

*Paul Jeroschewski ; Andreas Schmuhl*

## **Coulometrische Herstellung von Schwefelwasserstoff-Standardlösungen <sup>1</sup>**

### **Einleitung**

Für die Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Flüssigkeiten und Gasen existiert eine Reihe von Analysensystemen, die auf unterschiedlichen Methoden basieren. Bis auf die coulometrische und titrimetrische Methode sind alle anderen kalibrierbedürftig, so daß Standardlösungen benötigt werden. Auch zur Überprüfung der Richtigkeit von Analyseergebnissen sind H<sub>2</sub>S/Sulfid-Lösungen mit bekanntem Gehalt erforderlich. Aufgrund der großen Aktivität (Oxidation, Metallsulfidbildung) und starker Adsorptionsneigung von H<sub>2</sub>S ist die Stabilität, besonders von verdünnten Lösungen [1, 2], sehr gering. Bereits kleinste Mengen von Luftsauerstoff führen zur Oxidation von H<sub>2</sub>S [3] und damit zur Abnahme der ursprünglich eingestellten Konzentration. In gleicher Weise wirken Schwermetallspuren und Wandadsorptionseffekte. Während die Herstellung von H<sub>2</sub>S-Standardgasgemischen mit kommerziell verfügbaren Permeationseinrichtungen [4] und auch durch kathodische Reduktion aus Metallsulfiden [8] ohne besondere Probleme möglich ist, gestaltet sich die zuverlässige Erzeugung von H<sub>2</sub>S/Sulfid-Standardlösungen im Spurenbereich als ziemlich problematisch. Für den ppb-Bereich ist eine sichere Kalibrierung durch schrittweises Verdünnen einer Stammlösung kaum noch möglich.

Eine sichere Kalibrierung ist unter solchen Umständen nur durchführbar, wenn das H<sub>2</sub>S/Sulfid aus einer stabilen Bindungsform unmittelbar beim Kalibrieren freigesetzt wird und dieser Vorgang dynamisch erfolgt. Als relativ stabile Precursor für H<sub>2</sub>S/Sulfid wurden S-Methylisothiuroniumsulfat und Thioacetamid [5] getestet. Eine befriedigende Lösung des Problems kann auf diese Weise jedoch nicht erreicht werden. Wesentlich bessere Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn H<sub>2</sub>S/Sulfid durch eine elektrochemische Reduktion von Schwermetallsulfiden erzeugt wird. So versuchten KLOCKOW und TECKENTRUP [6] sowie SÖLLIG [7], durch elektrochemische Reduktion von Silbersulfid-Preßlingen Sulfid im Spurenbereich coulometrisch zu erzeugen. Als entscheidendes Problem erwies sich dabei die rasche Abreicherung des Silbersulfids an der Elektrodenoberfläche unter gleichzeitiger Bildung des entsprechenden Metalls. Als störende Konkurrenzreaktion läuft

<sup>1</sup> Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines Verbundprojektes mit der Universität Kiel vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert (Förderkennzeichen O2 WT 9074)

dann die Reduktion von Wasser ab, so daß die Stromausbeute für  $H_2S$ /Sulfid in undefinierter Weise sinkt. Eine kontinuierliche Herstellung von Standardlösungen ist somit ohne zwischenzeitliches Polieren der Elektrodenoberfläche nicht möglich und darüber hinaus nur für die Erzeugung mikromolarer Sulfidlösungen in geringer Menge geeignet.

Um die großen Vorteile der coulometrischen Generierung auch für  $H_2S$ /Sulfid-Lösungen zu nutzen, konzentrierten sich unsere Untersuchungen auf die Entwicklung von schwefelhaltigen Elektrodenmaterialien, die die beschriebenen Nachteile nicht aufweisen und eine kontinuierliche elektrochemische Erzeugung von Standardlösungen im ppm- und ppb-Bereich über einen langen Zeitraum zulassen.

