

Amperometrischer H₂S-Mikrosensor

Bestimmung von H₂S und Gesamtsulfid in wässrigen Medien

Der amperometrische H₂S-Mikrosensor ist zur *insitu*-Analyse von H₂S-/sulfidhaltigen wässrigen Medien entwickelt worden und kann in limnischen und marinen Gewässern, Abwässern, Klärschlämmen und sedimentähnlichen Proben eingesetzt werden.

Das allgemeine Funktionsprinzip

Das Prinzip des amperometrischen Mikrosensors besteht darin, daß das im Analyten gelöste gasförmige H₂S aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen Sensorinnerem und Sensoräußeren über eine *nur für Gase durchlässige Membran* in das Innere des Sensors gelangt. Im Sensorinneren befindet sich eine Pufferlösung, die einen *Redoxmediator* enthält, sowie drei Sensorelektroden. An den Elektroden wird mit Hilfe einer vorgegebenen Polarisationsspannung ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der oxidierten zur reduzierten Form des Redoxmediators eingestellt. Gelangt nun das H₂S über die Membran in den Sensor, wird dieses Verhältnis verändert. Das System ist nun bestrebt, den alten Zustand wieder herzustellen. Daraus resultiert ein Stromfluß, der der registrierten H₂S-Konzentration im Analyten direkt proportional ist. Im Gegensatz zu ionensensitiven Elektroden (ISE), die nur die Sulfidionenaktivität registrieren, wird bei diesem Sensor ausschließlich die *H₂S-Konzentration* gemessen. Der Stromfluß beim amperometrischen Sensor sorgt aufgrund des damit verbundenen Stoffumsatzes außerdem dafür, daß bei großen Konzentrationsprüngen "von groß zu klein" *sehr schnelle Abreicherungszeiten* realisiert werden können. Das kann im Gegensatz dazu bei ISE's nicht erreicht werden, da sich hier nur durch langes Spülen neue Potentiale (= meßbare Spannungen) an der Festkörperelektrode einstellen können. Aufgrund der pH-abhängigen Dissoziation des H₂S in zwei Stufen, können mit dem amperometrischen Mikrosensor Konzentrationen im pH-Bereich von 0 bis 8,5 gemessen werden. Ein Rückschluß auf den Gesamtsulfidgehalt (Gesamtsulfidgehalt = Summe des in der Probe gelösten H₂S + Hydrogensulfid + Sulfid) ist aufgrund der Abhängigkeit der Säure- und Basenbrüche vom pH-Wert jederzeit problemlos möglich (siehe unten stehende Abbildung 1). Somit kann *durch nur eine Messung der H₂S- und der Gesamtsulfidgehalt* bestimmt werden.

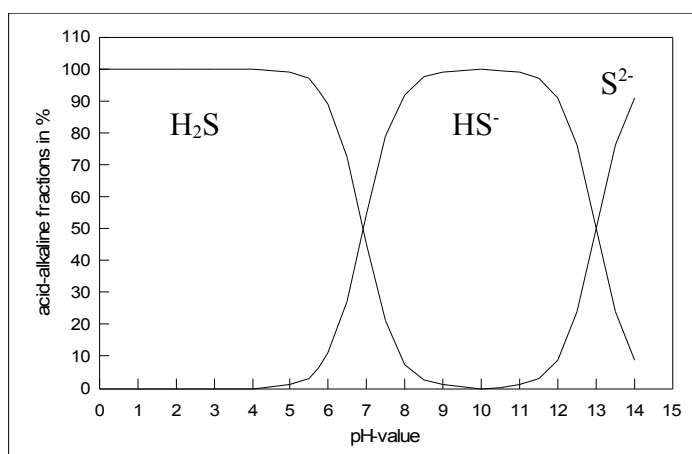


Abbildung: Abhängigkeit der Säure- und Basenbrüche (in %) vom pH-Wert.

