

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①1 **DE 3701727 A1**

②1 Aktenzeichen: P 37 01 727.6  
②2 Anmeldetag: 22. 1. 87  
④3 Offenlegungstag: 4. 8. 88

⑤1 Int. Cl. 4:  
**G 01 N 27/42**  
G 01 N 27/30  
G 01 N 1/24  
G 01 N 33/18

DE 3701727 A1



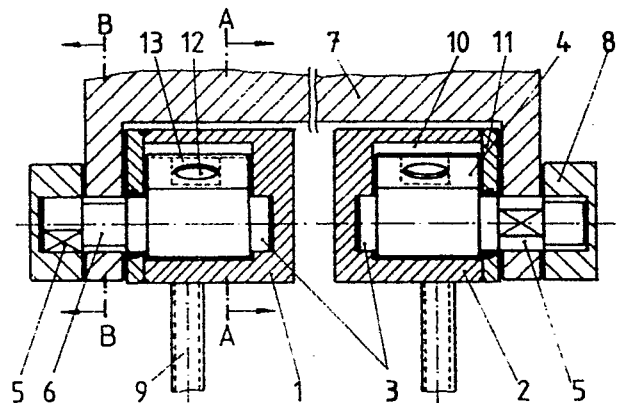
⑦1 Anmelder:  
Conducta Gesellschaft für Meß- und Regeltechnik  
mbH & Co, 7016 Gerlingen, DE

⑦4 Vertreter:  
Otte, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 7250 Leonberg

⑦2 Erfinder:  
Cammann, Karl, Prof. Dr., 8000 München, DE; Ege,  
Guido, Dipl.-Chem., 7939 Öpfingen, DE

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur coulometrischen Bestimmung von freiem Chlor u. dgl. in Flüssigkeiten oder Gasen

Bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur coulometrischen Bestimmung von freiem Chlor, insbesondere in der Form von Hypochlorit und hypochloriger Säure, von Chlordioxid, Ozon u. dgl. in Flüssigkeiten oder Gasen, wird vorgeschlagen, die Analysensubstanz mittels eines Gasstroms aus einem auf einem vorgegebenen pH-Wert gepufferten Probengefäß in die coulometrische Meßzelle zu überführen und dort die Messung durchzuführen, vorzugsweise mittels eines Redox-Elektrolyten.



DE 3701727 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur coulometrischen Bestimmung von freiem Chlor (Hypochlorit, Hypochlorige Säure), Chlordioxid, Ozon u. dgl. in Flüssigkeiten oder Gasen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die flüchtige Analysensubstanz mittels eines inerten Gasstroms ( $N_2$ ) aus einem Probengefäß (11) in die coulometrische Meßzelle (12) überführt und dort die Messung durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Analysensubstanz zusammen mit dem Trägergas in das Probengefäß unter Druck eingeführt und, gegebenenfalls nach Reaktion und Umwandlung durch einen elektrolytischen Puffer im Probengefäß, in die coulometrische Meßzelle übertrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flüchtige Analysensubstanz zusammen mit dem Trägergas durch eine von der coulometrischen Meßzelle ausgehende Saugwirkung aus dem Probengefäß in diese überführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert im Probengefäß zur Selektivitätseinstellung geändert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die das Meßergebnis angegebenden Strom-Zeit-Kurven der potentiostatisch-coulometrischen Meßzelle automatisch integriert werden und das Ergebnis in ppm oder dgl. direkt angezeigt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, daß in der coulometrischen Meßzelle (12) ein reversibles Redox-System mit hoher Austauschstromdichte an der Arbeitselektrode ( $J_2/J^-$ ;  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) die Analysensubstanz reduziert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß die Proben dosierung in die Probenzelle (11) gepulst (intermittierend) oder kontinuierlich erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung des Chlorgehalts in Luft oder anderen Gasen in Verbindung mit einer Absaugung durch eine der geschlossenen coulometrischen Meßzelle zugeordneten Pumpe im Zuführungsbereich der Analysensubstanz ein Bypass angeordnet ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–8, dadurch gekennzeichnet, daß die pH-Einstellung in der Probenzelle, insbesondere zur Selektivierung der Analysensubstanz über eine Pufferzudosierung, über Ionenaustauschermaterial oder über Elektrolyse erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–9, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des die Zudosierung der Probe aufnehmenden Probengefäßes (11) mindestens unterstützend eine Ultraschallaustreibung der zu messenden Substanz vorgenommen wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Selektivierung der Analysensubstanz anstelle von oder ergänzend zu der Wahl des pH-Werts in der Probenzelle unter Verzicht auf einen Redox-Elektrolyten in der Meßzelle (12) ein definiertes Elektrodenpotential angelegt wird oder ein geeigneter Redox-Elektrolyt in geeigneten Mischungsverhältnissen mit entspre-

chend unterschiedlichen Reduktionseigenschaften ausgewählt wird.

