

# Entwicklung und Validierung eines Analyseverfahrens zur kontinuierlichen Bestimmung niedriger Ammoniakkonzentrationen aus der Gasphase (Teilprojekt IHD)

Projektleiter: Dipl.-Chem. Karsten Aehlig

Bearbeiter: Dipl.-Chem. Karsten Aehlig

Sebastian Kniep

M. Sc. Stefan Keller

Förderinstitution: BMWi/AiF/IGF

Kooperationspartner: MLE, Dresden

## Zielstellung

Im Rahmen des Forschungsprojektes war ein Analysesystem zu entwickeln, das Ammoniak kontinuierlich aus der Gasphase sowie aus Flüssigproben in einem niedrigen Konzentrationsbereich bestimmen kann. Das Analysesystem sollte sowohl eine validierte analytische Bestimmungsmethode als auch das vom Kooperationspartner zu entwickelnde Analysegerät mit Luftprobenahmeeinrichtung, Absorptionszelle und entsprechender Auswertesoftware umfassen. Gegenüber konventionellen Analyseverfahren, bei denen für Probenahme und analytische Bestimmung 2-4 Stunden erforderlich sind, wurden wesentlich kürzere Zeiten von 10-20 min angestrebt.

Durch Laboruntersuchungen war die Eignung des Analyseverfahrens nachzuweisen. Gegebenenfalls waren Anpassungen vorzunehmen. Dazu gehörten z. B. Untersuchungen zur Ermittlung von Einflussfaktoren auf den Messwert und die Reproduzierbarkeit.

Im Ergebnis des Projektes würde sich für Unternehmen der Holzindustrie zum ersten Mal die Möglichkeit ergeben, den Qualitätsparameter Ammoniakemission schnell, kontinuierlich und zeitabhängig zu erfassen. Damit würden die Voraussetzungen geschaffen, Fehlproduktionen und Reklamationen erheblich zu verringern. Weiterhin bestünde die Möglichkeit, den Herstellungsprozess hinsichtlich des Energieeinsatzes während der Ammoniakbehandlung von Hölzern zu optimieren.

## Material und Methoden

Grundlage für das System war ein Analysenmodul des Kooperationspartners, das zur Ammoniak-

bestimmung aus Wasserproben nach DIN EN ISO 11732 (FIA-Prinzip) konzipiert ist. Das Analysenmodul wurde mit einer Absorptionszelle einschließlich Luftprobenahmesystem versehen und außerdem eine analytische Bestimmungsmethode mit Derivatisierung etabliert. Die Untersuchungen für die Bestimmung und Optimierung der Geräteparameter wurden an realen Proben in einer Prüfkammer, aber auch an einer Apparatur mit künstlich erzeugter und kontinuierlicher Ammoniakabgabe durchgeführt.

Danach erfolgte die Erprobung des Prototyps zuerst durch Kopplung an eine konstante Ammoniakemissionsquelle. In der Quelle wurde bei erhöhter Temperatur kontinuierlich Ammoniumacetat zersetzt. Über Zumischung von gereinigter Luft konnten definierte Ammoniakkonzentrationen eingestellt werden.

Die Proben für die Prüfkammerversuche wurden anhand ihrer bekannten Abgabeneiveaus ausgesucht. Sie sollten sich deutlich unterscheiden, um die Funktionstüchtigkeit des Gerätes über einen großen analytischen Bereich zu bestätigen. Um die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, wurden parallel zu den automatisierten Probenahmen zusätzliche Referenzmessungen durchgeführt. Diese bestanden aus Probenahmen in Gaswaschflaschen mit anschließender photometrischer Quantifizierung gemäß DIN EN 11732. Die Validierung erfolgte nach den Vorgaben der DIN 32645.

## Ergebnisse

Ein Einsatzgebiet des entwickelten Gerätes (Abb. 1) stellen auch Langzeitmessungen dar. Für diese muss das Gerät in der Lage sein, über große Zeit-

räume, also eine Woche oder länger, kontinuierlich Messungen mit reproduzierbaren Ergebnissen durchzuführen. Um die Eignung des Gerätes dafür zu überprüfen, wurden an beschichteten und unbeschichteten Parketten sowie an ammoniakbehandeltem Furnier entsprechende Versuche durchgeführt. Beispielhaft sind die Ergebnisse einer solchen Untersuchung in Abbildung 2 dargestellt. Anhand dieser Abbildung lässt sich unter anderem die Stabilität der Reagenzien ableiten.



