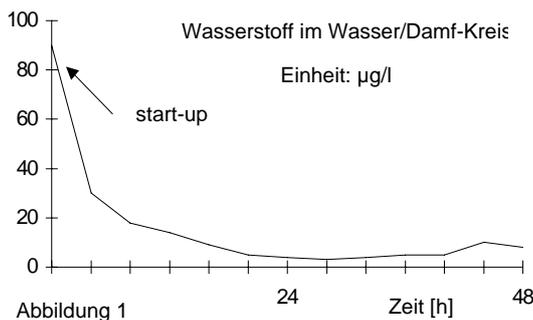


Sonderdruck aus der Zeitschrift „Chemie Ingenieur Technik“

In-line-kalibrierte, kontinuierliche Bestimmung des Wasserstoffgehalts in wäßrigen Medien

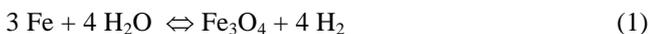
UWE GRONOWSKI UND H.-DIETER STEPPKE *

Wasserstoff kommt als technisches Gas in bestimmten Technikbereichen zum Einsatz: in thermischen Kraftwerken zur katalysierten Sauerstoffreduktion und als Korrosionsindikator, zum Nitratabbau in der Trinkwasseraufbereitung (Abb.2) und zukünftig evtl. auch in der Abwasserbehandlung [1,2,7]. Die Einsatzkontrolle erfordert auch eine entsprechende Betriebsanalytik. An ein Meßsystem für kontinuierliche, quantitative Analyse von gelöstem Wasserstoff werden besondere Anforderungen hinsichtlich Druckfestigkeit, Zuverlässigkeit und Kalibrierung, Meßbereichsumfang sowie Bedien- und Wartungseigenschaften gestellt.



Die Wasserstoffkonzentrationen können im unteren µg/l-Bereich [1] liegen, z. B. bei der Analyse von Restwasserstoff als Korrosionsindikator im Kesselspeisewasser oder im Wasser/Dampfkreislauf von Kraftwerken.

Der Wasserstoff in einem Wasser/Dampfkreislauf entsteht in der Hauptsache durch die Umsetzung zwischen Eisen und Wasser oder Dampf. Eine unter mehreren möglichen Reaktionsstufen je nach Betriebszuständen für die Vorgänge lautet:

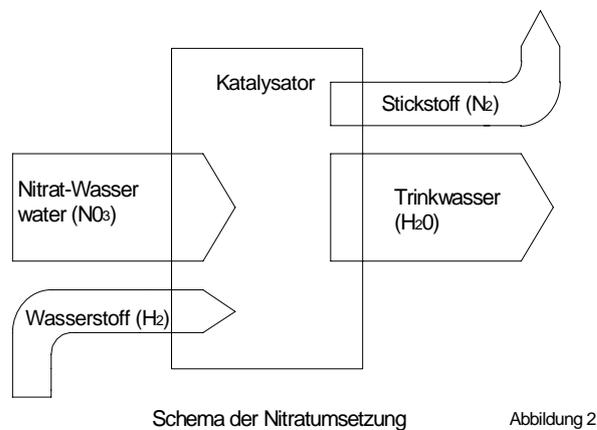


Diese Reaktion (1) wird Schikorr-Reaktion genannt. Neben Wasserstoff entsteht eine mehr oder weniger kompakte Magnetitschicht. Diese Magnetitschicht ist chemisch sehr widerstandsfähig und schützt das darunter liegende Eisen auf Grund ihrer Unlöslichkeit im Wasser, sowie der dichten Oberflächenbeschaffenheit vor weiterem Angriff.

Aber auch Konzentrationen von etwa 20 mg/l müssen z. B. bei der Denitrifikation von Trinkwasser [6] oder der katalysierten Reduktion von Sauerstoff analysiert

werden ebenso wie die Wasserstoffkonzentrationen im Primärkreislauf von Kernkraftwerken [3,4]. Diese Umsetzung findet an für diesen Zweck katalytisch wirksamen Edelmetalloberflächen statt.

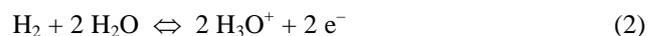
Die meßtechnische Zuverlässigkeit und Genauigkeit im betrieblichen Einsatz hängt entscheidend von der Kalibrierung ab. Wünschenswert ist ein in-line-System, dem keine Kalibriermittel zugeführt werden müssen und das bei geschlossenem Zustand arbeiten kann. Eine einfache und schnelle Kalibrierung mit automatischer Empfindlichkeitskorrektur ist die Voraussetzung für eine höhere Kalibrierfrequenz und eine hohe Bediensicherheit und damit für die Forderung Zuverlässigkeit und Genauigkeit.



