



# Handbuch der Wassermesstechnik

## Autor

Dipl.-Ing. Peter Stürchler

	Seite
Was ist der pH-Wert?	3
Chemische Grundlagen	4
Messung des pH Wertes	5
Kalibrieren von pH-Elektroden	6
Pflege und Wartung der Elektrode	8
Was sind Gelelektroden?	9
Ionenselektive Elektroden	9
Gassensitive Elektroden	10
Überwachung von NH <sub>3</sub> Kältemittelkreisläufen	11

## Was ist der pH-Wert?

Der Begriff pH-Wert ist uns allen bekannt aus Werbungen für „pH-neutrale Hautkosmetika“ oder dem „sauren Regen“. Er ist jedoch auch ein wichtiges biologisches Qualitätsmerkmal von Gewässern. Der pH-Wert des Trinkwassers ist nicht nur unter gesundheitlichen Aspekten wichtig, sondern unterliegt auch Grenzwerten, die dem Korrosionsschutz von Trinkwasserleitungen dienen. Auch bei chemischen Prozessen, Kunststoffherstellung und Waschwässern von Abluft kann mit Hilfe der richtigen pH-Werteinstellung ein erhöhter Wirkungsgrad erreicht werden.

In wässriger Lösung liegen immer  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen vor. Sie stehen im Gleichgewicht mit Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die folgenden Gleichungen stellen die Eigendissoziation des Wassers dar.



Man spricht normalerweise immer von Wasserstoffionen  $\text{H}^+$ , obwohl sie in wässriger Lösung nur hydratisiert auftreten. Wassermoleküle setzen sich mit Wasserstoffionen zum Hydronium- oder Oxoniumion  $\text{H}_3\text{O}^+$  um. Folgende chemische Gleichung liegt hierfür zugrunde.



Das Wasserstoffion liegt also normalerweise in der assoziierten Form vor.

Der pH-Wert trifft nun eine Aussage über die freie Säure bzw. freie Lauge in einem Medium und ist von Störensens als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration  $c(\text{H}^+)$  definiert worden.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (\text{Störensens, 1909}) \quad (3)$$

Überwiegt die Säure ( $\text{H}^+ \rightarrow$  Wasserstoffion) in einer Lösung, so spricht man von einer sauren Lösung und der pH-Wert liegt zwischen pH 0 und pH 7. Je saurer die Lösung ist, desto kleiner wird der pH-Wert und umso größer wird die Wasserstoffionenkonzentration. Dies entspricht der Gleichung von Störensens.

Ist die Lauge ( $\text{OH}^- \rightarrow$  Hydroxidion) vorherrschend, so spricht man von basischer oder alkalischer Lösung. Der pH-Wert liegt zwischen pH 7 und pH 14. Hier gilt, je alkalischer die Lösung ist umso höher ist der pH-Wert.

pH-Werte werden in dem Bereich zwischen pH 0 und pH 14 gemessen. Die untenstehende Skala dient zur Veranschaulichung.

## Chemische Grundlagen

Auf die Eigendissoziation des Wassers lässt sich das Massenwirkungsgesetz<sup>1</sup> anwenden. Es gilt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_c \quad (4)$$

Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite und  $K_c$  hat einen sehr kleinen Zahlenwert. In reinem Wasser und in verdünnten Lösungen kann die Konzentration der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle als konstant angesehen werden. Die Gleichung kann also vereinfacht werden zu (Vereinfachung:  $[\text{H}^+]$  anstatt  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , dies ist üblich):

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w \quad (5)$$

Wobei  $K_w$  das Ionenprodukt des Wassers darstellt. Dieses hat bei einer Temperatur von 25°C den Zahlenwert  $K_w = 10^{-14}$ . In reinem Wasser entstehen  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ - Ionen zu gleichen Teilen,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , es gilt deshalb:

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (6)$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol}/\text{L} \quad (7)$$

Um nicht immer mit Potenzzahlen umgehen zu müssen, werden logarithmische Größen eingeführt:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (8)$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (9)$$

Logarithmisch formuliert lautet das Ionenprodukt des Wassers nun

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w \quad (10)$$

wobei auch für die Konstante  $K_w$  der negative Logarithmus verwendet wird:  $\text{p}K_w = -\log K_w$ .

Reduziert sich die Wasserstoffionenkonzentration um eine Zehnerpotenz, so erhöht sich der pH-Wert um eine Einheit. Bei Erhöhung der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration reduziert sich der pH-Wert. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die vorliegenden  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ - Ionenkonzentrationen.

<sup>1</sup> Die Lage eines chemischen Gleichgewichtes wird durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschrieben.  $K_c$ , die Gleichgewichtskonstante, ist definiert als Produkt der Konzentration der Endstoffe (rechte Seite des Pfeils) dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe (linke Seite des Pfeils). Die Gleichgewichtskonstante hängt nur von der Temperatur ab.

Für eine allgemein geschriebene Reaktionsgleichung  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

lautet das MWG  $[\text{C}]^c [\text{D}]^d / [\text{A}]^a [\text{B}]^b = K_c$

Ist  $K \gg 1$ , läuft die Reaktion nahezu vollständig in Richtung der Endprodukte ab.

Ist  $K = 1$ , liegen im Gleichgewicht alle Reaktionsteilnehmer in vergleichbar großen Konzentrationen vor.

Ist  $K \ll 1$ , läuft die Reaktion praktisch nicht ab.

