur angepasst werden. Um den Durchfluss einzustellen, kann man die Teflonscheibe beispielsweise auch anbohren, wenn die durchtretende Mediumsmenge zu gering ist. Bei zu hohem Durchfluss kann evtl. eine Blende vor der Teflonscheibe helfen, den Durchfluss zu reduzieren. Einerseits soll nicht zu viel Messmedium durch die Armatur verloren gehen, andererseits muss eine akzeptable Totzeit bei einer Ammoniakleckage erreicht werden. Während der Totzeit findet die Verteilung des Ammoniaks im Messmedium statt und das Totvolumen bis zur Erreichung des Sensors muss überwunden werden. Natürlich muss auch die Viskosität des Messmediums bei der Einstellung des Mediumsdurchsatzes durch die Armatur berücksichtigt werden. Bei höheren Viskositäten tritt weniger Medium durch die Armatur als bei niedrigeren. Es wird die Kontrolle der austretenden Messmediumsmenge empfohlen: Normalerweise sollten einige Milliliter pro Tag ausreichen.

Die Ansprechzeit im Falle eines Ammoniakaustritts hängt auch davon ab, wie schnell sich der Ammoniak im Gesamtsystem verteilt und letztendlich den Sensor in der Armatur erreicht. Dies ist bei der Auslegung der Anlage und bei der Einstellung des Mediumsdurchflusses durch die Armatur zu berücksichtigen.

Es muss sichergestellt werden, dass sich die in der Armatur zur Druckreduktion eingesetzte poröse PTFE-Scheibe nicht im Laufe der Zeit durch im Messmedium befindliche Partikel oder Schmutz zusetzt. Dadurch könnte der Durchfluss durch die Armatur soweit reduziert oder gar gestoppt werden, so dass eine evtl. Ammoniakleckage zu spät oder überhaupt nicht erkannt wird.

Es wird vorgeschlagen, die Anlage bezüglich des Mediumsdurchsatzes in regelmäßigen Abständen zu überprüfen. Bei der Wahl des Zeitintervalls für die Überprüfung ist die spezielle Beschaffenheit des Messmediums zu berücksichtigen: In Messmedien, welche die poröse PTFE-Scheibe in der Armatur blockieren können, sollte häufiger kontrolliert werden, ob ein bestimmter Mindest-Durchfluss vorhanden ist. Im Bedarfsfall muss ein Filter vor der Armatur eingebaut werden.

## 4.4 Anwendungsfall Labormessungen mit Kalibrierung

Selbstverständlich eignet sich der Sensor auch für Messungen, mit denen der Anwender die Ammoniakkonzentration möglichst genau ermitteln möchte. In diesem Fall ist ein größerer Aufwand bei der Kalibrierung erforderlich, um die verschiedenen Einflüsse auf die Messung zu berücksichtigen. Für die Messungen kann ein im Spannungsanzeigemodus [mV] betriebenes pH-Meter (z. B. auch JUMO dTRANS pH oder Rd oder JUMO AQUIS 500) oder ein so genanntes „Ionenmeter“ [ppm] verwendet werden.

Es gibt zwei Verfahren Ammoniak quantitativ zu messen:

- Direktmessung nach Mehrpunktkalibrierung
- Standardadditionsverfahren

Im ersten Fall ist die Erstellung einer Kalibrierkurve mit Referenzlösungen bekannter Ammoniakkonzentration erforderlich: Die Konzentration der Referenzlösungen sollte den erwarteten Konzentrationsbereich der Proben beinhalten. Die Kalibrierlösungen und Probenlösungen müssen in gleicher Weise behandelt werden: Um eine hohe Messgenauigkeit zu erzielen, sollte das chemische Gleichgewicht zwischen Ammoniumionen und Ammoniak möglichst weit in Richtung Ammoniak verschoben sein.

Dies erreicht man durch Zugabe von Lauge, mit welcher man einen pH-Wert  $\geq 11$  einstellt. Die Einstellung des pH-Werts erfolgt sowohl bei der Probelösung mit unbekannter Konzentration als auch bei den Kalibrierlösungen. Außerdem muss die Messung von Proben und Referenzlösungen bei der gleichen Temperatur erfolgen, weil sonst Temperatureffekte das Messergebnis beeinflussen können.

Die Kalibrierung wird mit der Referenzlösung mit der niedrigsten Konzentration begonnen und zu höheren Konzentrationen hin fortgesetzt. Vor dem Wechsel in das nachfolgende Probengefäß ist der Sensor mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser abzuspülen und mit einem weichen Papiertuch abzutupfen (hierbei darf die Membran nicht berührt werden!).