1. Grundlagen und Problemstellung

Das hier behandelte elektrochemische Meßsystem arbeitet amperometrisch und ist meßspannungsgeregelt (potentiostatisch). Es besteht aus drei Elektroden mit einer offenen Meßelektrode. Diese ist ein aus Platin beschichteter Titankörper, die Gegenelektrode ist aus Edelstahl und die Referenzelektrode aus Silber/Silberchlorid. Offene Meßelektrode bedeutet, es besteht ein direkter Kontakt von Sensor- und Gegenelektroden-Oberfläche mit dem Meßmedium. Eine Membran ist nicht vorhanden. Eine Nullpunktsdrift wird verhindert.

Für die Messung des gelösten molekularen Wasserstoffs im Medium wird das Meßgut kontinuierlich durch einen Ringspalt zwischen Meßelektrode und Gegenelektrode geleitet. Der Meßelektrode wird ein definiertes aufgeregelt. Dieses ist für die selektive oxidative Umsetzung des molekularen Wasserstoffs und für andere wichtige Eigenschaften des Sensors spezifisch und medienabhängig.¹⁾



Gl (2) beschreibt die anodische Oxidation des Wasserstoffs in sauren Medien. Das charakteristische Potential für die Wasserstoffoxidation, die dem die Meßreaktion selektiv in Konkurrenz zu anderen abläuft, wird gegen die Referenzelektrode über ein Diaphragma ge-

* Dipl.-Ing. Dipl.-Phys. U. GRONOWSKI, Ingenieurbüro U. GRONOWSKI, Turmstr. 13, D-10559 Berlin, und Prof. Dr.-Ing H.-D. STEPPKE, Fachbereich Chemie- und Biotechnik, Technische Fachhochschule Berlin, Luxemburger Str. 10, D-13353 Berlin.

¹⁾ Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluß des Beitrages

messen und mit einem Potentiostaten konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen wird die elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit vorherrschend durch die Diffusion der Wasserstoffmoleküle zur Elektrodenoberfläche und/oder den diffusiven Abtransport der Reaktionsprodukte H_3O^+ bestimmt, d. h. durch einen oder mehrere Transportvorgänge [8,9].

Unter Einhaltung der Bedingung, daß das eingestellte Potential der Meßelektrode im Diffusionsgrenzbereich der Strom/Spannungs-Kennlinie liegt, liefert die elektrochemische Zelle einen elektrischen Strom, dessen Größe linear von der Konzentration des im Meßgut gelösten Wasserstoff abhängt. Das in H_3O^+ umgewandelte Wasserstoffmolekül entlädt sich an der Gegenelektrode in Umkehrung vor Reaktion (2). In den nach außen geführten Leitern und über das elektrische Schaltteil wird ein elektrischer Strom beobachtet, der Meßstrom, der an der Elektrode auch als Diffusionsstrom bezeichnet wird:

$$I_{\text{diff}} = f(c_{\text{H}_2}) \quad (3)$$

Dieser Strom hängt einerseits stark vom Stofftransport der elektrochemisch aktiven Komponenten, und damit von der Hydrodynamik in der Meßzelle zum des Meßvorgangs, ab. Deshalb ändert er sich erheblich mit den Parametern Temperatur und Anströmgeschwindigkeit in der Sensorumgebung. Diese Zusammenhänge lassen sich bei definierter Zellgeometrie und Strömungszustand quantitativ beschreiben, teilweise mit ähnlichkeitstheoretischen Methoden [10].

$$I_{\text{diff}} = (1/\delta_{\text{N}})(D_{\text{ij}} A z F c_{\text{H}_2}) \quad (4)$$

Die Dicke der Nernst-Schicht δ_{N} läßt sich annähernd errechnen [11]:

$$\delta_{\text{N}} \approx 3 I_{\text{diff}}^{1/2} W_0^{1/2} \nu^{1/6} D_{\text{ij}}^{1/3} \quad (5)$$

Ein zweiter wichtiger Einflußfaktor auf den Meßvorgang sind die Sensoroberfläche und ihr adsorptiver und oxidativer Bedeckungsgrad. Dieser hängt nicht von der Strömungsbedingungen an, sondern vielmehr von der Meßspannung zwischen Metall und Elektrolyten, von der Meßgutmatrix, hier zuerst vom pH-Wert, und von der jeweiligen „Vorgeschichte“ des Platin-Sensors. Aus der Redox-Potential-Meßtechnik ist das träge und schwer reproduzierbare Sensor-Verhalten von Platinelektroden bekannt. Gleichgewichtseinstellungen oder auch nur quasi-stationäre Oberflächenzustände sind schwierig, in kurzen Zeiten und bei häufige wechselnden Meßbedingungen kaum je zu erreichen. Auch hier besteht eine deutliche Temperaturabhängigkeit.