<sup>2</sup> mol/L: chemische Konzentrationsangabe; 1 mol =  $6 \cdot 10^{23}$  Stück Atome, Ionen oder Moleküle,  
1 mol/L =  $6 \cdot 10^{23}$  Stück Atome, Ionen oder Moleküle / Liter

Bereich	pH-Wert	[H <sup>+</sup> ] in mol/L	[OH <sup>-</sup> ] in mol/L
	0	1	0,000000000000001
	1	0,1	0,00000000000001
	2	0,01	0,0000000000001
sauer	3	0,001	0,000000000001
	4	0,0001	0,00000000001
	5	0,00001	0,000000001
	6	0,000001	0,00000001
neutral	7	0,0000001	0,0000001
	8	0,00000001	0,000001
	9	0,000000001	0,00001
	10	0,0000000001	0,0001
alkalisch	11	0,00000000001	0,001
	12	0,000000000001	0,01
	13	0,0000000000001	0,1
	14	0,00000000000001	1

**Tabelle 1:** Die pH-Skala für Lösungen und Konzentrationen bis 1 mol/L

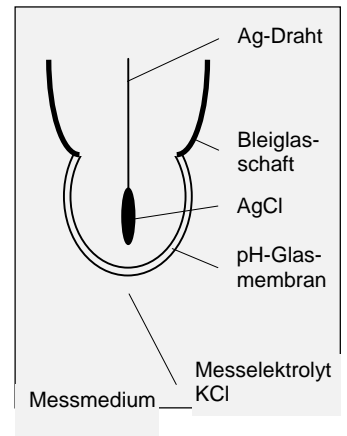
## Messung des pH Wertes

Der pH-Wert wird unter Zuhilfenahme einer Elektrode gemessen. Der wichtigste Teil der Elektrode ist das pH-Glas. Es hat die Eigenschaft, abhängig vom pH-Wert ein elektrisches Potential auszubilden. Dieses Potential wird auf der Elektrodeninnenseite über den Messelektrolyten (KCl) auf den Messableiter übertragen. Messelektrolyt und Glasmembran haben den gleichen pH-Wert. Die gebräuchlichen Ableiter bestehen aus einem Silberdraht mit einer Silberchloridbeschichtung. (Bild1)

Bei der pH-Messung wird also eine elektrische Spannung  $U$  gemessen, die mathematisch durch die Nernstsche Gleichung ausgedrückt wird:

$$U = U_0 + R T / F \cdot \log [H^+] \quad (11)$$

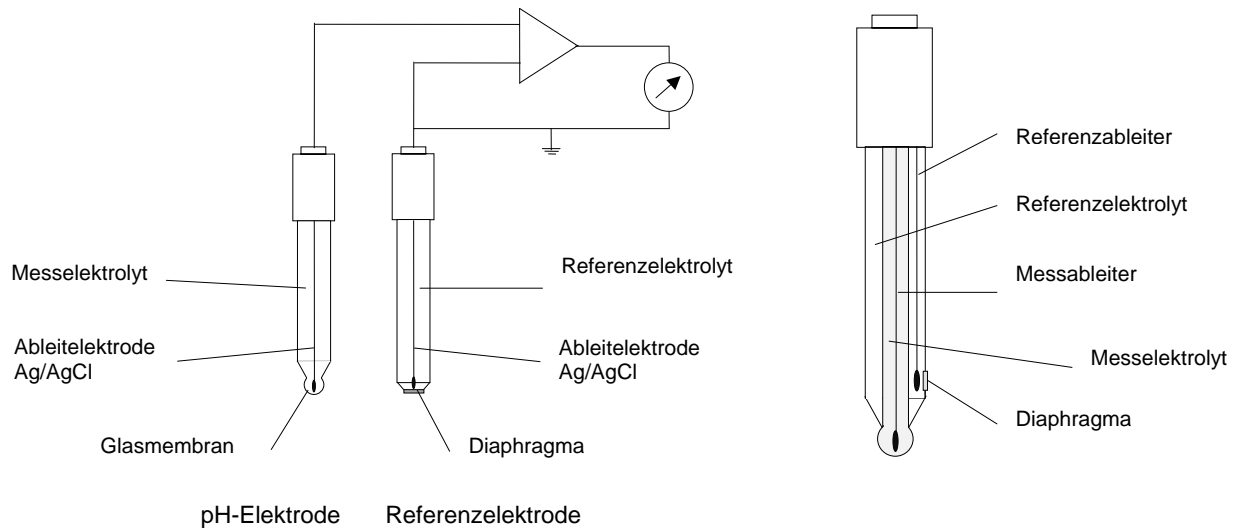
$U_0$  Standardpotential  
 $R$  Gaskonstante  
 $T$  Temperatur  
 $F$  Faraday-Konstante



**Bild1:** pH-Elektrode

Diese Gleichung zeigt, dass die pH-Messung von der Temperatur abhängt. Aus diesem Grund wird die pH Messung oft in Verbindung mit einer Temperaturkompensation betrieben.

Da eine elektrische Spannung gemessen wird, muss ein zweiter Pol vorhanden sein, gegen den gemessen werden kann. Neben der pH-Elektrode muss deshalb noch eine sogenannte Referenzelektrode angeschlossen werden (Bild 2a). Diese Referenzelektrode darf nicht vom pH-Wert beeinflusst werden. Ihr inneres Ableitsystem ist analog dem der pH-Elektrode, um ein stabiles Temperaturverhalten und eine hohe Messgenauigkeit zu erhalten. Der Stromschlüssel wird über ein Diaphragma, das das Messmedium mit dem Innenelektrolyten der Referenzelektrode verbindet, geschlossen. Der Referenzelektrolyt ist für pH-Elektroden Kaliumchlorid (KCl).



**Bild 2a:** Zweistabmesskette

**Bild 2b:** Einstabmesskette

Es ist auch möglich beide Elektroden in einer zu kombinieren, es entsteht eine sogenannte Einstabmesskette (Bild 2b). Diese Variante ist genauso leistungsstark aber einfacher zu handhaben und wird heute in den meisten Anwendungen eingesetzt.

Der Elektrodenschaft einer **Einstabmesskette** ist aus Bleiglas gefertigt, da es die gleichen Ausdehnungseigenschaften wie Platin besitzt. Dies ist wichtig, da ein Auslaufen des Messelektrolyten durch einen Glasverguss im oberen Teil der Elektrode verhindert wird. Der Spannungstransfer durch diesen Glasverguss wird mit dem Platindraht realisiert.