Die Vorteile der Mikrosensortechnologie

Für den amperometrischen H₂S-Sensor wurden hinsichtlich der geometrischen Strukturen Abmaße gewählt, die diesen zu einem echten **Mikrosensor** machen. Elektrodendurchmesser unter 25 µm, eine hauchdünne spezielle Membran mit sehr kleinem Durchmesser, extrem kurze Diffusionswege zur Arbeitselektrode, sowie vernachlässigbare Stoffumsätze an den Elektroden führen letztendlich zu *Ansprechzeiten (t_{90%}) bis hinunter zu wenigen hundert Millisekunden*. Zehrungseffekte des Sensors werden dabei stark zurückgedrängt. Die *Rührabhängigkeit des Sensors kann deshalb praktisch vernachlässigt werden*. Ein Anströmen der Sensormembran kann daher entfallen. Die äußeren geometrischen Abmaße des Mikrosensors im sensitiven Bereich von wenigen Mikrometern erlauben es darüber hinaus, *insitu* Messungen durchzuführen, ohne dabei bestehende Gleichgewichte oder Konzentrationsgradienten nennenswert zu zerstören. Letzteres ist besonders wichtig, wenn Messungen in Schlämmen oder sedimentähnlichen Strukturen durchgeführt werden sollen.

Technische Daten für alle H₂S-Mikrosensorköpfe unabhängig vom Sensordesign *)

- ☞ Meßprinzip: amperometrischer, membranbedeckter Sensor
- ☞ 3 Sensorelektroden
- ☞ vorgegebene Polarisationsspannung erforderlich
- ☞ Betriebsbereitschaft nach Polarisationszeit von ca. 5...15 Minuten
- ☞ Anströmung oder Rühren ist nicht erforderlich, praktisch keine Zehrung
- ☞ Konzentrationsbereiche: - Typ I: 0,05 bis 10 mg/l H₂S
- Typ II: 0,5 bis 50 mg/l H₂S
- Typ III: 0,01 bis 3 mg/l H₂S
und weitere auf Anfrage
- ☞ Genauigkeit des Sensors: besser als 2% vom Meßwert
- ☞ Messungen im Temperaturbereich von 0°C bis 30°C und bei pH-Werten von 0 bis 8,5
- ☞ Ansprechzeiten: t_{90%}: bis hinunter zu wenigen hundert Millisekunden
(Anmerkung: Die Ansprechzeiten, die auf der Anzeige eines Gerätes oder mit Hilfe einer nachgeschalteten Elektronik wahrgenommen werden, können durch notwendige Puffermaßnahmen länger erscheinen. Dadurch wird aber das Ansprechverhalten des eigentlichen Sensorkopfes nicht beeinträchtigt.)
- ☞ Lebensdauer je nach H₂S-Belastung und Matrix ca. 5...9 Monate
- ☞ Druckstabilität wahlweise bis 7 bar oder 600 bar
- ☞ keine Querempfindlichkeiten gegenüber:
Kohlendioxid (bis 25,38 vol.%), Methan (bis 5,78 vol.%), Wasserstoff (bis 0,544 vol.%), Ammoniak (bis 1000 ppm(v)), Kohlenmonoxid (bis 92 ppm(v)), Schwefelkohlenstoff (bis 5 vol.%), organische Lösungsmittel (max. 20 Vol.%), Essigsäure (bis 1 mol/l), Dimethylsulfid, HCN
- ☞ geringe Querempfindlichkeit gegenüber SO₂ (bei pH<4): 100 ppm SO₂ = 1 ppm H₂S und gegenüber Chlor: 50 ppm Cl₂ = 1 ppm H₂S
- ☞ keine Beeinflussung des Meßsignals bei Salzkonzentrationen bis 40 g/l

*) Änderungen, die dem technischen Fortschritt dienen, behalten wir uns vor.

Vergleich des amperometrischen H₂S-Mikrosensors mit anderen H₂S-Meßsystemen

Der *amperometrische Mikrosensor* bietet neben den *Ionensensitiven Elektroden* die einzige Möglichkeit, H₂S/Sulfid *insitu* ohne Probenahme zu bestimmen. Darüber hinaus ist auch die *Methylenblau-Methode* als spektralphotometrisches Verfahren, welches nicht für die *insitu*-Analyse geeignet ist, weit verbreitet.

Die *Methylenblau-Methode* hat mit ca. 0,06 bis 1 mg/l ohne Verdünnungsschritte jedoch einen nur sehr eingeschränkten Meßbereich. In trüben Proben ist das Verfahren nicht anwendbar und auch die beobachteten Standardabweichungen von 5...10% (in Ringversuchen häufig noch darüber) bieten keine ausreichende Sicherheit bei der Analyse. Unvermeidbare Fehler bei der Probenahme machen das Ergebnis zusätzlich unsicher. Ein weiterer entscheidender Nachteil dieser Methode ist jedoch, daß die Probe mit einem sauren Reagens versetzt werden muß, welches zum Aufschluß in der Probe vorhandener ausgefällter Schwermetallsulfide und somit zu einem Mehrbefund führen kann. Wenn es um eine Gefährdungsabschätzung durch in der Probe gelöstes Sulfid/Hydrogensulfid geht (wie fast immer), ist das mit Sicherheit nicht erwünscht. Insofern stellt diese DIN-Methode (auch neuere Verfahren lösen dieses Problem noch nicht), eine sehr zweifelhafte Methode dar. In Abwässern kommen zudem häufig Tenside vor und auch Abbauprodukte oxidierteter Sulfide (z.B. Na₂S₂O₃), die eine erhebliche Verfälschung des Analyseergebnisses herbeiführen können.

