

5.1.5 Bestimmung von Ammoniak

5.1.5.1 Einführung

Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich bei Raumtemperatur und Drücken zwischen 8 bis 9 bar verflüssigen läßt. In Wasser löst sich Ammoniak gut und bildet die Base Ammoniumhydroxid, so daß Ammoniakwasser stark alkalisch reagiert.

Ammoniak gehört zu den wichtigsten Grundprodukten der chemischen Industrie. Deshalb können die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten an dieser Stelle nur angedeutet werden. Übertreffende Bedeutung hat Ammoniak für die Herstellung aller stickstoffhaltigen Düngemittel, zu denen auch Harnstoffe und Nitrate gehören, deren Herstellung auf Ammoniak als Rohstoffgrundlage beruht. Ammoniak dient zur Herstellung von Aminen, Aminoalkoholen, Nitrilen wie z.B. Acrylnitril, aus dem Leime und Kunststoffe erzeugt werden. Es wird zur Kälteerzeugung in Kompressionsanlagen für technische und gewerbliche Zwecke gebraucht. Ammoniak oder seine wäßrigen Lösungen werden im Umweltschutz zur Beseitigung von Stickoxiden (NO_x) in Rauchgasen verwendet. Dabei werden Stickoxide in Stickstoff und Wasser umgewandelt. Wäßrige Lösungen von Ammoniak verwendet man als Waschflüssigkeiten für saure Gase, zur Neutralisation saurer Lösungen und zu Reinigungs- und Beizzwecken. Bei der katalytischen Oxidation von Ammoniak entsteht Stickstoffmonoxid, das zu Salpetersäure weiterverarbeitet werden kann.

Ammoniak wirkt stark reizend auf Augen- und Rachenschleimhäute. Inhalation führt je nach Konzentration zu Husten, Übelkeit, Brechreiz und Kopfschmerzen. Bei Inhalation großer Mengen kann es zum Lungenödem kommen. Gefährdung der Augen besteht durch Diffusion ins Augeninnere.

Im Stoffwechsel aller Organismen entsteht Ammoniak durch den Abbau bzw. durch Desaminierung stickstoffhaltiger Verbindungen insbesondere der Aminosäuren. Der freie Ammoniak wird in den verschiedenen Geweben, in denen er entsteht, an 2-Oxoglutarat oder 2-Oxalacetat gebunden, wobei Glutamat bzw. Aspartat entsteht.

In den Jahren von 1990 bis 1996 ist die Emission von Ammoniak in Deutschland um etwa $120 \approx 10^3$ t (15 %) zurückgegangen. Dies wurde überwiegend durch den Abbau der Tierbestände und den verminderten Einsatz stickstoffhaltiger Mineräldünger in den neuen Ländern verursacht.

Der Verein Deutscher Ingenieure legte in der VDI-Richtlinie 2310 folgende Mittelwerte für Ammoniak für die Maximale Immissions-Konzentration (MIK-Wert) fest:

über 0,5 Stunden 2,0 mg/m³,
über 24 Stunden 1,0 mg/m³ und
über 1 Jahr 0,5 mg/m³ (Durchschnittswerte).

Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für Ammoniak beträgt derzeit 50 mg/m³.

5.1.5.2 Bekannte Analysen-Methoden

Bei dieser Methode für die Bestimmung von gasförmigem Ammoniak in der Außenluft wird das Diffusionsprinzip ausgenutzt [92,93]. Zur Abtrennung des gasförmigen Ammoniaks werden Diffusionsabscheider (Denuder) verwendet, die bestimmte gasförmige Verbindungen abfangen, aber Partikel und Tröpfchen passieren lassen, weil nur Gase wegen ihrer hohen Diffusionskoeffizienten die Wände des Denuderrohres erreichen können. Das System besteht aus einem Denuderrohr mit einem koaxial angebrachten inneren Stab, der mit Phosphorsäure zur Abscheidung von NH_3 benetzt ist, sowie einem Backup-Filter. Das im Denuder abgeschiedene Ammoniak wird anschließend in Wasser gelöst und mittels Spektralphotometrie bestimmt.

Eine andere instrumentelle Technik für die Ammoniakmessung in der Umgebungsluft basiert auf der Absorption des Ammoniaks in einer Lösung aus Salzsäure ($c = 40 \text{ mmol/l}$) und Diamminopropionsäuremonohydrochlorid ($c = 4 \text{ mmol/l}$), die als Eluent bei der quantitativen Bestimmung mit dem Ionenchromatographen zum Einsatz kommt [94,95].

