



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 275 924 A1

4(51) G 01 N 27/46

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPG 01 N / 320 350 1

(22) 03.10.88

(44) 07.02.90

(71) VEB Junkalor Dessau, Altener Straße 43, Dessau, 4500, DD

(72) Jsroschewski, Paul, Dr. sc. nat.; Haase, Karen, Dipl.-Chem.; Söllig, Michael, Dr. rer. nat., DD

(54) Amperometrische Meßzelle zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen und Flüssigkeiten

(55) Schwefelwasserstoffbestimmung, amperometrisch, Redoxmediator, Meßelektrode, Gegenelektrode, Referenzelektrode, Schutzelektrode, gaspermeable Membran, Umweltschutz

(57) Die Erfindung betrifft eine amperometrische Meßzelle zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen und Flüssigkeiten. Es wird eine Einrichtung zur amperometrischen Bestimmung von Schwefelwasserstoff unter Verwendung einer gaspermeablen Membran und eines Redoxmediators beschrieben. Die Meßzelle dient zur quantitativen Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen und Flüssigkeiten z. B. auf den Gebieten des Arbeits- und Umweltschutzes. Durch den Einsatz einer Schutzelektrode 15 kann ein einheitlicher Elektrolyt mit einem Redoxmediator verwendet werden, der im Meßprozeß regeneriert wird. Die spezielle Gestaltung des Meßelektrodenraumes 19 und einer spiralförmigen Drahtelektrode 16, die mit der zylinderförmigen Schutzelektrode 15 kombiniert ist, führen zu einem guten Austausch des Elektrolyten vor der Meßelektrode 17 und zu einer schnellen Betriebsbereitschaft der Meßzelle. Eine vor der Membran 21 angeordnete Maske 23 mit einer zentralen Bohrung 24, deren Durchmesser variiert werden kann, ermöglicht die Anwendung der Schwefelwasserstoff-Meßzelle in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen. Fig. 1