12. Vorrichtung zur coulometrischen Bestimmung von freiem Chlor (Hypochlorit, Hypochlorige Säure), Chlordioxid, Ozon u. dgl. in Flüssigkeiten oder Gasen, zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–11, dadurch gekennzeichnet, daß der coulometrischen Meßzelle (12) ein Probengefäß (11) vorgeschaltet ist, welches einen Puffer mit vorgegebenem pH-Wert enthält und in welches die Analysensubstanz zudosiert wird, und daß das Probengefäß (11) Mittel (Rohr 21) zur Zuführung eines Trägergases (Stickstoff) und Mittel (Verbindungsrohr 22) zur Überführung der im Trägergas gelösten, gegebenenfalls reagierten oder umgewandelten Analysensubstanz in die coulometrische Meßzelle aufweist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Probengefäß (11) Zudosierungsmittel (22) für die permanente oder gepulste Zugabe der Analysensubstanz aufweist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Zudosierungsmittel eine Bypass-Schaltung aufweisen in Verbindung mit einer an die hermetisch abgeschlossene coulometrische Meßzelle (12) angeschlossenen Saugvorrichtung (Pumpe 24), zur Bestimmung des Chlorgehalts in Luft und sonstigen Gasen.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12–13, dadurch gekennzeichnet, daß die coulometrische Meßzelle (12) eine Arbeitselektrode in Form eines Platin-Drahtnetzes (14), eine von der Meßlösung mit einem Diaphragma abgetrennte Gegenelektrode (15) und ein Bezugssystem (13) beliebiger Art enthält.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12–15, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßlösung in der coulometrischen Meßzelle (12) einen Hilfselektrolyten als Redox-System enthält.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12–16, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Probengefäßes (11) eine Ultraschalleinrichtung angeordnet ist zur unterstützenden Austreibung der zu messenden Substanz in Verbindung mit einer der Meßzelle (12) zugeordneten Saugvorrichtung.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12–17, dadurch gekennzeichnet, daß im Zudosierungsbereich der Analysensubstanz eine pH-Elektrode angeordnet ist zur Unterscheidung und Erfassung der Anteilsanteile bestimmter Stoffe ( $HOCl$ ,  $OCl$ ) in der Analysensubstanz.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12–18, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial der coulometrischen Meßzelle Edelmetall, Kohle, Katalysatorüberzug oder -material (Rutheniumoxid) ist und die Elektrode die Form eines Netzes, von Fasern, Draht oder einer Aufschlammung aufweist.

Beschreibung

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren nach der Gattung des Hauptanspruchs und einer Vorrichtung nach der Gattung des Anspruchs 12. Bei vielen industriellen Verfahren und wassertechnischen Anlagen

(Leitungswasser, Wasser in Schwimmbädern u. dgl.) ist die Bestimmung des Chlorgehalts erwünscht oder notwendig. So ist es bekannt, für einige Anwendungsfälle sogenannte photometrische Analysatoren einzusetzen, die allerdings von der Kostenseite sehr aufwendig sind. Es ist auch bekannt, einfache potentiometrische oder ampèrometrische Einrichtungen zu verwenden, die jedoch für eine Vielzahl von Messungen nicht hinreichend genau arbeiten, von anderen Komponenten in dem zu untersuchenden Medium beeinflusst werden können sowie durch Drifteinflüsse, schwankende Probenkonzentration, Temperatureinflüsse u. dgl. gestört werden können. Darüber hinaus sind alle bisher verwendeten Methoden eich-bedürftig, was zu großen Problemen führt, da es keine stabilen Eichlösungen gibt.

Grundsätzlich erstreben die bekannten coulometrischen Bestimmungsmethoden an der Arbeitselektrode einen hundertprozentigen Stoffumsatz. Liegt die zu bestimmende Spezies in einem stöchiometrisch eindeutigen Zustand vor und kann elektrochemisch durch Reduktion oder Oxidation in einen anderen definierten Zustand quantitativ überführt werden, so ist es möglich, die Konzentration der Spezies ohne Eichung über die Größe der verbrauchten Ladungsmenge nach dem Faradayschen Gesetz zu ermitteln, nach folgender Formel:

$$Q = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F,$$

wobei  $Q$  die Ladungsmenge ( $i \times t$ ) ist,  $m$  die eingesetzte Masse,  $z$  die Zahl der pro Formeleinheit umgesetzten Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante,  $M$  die Molmasse und  $t$  die Elektrolysezeit.

Die Bedingung für eine störungsfreie Bestimmung auf dieser einfachen coulometrischen Basis ist jedoch die Abwesenheit von anderen Redoxsystemen, die bei der angelegten Spannung ebenfalls umgesetzt werden, was einer Stromausbeute unter 100% entspricht.

Bei der Coulometrie bei konstantem Potential ergibt sich die verbrauchte Ladungsmenge aus dem Integral des Stroms über die Elektrolysedauer. Die Stromkurve stellt sich durch Verarmung der elektroaktiven Spezies wegen des elektrochemischen Umsatzes wie folgt dar:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-kt}, \text{ mit } k = \frac{A \cdot D}{V \cdot \delta}.$$

Bei dieser Formel ist

- $i_0$  = Strom bei Beginn der Elektrolyse,
- $i_t$  = Strom zur Zeit  $t$ ,
- $A$  = Elektrodenoberfläche,
- $D$  = Diffusionskoeffizient,
- $V$  = Volumen der Elektrolyselösung,
- $\delta$  = Nernst-Schichtdicke.

Die Elektrolysezeiten können durch Maximierung des Faktors  $k$  minimiert werden. Hierbei ist der apparative Aufbau so getroffen, daß in einer Membranmeßzelle mindestens zwei Elektroden, nämlich eine Arbeitselektrode und eine Bezugselektrode (galvanische Meßmethode) angeordnet sind, wobei bei Einhaltung eines konstanten Potentials Chlor reduziert und der hierbei erzeugte Strom gemessen wird. Der Nachteil dieser bekannten Coulometrie bei konstantem Arbeitspotential (Buch von Naumann-Heller "Untersuchungsmethoden in der Chemie", Thieme-Verlag 1986) besteht in der ho-

hen Querselektivität gegenüber anderen Substanzen, beispielsweise Sauerstoff, Monochloramin (gebundenem Chlor), wobei auch Abhängigkeiten von der Leitfähigkeit und der Temperatur auftreten.