Bei dem **Indophenol-Verfahren** wird die zu untersuchende Luft durch verdünnte Schwefelsäure geleitet, wobei Ammoniak als Ammoniumsulfat gebunden wird [95]. Dieses wird in alkalischer Lösung mit Phenol und Natriumhypochlorid unter katalytischer Mitwirkung von Dinatrium-pentacyano-nitroferat zu einem blauen Indophenolfarbstoff umgesetzt, dessen Konzentration durch eine photometrische Messung bei 632 nm ermittelt wird.

Bei dem **Nessler-Verfahren** reagiert Ammoniak auf die gleiche Weise wie bei dem Indophenol-Verfahren zu Ammoniumsulfat [96]. Das Ammoniak wird gegebenenfalls durch Destillation aus alkalischer Lösung von Störsubstanzen abgetrennt und dann mit Nessler's Reagenz (alkalische Lösung von Kaliumtetraiodomercurat (II)) umgesetzt. Dabei entsteht das schwerlösliche Quecksilbertriiodoamidmercurat, welches bei geringer Ammoniak-Konzentration als gelbbraunes Kolloid in der Lösung bleibt. Die Intensität der Färbung wird mit einem Photometer gemessen.

5.1.5.3 Prinzip der Chromatomembran-Methode

1. Erzeugung eines Ammoniak-haltigen Gasgemisches:

Für die Erzeugung des Ammoniak-haltigen Gasgemisches wurde Umgebungsluft gereinigt, indem sie durch einen mit Aktivkohle gefüllten Schlauch geleitet wurde. Anschließend pumpte man sie durch die "4-Loch"-CM-Zelle, Typ II (Aufbau siehe Abschnitt 4.5.2 auf Seite 26), durch die gleichzeitig eine Ammoniak-Lösung ($c = 3,5 \text{ mol/l}$) mit einer Flußrate von $0,3 \text{ ml/min}$ gepumpt wurde (siehe Abb. 5-22). Diese Ammoniak-Lösung gab nun in geringen Mengen Ammoniak in die Gasphase ab:



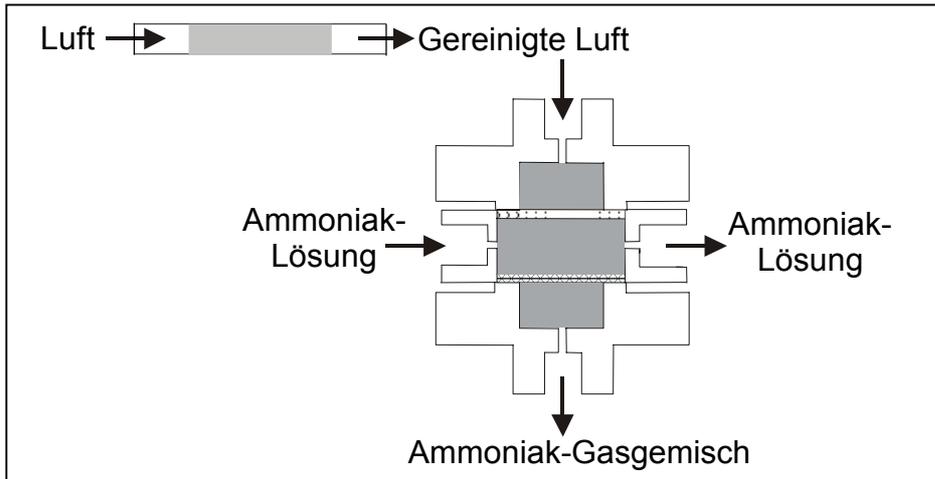
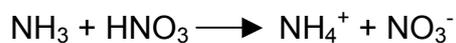


Abb. 5-22. Aufbau für die Herstellung des Ammoniak-haltigen Gasgemisches

Anmerkung: Mit dieser CM-Methode zur Herstellung des Ammoniak-haltigen Gasgemisches stellte sich bereits nach etwa 5 min ein dynamische Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Ammoniak-Lösung ein.

2. Quantitative Bestimmung

Als Absorptionseinheit wurde die "3-Loch"-CM-Zelle verwendet (Aufbau siehe Abschnitt 4.5.2 auf Seite 27), die mit Salpetersäure ($c = 3 \text{ mmol/l}$) gefüllt wurde. Ammoniak, als basischer Luftinhaltsstoff, löst sich außerordentlich gut in sauren Absorptionslösungen:



Die Absorptionslösung aus der "3-Loch"-CM-Zelle wurde durch einen IC mit einer Supressorsäule, einer Kationensäule und einem Leitfähigkeitsdetektor geleitet. Der Eluent hatte die gleiche Zusammensetzung wie die Absorptionslösung. Im Falle, daß sich andere basische Luftinhaltsstoffe in der Absorptionslösung lösen, kann die Ammonium-Konzentration anhand der Retentionszeit eindeutig identifiziert werden und so auf die Ammoniak-Konzentration im Gasgemisch bezogen werden.