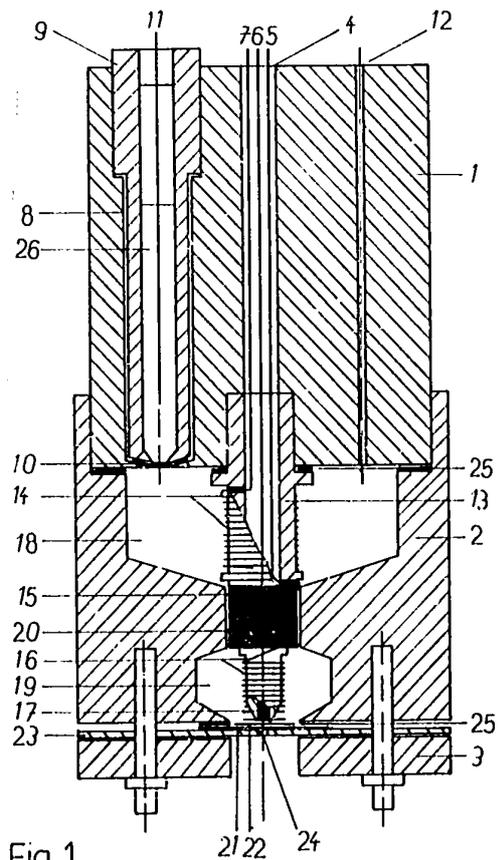


Fig. 1

### Patentansprüche:

1. Amperometrische Meßzelle zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen und Flüssigkeiten mit Meßelektrode (17), Gegenelektrode (14), Referenzelektrode (11), Meßelektrodenraum (19), Gegenelektrodenraum (18) und meßgaspermeabler Membran (21), dadurch gekennzeichnet, daß ein mehrteiliger Formkörper (13) eine Schutzelektrodenkombination (15, 16) enthält, bestehend aus einer zylinderförmigen Elektrode (15) und einer spiralförmigen Elektrode (16), wobei die zylinderförmige Elektrode (15) zwischen Gegenelektrodenraum (18) und Meßelektrodenraum (19) angeordnet ist, und die spiralförmige Elektrode (16) in den Meßelektrodenraum (19) ragt und im Gegenelektrodenraum (18) und im Meßelektrodenraum (19) sich nur ein Elektrolyt mit einem Redoxmediatoranteil befindet und das Elektrodenpotential der Meßelektrode (17) und der Schutzelektrodenkombination (15, 16) kontrolliert wird, und die meßgaspermeable Membran (21) durch eine Maske (23) mit zentrischer Bohrung (24) zum Meßgas hin abgedeckt ist.
2. Amperometrische Meßzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe von auswechselbaren Lochmasken (23) mit unterschiedlichen zylindrischen Bohrungen (24) eine einfache Umrüstung der Meßzelle für verschiedene Konzentrationsbereiche erfolgt.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine amperometrische Meßzelle zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen und Flüssigkeiten. Die Bestimmung dieses hoch toxischen und korrosiven Gases besitzt wachsende Bedeutung auf dem Gebiet des Arbeitsschutzes, im Umweltschutz, in der Wasserwirtschaft und in der Meeresforschung.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die bereits beschriebene Meßeinrichtung zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff unter Verwendung eines Redoxmediators enthält zwei durch ein Diaphragma getrennte Elektrodenräume. Im Anodenraum befinden sich die Meßelektrode, die Referenzelektrode und der Anolyt, der neben einem Puffersystem den Redoxmediator enthält. Im Katodenraum ist die Gegenelektrode angeordnet. Es wird mit zwei unterschiedlichen Elektrolyten gearbeitet, wobei ein Elektrolytaustausch durch das Diaphragma besonders bei längerem Betrieb nicht ausgeschlossen werden kann und dadurch die Einsatzdauer eingeschränkt wird. In gleicher Weise wirkt sich auch der Verbrauch des Katalyten an der Gegenelektrode aus. Die Meßzelle ist betriebsbereit, wenn nach dem Anlegen des konstanten Arbeitspotentials an die Meßelektrode der Grundstrom abgefallen ist und konstant bleibt. Hierfür sind mehrere Stunden erforderlich, da aufgrund der konstruktiven Lösung der Austausch des Elektrolyten an der Meßelektrode erschwert ist (Söllig, M.; Dissertation A, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, 1986/ Jeroschewski, P.; Berge, H.; Söllig, M; DD-PS 226655 A1). Für andere oxidierbare und reduzierbare Gase oder Dämpfe wie z. B. Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoffdioxid, Ozon, Wasserstoffperoxid, Ethanol sind ebenfalls amperometrische Meßzellen bekannt, die mit einheitlichen Elektrolyten und Redoxmediatoren arbeiten. Dabei kommen auch Schutzelektroden zum Einsatz. Durch eine ungünstige räumliche Anordnung der Elektroden zueinander kann die Einstellung eines konstanten Grundstromes bis zu mehreren Tagen dauern (Dahms, H.; US-PS 3795589).

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine amperometrische Meßzelle zur quantitativen Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen und Flüssigkeiten, die sich durch eine schnelle Betriebsbereitschaft, eine lange Betriebsdauer und durch kurze Regenerierungszeit nach einer Überlastung auszeichnet.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine einfach aufgebaute, amperometrische Meßzelle mit einer gaspermeablen Membran und mit einem Redoxmediator zur quantitativen Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen und Flüssigkeiten zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Meßzelle mit vier Elektroden aufgebaut wird (Fig. 1). Die zylindrische Zelle besteht aus einem Grundkörper 1 und einer Überwurfmutter 2, die miteinander mit Hilfe einer Silikonummichtung 25 dicht verschraubt sind, sowie einer Druckplatte 3. Im Grundkörper 1 befinden sich eine Bohrung 4 zur Durchführung der Elektrodenanschlüsse 5, 6 und 7, eine Kapillarbohrung 12 als Druckausgleich und eine Bohrung 8 mit einer Hohlchraube 9 zur Aufnahme einer Ionenaustauschermembran 10 und einer Referenzelektrode 11. Die Referenzelektrode 11 ist über die Ionenaustauschermembran 10 mit dem Elektrolyten der Meßzelle leitend verbunden.