Die Glasmembran wird aus Spezialglas gefertigt und besteht aus 21 Komponenten. Ihre Dicke beträgt zwischen 150 und 250  $\mu\text{m}$ .

Die Kontaktstelle zwischen Referenzelektrolyt und Messlösung, das **Diaphragma**<sup>3</sup>, ist ein entscheidender Punkt in diesem Meßsystem. Der Druck des Wassers darf nicht größer sein als der Druck, den der Referenzelektrolyt von innen auf die Membran ausübt, da sonst die Messlösung eindringen könnte und die Eigenschaften des Referenzelektrolyten verändert würde. Dies hätte eine fehlerhafte Messung zur Folge. Aus diesem Grund werden Elektroden immer so ausgelegt, dass ein kleiner Verlust an Referenzelektrolyt durch Diffusion in die Messlösung entsteht. Dies ist zwar bedauerenswert, aber unumgänglich, will man korrekte Messergebnisse erzielen. Es ist daher erforderlich, den Füllstand des Referenzelektrolyten regelmäßig zu kontrollieren und gegebenenfalls nachzufüllen.

Das Diaphragma sollte sich immer neutral verhalten, keine Diffusion zulassen, nicht verstopfen, eine konstante Ausflussrate beibehalten, leicht zu reinigen sein und nicht zuletzt klein sein.

Dies sind viele Ansprüche an eine wichtige Stelle im Messkreis, sodass dies je nach Anwendung nicht von ein und demselben Diaphragma geleistet werden kann. Tabelle 2 zählt verwendete Materialien auf. Wegen der guten Eigenschaften der Keramikdiaphragmen finden sie bei ca. 95% aller Elektroden Verwendung.

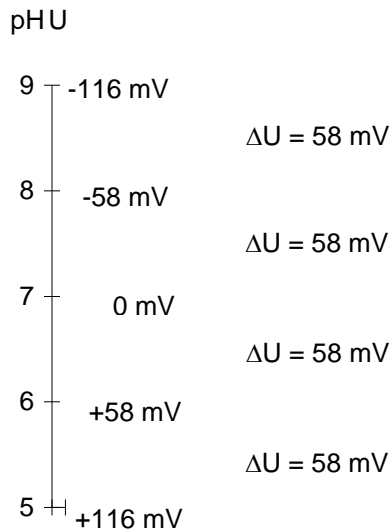
## Kalibrieren von pH-Elektroden

Bevor eine Elektrode kalibriert wird sollte sie eine Zeit in Wasser, oder KCl-Lösung gestellt werden, damit das Glas quellen kann und ausgewaschen wird. Ist dies geschehen, kann die Kalibrierung vorgenommen werden.

Eine pH-Messkette hat ihren elektrischen Nullpunkt immer bei dem pH-Wert, den der Messelektrolyt hat. Aus diesem Grund werden in den meisten Fällen Messelektrolyten mit einem pH-Wert von pH 7 eingesetzt. Die erzeugte Spannung einer gut funktionierenden pH-Messkette liegt bei 58 mV je pH-Einheit. Die gemessene Spannung steigt demnach mit zunehmendem pH-Wert ( $\text{pH} > 7$ ) an, und wird bei unterschreiten von pH 7 negativ.

<sup>3</sup> Ein Diaphragma ist eine Trennwand aus porösem durchlässigem Material.

Wichtig bei der pH-Messung ist, dass der elektrische Nullpunkt der Messkette  $U=0$  nicht dem Nullwert der zu messenden Größe entspricht, also pH 0, sondern pH 7! Ist die Elektrode in eine Messlösung mit dem pH 0 getaucht, so wird eine Spannung von  $-58 \text{ mV} \cdot 7 = -406 \text{ mV}$  gemessen.  $-58 \text{ mV}$ , da der Nullpunkt unterschritten ist, multipliziert mit 7, da der Nullpunkt um 7 pH-Einheiten unterschritten wurde. Bild 3 soll dies noch einmal veranschaulichen.

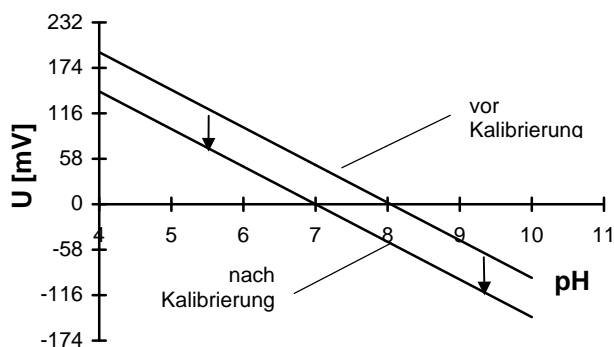


**Bild 3:** mV-Anzeige in Abhängigkeit vom pH-Wert

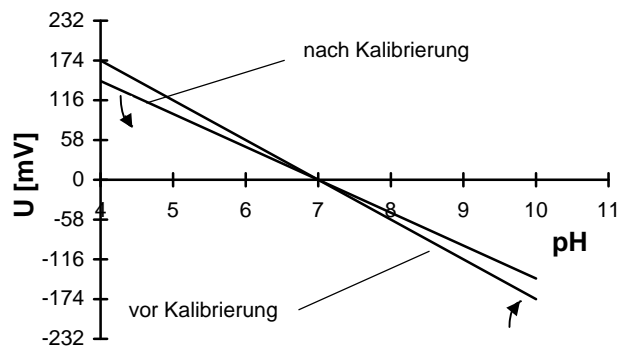
Um den Vorgang der Kalibrierung zu erklären betrachten wir Bild 4.

Der **Nullpunkt** wird mit einer Pufferlösung mit pH 7 eingestellt. Die Kalibriergerade wird in Richtung der mV-Achse verschoben (Bild 4a).