Der Aufbau für die Bestimmung von Ammoniak ist identisch mit dem für die Bestimmung von Schwefeldioxid und ist in Abb. 5-10 auf Seite 76 dargestellt.

5.1.5.4 Versuchsdurchführung

Der Versuchsablauf erfolgte auf die gleiche Weise wie im Abschnitt 5.1.2.4 auf Seite 77 für die Bestimmung von Schwefeldioxid dargestellt wurde.

5.1.5.5 Ergebnis und Auswertung

Die Meßwerte in Form der Massenkonzentrationen der Ammonium-Ionen in der Absorptionslösung nach der Gas-Flüssig-Extraktion wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Dabei wurde untersucht, wie sich die Meßwerte bei der Variation der Gasflußrate und der Anreicherungszeit verhalten.

1. Variation der Anreicherungszeit

Die gereinigte Umgebungsluft wurde mit einer Gasflußrate von $\dot{V} = 30$ ml/min erst durch die "4-Loch"-CM-Zelle und anschließend durch die "3-Loch"-CM-Zelle gepumpt. Durch die "4-Loch"-CM-Zelle wurde gleichzeitig eine Ammoniak-Lösung ($c = 3,5$ mol/l, pH-Wert = 12,4) mit einer Flußrate von 0,3 ml/min geleitet. Dabei wurde das hierbei entstandene Ammoniak-haltige Gasgemisch mit unterschiedlichen Anreicherungszeiten durch die "3-Loch"-CM-Zelle gepumpt.

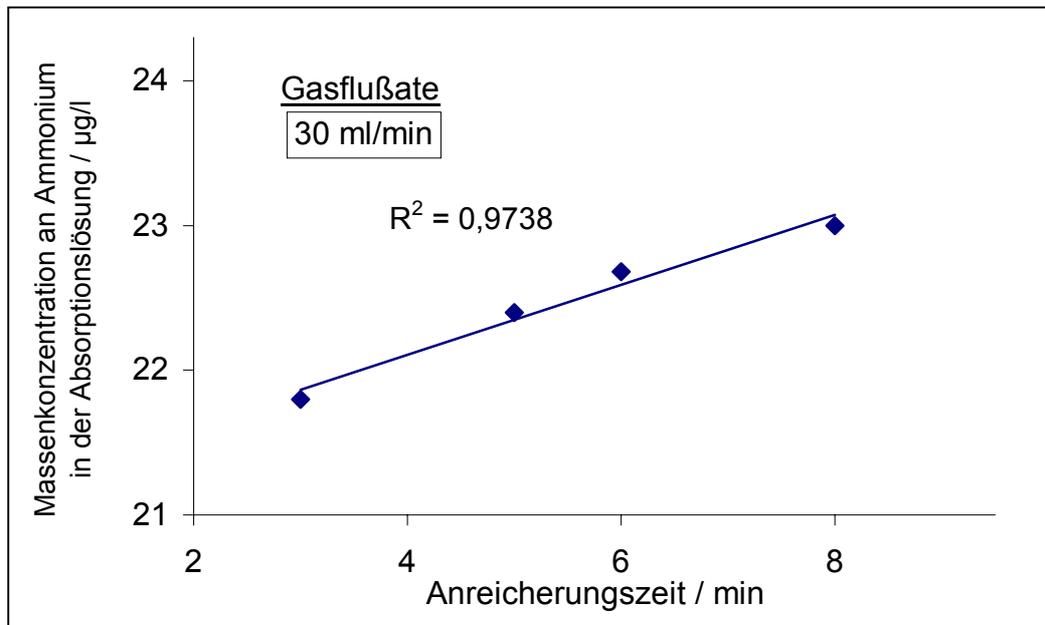


Abb. 5-23. Abhängigkeit der Ammonium-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Anreicherungszeit des Ammoniak-haltigen Gasgemisches.

Die Meßwerte in der Abb. 5-23 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Ammonium-Massenkonzentration in der Absorptionslösung nach der Gas-Flüssig-Extraktion und der Anreicherungszeit.