Mit dem Grundkörper 1 wird der zylindrische Körper 13 (mehnteiliger Formkörper) verschraubt, der die Meßelektrode 17, die Gegenelektrode 14 und die zylinderförmige Schutzelektrode 15 mit der spiralförmigen Drahtelektrode 16 trägt. Letztere befindet sich im Meßelektrodenraum 19. Durch das Verschrauben des mit dem zylinderförmigen Körper 13 verbundenen Grundkörpers 1 mit der Überwurfmutter 2 werden der Gegenelektrodenraum 18, der Meßelektrodenraum 19 und der beide Elektrodenräume verbindende Spalt 20 gebildet. Der Meßelektrodenraum 19 besitzt an der Unterseite eine Öffnung, in die die Meßelektrode 17 ragt. Die Öffnung wird von einer gaspermeablen Membran 21 mit Hilfe der Druckplatte 3 dicht verschlossen. Anstelle der Druckplatte 3 können auch geeignete Körper, die einen Meßgang enthalten, verwendet werden. In der Meßzelle liegt die Meßelektrode 17 auf dem Abstandhalter 22 auf, der sich zwischen der gaspermeablen Membran 21 und der Meßelektrode 17 befindet. Als Abstandhalter 22 wird ein dünnes Kunststoffgewebe verwendet. Der zylinderförmige Körper 13 ist im unteren Teil so weit verjüngt, daß praktisch nur die Meßelektrodenoberfläche den Abstandhalter 22 berührt.

Die Erweiterung des Meßelektrodenraumes 19 gewährleistet ein ausreichendes Elektrolytvolumen.

Zwischen der Druckplatte 3 und der gaspermeablen Membran 21 befindet sich eine dünne Maske 23 mit einer zentrischen Bohrung 24. Durch eine Variation des Durchmessers der zentrischen Bohrung 24 von 0,1 bis 1 mm kann die Meßzelle unterschiedlichen Konzentrationsbereichen des Meßgases angepaßt werden. Nachdem die Meßzelle mit einem geeigneten Elektrolyten, der den Redoxmediator und ein Puffersystem enthält, gefüllt wurde, kann man mit Hilfe einer potentiostatischen Regelanordnung 27 das Potential der Meßelektrode 17 und der Schutzelektrodenkombination 15/16 in Verbindung mit der Gegenelektrode 14 und der Referenzelektrode 11 entsprechend den Erfordernissen einstellen und mit einem geeigneten Meßgerät 28 überprüfen (Fig. 2).

Die Betriebsbereitschaft der amperometrischen Meßzelle ist erreicht, wenn nach dem Anlegen des erforderlichen Potentials der anfänglich hohe Grundstrom auf einen niedrigen Wert abgefallen und konstant ist, was mit dem Meßgerät 29 kontrolliert wird. Die spiralförmige Drahtelektrode 16 im Meßelektrodenraum 19, die mit der zylinderförmigen Schutzelektrode 15 kombiniert ist, und die Verjüngung des zylinderförmigen Körpers 13 im unteren Bereich bewirken die schnelle Einstellung eines niedrigen, konstanten Grundstromes nach höchstens einer Stunde. Die spiralförmige Drahtelektrode 16 ist an die Meßelektrode 17 herangeführt und oxidiert den größten Teil der anfänglich im Meßelektrodenraum 19 vorhandenen oxidierbaren Verunreinigungen und die im Redoxgleichgewicht vorhandene reduzierte Form des Mediators. An der Meßelektrode 17 werden nur die in ihrer unmittelbaren Nähe vorhandenen oxidierbaren Anteile des Elektrolyten umgesetzt. Die Verjüngung des zylinderförmigen Körpers 13 im unteren Bereich gewährleistet einen guten Austausch des Elektrolyten unmittelbar vor der Meßelektrode 17, so daß Verarmungseffekte z. B. am Puffer zwischen der Meßelektrodenoberfläche und der gaspermeablen Membran 21 ausgeschlossen oder stark vermindert werden, auch wenn größere Konzentrationen an Schwefelwasserstoff gemessen werden sollen. Dadurch wird das Überlastverhalten der Zelle verbessert.