Diese Zusammenhänge sind multifaktoriell, vor allem so stark zeitabhängig, daß sie sich einer allgemeinen quantitativen Beschreibung mit vertretbarem Aufwand im Hinblick auf dieses analytentechnische System entziehen. Andererseits ist ein Platinmetall als Elektrodenwerkstoff ohne praktische Alternative, h. h. ein Muß.

Im betrieblichen Einsatz können die Parameter Durchfluß und Temperatur in einem weiten Bereich verschiedene Werte annehmen, aber durch eingebaute Meßwertaufnehmer erfaßt werden. Auch die Meßgutmatrix kann sowohl aktuell als auch grundsätzlich unterschiedlich sein. Diese Problematik läßt sich durch die Ermitt-

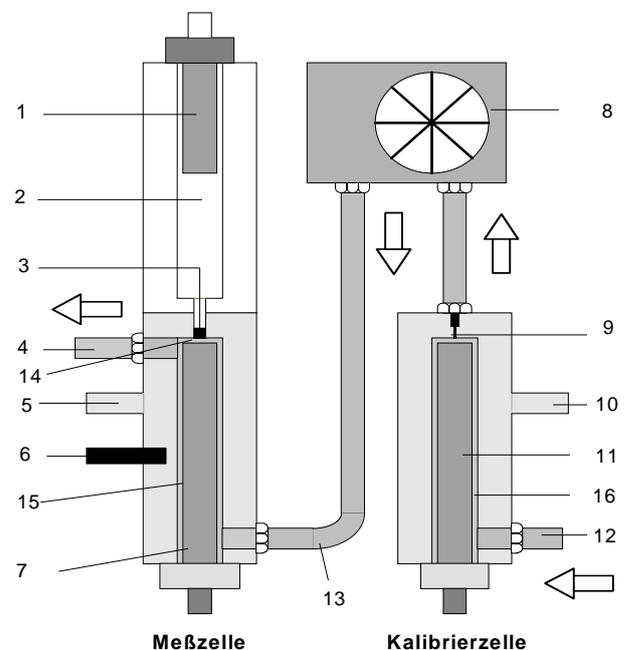
lung empirischer experimenteller Daten zu den funktionalen Zusammenhängen lösen. Deren mathematische Verallgemeinerung und Anwendung geschieht dann durch Approximation. Mit Hilfe von Verrechnungsroutinen im prozessorgesteuerten Schaltteil lassen sich so aktuelle Meßströme in Konzentrationswerte konvertieren, wofür auch der Begriff Kompensation gebräuchlich ist. Die aktuellen Meßströme sind also auf Standardwerte zu kompensieren.

2. Aufbau und Funktion des Meßsystems

Das Meßmedium gelangt (Abb. 3) von rechts in die Kalibrierzelle. Diese besteht aus zwei Edelstahl-Elektroden, an denen mit geregelter Stromstärke Wasser elektrolytisch zersetzt wird. Die Stromstärke wird gemäß dem Faradayschen Gesetz genau so bemessen, daß in dem eingestellten Meßgutdurchfluß eine definierte Konzentrationsdifferenz Δc_{H_2} zu dem aktuellen Gehalt addiert wird. Diese Differenz kann entsprechend dem Meßbereichsumfang unterschiedlich groß gewählt werden.

Ein konstanter elektrischer Strom von 26,8 mA erzeugt in der Kalibrierzelle z. B. bei einem Standard-Durchfluß von 10 l/h, bei homogener Verteilung und Vermeidung von Zehrung, eine Wasserstoffkonzentration von zusätzlich 100 $\mu\text{g/l}$. aus dem ansteigen des elektrischen Meßstromes in der Meßzelle während der Kalibrierphase wird dann die aktuelle Empfindlichkeit der Meßelektrode automatisch vom Prozessor errechnet und gespeichert.

Abbildung 3
Schematischer Aufbau des analytischen Teils des Meßgerätes



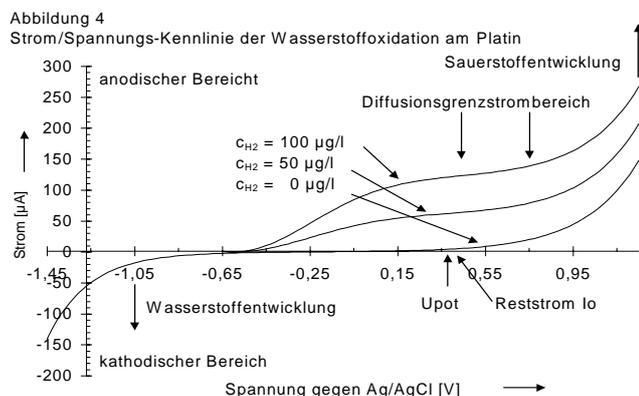
1 Ag/AgCl Referenzelektrode, 2 KCl-Lösung, 3 Diaphragma, 4 Meßgutausgang, 5 Gegenelektrode, 6 Temperatursensor, 7 Platium-Meßelektrode, 8 Flowmeter, 9 Diffusor, 10 Kalibrieranode, 11 Kalibrierkathode, 12 Meßguteingang, 13 Rohrleitung, 14 Potenti-alabgriff, 15 Reaktionsraum Ringspalt Meßzelle, 16 Reaktionsraum Ringspalt Kalibrierzelle.