### Experimentelles

Die verwendeten Lösungen wurden mit dreifach destilliertem Wasser hergestellt, vor Gebrauch stets 25 Minuten mit Argon entlüftet und im Ultraschallbad unter Vakuum entgast. Als Elektrolyt dienten  $KHSO_4$  bzw.  $H_2SO_4$  (Merck, p.a.). Für die voltammetrischen Untersuchungen des Generatorelektrodenmaterials wurde eine klassische Dreielektrodenzelle verwendet. Als Meßgerät diente ein Polarograph PA-4 (Laboratorni Pristroje, Prag). Die Herstellung der Generatorelektroden erfolgte durch Schmelzen bzw. Pressen eines Gemisches aus Schwefel, Kohlenstoff, Bleisulfid bzw. Quecksilbersulfid. Eine Aluminiumwendel und eine gesättigte Kalomelektrode dienen als Gegen- bzw. Referenzelektrode. Für Versuche in einem fließenden System kamen als Fördereinrichtung zwei parallel geschaltete Dosimaten, Typ 365 (Fa. Metrohm, Herisau) zum Einsatz. Die Fördergeschwindigkeit variierte von 0,5 bis 10 ml/min. Das Fließschema für die Generierung von  $H_2S$ /Sulfid-Standardlösungen ist aus Abb.1 ersichtlich. Abb.2 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Durchflußzelle. Die quantitativen Untersuchungen der coulometrisch erzeugten  $H_2S$ -Lösungen erfolgten in erster Linie mit einem neu entwickelten amperometrischen  $H_2S$ -Sensor [9]. Als Referenzmethoden fanden die Methylenblau-Methode [10-12] und für höhere Konzentrationen die iodometrische Titration [13] Anwendung.

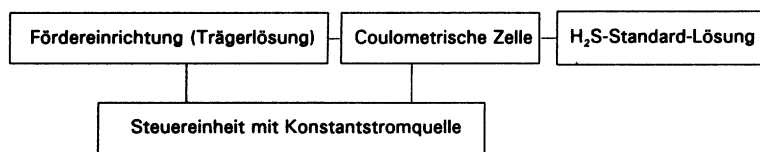


Abb. 1 Fließschema eines coulometrischen  $H_2S$ -/Sulfidgenerators

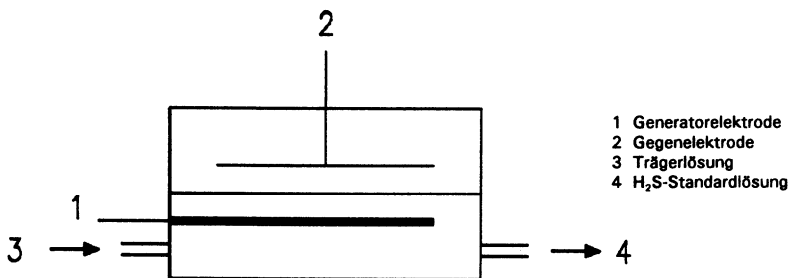


Abb. 2 Coulometrischer H<sub>2</sub>S-Generator

## Ergebnisse und Diskussion

### Untersuchungen zum Elektrodenmaterial

Als Elektrodenmaterialien wurden folgende Systeme mit Hilfe voltammetrischer Untersuchungen getestet:

- 1 Schwefel (auf einem elektrischen Leiter),
- 2 Schwefel/Kohlenstoff,
- 3 Schwefel/Kohlenstoff/PbS,
- 4 Schwefel/Kohlenstoff/HgS.

Aus den Strom / Spannungskurven geht hervor, daß alle genannten Elektrodenmaterialien prinzipiell geeignet sind, durch katodische Reduktion H<sub>2</sub>S zu liefern. Allerdings kann man in den ersten beiden Fällen nur geringe Stromdichten anwenden, um die störende Wasserstoffentwicklung zu vermeiden. Sie sind daher für den Einsatz in einer coulometrischen Durchflußzelle weniger gut geeignet.

HgS bzw. PbS als Elektrodenbestandteile bieten drei Vorteile: Erstens beginnt die Reduktion des jeweiligen Metallsulfids und damit die H<sub>2</sub>S-Entwicklung bereits bei einem Potential von ca. -0,35 V (vs. SCE), d.h. um 250 mV positiver gegenüber der Schwefelreduktion. Zweitens wird durch Blei bzw. Quecksilber die Wasserstoffüberspannung erhöht, was hier erwünscht ist. Dadurch sind Störungen erst bei Potentialen < - 0,9 V zu erwarten. Drittens kann das reduzierte Metall mit dem Schwefelanteil zum Metallsulfid reagieren und besitzt damit eine Mediatorfunktion. Diese Eigenschaften sind wichtige Voraussetzungen für die hohe Kapazität der Elektroden in bezug auf die H<sub>2</sub>S/Sulfid-Entwicklung. Der Kohlenstoffanteil garantiert eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials. Die Mengenverhältnisse im Elektrodenmisch können in einem weiten Bereich variiert werden.