Abb. 1: Analysengerät mit installierter Anreicherungs- zelle, Reagenzgefäßen und Auswerteeinheit

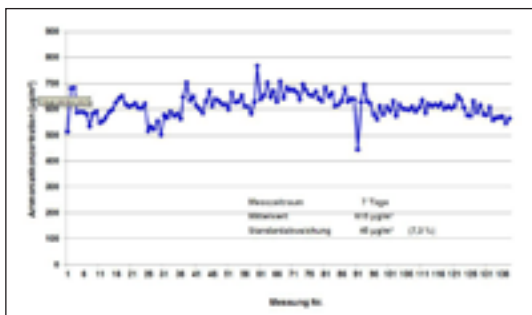


Abb. 2: Ammoniakkonzentration in einer Prüfkammer mit ammoniakbehandeltem 3,6-mm-Furnier, Meßdauer 7 Tage

Weiterhin wurden Vergleiche zwischen dem Referenzverfahren mit Waschflasche und dem Online-Analysator vorgenommen. Hierfür wurden an unterschiedlichen Tagen Referenzmesswerte bestimmt und denen des Analysators gegenübergestellt.

Abbildung 3 repräsentiert dabei die Ergebnisse für Materialien mit einem sehr niedrigen Abgabenniveau. Hieraus wird ersichtlich, dass die Messwerte sowohl bei dem Online-Verfahren als auch bei dem Referenzverfahren einem vergleichbaren Trend

folgen. Des Weiteren lässt das Diagramm (Abb. 3) erkennen, dass es in einigen Fällen größere Abweichungen zwischen den beiden Verfahren geben kann. Die Ursache dafür wird in Messfehlern gesehen, die beide Verfahren aufweisen.

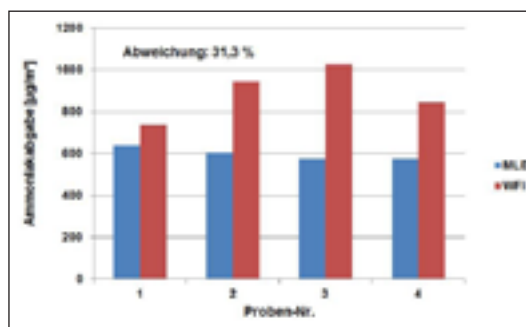


Abb. 3: Vergleich der Messwerte des Prototyps (MLE) und des Referenzmessverfahrens (Waschflasche, WFI) im Konzentrationsbereich von  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bis  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Für das Erreichen einer niedrigen Nachweis- und Bestimmungsgrenze bei einem gleichzeitig sehr großen Messbereich ( $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bis  $7500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) war es notwendig, das Gerät entsprechend dem jeweiligen Einsatzzweck zu kalibrieren. Die angestrebte Validierung erfolgte daher in 3 Konzentrationsbereichen mit jeweils 10 Kalibrierpunkten und 6 Einzelmessungen pro Kalibrierpunkt. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich mit 5 L Probeluft  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Ammoniak innerhalb von 16 min nachweisen.

#### Fazit

Im Rahmen des Projektes wurde ein Analysensystem zur kontinuierlichen Messung von Ammoniakemissionen erarbeitet. Es wurde der Nachweis erbracht, dass das System den Anforderungen des angestrebten Haupteinsatzgebietes, der betrieblichen Eigenüberwachung bei der Herstellung von Produkten aus Räuchereiche, gerecht wird. Im Vergleich zu dem gewählten Referenzverfahren wurden Abweichungen beobachtet, die durch konstruktive Änderungen behebbar sind. Der Vorteil des Messsystems gegenüber derzeit praktizierten Verfahren besteht vor allem in der Möglichkeit der Langzeitüberwachung in einem sehr weiten Konzentrationsbereich.