Auch *Ionensensitive Elektroden* (ISE) weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Sie können nur Ionenaktivitäten messen und nicht die analytisch allein interessierenden Ionenkonzentrationen. Mit einer ISE kann man nur im pH-Bereich von 14 bis maximal 7,5 messen, wobei mit sinkenden pH-Werten der Anteil des Sulfids am Gesamtsulfidgehalt stetig sinkt. Hinzu kommt noch eine Meßunsicherheit aufgrund des im Diaphragma der Bezugselektrode auftretenden Diffusionspotentials. Bereits 1 mV (eine Konzentrationsdekade entspricht knapp 30 mV) macht aber bereits einen aus der Nernst-Gleichung errechenbaren Fehler von 8% aus. Wenn man berücksichtigt, daß in stark sauren oder stark alkalischen Lösungen aufgrund der Beweglichkeit von OH⁻ und H⁺ Diffusionspotentiale bis zu 10 mV auftreten können, wird deutlich, welchen großen Einfluß dieser Fehlerfaktor auf das Ergebnis haben kann. Weiterhin nachteilig ist es, daß beim Sprung von höheren zu niederen Konzentrationen lange Einstellzeiten des Potentials abgewartet werden müssen, da kein Stoffabbau - wie etwa bei amperometrischen Sensoren - erfolgen kann. Hin und wieder ist es auch störend, daß längere Aktivierungsphasen in sulfidhaltigen Lösungen notwendig sind.

Der *amperometrische Mikrosensor* weist derartige Nachteile nicht auf. Mit diesem Sensor kann man in einem pH-Bereich von 0 bis 8,5 messen. Er deckt damit den in natürlichen Gewässern vorkommenden pH-Bereich besser ab und ermöglicht auch die direkte *insitu*-Messung in sauren Proben, wie z.B. Braunkohlenseen. Durch die Miniaturisierung des Sensors arbeitet dieser praktisch zehrungsfrei aufgrund nur sehr geringer Stoffumsätze. Ein zusätzlicher Rührer, wie er bei Clark-Sensoren ansonsten üblich ist, wird deshalb nicht benötigt. Der Sensor muß vor dem Einsatz auch nicht längere Zeit in sulfidhaltige Lösungen getaucht werden, wie das bei ISE's üblich ist. In der Ansprechzeit ist der amperometrische Sensor den kommerziell erhältlichen ISE's deutlich überlegen. Die Empfindlichkeit des amperometrischen Sensors ist außerdem wesentlich höher. Konzentrationsauflösungen bis zu 3 µg/l sind prinzipiell möglich, während aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit des Meßsignals bei ISE's nur eine deutlich schlechtere Auflösung (maximal 50 bis 100 µg/l) beobachtet werden kann.

Vergleich der DIN-Methode (Methylenblau) mit dem amperometrischen H₂S-Mikrosensor