### Coulometrische Erzeugung von H<sub>2</sub>S/Sulfid-Standardlösungen

Die Erzeugung von H<sub>2</sub>S-Standardlösungen erfolgte unter galvanostatischen Bedingungen in einer Durchflußzelle (Abb. 2). Mit Hilfe dieser Anordnung wurden an einer Schwefel/Kohlenstoff/HgS-Generatorelektrode (Länge: 27 mm, Durchmesser: 2,5 mm) H<sub>2</sub>S-Konzentrationen zwischen 8 ppb und 25 ppm bei Durchflußgeschwindigkeiten von 0,5 bis 10 ml/min hergestellt. Die Überprüfung der Richtigkeit der eingestellten Konzentrationen ergab mit der Methylenblau-Methode eine Stromausbeute von 96,5 % (s(rel.) = 0,36 %, f = 12) und mit dem amperometrischen Sensor von 99,8 % (s(rel.) = 0,35 %, f = 12) (Tab.1). Die Methylenblau-Methode weist offensichtlich einen geringen systematischen Fehler auf. Bei der H<sub>2</sub>S-Generierung im unteren ppb-Bereich muß auf mögliche Verunreinigungen durch Schwermetallspuren aus der Trägerlösung und sorgfältige Entfernung des gelösten Sauerstoffs geachtet werden. Weiterhin müssen geeignete Schläuche ausgewählt werden, um eine Sauerstoffpermeation durch die Schlauchwand zu verhindern.

**Tabelle 1** Daten zur coulometrischen H<sub>2</sub>S-Erzeugung

$c_{100\%}$ : berechnete H<sub>2</sub>S-Konzentration bei 100%-iger Stromausbeute  
 $c_{GM}$ : gefundene Konzentration mit Methylenblau-Methode  
 $c_{GS}$ : gefundene Konzentration mit amperometrischem Sensor  
 $v$ : Durchflußgeschwindigkeit  
 $I_G$ : Generatorstrom  
 $A_M$ : Stromausbeute bei Methylenblau-Methode  
 $A_S$ : Stromausbeute bei amperometrischem Sensor

Nr.	$c_{100\%}$ ppm	$v$ ml / min	$I_G$	$c_{GM}$ ppm	$A_M$ %	$c_{GS}$ ppm	$A_S$ %
1	0.5	4	188.5	0.48	96.0	0,498	99,6
				0.485	97.0	0,492	98,4
				0.485	97.0	0,496	99,2
				0.485	97.0	0,498	99,6
2	0.6	4	226.2	0.58	96.7	0,6	100.0
				0.575	95.8	0,595	99.2
				0.585	97.5	0,59	98.3
				0.575	95.8	0,591	98.5
3	0.7	4	264.0	0.69	98.6	0.693	99.0
				0.69	98.6	0.695	99.3
				0.685	97.8	0.690	98.6
				0.69	98.6	0.689	98.4
4	0.8	4	302.0	0.785	98.1	0.798	99.8
				0.795	99.4	0.789	98.6
				0.79	98.8	0.793	99.1
				0.79	98.8	0.795	99.4

Höhere Konzentrationen als 25 ppm H<sub>2</sub>S können bei entsprechender Dimensionierung der Generatorelektrode ohne weiteres erreicht werden.

Mit dem hier vorgestellten Generator kann man ohne Unterbrechung mindestens 40 Stunden bei einer Generatorstromstärke von 300 µA Schwefelwasserstoff erzeugen (2,24·10<sup>-4</sup> mol H<sub>2</sub>S), ohne daß eine Regenerierung der Generatorelektrode erforderlich ist. Nach Erschöpfung der Elektrode ist diese durch eine thermische Behandlung wieder regenerierbar. Das bei der katodischen Reduktion anfallende Quecksilber wird wieder gebunden, so daß erneut HgS entsteht und dem Reduktionsprozeß zugeführt werden kann.

Versuche zum Anfahrverhalten des Generators haben gezeigt, daß es je nach einzustellender Konzentration, Durchflußgeschwindigkeit und Ruhephase des Generators zwischen 30 und 60 Minuten dauert, bis sich die gewünschte Konzentration eingestellt hat. Adsorptionseffekte, Gleichgewichtseinstellung und Durchmischung sind die Einflußgrößen, die die Länge der Einfahrperiode bestimmen. Jedoch läßt sich mit einer kurzzeitig erhöhten H<sub>2</sub>S-Konzentration die Einstellzeit auf 15 bis 30 Minuten verkürzen. Neben der Erzeugung von H<sub>2</sub>S-Standards können auch Sulfid-Standards durch Zumischen von KOH- oder NaOH-Lösungen hergestellt werden.