Als Resultat dieser Kalibrierung erhält man eine Kalibrierkurve, welche nach den aus der Analytik bekannten Verfahren ausgewertet werden kann. Bei einigen Labormessgeräten („Ionenmeter“) übernimmt das Messgerät die Auswertung, so dass nach abgeschlossener Kalibrierung direkt die Konzentration angezeigt wird. Bei einer länger andauernden Messreihe sollte zwischendurch die Kalibrierung wiederholt werden.

Beim Standardadditionsverfahren setzt man zu der Probe mit der unbekanntem Konzentration eine (mehrere) bekannte Menge(n) Ammoniak in Form von Ammoniumchlorid-Lösung zu. Aus der Signalzunahme nach dem „Aufstocken“ kann auf die unbekanntem Ausgangskonzentration zurück geschlossen werden, wobei gegebenenfalls das vergrößerte Volumen der aufgestockten Gesamtlösung in die Berechnung einbezogen werden muss. Bei der Standardadditionsmethode lassen sich matrixspezifische Einflüsse ausschalten, welche bei der Erstellung einer Kalibrierkurve (erstes Verfahren) unberücksichtigt bleiben. Die oben gemachten Hinweise zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in Richtung Ammoniak gelten auch beim Standardadditionsverfahren.

## 4 Anwendungen

---

### 4.5 Vorgehensweise bei Labormessungen

Damit das chemische Gleichgewicht zwischen Ammoniumionen und Ammoniak möglichst vollständig auf die Seite von Ammoniak verschoben wird, müssen die Proben mit unbekannter Konzentration und die Standardlösungen für die Kalibrierung unmittelbar vor der Messung mit Lauge versetzt werden. Man kann beispielsweise so vorgehen, dass man 100 ml Standardlösung bzw. 100 ml Probe mit 1 ml 10 molarer Natronlauge versetzt, bis der pH-Wert bei mindestens 11 liegt (bei Proben mit niedrigem pH-Wert kann es erforderlich werden, eine größere Menge Natronlauge zuzusetzen, damit wenigstens pH 11 erreicht wird. Im Zweifelsfall muss der pH-Wert gemessen werden).

Im Interesse einer schnellen Messwerteinstellung sollte man Proben und Standardlösungen mit einem Magnetrührstäbchen und Magnetrührer gerührt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Proben und Standards nicht unter dem Einfluss des Magnetrührers erwärmen. Notfalls muss eine thermisch isolierende Platte zwischen Gefäß und Rührerplatte gelegt werden. Der Ammoniaksensor sollte an einem Stativ befestigt werden und so in das auf dem Rührer befindliche Probengefäß eingetaucht werden, dass der Sensor weder den Boden des Gefäßes noch den Magnetrührstab berührt. Vor der Sensormembran befindliche Luftblasen müssen entfernt werden.

### 4.6 Weitere Hinweise zum Umgang mit dem Ammoniaksensor

Sofern der Ammoniaksensor in Medien eingesetzt werden soll, in welchen Salze oder Lösungsmittel in höherer Konzentration, beispielsweise zu Frostschutzgründen, gelöst sind, dann muss bei Verwendung des Standardelektrolyten mit Drifterscheinungen gerechnet werden.

Die Sensordrift wird durch Diffusion von Wasserdampf durch die Sensormembran verursacht. Es handelt sich dabei um einen Osmosevorgang durch eine semipermeable Membran, bei welchem Wassermoleküle von der Seite mit der niedrigeren Spezieskonzentration auf die Seite mit der höheren Konzentration diffundieren. Osmose ist eine kolligative Eigenschaft, welche nur von der Zahl gelöster Spezies (Gesamtzahl gelöster Moleküle und Ionen) abhängt und nicht von deren Art oder Eigenschaften.

Wenn Wasserdampf aus dem Sensorelektrolyt durch die semipermeable Membran in das Messmedium tritt, mit dem Ziel die Spezieskonzentration zu beiden Seiten der Membran anzugleichen, dann wird der Sensor währenddessen kontinuierlich driften. Natürlich ist es nicht möglich und dadurch nicht beabsichtigt, mit dem kleinen Elektrolytvolumen im Ammoniaksensor einen Konzentrationsausgleich zu bewerkstelligen. Da das Messmedium in seiner Zusammensetzung vorgegeben und nicht veränderbar ist, können gewöhnlich nur Anpassungen auf der Seite des Sensorelektrolyts vorgenommen werden.

JUMO liefert für diesen Zweck einen speziell angepassten Sensorelektrolyt, welcher beispielsweise in Kältemedien auf Basis von Glykolen oder Carbonsäuresalzen eingesetzt werden sollte. Natürlich kann der Sensorelektrolyt nicht auf jede denkbare individuelle Mediumszusammensetzung abgestimmt werden. Aber durch die Anhebung der Elektrolytkonzentration werden die Drifterscheinungen auf jeden Fall vermindert. Als hochohmiger elektrochemischer Sensor muss beim Ammoniaksensor mit einer erhöhten Driftneigung des Sensors gerechnet werden. Dies sollte bei der Wahl von Grenzwerten zur Alarmierung bei einer Ammoniakleckage berücksichtigt werden.