Auch im Übergang zur sogenannten ampèrometrischen Meßmethode unter Hinzufügung einer dritten Elektrode ergibt sich kein hundertprozentiger Stoffumsatz, sondern das Meßergebnis ist eine Funktion der Durchflußrate und nur bei geringem Stoffumsatz proportional zum Durchfluß, wobei zusätzliche unerwünschte Abhängigkeiten zur Konzentration und zur Temperatur auftreten und wieder geeicht werden muß.

In diesen Bereich gehört auch der aus der US-PS 37 61 376 bekannte coulometrische Analysator, bei dem in einem gemeinsamen Meßblock durch drei verschiedene Bohrungen drei Meßzellen gebildet sind, in welchen sich die Arbeitselektrode, eine Hilfselektrode aus Platin und eine Bezugselektrode befinden. Die einzelnen Zellen sind so angelegt und über Querkanäle miteinander verbunden, daß aus einem zusätzlichen Gefäß mit Elektrolyt ein ständiger Elektrolytdurchfluß mit Überlauf an anderer Stelle erfolgt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die eingangs genannte galvanische Meßmethode, die als eine der Möglichkeiten zur Bestimmung von elektroaktiven Verbindungen mit sogenannten Brennstoffzellen ebenfalls zu dem coulometrischen Verfahren gehört, beschrieben ist in dem Aufsatz von Cammann in der Zeitschrift *Analyt. Chem.* 216 (2), 294 (1966). Bei diesen galvanischen Brennstoffzellen sind die beiden hier lediglich verwendeten Elektroden durch einen Stromschlüssel voneinander getrennt, wobei die Anode des Systems häufig aus Aktivkohle oder Kohlefasern besteht und die Reduzierung der zu bestimmenden Spezies an der meist aus Platin bestehenden Kathode erfolgt. Nachteilig bei der direkten elektrochemischen Reduktion von Hypochlorit oder  $\text{Cl}_2$  ist die Irreversibilität der Elektrodenreaktion, die hohe Überspannungen benötigt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte coulometrische Meßverfahren zur Bestimmung von Chlor so zu verbessern, daß bei Wegfall jeglicher Querselektivität und der meisten, weiter vorn genannten zusätzlichen Abhängigkeiten eine besonders genaue Bestimmung des freien Chlors, aber auch von Chlordioxid, Ozon u. dgl. ohne Eichung möglich ist.

Die Erfindung basiert dabei auf der Erkenntnis, bei der coulometrischen Bestimmungsmethode zur Erzielung eines schnelleren Umsatzes (da eine hundertprozentige Umsetzung erforderlich ist) mit einem zusätzlichen Hilfselektrolyten (Redoxsystem) mit hoher Austauschstromdichte an der verwendeten Arbeitselektrode zu arbeiten, welches vom Chlor oxidiert wird und selbst an der Elektrode mit geringerer Überspannung reduziert werden kann, aufgrund des ihm eigenen schnelleren Reduktionsverhaltens. Aber auch hier ist nachteilig, daß im Meßergebnis alle Ionen angezeigt werden, die das Hilfsreduktionssystem zu oxidieren vermag, also beispielsweise Monochloramin als gebundenes Chlor, welches auch weiter zum Dichloramin und Trichloramin reagieren kann. Zusätzlich zur Bezugselektrode (Silber/Silberchlorid) befindet sich in der Meßlösung eine über ein sehr dichtes Diaphragma getrennte Platinelektrode, damit bei der Reduzierung des Redoxsystems (Jod zu Jodid) kein Kreislauf entsteht. Nachteilig ist die erforderliche Probendosierung und die sich ergebende Verschmutzung des Elektrolyten, der daher dauernd gewechselt werden muß.

Die Erfindung löst diese Aufgabe mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs sowie des Anspruchs 12 und hat den Vorteil, daß durch die Übertreibung mit einem inerten Gas aus einem vorgeschalteten Probengefäß in das eigentliche Meßgefäß eine Separation von allen Störungseinflüssen möglich ist. Der das freie Chlor in Form der leicht flüchtigen Hypochlorigen Säure (HOCl) führende Gasstrom, bevorzugt Stickstoffstrom, enthält keine Matrices und keine Störkomponenten und auch keine sonstigen Substanzen, wie sie sich beispielsweise in einem komplexen Wasser befinden, die an der Elektrode reduziert werden können bzw. das Jod als Redoxsystem reduzieren bzw. Jodid oxidieren würden.

Vorteilhaft ist ferner, daß die Zugabe der zu messenden Spezies in die separat vorgesehene Probenzelle permanent oder intermittierend, also gepulst erfolgen kann, wobei durch die spezielle pH-Einstellung im Probengefäß die Möglichkeit von Querselektivitäten schon an dieser Stelle beseitigt werden kann.

Ein besonderer Vorteil vorliegender Erfindung besteht noch darin, daß sich diese Bestimmung von Chlor auch im on-line-Verfahren gut eignet, da es ohne Eichung funktioniert, unter der Voraussetzung, daß die Überführung der Hypochlorigen Säure quantitativ durchgeführt werden kann. Dabei ist das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich genauer als die weiter vorn erwähnten anderen coulometrischen Bestimmungsverfahren.

Schließlich ist bei der Erfindung noch von besonderer Bedeutung, daß durch die Überführung von HOCl mit einem Gas, vorzugsweise  $N_2$  und durch die Einstellung des pH-Gradienten im Probengefäß eine Unterscheidung von freiem und gebundenem Chlor möglich ist, also entweder das eine oder, falls gewünscht, auch das andere gemessen werden kann, mit hoher Selektivität und vor allen Dingen hoher Genauigkeit.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen der Erfindung möglich. Besonders vorteilhaft ist die Pufferung der Meßlösung im Meßgefäß, in welches die Hypochlorige Säure vorzugsweise durch einen Stickstoffstrom als Trägergas übertrieben wird, im alkalischen bis stark alkalischen Bereich, also beispielsweise mit Puffer pH 9, damit auf diese Weise, falls eine Umsetzung der Hypochlorigen Säure nicht sofort erfolgt, diese in der Lauge gelöst wird.