Der H<sub>2</sub>S-Generator arbeitet temperaturunabhängig, ist einfach aufgebaut und läßt sich leicht bedienen. Damit bestehen gute Voraussetzungen für die sichere Kalibrierung - auch Vor-Ort - von amperometrischen und potentiometrischen H<sub>2</sub>S-Sensoren, FIA-Systemen sowie anderen H<sub>2</sub>S/Sulfid-Analyseneinrichtungen.

## Zusammenfassung

Es wird ein coulometrischer H<sub>2</sub>S/Sulfid-Generator vorgestellt, mit dem es erstmals möglich ist, ohne schrittweises, aufwendiges Verdünnen einer Sulfid- bzw. H<sub>2</sub>S-Stammlösung, genaue Standardlösungen vom Mikro- bis Millimol-pro-Liter-Bereich durch katodische Reduktion herzustellen. Eine Regenerierung bzw. ein Austausch der Generatorelektrode ist erst nach längerer Dauerbelastung erforderlich. Die Kalibriereinrichtung, die im Konzentrationsbereich von 8 ppb bis 25 ppm H<sub>2</sub>S getestet wurde, ist vielseitig einsetzbar und eignet sich auch für Vor-Ort-Kalibrierungen.

## Literatur

- [1] HOFFMANN, M.R.; LIM, B.C.: Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxygen: Catalysis by homogeneous metal - Phthalocyanine complexes. - In : Environ. Sci. Tech.- Washington 11 (1979).-S.1406
- [2] GRÜNERT, A.; BALLSCHMITER, K.; TÖLG, G. : Fluoreszenzanalytische Bestimmung von Sulfidionen im Spurenbereich. - In : Talanta.- Oxford 15 (1968). - S.451
- [3] LIU, C.H.; ZIELEN, D.M.; GRUEN, D.M.: Electrochemical generation and measurement of sulfide ion in molten LiCl-eutectic. - In : J. Electrochem. Soc.- New York 120 (1973). - S.67
- [4] BARRAT, R.S.: The preparation of standard gaseous mixtures. - In : The Analyst.-London 106 (1981).- S.817
- [5] MÜLLER, H.; MEINECKE, C.D.; MEINECKE, J.; TAUCHNITZ, J. : Sulfidanalytik in umweltrelevanten Materialien. - In : Wiss. Z. KMU Leipzig, Math.-Naturwiss. Reihe.-Leipzig 30 (1981) 1.-S.92

- [6] KLOCKOW, D.; TECKENTRUP, J. : Versuche zur coulometrischen Erzeugung von Sulfid-Eichlösungen im Mikro-mol-pro-Liter-Bereich. - In : Mikrochim. Acta.-Wien 1 (1982). - S.127
- [7] SÖLLIG, M. : Untersuchungen zur elektrochemischen Bestimmung von Schwefelwasserstoff. Rostock, Universität, Fachbereich Chemie, Dissertation, 1986
- [8] KOBER, R.; BARTOSCH, U.; WODAUSCH, U. : Kalibrier- und Prüfgaserzeugung. - DD 222 353
- [9] JEROSCHEWSKI, P.; HAASE, K. : persönliche Mitteilung
- [10] FONSELIUS, S.H. : Determination of hydrogen sulfide. - In : Methods of seawater analysis/Hrsg. M. Grasshoff, K. Erhardt und K. Kremling.- Weinheim : Verl. Chemie, 1983. - S.73
- [11] RÖHDE, K.; NEHRING, D. : Bestimmung von Schwefelwasserstoff. - In : Geodätische und geophysikalische Veröffentlichungen. - Berlin Reihe IV (1979) Heft 27. - S.27
- [12] RAUH, W.; HAMMJE, K.: H<sub>2</sub>S-Bestimmung in atmosphärischer Luft - Verbesserungen des Methylenblauverfahrens. - In : Z. ges. Hyg.-Berlin 29 (1983). - S.159
- [13] Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, 2. Auflage, Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977

**Verfasser:**

Prof.Dr.rer.nat. Paul Jeroschewski  
 Dipl.-Chem. Andreas Schmuhl  
 Universität Rostock  
 Fachbereich Chemie  
 Buchbinderstraße 9  
 PF 999  
 O-2500 Rostock 1