Die **Steigung** der Geraden wird dann mit einer zweiten Pufferlösung, meistens wird eine Lösung mit pH 4 oder pH 10 benutzt, eingestellt (Bild 4b). Wichtig für die Auswahl der richtigen Pufferlösung für die Kalibrierung ist der gewünschte Messbereich. Es sollten mindestens 2 besser 3 pH-Einheiten zwischen den verwendeten Pufferlösungen für Nullpunkt- und Steigungseinstellung liegen. Generell gilt, je größer die pH-Differenz bei der Kalibrierung, desto genauer kann die Steigung der Kalibriergeraden bestimmt werden, und desto exakter sind die Messergebnisse.



**Bild 4a:** Nullpunktseinstellung



**Bild 4b:** Kalibrierung

## Pflege und Wartung der Elektrode

Die Kalibrierung vor Ort sollte möglichst immer unter den gleichen Bedingungen erfolgen, da es sich um eine Differenzmessung handelt, d. h. es muss sichergestellt werden, dass bei der Kalibrierung immer gleich verfahren wird.

Beim Wechseln von Elektroden vor Ort muss penibel darauf geachtet werden, dass kein Wasser an die Steckkontakte sowohl der Elektrode als auch des Steckers kommt, da dies zu einem Kurzschluss führt und die Elektrode zerstört (Innenwiderstand der Elektrode im Bereich  $M\Omega$ ).

Ist das Diaphragma einer Elektrode verschmutzt, z. B. mit einem schwarzen Belag durch austretende Silberionen, die sich mit Anionen aus der Messlösung ( $S^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ) zu schwerlöslichen Silberosalzen umsetzen, muss es mit Thioharnstoff gereinigt werden. Dazu verwendet man am Besten ein Tuch und streift die Elektrode von oben nach unten ab. Abreiben der Glasmembran kann die Ansprechzeit stark erhöhen und sollte deshalb vermieden werden. Eine Reinigung mit konzentrierter  $HNO_3$  (Salpetersäure  $\Rightarrow$  !!Schutzhandschuhe anziehen!!) genügt oft um Ablagerungen zu entfernen.

Wird eine Elektrode nicht benutzt, ist sie in 3 molarer KCl-Lösung die mit AgCl angereichert wird aufzubewahren, damit die Glasmembran nicht austrocknet. Nach sehr langer trockener Aufbewahrung empfiehlt sich eine Reaktivierung der Glasmembran mit Flusssäure- (HF) oder Natriumfluorid/Schwefelsäure-Lösung ( $NaF + H_2SO_4$ ). Dazu wird die Elektrode für ungefähr eine Minute in die ausgewählte Lösung getaucht, anschließend abgespült und dann 12 Stunden in KCl-Lösung gewässert.

Vor dem Einbau neuer Elektroden muss die Gummikappe oder der Stopfen auf dem seitlichen Einfüllstutzen des Referenzelektrolyten entfernt, oder die Warze abgeschnitten werden, um einen Druckausgleich mit der umgebenden Atmosphäre sicherzustellen (damit keine Messlösung in den Referenzelektrolyten eindringen kann! siehe vorige Seiten).



## Was sind Gelelektroden?

Gelelektroden besitzen den gleichen Aufbau wie „normale“ Elektroden. Der einzige Unterschied besteht in der verschiedenartigen Füllung des Referenzelektrolyten. Wie der Name schon vermuten läßt besteht der Referenzelektrolyt bei der Gelelektrode aus einem Gel, das auf Peptid-, Cyanoacrylat- oder Cellulose -Basis oder einem Polymerisat besteht. Bei diesem Elektrodentyp besteht nicht die Möglichkeit Referenzelektrolyt nachzufüllen. Ist der Elektrolyt verbraucht, muss die Elektrode zwangsweise durch eine neue ersetzt werden.

Viele Anbieter propagieren Gelelektroden als wartungsfrei. Aus diesem Grund werden hier beide Elektrodentypen verglichen.

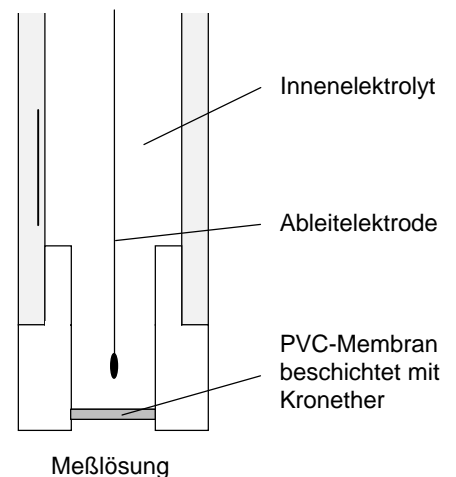
## Ionenselektive Elektroden

Der wichtigste Teil dieses Elektrodentyps ist die Membran, die weitestgehend nur einen Ionentypen durchlässt. Sie besteht aus PVC und ist auf ihrer zur Messlösung zeigenden Seite mit einem Kronether<sup>4</sup> beschichtet. Mit Hilfe dieses Kronethers wird eine Formselektion vorgenommen. Die selektierten Ionen werden vom Kronether auf der Membranoberfläche festgehalten. Es bildet sich abhängig von der Ionenkonzentration ein Potential auf der Membranoberfläche, das durch den Innenelektrolyten an den Ableiter übertragen wird.

Auch dieses Meßsystem benötigt analog der pH-Messung eine Referenzelektrode, die das gemessene Potential in Relation zum elektrischen Nullpunkt der Messlösung stellt.

Die ionenselektive Messung besteht immer aus einer ionenselektiven Elektrode und einer Referenzelektrode. Es handelt sich um eine Zweistabmesskette.

Der Innenelektrolyt sollte in regelmäßigen Abständen erneuert werden. Spätestens jedoch nach einem Jahr.