#### Zeichnung

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:

**Fig. 1** eine mögliche Ausführungsform einer potentiostatischen coulometrischen Meßzelle mit Separation des freien Chlors in schematisierter Darstellung und

**Fig. 2** in Form von Diagrammen Strom-Zeit-Kurven verschiedener Konzentrationen freien Chlors, die mit HOCl-Abtrennung durch einen Stickstoffstrom aus der Probenlösung ausgetrieben und in das Meßgefäß eingebracht sind;

**Fig. 3** den Einfluß verschiedener Säuren in der Probenvorlage (Probengefäß) auf die Ausbeute an Hypochloriger Säure in der Meßzelle und schließlich

**Fig. 4** ebenfalls in Form von Diagrammverläufen den Einfluß des Stickstoffstroms auf die HOCl-Ausbeute in

der Meßzelle als Abhängigkeit des coulometrischen Signals vom Stickstofffluß.

#### Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Der Grundgedanke vorliegender Erfindung besteht darin, aus einem der Meßzelle oder dem Meßgefäß vorgeschalteten Probengefäß das freie Chlor aus der Matrix mittels eines Gasstroms zu entfernen und in die Meßzelle zu übertreiben, in welcher das Analysengas (Trägergas) mit dem Chlor (genauer gesagt mit der mitgeführten Hypochlorigen Säure) sofort quantitativ umgewandelt wird in Wasser und Chlorid, wobei aufgrund der Anwesenheit eines reversibleren Redoxsystems ( $J_2/J^-$ ) die Gewinnung des coulometrischen Signals in Form einer zu messenden Strommenge über der Zeit ohne große Überspannung möglich ist. Daher befindet sich in der Meßzelle ein Redoxelektrolyt mit hoher Austauschstromdichte am Arbeitselektrodenmaterial (Pt), während der Puffer im Probengefäß das zu analysierende Produkt mit hoher Selektivität in eine leicht flüchtige Form überführt, nämlich zur Separation und Messung des freien Chlors in die vom Gasstrom aus dem Meßgefäß ausgetriebene Hypochlorige Säure.

In Fig. 1 ist die Apparatur zur Durchführung der erfindungsgemäßen potentiostatischen coulometrischen Messung mit 10 bezeichnet; sie umfaßt ein Probengefäß 11, welches der Meßzelle oder dem Meßgefäß 12 vorgeschaltet ist.

Im Meßgefäß 12 befindet sich eine Bezugs elektrode 13, die Arbeitselektrode in Form eines Drahtnetzes 14 aus Pt, Au oder dgl. sowie eine Gegenelektrode 15, die von der Meßlösung 16 durch ein Diaphragma 15a getrennt ist.

Zur Konstanthaltung der Arbeits-Elektrodenspannung in dem Meßgefäß 12 ist ein Potentiostat 17 vorgesehen; die durch die Darstellung eines Ampèremeters 18 gemessenen Stromstärken können von einem zugeordneten Schreiber 19 über der Zeit erfaßt und in Form von Diagrammen, auf die weiter unten noch eingegangen wird, niedergelegt werden. Eine elektronische Integration der Strom-Zeit-Kurve liefert unter Berücksichtigung des Faraday-Gesetzes den Chlorgehalt.

Im Probengefäß 11 befindet sich ein Puffer 20, der für den hier bevorzugten Anwendungsfall stark sauer eingestellt ist, beispielsweise  $< \text{pH } 2$ .

Die Grundfunktion ist dann wie folgt, wenn zunächst auf die bevorzugte Messung des freien Chlors abgestellt wird. Der stark saure Puffer 20 im Probengefäß führt das (nicht leicht flüchtige) Hypochlorit (= Salz der Hypochlorigen Säure) in die leicht flüchtige Hypochlorige Säure über — deshalb die stark saure Einstellung des pH-Werts im Probengefäß. Die Hypochlorige Säure HOCl wird dann durch ein über ein Rohr 21 zugeführtes inertes Trägergas, welches bevorzugt Stickstoff ( $N_2$ ) ist, ausgetrieben und gelangt durch eine Überlaufverbindung 22 in die Meßzelle, in der die Hypochlorige Säure sofort durch das vorhandene Jodid reduziert wird. Das Jodid seinerseits wird dann zum Jod oxidiert, das dann sehr viel leichter als die Hypochlorige Säure selbst an dem Platinnetz 14 wieder zu Jodid reduziert wird, so daß sich über dieses eine Stromflußmenge ( $A \times s$ ) ergibt, die dann proportional zum eingebrachten Chlor bzw. freien Chlor ist. Über das vorhandene reversible Redoxsystem wird das coulometrische Verhalten des Jods gemessen und so die aus dem Probengefäß in die Meßzelle 12 eingebrachte Menge an freiem Chlor bestimmt.

Es versteht sich, daß jedes reversible Redoxsystem

verwendet werden kann, welches ein Normalpotential aufweist, welches unter dem von Chlor liegt (oder unter dem von Ozon oder Chlordioxid, wenn diese Substanzen gemessen werden sollen).

Der in der Meßzelle 12 zusätzlich vorhandene Elektrolyt/Puffer mit hohem pH-Wert ( $\text{pH} > 9$ ) sorgt dafür, daß Hypochlorige Säure, die nicht sofort durch das Jodid reduziert wird, durch die Wirkung der Lauge in nichtflüchtiges Hypochlorit zurückverwandelt wird.