Durch die zylinderförmige Schutzelektrode 15 im Spalt 20 zwischen den beiden Elektrodenräumen 18 und 19 wird das Eindringen von Reaktionsprodukten der Gegenelektrodenreaktion vollständig verhindert, wodurch auf ein Diaphragma verzichtet werden kann. In dieser Anordnung, die eine lange Betriebsdauer gestattet, kann ein einheitlicher Elektrolyt mit einem Redoxmediator eingesetzt werden, der auch an der Gegenelektrode 14 einen definierten Elektrodenprozeß zuläßt. Die Reaktionsprodukte dieses Elektrodenprozesses als auch weitere störende Bestandteile werden an der zylinderförmigen Schutzelektrode 15 vollständig umgesetzt und der Redoxmediator zurückgebildet, ohne sich störend auf den Meßvorgang auszuwirken.

Beim Meßvorgang gelangt das zu bestimmende Gas durch die gaspermeable Membran 21 in Kontakt mit der Elektrolytlösung, die den Redoxmediator enthält. Es tritt sofort eine definierte Redoxreaktion ein, und der umgewandelte Anteil des Redoxmediators wird an der Meßelektrode 17 zurückgebildet. Die potentiostatische Regelanordnung 27 ist so geschaltet, daß nur der Strom der Meßelektrode 17 mit einem geeigneten Meßinstrument 29 registriert wird und als analytisches Signal dient. Das Meßgas diffundiert aus dem Probenstrom heraus zunächst durch die Bohrung 24 in der Maske 23 und dann durch die gaspermeable Membran 21. Durch eine Veränderung des Durchmessers der Bohrung 24 von 0,1 bis 1 mm kann der Anteil des in die Zelle diffundierenden Meßgases variiert werden. Der meßbare Konzentrationsbereich kann um mehrere Zehnerpotenzen erweitert werden, ohne daß sich die Betriebsdauer der Meßzelle verkürzt.

Die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen, amperometrischen Meßzelle zur Schwefelwasserstoffbestimmung in Gasen und Flüssigkeiten wird am nachfolgenden Ausführungsbeispiel näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

Anhand der Zeichnungen soll die Erfindung näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1: Schematische Schnittdarstellung der erfindungsgemäßen Meßzelle,

Fig. 2: Elektrische Beschaltung der Meßzelle,

Fig. 3: Konzentrations/Ausgangsstrom-Diagramm.

Gemäß Fig. 1 sind der Grundkörper 1, die Überwurfmutter 2, der die Elektroden tragende Körper 13 (mehnteiliger Formkörper) und die Druckplatte 3 der zylindrischen Meßzelle aus PVC gefertigt. Die durch das Verschrauben des Grundkörpers 1 mit der Überwurfmutter 2 entstehenden Räume für den einheitlichen Elektrolyten besitzen bei einer Länge der Meßzelle von 50 mm und einem Durchmesser von 35 mm ein Volumen von 4,7 ml. Davon nimmt der Gegenelektrodenraum 18 3,73 ml, der Spalt 20 0,043 ml und der erweiterte Meßelektrodenraum 19 0,92 ml auf. Der Spalt 20 als Verbindung zwischen den Elektrodenräumen 18, 19 besitzt eine Länge von 4,5 mm und eine Radialbreite von 0,4 mm.

Als Gegenelektrode 14 dient ein in mehreren Windungen um den zylinderförmigen Körper 13 gelegter Platindraht mit einem Durchmesser von 0,3 mm. Ein Platinrohr 15 mit einer Länge von 4,5 mm, einem Innendurchmesser von 7 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm, das auf den zylinderförmigen Körper 13 aufgeschoben wird, in Kombination mit einer spiralförmigen Platindrahtelektrode 16 im Meßelektrodenraum 19 wird als Schutzelektrodenkombination genutzt. In den im unteren Bereich verjüngten zylinderförmigen Körper 13 ist ein Platindraht mit einem Durchmesser von 1 mm eingeklobt, dessen Querschnittsfläche die Meßelektrode 17 bildet.