2. Variation der Gasflußrate

Die gereinigte Umgebungsluft wurde 3 min erst durch die "4-Loch"-CM-Zelle und anschließend durch die "3-Loch"-CM-Zelle gepumpt. Durch die "4-Loch"-CM-Zelle wurde gleichzeitig eine Ammoniak-Lösung ($c = 3,5 \text{ mol/l}$, $\text{pH-Wert} = 12,4$) mit einer Flußrate von $0,3 \text{ ml/min}$ geleitet. Dabei wurde das hierbei entstandene Ammoniak-haltige Gasgemisch mit unterschiedlichen Gasflußraten durch die "3-Loch"-CM-Zelle gepumpt.

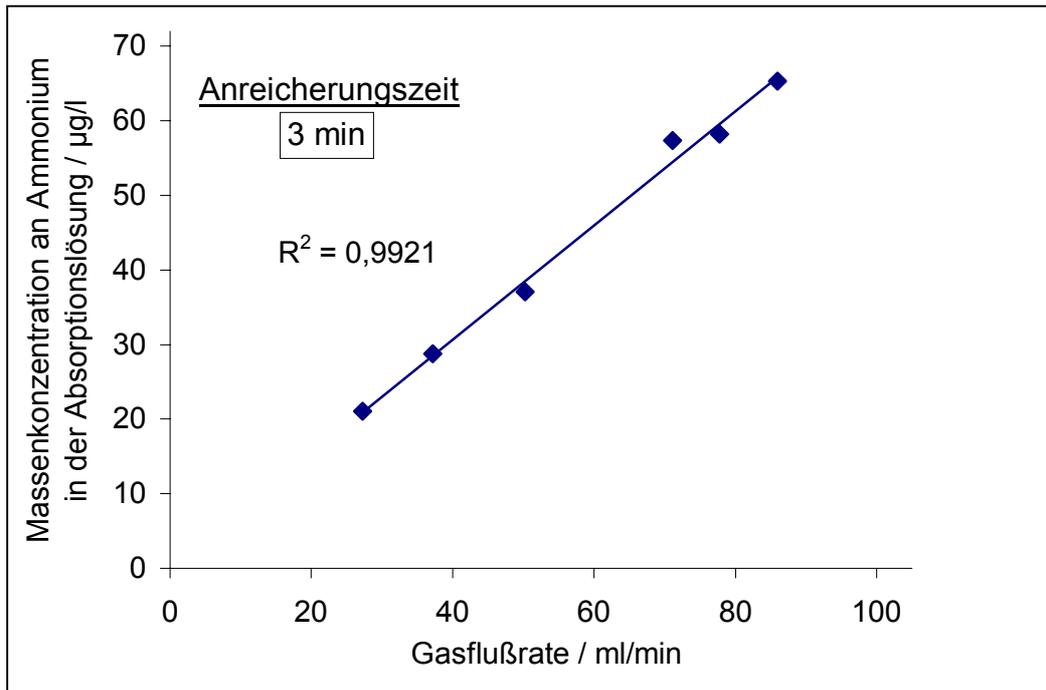


Abb. 5-24. Abhängigkeit der Massenkonzentration an Ammonium in der Absorptionslösung von der Gasflußrate des Ammoniak-haltigen Gasgemisches.

Wie bei der Abhängigkeit zwischen der Ammonium-Massenkonzentration und der Anreicherungszeit erhält man auch bei der Variation der Gasflußrate eine lineare Beziehung zwischen der Ammonium-Massenkonzentration in der Absorptionslösung und der Gasflußrate.

4. Schlußbetrachtung

Die erzielten Meßwerte für die Variation der Gasflußrate und der Anreicherungszeit zeigen zum einen die Konstanz der Ammoniak-Konzentration in dem hergestellten Ammoniak-haltigen Gasgemisch, zum anderen die Empfindlichkeit der Methode, da sich noch Ammoniak-Konzentrationen im nmol/l-Bereich bestimmen lassen.

Zwei Verfahren zur Herstellung eines Gasgemisches wurden hinsichtlich der gemessenen und der berechneten Konzentrationen der Gaskomponenten verglichen:

- Das Schwefeldioxid-Gasgemisch entnahm man aus dem Gasraum über einer sauren Natriumsulfit-Lösung, die sich in einer 50-ml-Steilhalsflasche befand.
- Das Ammoniak-haltige Gasgemisch wurde aus der "4-Loch"-CM-Zelle entnommen, durch die gleichzeitig eine Ammoniak-Lösung gepumpt wurde.

Hierbei wurde ersichtlich, daß sich bei der Herstellung eines Gasgemisches mit der CM-Zelle, das Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase und Gasphase wesentlich schneller einstellte als bei der erstgenannten Herstellungs-Methode.