Zwar ist auch prinzipiell die direkte Umsetzung des eingebrachten Hypochlorits an der Elektrode möglich; bevorzugt wird jedoch die Durchführung des Verfahrens bei Vorhandensein eines Hilfselektrolyten als Redoxsystem, da hierbei eine geringe Überspannung erforderlich ist, was sich vorteilhaft auf den Blindwert auswirkt.

Aufgrund des stark sauren pH-Werts im Probengefäß 11 wird gebundenes Chlor, etwa in der Form von Monochloramin, Dichloramin u. dgl. als schwache Basen, falls vorhanden, zurückgedrängt, so daß sich durch die pH-Werteinstellung im Probengefäß 11 eine starke Selektivitätswirkung ergibt. Ist nämlich andererseits der pH-Wert im Probengefäß 11 hoch, dann wird die Hypochlorige Säure als Hypochlorit zurückgehalten und das Monochloramin mit dem Trägergas übergetrieben, so daß man durch die pH-Puffereinstellung im Probengefäß 11 eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen freiem und gebundenem Chlor erzielt.

Es ist möglich, die Meßsubstanz als vorgegebene Dosis in das Probengefäß 11 einzubringen; es ist aber auch möglich, eine Zudosierung der Probe intermittierend (also gepulst) oder kontinuierlich vorzunehmen, was durch ein Einlaufrohr 22 im Probengefäß 11 angedeutet ist. Eine intermittierende Zuführung kann mit Hilfe einer Probenschleife erfolgen.

Die nachfolgenden Erläuterungen, die sich auf die Probenverläufe in den Diagrammen der Fig. 2, 3 und 4 beziehen, betreffen eine Parameteroptimierung des zugrunde gelegten erfinderischen potentiostatischen coulometrischen Systems, wobei zunächst die Konzentrationsabhängigkeit bestimmt wurde (Fig. 2). Dabei wurde für bestimmte Messungen (bestimmte Konzentrationen) auch jeweils eine direkte Zugabe durchgeführt, um so nachprüfen zu können, ob die Ausbeute vollständig und von der Konzentration unabhängig ist. Die in Fig. 2 gezeigten Strom-Zeit-Kurven für drei unterschiedliche Konzentrationen, wie angegeben, also für  $0,6 \mu\text{g Cl}_2$ ,  $1,2 \mu\text{g Cl}_2$  und  $2,4 \mu\text{g Cl}_2$ , ergeben die für eine Austreibung mit Stickstoff typischen Kurven mit Maxima. Die hier eingesetzten Chlorkonzentrationen sind stets als absolute Chlormengen eingesetzt. Für Bestimmungen von Chlorkonzentrationen im ppm-Bereich sind bei Absolutgehalten, wie sie hier verwendet werden, lediglich Probemengen von ca. 1 ml nötig, was die entscheidende Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen coulometrischen Messung nachweist.

Die Peak-Fläche ist gut reproduzierbar und ist von der Konzentration linear abhängig. In der Probenvorlage befand sich ein Citrat-Salzsäurepuffer mit pH 2.

Um den Einfluß verschiedener Säuren in der Probenvorlage auf die Ausbeute des Austreibens der Hypochlorigen Säure von der Vorlage in der Meßzelle zu untersuchen, wurde die Abhängigkeit des Meßsignals von verschiedenen Säuren bestimmt, was in Fig. 3 dargestellt ist. Dabei läßt sich bei jeweils gleichen Chlormengen ( $1 \mu\text{g}$ ) eine deutliche Abhängigkeit von der eingesetzten Säure erkennen. Es wird vermutet, daß für die Abhängigkeit des coulometrischen Signals von der Säure

re in der Probenvorlage jedoch nicht die chemischen Eigenschaften der Säuren entscheidend sind, sondern die Viskosität. Bei den durchgeführten Versuchen wurde ferner beobachtet, daß die Reproduzierbarkeit bei den einzelnen verwendeten Säuren durchgehend, gegebenenfalls bis auf die erste Bestimmung, gut bis sehr gut war. Dieses Verfahren läßt sich wegen seiner Genauigkeit durch Vergleich des ersten und des zweiten Bestimmungsvorgangs besonders gut auch zur Überwachung der Reinheit von bestimmten Chemikalien einsetzen.

Schließlich wurde auch die Auswirkung des hier vorzugsweise verwendeten Stickstoffstroms als Trägergas auf die Ausbeute und die Dauer der Bestimmung bestimmt.

Wie der Darstellung der Fig. 4 entnommen werden kann, ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit des coulometrischen Signals vom Stickstofffluß, wobei ein Fluß von 100 ml/min zur optimalen Ausbeute unter den hier gegebenen Meßbedingungen und einer Entwicklung der Kurve nach etwa 4 Minuten für eine zu bestimmende Meßmenge von Chlor von  $0,9 \mu\text{g}$  sich als sinnvoll und nötig erwiesen hat.

Geringere Trägergas- bzw. Stickstoffflüsse verlängern nicht nur die Bestimmung, sondern verschlechtern gegebenenfalls auch die Ausbeute von einem vorgegebenen Wert (beispielsweise  $> 90\%$ ) bei einem Fluß von 100 ml/min auf unter 10% bei einem Fluß von 20 ml/min).