Mit der Hohlschraube 9 wird eine 0,2 bis 0,22 mm starke Kationenaustausch-Membran 10 als Verbindung zwischen dem Referenzelektrodenraum 26 und dem Gegenelektrodenraum 18 fixiert. Im Referenzelektrodenraum 26 befindet sich eine gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode 11.

Die Meßzelle wird durch eine mikroporöse PTFE-Membran 21 mit einer Stärke von 20 bis 30  $\mu\text{m}$  und einer Porenweite von 0,2  $\mu\text{m}$  verschlossen. Zwischen der gaspermeablen Membran 21 und der Meßelektrodenoberfläche befindet sich als Abstandhalter 22 ein 100 bis 120  $\mu\text{m}$  starkes Polyestergewebe.

Als Maske 23 vor der gaspermeablen Membran 21 dient eine PTFE-Scheibe einer Dicke von 0,7 mm mit einer zentrischen Bohrung 24 mit einem Durchmesser von 0,22 mm. Mit dieser Maske 23 kann bei Messungen in Gasströmen in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 150 ppm gearbeitet werden. Größere Bohrungen 24 bis zu einem Durchmesser von 1 mm ermöglichen empfindlichere Bestimmungen im Bereich unterhalb von 1 ppm.

Als Elektrolyt wird eine Lösung verwendet, die als Redoxmediator Kaliumhexacyanoferrat (III) in einer Konzentration von 0,1 mol/l und als Puffersystem 0,5 mol/l Kaliumhydrogencarbonat und 0,5 mol/l Kaliumcarbonat enthält.

Die potentiostatische Regelanordnung 27 gemäß Fig. 2 gestattet es, das Potential der Meßelektrode 17 und der Schutzelektrodenkombination 15/16 in Verbindung mit der Gegenelektrode 14 und der Referenzelektrode 11 entsprechend den Erfordernissen mit Hilfe des Meßinstruments 28 einzustellen.

Die Meßelektrode 17 und die Schutzelektrodenkombination 15/16 haben ein konstantes Elektrodenpotential von +0,58V gegen die gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode 11.

Spätestens 60 min nach dem Anlegen dieses Elektrodenpotentials fließt bei 20°C durch die Meßelektrode 17 ein niedriger, konstanter Grundstrom von weniger als 15 nA, der am Meßinstrument 29 ablesbar ist.

Mit der ausgeführten Anordnung wurde die in der Fig. 3 dargestellte Signal-Konzentrations-Abhängigkeit ermittelt.

Wie man erkennt, ist der Ausgangsstrom I der Meßzelle im Konzentrationsbereich von 0 bis 150 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  nahezu linear von der Gaskonzentration abhängig. Im für die Anwendung als Meßgerät im Umwelt- und Arbeitsschutz interessierenden Bereich bis etwa 30 ppm ist die Kennlinie linear.