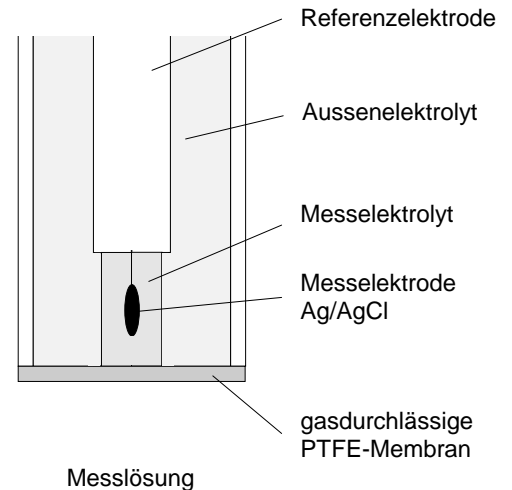


**Bild 1:** Ionenselektive Elektrode

<sup>4</sup> Kronether sind zyklische Verbindung, die andere Atome, Ionen oder Moleküle in ihre ringförmigen Anordnung einlagern können. Kronether sind chemisch synthetisierbar und es ist möglich verschiedene Formen und Ringgrößen herzustellen. Durch geeignete Anpassung der Form und des Durchmessers des Kronethers, können die entstehenden Ringzwischenräume an das zu messende Ion angepasst werden.

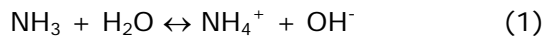
## Gassensitive Elektroden

Mit gassensitiven Elektroden können bestimmte gasförmig vorliegende Moleküle, wie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{NO}_2$ , in wässriger Lösung selektiv determiniert werden. Die Verbindung zwischen der Messlösung und dem Außenelektrolyt der Elektrode stellt eine gasdurchlässige hydrophobe PTFE-Membran her. In den Außenelektrolyten taucht eine ionenselektive Elektrode ein. Auf diese Weise läßt sich beispielsweise der  $\text{NH}_3$ -Gehalt über die Messung des pH-Wertes des Außenelektrolyten bestimmen. Der Außenelektrolyt enthält bei gassensitiven Elektroden immer Ionen, mit denen das Messgas im chemischen Gleichgewicht steht, also z.B.  $\text{NH}_4^+$ -Ionen bei  $\text{NH}_3$ -Messung oder  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen bei  $\text{CO}_2$ -Messung. Der Aufbau der gas-sensitiven Elektrode ist in Bild 1 dargestellt. Die Referenzelektrode umschließt die Meslektrode.



Befindet sich in der Messlösung z.B. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), so diffundiert das Gas durch die microporöse PTFE-Membran bis der Partialdruck<sup>5</sup> des Ammoniaks auf beiden Seiten der Membran gleich groß ist. Der Partialdruck des Ammoniaks ist proportional seiner Konzentration in der Lösung. Es ist also möglich eine Aussage über die Konzentration des Ammoniaks in der Lösung zu treffen.

Die Ammoniak elektrode ist mit einer wässrigen Ammoniumchloridlösung gefüllt. Das durch die Membran eindiffundierte Ammoniak reagiert mit dem Wasser des Außenelektrolyten und verändert dessen pH-Wert entsprechend dem Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammonium:



Für diese Gleichgewichtsreaktion gilt das Massenwirkungsgesetz, das eine Relation der Ammoniakmoleküle zu den Ammonium- und Hydroxidionen darstellt. K ist eine Konstante.

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

Der Elektrolyt in der Elektrode stellt eine große Anzahl von Ammoniumionen bereit, sodass die Konzentration des Ammoniums als konstant angesehen werden kann, es gilt also

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

$K'$  ist wiederum eine Konstante.

Das Meßsystem hinter der PTFE-Membran in dem Elektrolyten ist eine pH-Elektrode, die nun die Konzentration der entstehenden  $\text{OH}^-$ -Ionen (bzw.  $\text{H}^+$ -Ionen) mißt.

Analog der pH-Messung gilt auch hier die Nernstsche Gleichung:

$$U = U_0 - R T / F \cdot \log [\text{OH}^-] \quad (4)$$

<sup>5</sup> Das Dalton-Gesetz der Partialdrücke sagt aus, daß der Gesamtdruck eines Gasgemisches gleich der Summe aller Partialdrücke der einzelnen Komponenten ist.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes  $pV = nRT$  kann durch Umformen und Einsetzen der Partialdruck berechnet werden zu:

$$p_i = x_i p_{\text{ges}}$$

$p_i$  : Partialdruck der Komponente i

$x_i$  : Stoffmengenanteil der Komponente i dar ( $x_i = n_i / n_{\text{ges}}$  mit n : Stoffmenge in mol)

Substituiert man (3) in (4) erhält man

$$U = U_1 - R T / F \cdot \log [\text{NH}_3] \quad (5)$$

Die von der Elektrode gemessene Spannung ist also direkt proportional der Ammoniakkonzentration in der Messlösung.

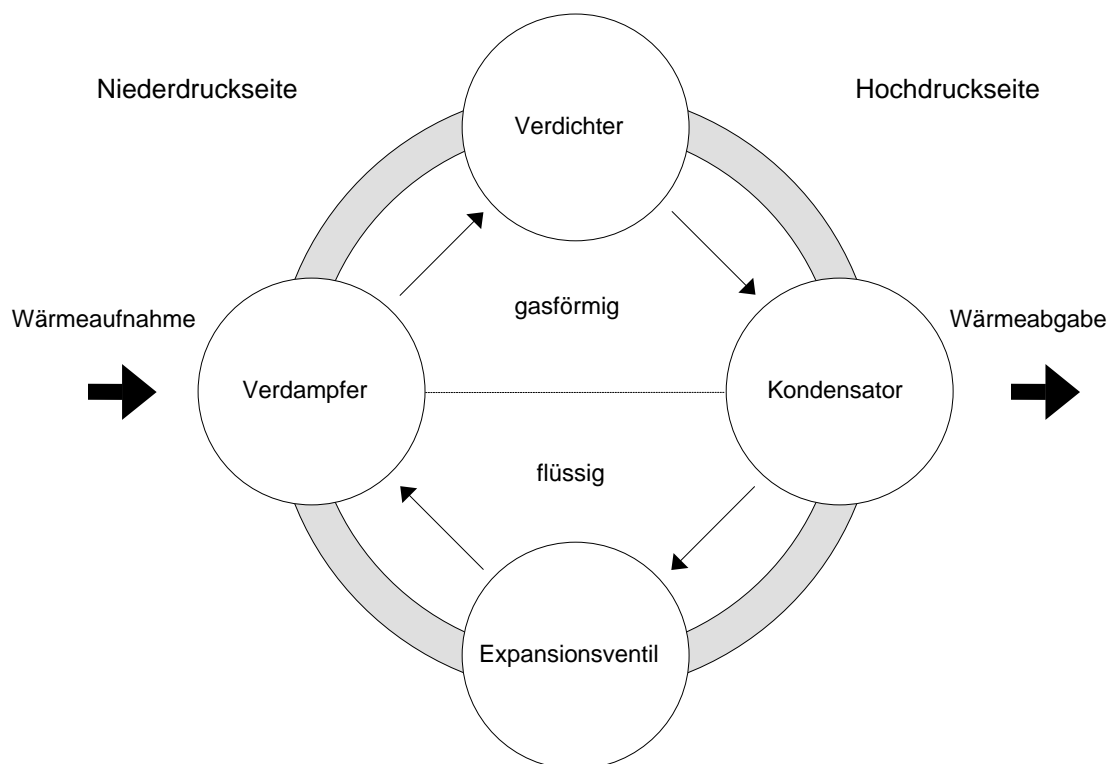
Zusammen mit der die Glaselektrode umhüllenden Referenzelektrode stellt die gassensitive Elektrode eine Einstabmesskette dar.