Zusammengefaßt läßt sich daher feststellen, daß durch die erfindungsgemäße potentiostatische coulometrische Bestimmung von Chlor durch Überführung von HOCl mit  $\text{N}_2$  durch pH-Gradient zwischen Proben- und Meßgefäß nicht nur Störkomponenten entfernt werden, sondern auch eine Unterscheidung von freiem und gebundenem Chlor möglich ist, wobei die Nachweisgrenze bei ca.  $0,06 \mu\text{g}$  Chlor liegt. Die Bestimmungsdauer liegt bei durchschnittlich 4–6 min, verglichen beispielsweise mit der galvanischen Potentiometrie mit einer PTFE-Membran, bei der die Nachweisgrenze, wie Vergleichsmessungen gezeigt haben, bei  $0,3 \mu\text{g}$  Chlor und einer Bestimmungsdauer von ca. 20 min liegt. Dabei ist bei der galvanischen Coulometrie neben dieser langen Bestimmungszeit auch die Stabilität der Membranausführung ein weiterer Nachteil. Tatsächlich wird die Membran nicht nur sehr leicht durch mechanische Einflüsse beschädigt, sondern wird auch sehr schnell an den Stellen, an denen Kontakt mit dem Befestigungsmaterial besteht, für Wasser und Ionen durchlässig, so daß Puffer und Jodid-Lösung aus der Meßzelle ausströmen kann. Dieses Verhalten wurde bei den Vergleichsmessungen oft schon nach wenigen Minuten beobachtet, da eine korrekte Durchführung der Bestimmung dann nicht mehr möglich war.

Es versteht sich, daß die Erfindung einer Vielzahl von Ausgestaltungen, Ergänzungen und Abänderungen zugänglich ist, wobei auf die Möglichkeit der Zugabe der Meßsubstanz in die Probenzelle in gepulster (intermittierender) oder permanenter, also kontinuierlicher Form schon eingegangen worden ist.

Die pH-Einstellung in der Probenzelle kann über eine Pufferzudosierung, über ein Ionenaustauschermaterial oder gegebenenfalls auch über Elektrolyse erfolgen, indem man in die Probenzelle zwei Elektroden mit entsprechend hoher Potentialdifferenz anlegt und beispielsweise vorhandenes Wasser elektrolysiert. Je nachdem ergibt sich dann auch die gewünschte Selektivitätseinstellung.

Außerdem kann zur Überprüfung der quantitativen

Funktion der erfindungsgemäßen Meßmethode bzw. der Apparatur die Analysensubstanz coulometrisch erzeugt werden, beispielsweise durch Eingabe von Natriumchlorid in die Meßzelle und elektrolytische Erzeugung von  $\text{Cl}_2$ .

Eine weitere Ausgestaltung vorliegender Erfindung besteht darin, das Trägergas, welches, wie erwähnt, Stickstoff oder auch sonstige andere redox-inerte Gase sein können, nicht durch Druck über das Rohr 21 zuzuführen, sondern bei hermetisch geschlossener Meßzelle, was durch die gestrichelte Linienführung bei 23 angedeutet ist, an dieser Stelle eine Absaugeinrichtung 24 vorzusehen, wobei mit Hilfe einer geeigneten eingangseitigen Bypass-Schaltung auch für vorgegebene Zeiträume auf Luftansaugung umgeschaltet werden kann, so daß es möglich ist, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Apparatur auch die Bestimmung des Chlorgehalts in Luft (oder in sonstigen anderen Gasen) vorzunehmen. Hier ist die Absaugmöglichkeit über die Meßzelle 12 bevorzugt, weil durch ein unter Druck erfolgendes Zuführen des zu analysierenden Gases im Eingangsbereich der Meßapparatur von der dann dort erforderlichen Pumpe Verunreinigungen zugeführt werden könnten.

Eine bevorzugte Ausgestaltung besteht ferner darin, als Trägergas Luft, gegebenenfalls über geeignete Filter zur Entfernung leicht reduzierbarer Verbindungen, zu verwenden, so daß nicht die Notwendigkeit besteht, ein gesondertes, Stickstoff enthaltendes Druckgefäß (Stickstoffbombe) vorsehen zu müssen.

Läßt sich feststellen, daß durch die Zuführung des Trägergases aus dem Probengefäß 11 die Austreibung der Analysensubstanz nicht hinreichend vollständig gelingt, dann kann, mindestens unterstützend, auch eine Ultraschallaustreibung der zu messenden Substanz vorgenommen werden, indem im Probengefäß ein entsprechender, Ultraschallwellen erzeugender Stab o. dgl. angeordnet wird; dies eignet sich besonders in Verbindung mit der weiter vorn schon angesprochenen Saugvorrichtung.

Das Elektrodenmaterial für die Analysenzelle (Meßgefäß 12) kann Edelmetall, Kohle, Katalysatorüberzug oder -material (Rutheniumoxid) sein, wobei die Elektrodenform ein Netz, eine Faser, Draht oder Aufschlammung sein kann. Ergibt sich ein Elektrodenmaterial, welches eine hinreichend schnelle Umsetzung der Analysensubstanz selbst ermöglicht (hohe Austauschstromdichte), dann kann auf das Redox-System, welches beispielsweise  $\text{J}_2/\text{J}^-$  oder  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  sein kann, auch ganz verzichtet werden.

Der Elektrolyt mit festem pH-Wert kann auch ein Gel-Elektrolyt sein, wobei auch Linearisierungsschritte und die Ausbildung des ganzen Systems nach Art eines sogenannten Chemfets möglich ist.

Es versteht sich ferner, daß das Bezugssystem nicht aus dem bekannten Aufbau von Referenzelektroden (Silber/Silberchlorid) bestehen muß, sondern hier auch beliebige andere, für sich gesehen bekannte Systeme eingesetzt werden können, etwa über einen Widerstand gegeneinander geschaltete Arbeitselektroden sonst gleichen Aufbaus.

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich auf eine potentiostatische Arbeitsmethode; auch hier muß ergänzt werden, daß die für sich gesehen bekannten Möglichkeiten einer galvanostatischen Bestimmung ebenfalls eingesetzt werden können. Der Bestimmungsablauf ist dann so, daß durch Vorgabe eines gewählten (kleinen) Stroms die Messung eingeleitet und dann so lange gewartet wird, bis dieser Strom die Reduktion des Ana-

lyten 100% durchgeführt hat; dieser Zeitpunkt ist ablesbar aus einer hier erforderlichen Spannungs-Zeit-Kurve.