Kriterium	Methylenblaumethode	Amperometrischer Mikrosensor
Was wird erfaßt ?	gelöstes H ₂ S, Sulfid und Hydrogensulfid, schwer lösliche Metallsulfide sofern Sie durch die analysenbedingte pH-Wertänderung aufgelöst werden	in Flüssigkeiten gelöstes H ₂ S, so daß durch parallele pH-Messung eine Bestimmung von H ₂ S und Gesamtsulfid in einem Schritt möglich ist
Welche Proben können vermessen werden ?	klare, ungefärbte Lösungen, die frei von Schwebstoffen sind	klare, trübe, gefärbte, stark salzhaltige, schlammartige und pastöse Proben, Schlämme
Genauigkeit	± 5...10%	± 1%
Meßbereich	0,1 ... 1 mg/l andere Meßbereiche sind nur durch fehlerbehaftete Verdünnungsschritte zugänglich	Typ I: 0,05...10 mg/l H ₂ S Typ II: 0,5 ... 50 mg/l H ₂ S Typ III: 0,01 ... 3 mg/l H ₂ S (andere auf Anfrage)
Bestimmungsgrenze	0,04 ... 0,06 mg/l	Ca. 0,002 mg/l
Auflösung des Meßsignals	variabel, ca. 50 µg/l-Schritte im Bereich von 0,06 ... 1 mg/l	je nach Sensortyp bis zu 1 µg/l-Schritte
Ortsauflösung des Meßsignals	Durchschnittswert aus einem Volumen von ca. 50...200 ml	hochortsauflösend im µl-Bereich
Querempfindlichkeiten und Störungen	gefärbte Lösungen, Schwebstoffe, trübe Lösungen, höhere Salzgehalte, Tenside, Thiosulfat	SO ₂ im pH-Bereich von 0...4 (1 mg/l H ₂ S wird durch 100 mg/l H ₂ S vorgetäuscht), organische Flüssigkeiten, wenn der Anteil 20-Vol.% überschreitet
Chemikalienverbrauch	Reagenzien: N,N-Dimethyl-p-phenylendiammin (DMPD, giftig !), FeCl ₃ als Oxidationsmittel und eventuell Cd- oder Zn-Salz als Konservierungsmittel	keiner
Zeitbedarf für eine Analyse	je nach verwendeter Analysenvorschrift 20...120 Minuten (Reaktionszeit zur vollständigen Ausbildung des Farbstoffes) ohne Ansetzen von Chemikalien, Probennahme und Aufnahme einer Kalibrierkurve	Wenige Sekunden bei Erwerb eines bereits kalibrierten Sensors
Vorbereitungszeit für eine Analyse	ca. 15 Minuten (ohne Kalibrierung) für 3 Analysen	ca. einmalig 5 Minuten (Polarisationszeit des Sensors)
Probennahmewendigkeit	Ja	nein, insitu-Messung möglich
Online-Messung	nein	Ja

Ausführungsformen von amperometrischen H₂S-Mikrosensoren

1.) Laborsensor mit integrierter Elektronik



Dieser Sensor ist für die Anwendung im Labor und im einfachen Feldbetrieb entwickelt worden und wurde auf die angebotenen Meßgeräte abgestimmt. Der Sensor verfügt über ein Titanhousing, einen wasserdichten Steckeranschluß (IP 68), einen austauschbaren Sensorkopf und eine abschraubbare Schutzkappe (auf eigenes Risiko - kein Ersatz bei mechanischer Zerstörung). An diesen Sensor können folgende Sensorköpfe angeschlossen werden: die H₂S-Standardsensorköpfe Typ I (0,05...10 mg/l H₂S), Typ II (0,5...50 mg/l H₂S) und Typ III (0,01...3 mg/l H₂S) sowie weitere auf Anfrage und außerdem der Sauerstoffsensorkopf (0...200% Sättigung). Der Sensorkopfwechsel erfolgt sehr einfach durch Abziehen und Aufstecken des Sensorkopfes durch den Kunden vor Ort, wobei kein Wasser in die Steckerverbindung eindringen darf.

2.) Flachwassersensor für Unterwassersonden



Der Flachwassersensor ist für den Einsatz in Kombination mit sogenannten CTD-Sonden bis 100 Meter Wassertiefe entwickelt worden. Deshalb verfügt er auch bereits über einen Unterwasserstecker vom Typ wet con BH-4-MP. Weitere Merkmale sind die integrierte Elektronik, das Titanhousing sowie der austauschbare Sensorkopf. An diesen Sensor können folgende Sensorköpfe angeschlossen werden: die H₂S-Standardsensorköpfe Typ I (0,05...10 mg/l H₂S), Typ II (0,5...50 mg/l H₂S) und Typ III (0,01...3 mg/l H₂S) sowie weitere auf Anfrage und außerdem der Sauerstoffsensorkopf (0...200% Sätt.). Der Sensorkopfwechsel erfolgt sehr einfach durch Abziehen und Aufstecken des Sensorkopfes durch den Kunden vor Ort, wobei kein Wasser in die Steckerverbindung eindringen darf.