## Überwachung von NH<sub>3</sub> Kältemittelkreisläufen

### Vergleich von pH- und gassensitiver Messung in Kühlkreisläufen

Parallel zu der Entwicklung mechanischer Prozesse ging auch die Entwicklung der Kältemittel voran. Anfänglich wurden sehr giftige Stoffe wie Ammoniak, Chlormethyl oder Schwefeldioxid verwendet. Die Giftigkeit, und damit das von den Kühlmitteln ausgehende Gefahrenpotential trieb die Entwicklung anderer ungefährlicherer Kältemittel voran. So wurden seit 1930 in Amerika und seit 1940 in Europa fluorierte Kohlenwasserstoffe (FCKW) entwickelt und in Kälteanlagen verwendet. Diese Stoffe weisen hervorragende thermodynamische Eigenschaften auf und sind oft ungiftig, zerstören aber, wie Forschungsergebnisse in den 80er Jahren zeigten, die Ozonschicht in der Stratosphäre. Dies hat zu einschränkenden Vorschriften und Verboten geführt, so dass Ammoniak als Kältemittel heutzutage eine Renaissance feiert.

Zunächst soll anhand des Bildes 1 das Funktionsprinzip einer Kälteanlage mit Verdichtermaschine erklärt werden. Diese Anlagen benötigen einen meist elektrisch betriebenen Verdichter (Kompressor), einen Kondensator (Verflüssiger), ein Diffusor (Expansionsventil) und einen Verdampfer (Wärmetauscher), indem die erzeugte Kälte an ein Medium übertragen wird.

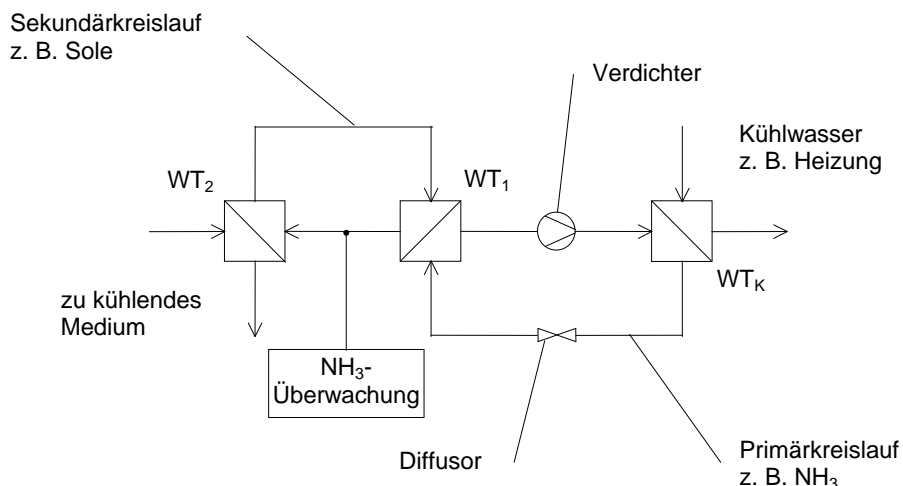


**Bild 1:** Funktionsprinzip einer Verdichterkältemaschine

Das flüssige Kältemittel nimmt im Verdampfer Wärme vom zu kühlenden Medium auf und wird dabei verdampft. Das entstandene Gas wird mit einem Verdichter verdichtet, das heißt der Druck und die Temperatur des Gases werden erhöht. Die entstandene Wärme wird dem Gas in einem Kondensator durch Kondensation entzogen, es liegt nun flüssiges Kältemittel unter hohem Druck vor. Durch plötzliches Expandieren (verringern des Drucks) im Diffusor wird die Temperatur des Kältemittels stark herabgesetzt. Der Kreislauf beginnt nun von vorne. Die im Kondensator abgeführte Wärme kann z. B. zum Betrieb einer Heizung dienen.

Beim Kühlen einer Kunsteislaufbahn wird die Betonplatte unter dem Eis z. B. direkt mit Ammoniak gekühlt. Der Verdampfer wäre hier also die Betonplatte. Es ist leicht ersichtlich, dass bei einem solchen Verfahren eine große Menge Ammoniak eingesetzt werden muss, das Gefahrenpotential also dementsprechend hoch ist. Aus diesem Grund werden verstärkt indirekte Kühlverfahren eingesetzt, die aus einem primären und sekundärem Kältemittelkreislauf bestehen. Die Menge des giftigen primären Kältemittels Ammoniak kann dann nicht nur drastisch gesenkt werden, sondern die vom Ammoniak ausgehende Gefahr bleibt zunächst auf den Maschinenraum beschränkt.