Der Spezialelektrolyt kann bei Temperaturen bis zu  $-8\text{ °C}$  eingesetzt werden. Wenn erforderlich, muss der Ammoniaksensor bei tiefen Temperaturen in Kombination mit einem Impedanzwandler eingesetzt werden, da der elektrische Widerstand der Glasmembran mit abnehmender Temperatur zunimmt.

## 4 Anwendungen

---

Bei Labormessungen hat man selbstverständlich auch die Möglichkeit die Probelösung entsprechend zu verdünnen, wenn es zu Drifterscheinungen infolge höher konzentrierter Begleitstoffe kommt.

Wenn der Ammoniaksensor an Luft gelagert wird, kann es zu einem Verlust von Wasser (-dampf) aus dem Elektrolyt kommen. Deswegen sollte der Sensor in dem mitgelieferten Aufbewahrungsgefäß in Elektrolytflüssigkeit gelagert werden.

Bei Messung und Kalibrierung sollte darauf geachtet werden, dass sich keine Luftblasen vor der Sensormembran befinden, weil dann der Ammoniakzutritt durch die Membran behindert sein kann. Aus diesem Grund kann es in manchen Fällen sinnvoll sein, den Sensor in einem Winkel einzusetzen, der 20° von der Vertikalen abweicht, damit die Ansammlung von Luftblasen verhindert wird.

Damit es nicht zu Analytverlusten kommt, sollte das Verhältnis der Oberfläche zum Probenvolumen klein sein (z. B. Verwendung eines Enghals-Erlenmeyerkolbens).

Wenn ammoniakhaltige Proben vor der Analyse für längere Zeit aufbewahrt werden sollen, dann empfiehlt sich eine Konservierung durch Zugabe von Säure (z. B. 1 ml 0,5 molare Salzsäure pro Liter Probe). Die Probe kann dann in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden. Vor der eigentlichen Messung muss man die Probe wieder nach dem oben beschriebenen Verfahren alkalisch machen.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Chlor neben Ammoniak stört die Messung, weil sich Chloramine bilden. Eine Störung durch Chlor in gechlortem Schwimmbad- oder Trinkwasser kann durch vorherige Zugabe von Natriumthiosulfat verhindert werden.

In Gegenwart von manchen Schwermetallionen (z. B.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) kann die Messung durch die Bildung von Komplexverbindungen des Ammoniaks gestört werden. Manche Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und dessen Salze sind in der Lage den Ammoniak aus den Metallkomplexen freizusetzen, so dass eine Messung mit dem Ammoniaksensor möglich wird. Außerdem wird durch die Zugabe von EDTA eine eventuelle Ausflockung von Metallhydroxiden beim Alkalisieren der Proben verhindert.

## 4 Anwendungen

---

### 5.1 Überprüfung der Sensorfunktion

Zur Überprüfung der Sensorfunktion stellt man sich zwei Prüflösungen her, die sich um den Faktor 10 in ihrer Ammoniumchlorid-Konzentration unterscheiden. Es wird folgende Vorgehensweise vorgeschlagen:

### 5.2 Herstellung der benötigten Lösungen

In einen 100ml Messkolben gibt man 1 ml 0.1 mol/l Ammoniumchlorid-Lösung und füllt mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser auf 100ml auf. Für die Ammoniakmessung überführt man die Lösung in ein Becherglas und fügt unmittelbar vor der Messung 1 ml 10 molare Natronlauge hinzu (= Prüflösung 1). Während der Messung bei 25 °C wird die Lösung mit einem Magnetrührer und einem Rührstäbchen gerührt.

In einen zweiten 100 ml Messkolben gibt man 10 ml 0.1 mol/l Ammoniumchlorid-Lösung und füllt auf 100 ml auf. Nach Überführung in ein Becherglas und Zugabe von 1 ml 10 molarer Natronlauge wird wie oben gemessen (= Prüflösung 2).

Die in Prüflösung 1 gemessene Sensorspannung sollte um mindestens 50 mV über der in Prüflösung 2 gemessenen liegen.

#### **Herstellung der 10 molaren Natronlauge:**

40 g NaOH löst man im 100 ml Messkolben in etwa 80 ml ammoniakfreiem destilliertem Wasser. Dabei erwärmt sich die Lösung etwas. Nach Abkühlung auf 20 °C füllt man mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf.

#### **Herstellung der 0.1 mol/l Ammoniumchlorid-Lösung:**

0,535 g Ammoniumchlorid werden in einem 100 ml Messkolben zunächst in einer Teilmenge ammoniakfreiem destilliertem Wasser aufgelöst und nach Abkühlung auf 20 °C auf 100 ml aufgefüllt.