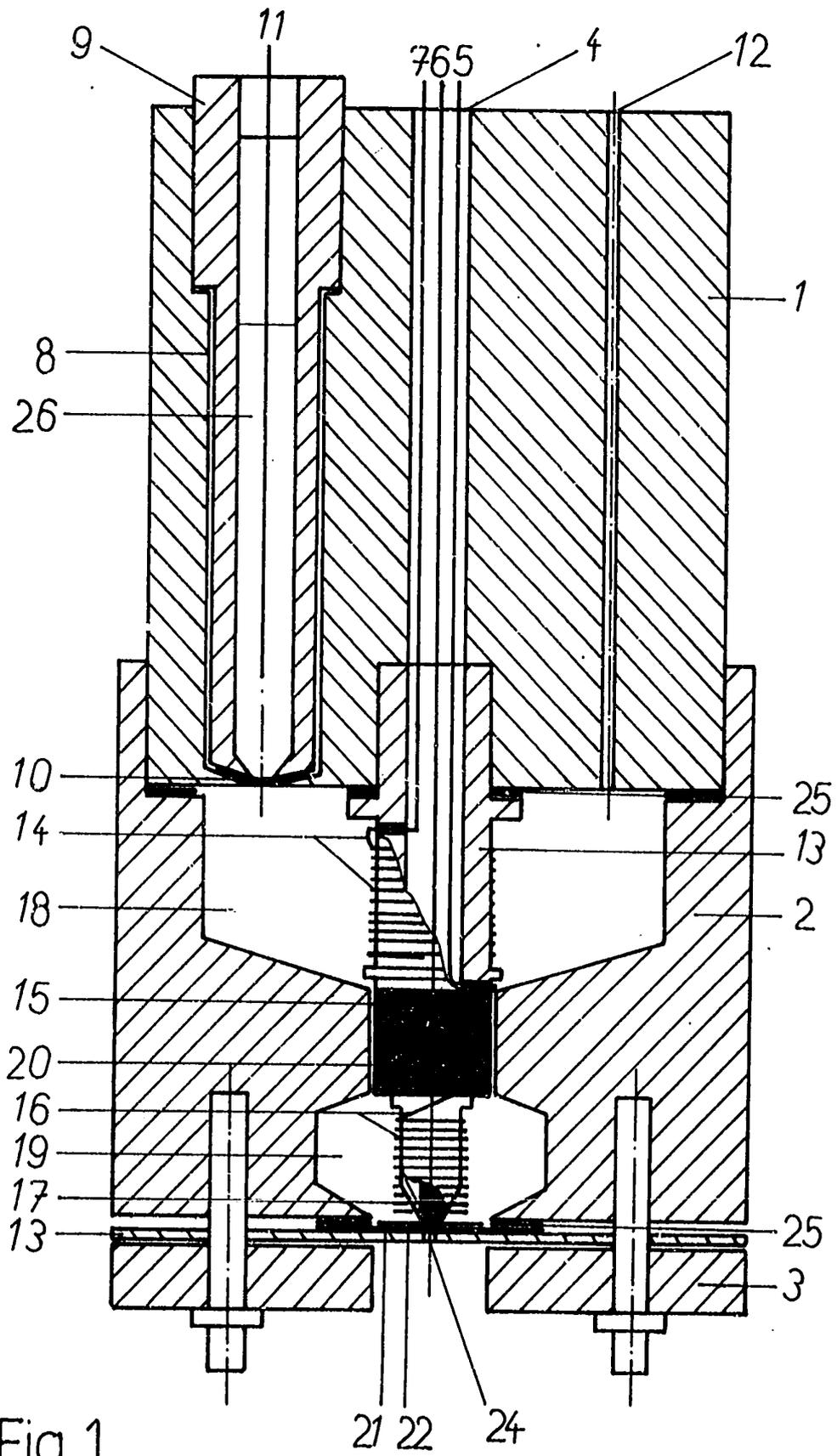


Fig. 1

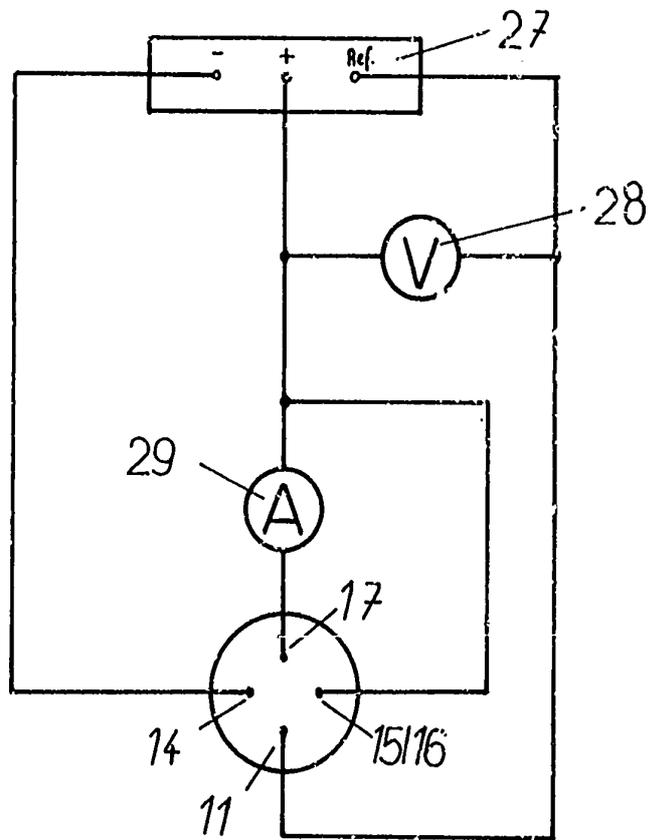