Der sekundäre Kältekreislauf beinhaltet einen Verdampfer mehr. Das sekundäre Kältemittel, z. B. eine Sole wird im ersten Wärmetauscher vom primären Kältemittel abgekühlt und stellt nun seinerseits die Kälte zur Kühlung eines anderen Mediums im zweiten Verdampfer (im Beispiel Kunsteislaufbahn wäre dies die Betonplatte) zur Verfügung (Bild 2).



**Bild 2:** Aufbau einer NH<sub>3</sub>-Kälteanlage mit sekundären Kältemittelkreislauf

Neben der Verringerung der gefährlichen Ammoniakmenge, kann der Sekundärkreislauf in einem Kupferrohr erfolgen. Dies erhöht den Wirkungsgrad, da aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer eine bessere Wärmeübertragung erreicht wird. Kupferrohre sind nicht für die Förderung von Ammoniak geeignet, da sich das Ammoniak sofort mit dem Kupfer zu einem stabilen Metall-Ammoniak-Komplex umsetzt. Das Kupferrohr wäre nach kurzer Zeit zersetzt.

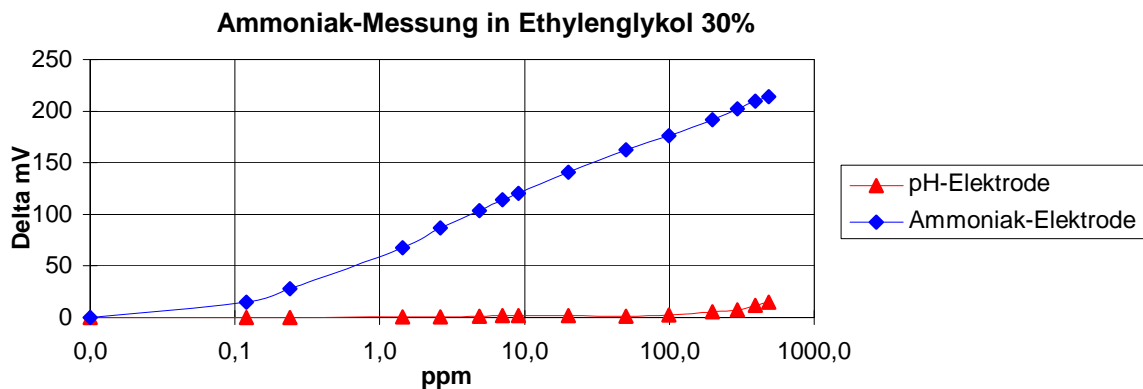
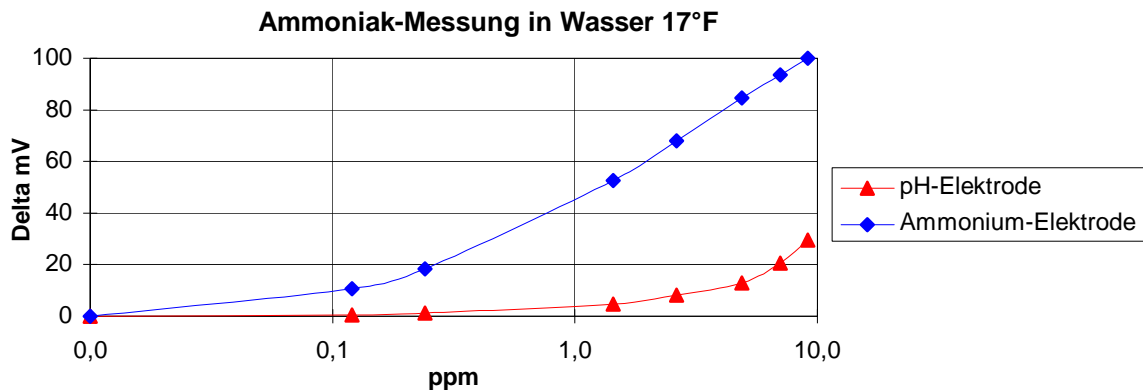
Es ist also nicht nur aus ökonomischer Sicht sinnvoll bereits kleinste Mengen aus dem Verdampfer in den Sekundärkreislauf austretendes Ammoniak zu erkennen um dessen Verlust möglichst gering zu halten, sondern vor allem dringend notwendig um einer Zerstörung des Rohrleitungssystem durch Ammoniak vorzubeugen. Es ist klar, dass der rechtzeitige Austausch eines defekten Wärmetauschers erheblich günstiger ist als z. B. die in einer Betonplatte verlegten Rohre einer Kunsteislaufbahn zu erneuern.

Die logische Konsequenz ist demnach eine Überprüfung des sekundären Kreislaufs auf eine Ammoniakleckage. Wird eine Sole verwendet ist die pH-Messung nicht geeignet, da ein solches System die Eigenschaft hat hinzukommende basisch oder sauer wirkende Stoffe zu puffern. Das heißt, der pH-Wert bleibt solange konstant bis die Pufferkapazität erschöpft ist, erst dann ändert sich der pH. Die pH-Änderung wird oft erst bei einer Konzentration von einigen 100 ppm bis hin zu 1000 ppm Ammoniak erreicht. Viel zu spät, um die Anlage vor dem gefährlichem, aggressivem

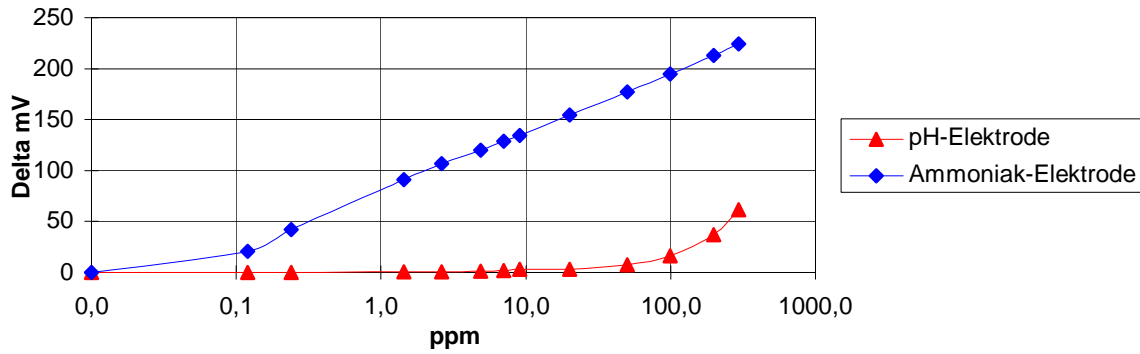
Ammoniak zu schützen. Dies heißt ganz klar, dass vor einer pH-Messung in Solekreisläufen abzusehen ist.