# 5 Qualitätssicherung

---

### 6.1 Weiterführende Literatur

- D. Midgley, K. Torrance, Potentiometric Water Analysis, Wiley, 1991
- D. A. Skoog, J.J. Leary, Instrumentelle Analytik, Springer-Verlag, 1996

# 6 Quellenangabe

---

## Fachliteratur von JUMO – Lehrreiches für Einsteiger und Praktiker

Nicht nur bei der Herstellung von JUMO-Produkten, auch beim späteren Einsatz ist Know-How gefragt. Deshalb bieten wir unseren Anwendern von uns erstellte Publikationen zu Themen der Mess- und Regelungstechnik an.

Die Publikationen sollen Einsteigern und Praktikern die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete schrittweise näher bringen. Hierbei werden überwiegend allgemeine Themenbereiche, zum Teil aber auch JUMO-spezifische Anwendungen, erläutert.

Zusätzlich zur JUMO-Fachliteratur, bieten wir Ihnen neben unseren Software-Downloads die Möglichkeit der direkten Online-Bestellung von Prospekten und CD-ROM-Katalogen.



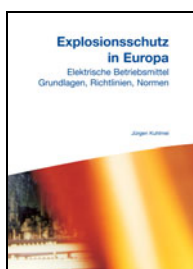
### **Elektrische Temperaturmessung mit Thermoelementen und Widerstandsthermometern** *Matthias Nau*

FAS 146  
Teile-Nr.: 00074750  
ISBN: 978-3-935742-06-1  
kostenfrei



### **Regelungstechnik Grundlagen für den Praktiker** *Manfred Schleicher*

FAS 525  
Teile-Nr.: 00314836  
ISBN: 978-3-935742-00-9  
kostenfrei



### **Explosionsschutz in Europa Elektrische Betriebsmittel Grundlagen, Richtlinien, Normen** *Jürgen Kuhlmei*

FAS 547  
Teile-Nr.: 00324966  
ISBN: 978-3-935742-08-5  
kostenfrei



### **Reinstwassermessung** *Reinhard Manns*

FAS 614  
Teile-Nr.: 00369643  
kostenfrei



### **Messung der Redoxspannung** *Ulrich Braun*

FAS 615  
Teile-Nr.: 00373848  
kostenfrei



### **Amperometrische Messung von freiem Chlor, Chlordioxid und Ozon** *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 619  
Teile-Nr.: 00394969  
kostenfrei



### **Thyristor-Leistungssteller Grundlagen und Tipps für den Praktiker** *Manfred Schleicher, Winfried Schneider*

FAS 620  
Teile-Nr.: 00398728  
ISBN: 978-3-935742-04-7  
kostenfrei



### **Messung des pH-Wertes** *Matthias Kremer*

FAS 622  
Teile-Nr.: 00403231  
kostenfrei

# Fachliteratur von JUMO – Lehrreiches für Einsteiger und Praktiker



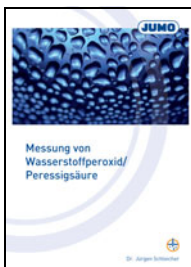
## **Leitfähigkeitsmessung, Konzentration, TDS** *Reinhard Manns*

FAS 624  
Teile-Nr.: 00411335  
kostenfrei



## **Messunsicherheit einer Temperaturmesskette mit Beispielrechnungen** *Gerd Scheller, Stefan Krummeck*

FAS 625  
Teile-Nr.: 00413510  
ISBN: 978-3-935742-12-2  
kostenfrei



## **Messung von Wasserstoffperoxid/ Peressigsäure** *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 628  
Teile-Nr.: 00420695  
kostenfrei



## **Funktionale Sicherheit SIL** *Dr. Thomas Reus Matthias Garbsch*

FAS 630  
Teile-Nr.: 00463374  
kostenfrei



## **Messung von Ammoniak** *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 631  
Teile-Nr.: 00481786  
kostenfrei



## **Analysemesstechnik in flüssigen Medien Ein Handbuch für Praktiker** *Dr. Öznur Brandt, Ulrich Braun, Matthias Kremer, Reinhard Manns, Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 637  
Teile-Nr.: 00526103  
ISBN: 978-3-935742-16-0  
kostenfrei

Besuchen Sie unsere Website auf [www.jumo.net](http://www.jumo.net) und überzeugen Sie sich von der umfangreichen Produktpalette für die verschiedensten Einsatzgebiete. Dort finden Sie weitere Informationen und die richtigen Ansprechpartner für Ihre Wünsche, Fragen, Anregungen und Bestellungen.









More than **sensors + automation**

[www.jumo.net](http://www.jumo.net)