Um die gewünschte Einstellung des Pufferwertes im Probengefäß 11 vornehmen zu können, kann es sich empfehlen, die Analysensubstanz mit Hilfe einer pH-Elektrode, die beispielsweise im Zudosierungsbereich der Probe angeordnet werden kann, zu unterscheiden, und zwar mittels des  $K_s$ -Werts (Wert der Säurekonstante), wodurch sich das Verhältnis etwa von Hypochlorit zu Hypochloriger Säure bestimmen läßt. Die Selektivität zwischen dem freien Chlor (Hypochlorit und Hypochlorige Säure) und dem gebundenen Chlor in der Form von Monochloramin wird in der Probenzelle erreicht. In Spezialfällen kann die Kenntnis der Anteile von Hypochlorit einerseits und Hypochloriger Säure, die etwa 10fach stärker desinfizierend wirkt wie das Hypochlorit, erwünscht sein und auch sinnvoll sein, um den pH-Wert im Probengefäß entsprechend einstellen zu können, damit die gesamte Analysensubstanz in die Form der leichtflüchtigen Hypochlorigen Säure überführt werden kann.

Die Erfindung ist auch in der Lage, Ozon ( $\text{O}_3$ ) und Chlordioxid ( $\text{ClO}_2$ ) zu bestimmen, wobei hier das Selektivitätsvermögen im Probengefäßbereich deshalb von geringerer Bedeutung ist, weil lediglich das Hypochlorit und Hypochlorige Säure (freies Chlor) mit Ammoniumionen zum gebundenen Chlor des Monochloramins reagiert. Da dies bei  $\text{O}_3$  und  $\text{ClO}_2$  nicht der Fall ist, ist es hier auch nicht nötig, etwa zwischen Chlordioxid und Monochloramin zu unterscheiden.

Der Nachweis der Analysensubstanz erfolgte bei der bisherigen Erläuterung durch Reduktion; es ist aber auch möglich, den Nachweis evtl. durch Oxidation zu führen, da beispielsweise das Chlordioxid noch weiter oxidiert werden kann.

Ergänzend zu der möglichen Wahl des pH-Werts in der Probenzelle ergibt sich noch eine weitere Möglichkeit der Selektivierung der Analysensubstanz dadurch, daß unter Verzicht auf einen Redox-Elektrolyten in der Meßzelle ein normaler Elektrolyt eingebracht und ein entsprechend definiertes Potential von außen angelegt und so eingestellt wird, daß entweder zum Beispiel Ozon oder die Hypochlorige Säure reduziert wird.

Eine weitere Möglichkeit der Selektivierung besteht schließlich darin, einen geeigneten Redox-Elektrolyten in geeigneten Mischungsverhältnissen in der Meßzelle anzuordnen, beispielsweise eine Mischung mit sehr wenig  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil und sehr hohem  $\text{Fe}^{3+}$ -Anteil, wodurch sich ein anderes Potential in der Lösung ergibt, das dann auch zu anderen, unterschiedlichen Reduktionseigenschaften führt.

Alle in der Beschreibung, den nachfolgenden Ansprüchen und der Zeichnung dargestellten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination miteinander erfindungswesentlich sein.