Bei Solekreisläufen (wie Glykol, Tyfoxid u. ä.) kann eine pH-Messung einen Ammoniakausbruch nicht erkennen. Deshalb muss hier ein Meßsystem eingesetzt werden, das unabhängig vom pH agiert. Ein solches Meßsystem stellt die ionenselektive oder gassensitive Elektrode dar. Unabhängig vom pH-Wert kann Ammoniak detektiert werden, es genügen wenige Moleküle um eine Anzeige zu erhalten. Bereits Konzentrationen von 0,2 ppm können sicher erkannt werden, es erfolgt eine rechtzeitige Warnung.

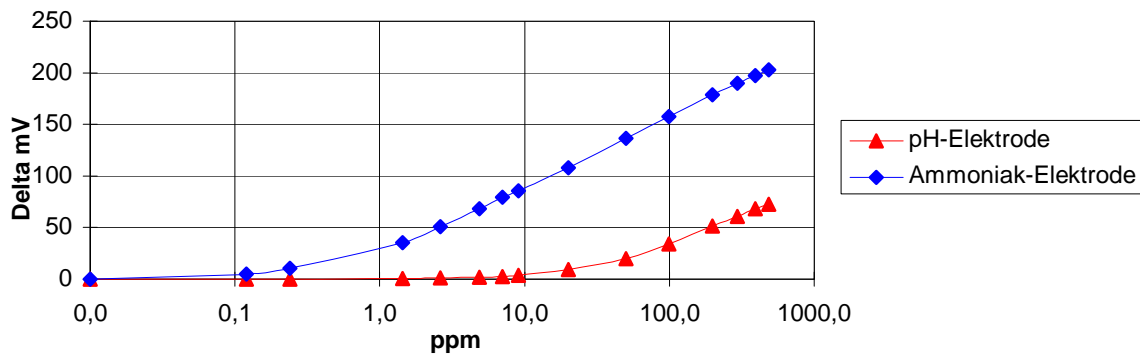
In den untenstehenden Diagrammen ist der Vorteil der ionenselektiven-Messung gegenüber der pH-Messung graphisch dargestellt. Man kann erkennen, dass die Ionenselektive Messung auch bei Normalwasser eine höhere Empfindlichkeit aufweist. Hat man beispielsweise ein offenes Gewässer, so ist ein Grenzwert von 8 ppm bereits die Störschwelle der Forelle. Bei dieser Konzentration wird die Forelle derart gestört, dass kurz darauf der Verstickungstot eintritt. Offene Gewässer sind daher mit Ionenselektiven Messsystemen mit Nachweisgrenzen von 0,5 ppm einzusetzen. Die Grenzwerte können dabei bedenkenlos auf 5 ppm eingestellt werden. Diese Empfindlichkeit und hohe Nachweisgrenzen können sehr einfach jederzeit von Nichtchemikern nachgeprüft werden. Es müssen lediglich zwei entsprechende Elektroden mit einer Auswerteeinheit zur Verfügung stehen. Durch einträufeln von Ammoniak in eine Sole wird man feststellen, dass die gassensitive Messung sofort einen Messwert liefert, während bei der pH-Messung lange keine Anzeige erscheint (Sole - Pufferwirkung).



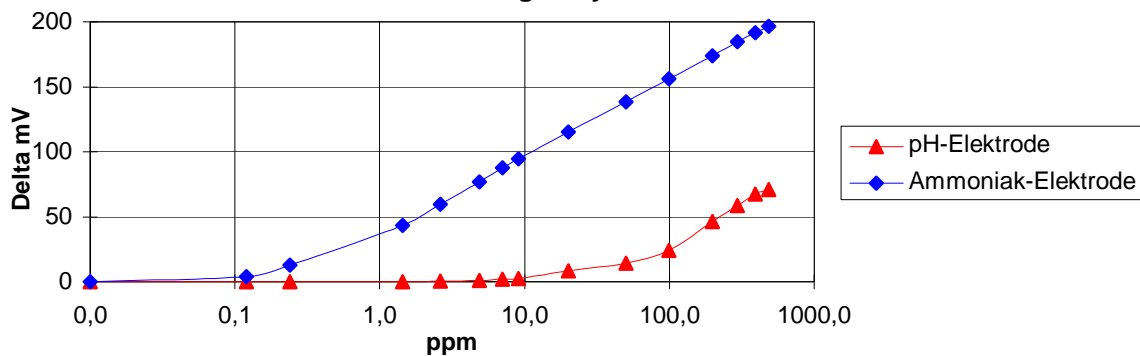
### Ammoniak-Messung in Propylenglykol 25%



### Ammoniak-Messung in Tyfoxid 60% (Abb.5)



### Ammoniak-Messung in Tyfoxid 80%



**Technologie  
für Mensch und Umwelt**



GfG Gesellschaft für Gerätebau mbH  
 Klönnestr. 99 – D-44143 Dortmund  
 Telefon: +49(0)231 – 564 00-0  
 Telefax: +49(0)231 – 51 63 13  
 E-Mail: info@gfg-mbh.com  
 Internet: www.gasmessung.de

Stand: 23. Juni 2009; Änderungen vorbehalten  
 Handbuch-Gasmesstechnik\_2009-06-23.doc