Einsatzmöglichkeiten von amperometrischen H₂S-Mikrosensoren

1. Einsatz im Labor:
 - Laborsensor mit integrierter Elektronik
 - + Meßgerät mit Kabel
 - + pH-Meßgerät inkl. Temperaturfühler

2. Feldmessungen bis 1 m Wassertiefe:
 - a) Laborsensor mit integrierter Elektronik
 - + Meßgerät mit Kabel oder
 - b) H₂S-Sonde mit Sensoren für H₂S (Flachwasser), pH, Tiefe (Druck), Temperatur
 - + Mehrleiterkabel
 - + Laptop/Notebook
 - + Software

3. Online insitu Messungen bis maximal 100 Meter Wassertiefe:
 - a) H₂S-Sonde mit Sensoren für H₂S (Flachwasser), pH, Tiefe (Druck), Temperatur
 - + Mehrleiterkabel
 - + Laptop/Notebook
 - + Software oder
 - b) Ausstattung einer vorhandenen Sonde, die über einen freien Kanal für den H₂S-Sensor und außerdem mindestens schon über Sensoren für pH, Temperatur und Druck verfügt, mit einem Flachwassersensor,
 - + Integration der Formeln für die Gesamtsulfidberechnung in die Software

Orientierungshilfe bei der Auswahl des geeigneten Sensortyps („µg/l-Tabelle“)

Sensortyp	Meßbereich H ₂ S [mg/l]	Auflösung des Meßsignals [µg/l Gesamtsulfid pro mV] bei				
		pH=1 bis 5 (100% H ₂ S)	pH=6,0 (89,2% H ₂ S)	pH=7,0 (45,3% H ₂ S)	pH=8,0 (7,7% H ₂ S)	pH=8,5 (2,5% H ₂ S)
I	0,05...10	25	28,0	55,2	324,7	1000,0
II	0,5...50	125	140,0	275,9	1623,4	5000,0
III	0,01...3	7,5	8,4	16,6	97,4	300,0

Anhand der Tabelle läßt sich die bei den jeweiligen pH-Werten maximal zu vermessende Gesamtsulfidkonzentration errechnen. Ein Beispiel: Bei einem erwarteten pH-Wert von 7,0 und einer maximal zu erwartenden H₂S-Konzentration von 3,0 mg/l sowie einer mindestens erforderlichen Auflösung von 12 µg/l Gesamtsulfid pro mV müßte Sensor III ausgewählt werden. Der Endwert von Sensor III beträgt 3,0 mg/l H₂S. Bei pH = 7 liegen 45,3% des Gesamtsulfids in Form von H₂S vor. Einer maximal zulässigen H₂S-Konzentration von 3,0 mg/l entspricht damit bei pH = 7 eine Gesamtsulfidkonzentration von 6,62 mg/l.

$$\text{Max. meßbare Gesamtsulfidkonz. [mg/l]} = c_{\text{H}_2\text{Smax}} \times 100 : x_{\text{H}_2\text{S}} [\%] = 3,0 \times 100 : 45,3 = 6,62 \text{ mg/l}$$

Orientierungshilfe bei der Auswahl des geeigneten Sensortyps („µmol/l-Tabelle“)

Sensortyp	Meßbereich H ₂ S [µM]	Auflösung des Meßsignals [µM Gesamtsulfid pro mV] bei				
		pH=1 bis 5 (100% H ₂ S)	pH=6,0 (89,2% H ₂ S)	pH=7,0 (45,3% H ₂ S)	pH=8,0 (7,7% H ₂ S)	pH=8,5 (2,5% H ₂ S)
I	1,56...312	0,78	0,87	1,72	10,13	31,2
II	15,6...1556	3,9	4,36	8,59	50,52	155,6
III	0,31...93,6	0,23	0,26	0,52	3,04	9,63

Anhand der Tabelle läßt sich die bei den jeweiligen pH-Werten maximal zu vermessende Gesamtsulfidkonzentration errechnen. Ein Beispiel: Bei einem erwarteten pH-Wert von 7,0 und einer maximal zu erwartenden H₂S-Konzentration von 93,6 µM sowie einer mindestens erforderlichen Auflösung von 0,37 µM Gesamtsulfid pro mV müßte Sensor III ausgewählt werden. Der Endwert von Sensor III beträgt 93,6 µM H₂S. Bei pH = 7 liegen 45,3% des Gesamtsulfids in Form von H₂S vor. Einer maximal zulässigen H₂S-Konzentration von 93,6 µM entspricht damit bei pH = 7 eine Gesamtsulfidkonzentration von 206,6 µM.

$$\text{Max. meßbare Gesamtsulfidkonz. [µM]} = c_{\text{H}_2\text{Smax}} \times 100 : x_{\text{H}_2\text{S}} [\%] = 93,57 \times 100 : 45,3 = 206,6 \text{ µM}$$