3701727

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

Fig. 1 2G, ... J  
37 01 727  
G 01 N 27/42  
22. Januar 1987  
4. August 1988

Fig.1

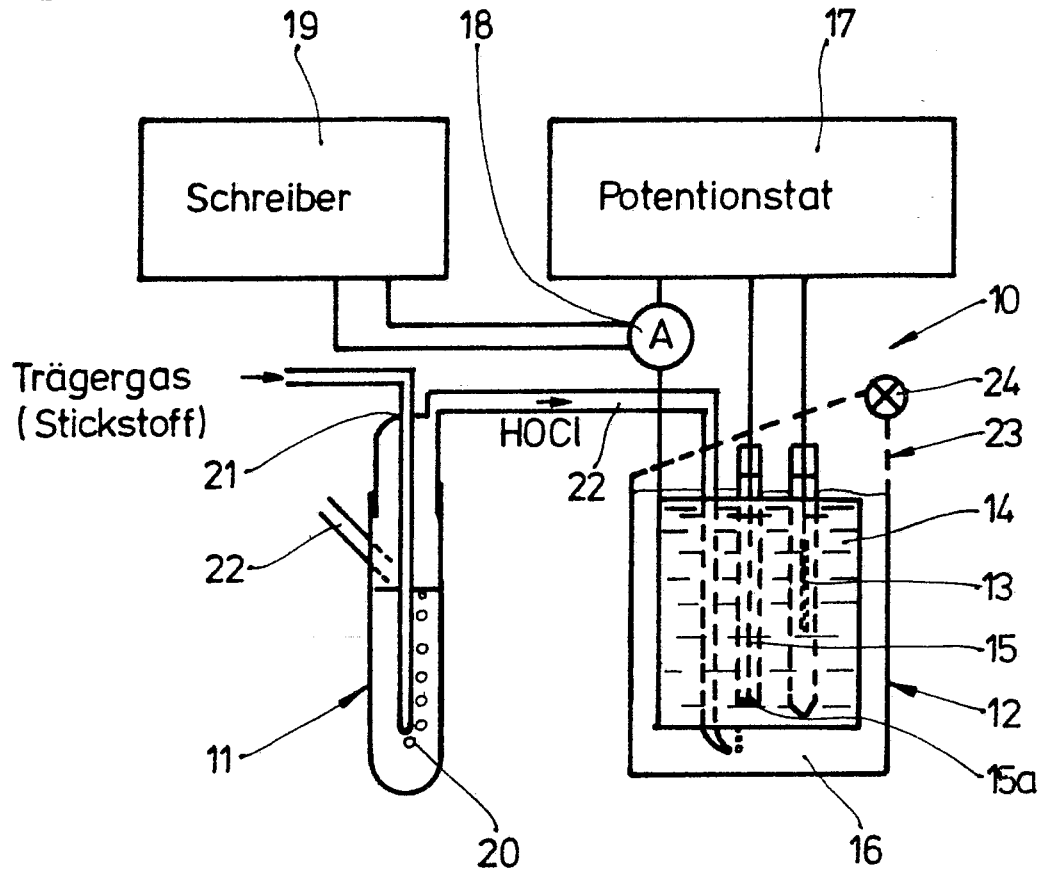


Fig.2

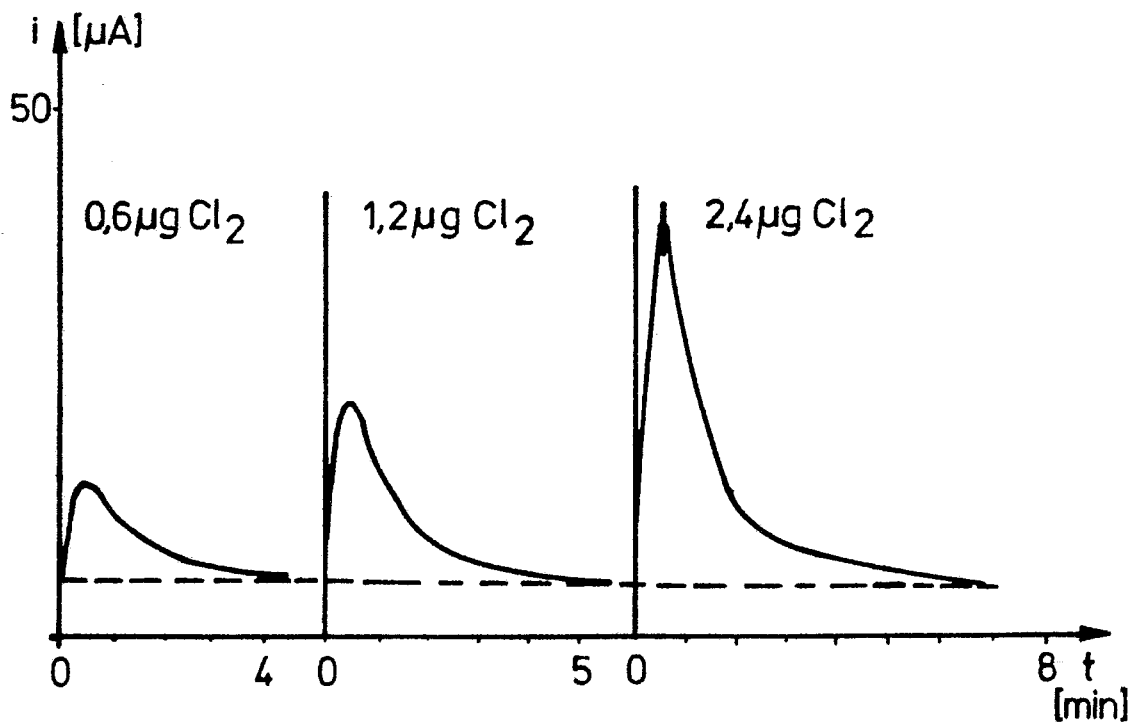


Fig.3

3701727

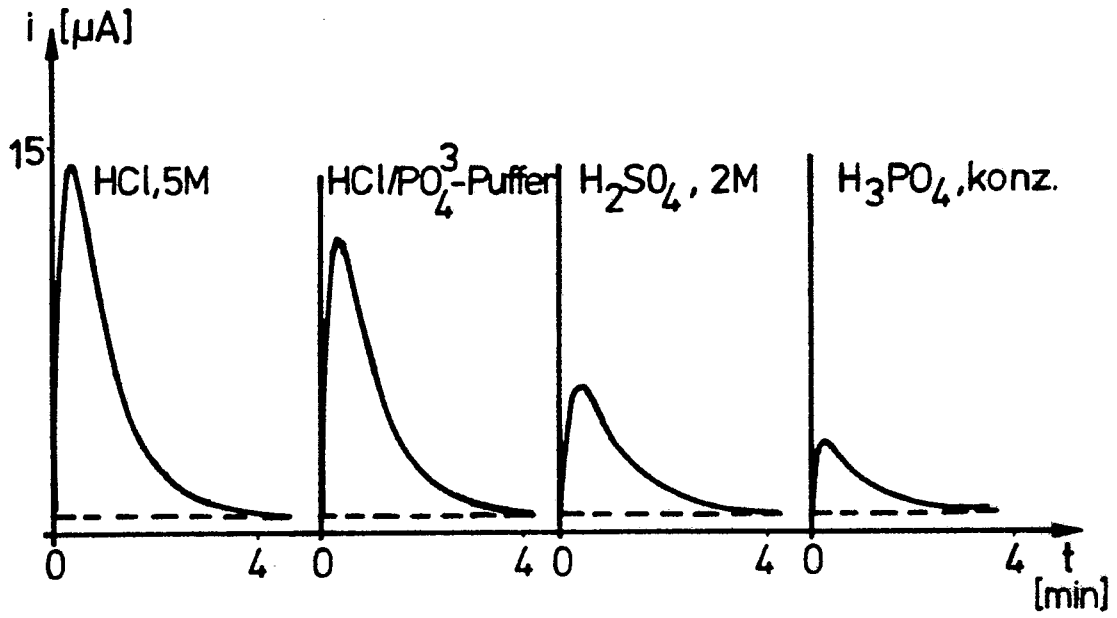


Fig.4