Fig. 2

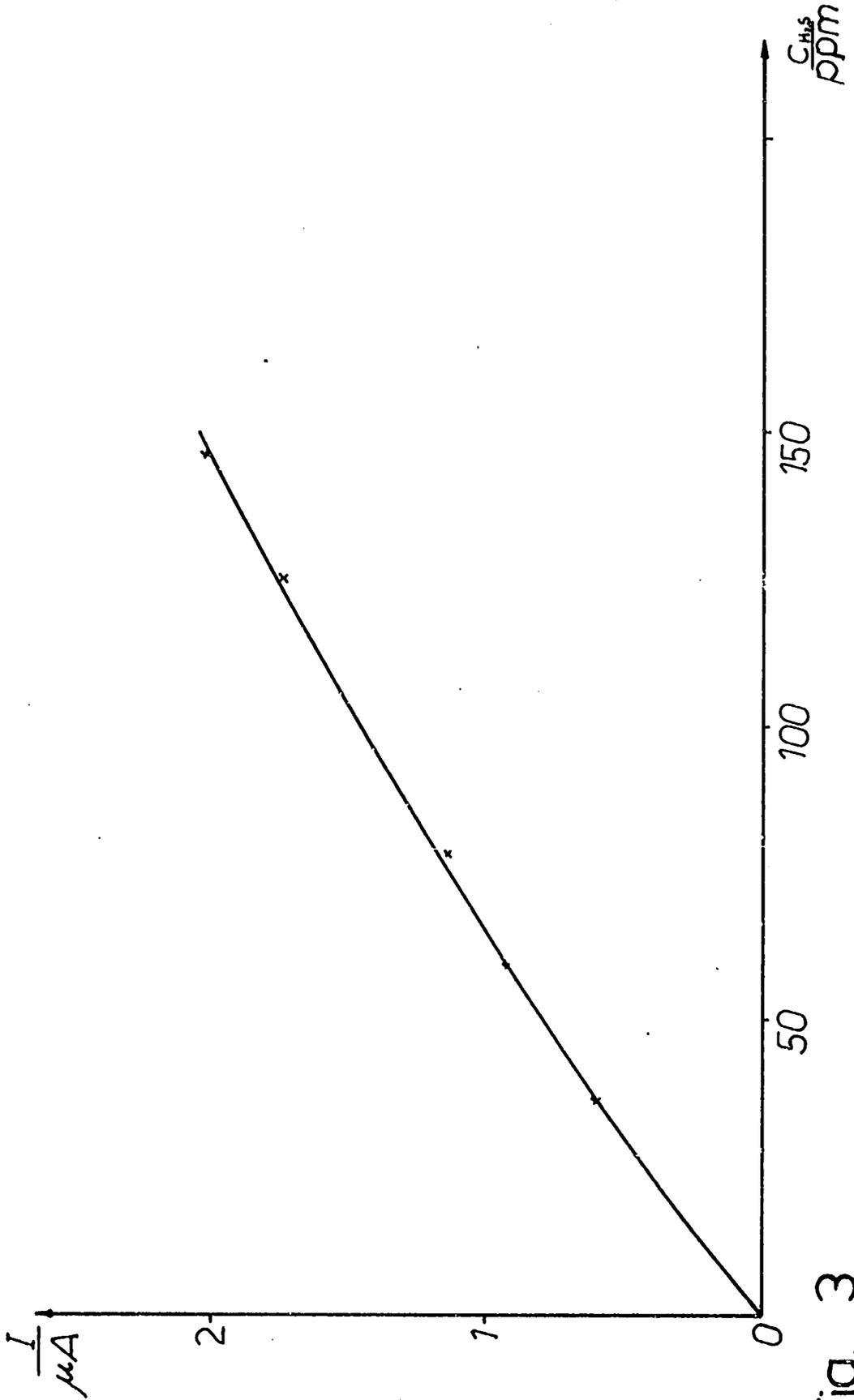


Fig. 3