Im Anschluß an die Kalibrierzelle strömt das Meßgut durch die Durchflußmeßeinrichtung, ein Flügelradzähler, der im Falle der Wasserelektrolyse in der Kalibrierzelle zugleich als Misch- und Homogenisierungsstrecke wirkt.

Zusätzlich befindet sich zum gleichen Zweck ein Diffusor am Ausgang der Kalibrierzelle. Nach der Flügelradkammer fließt der Analyt in die eigentliche Meßzelle, durch einen Ringspalt zwischen Meß- und Gegen- elektrode. Die Geometrischen Abmessungen des Ringspalts wurden hinsichtlich Reynold-Zahl so optimiert, daß sich im Bereich des zulässigen Analytdurchsatzes ein stabiler, laminarer Durchsatz einstellt.

3. Ergebnisse und Diskussionen

Mit Hilfe von Laboruntersuchungen und einem Laborpotentiostaten wurde eine typische Strom/Spannungs-Kurve (Abb. 3) der anodischen Wasserstoffreaktion an galvanisch beschichtetem Platinmetall auf einem Titankörper vermessen.

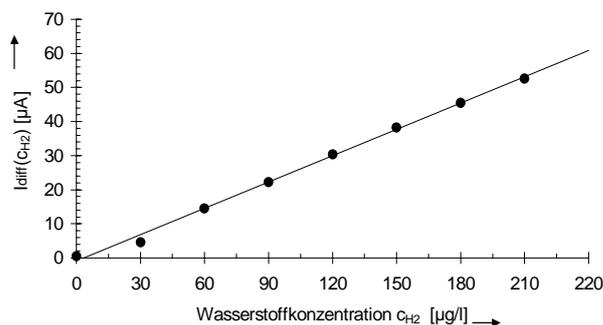


Für praktische Analysen eignet sich jedoch nicht das gesamte Diffusionsgrenzstromgebiet zum Festlegen der geregelten Meßspannung. Vielmehr ist zunächst je nach Meßmedien-Art, vorzugsweise nach pH-Werten eingestellt, ein spezifischer Wert einzustellen. Ferner ist eine fallweise auch recht empfindliche Optimierung der „Null-Anzeige“ bei Abwesenheit von Wasserstoff vorzunehmen. Auf die Optimierung des katalytischen Verhaltens der Platin-Oberfläche und die Reproduzierbarkeit bei drastischen Meßwertänderungen, z. B. bei sehr geringen H₂-Gehalten und dem Start bzw. Ende des Kalibriervorgangs, muß besonders geachtet werden. In einem solchen Fall zeigt die Platin-Elektrode eine mehr oder weniger große Hysterese, die durch eine Meßpotentialoptimierung verringert werden kann.

In Abb. 5 ist die Kalibriergerade, die den Zusammenhang zwischen Meßstrom und Wasserstoffkonzentration für einen konkreten Parameterfall angibt, dargestellt. Nach der Optimierung des Meßpotentials zeigt sich eine sehr gute Linearität.

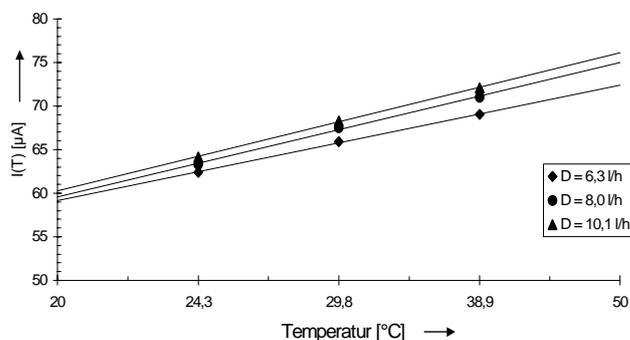
Die praktische Abhängigkeiten vom Bedeckungsgrad der Elektrode sowie von Durchfluß und Temperatur wurden experimentell bestimmt und anschließend mathematisch approximiert. Die Diagramme der Abb. 4 und 5 zeigen diese Zusammenhänge.

Abbildung 5
Diffusionsgrenzstrom in Abhängigkeit vorgegebener Wasserstoffkonzentrationen



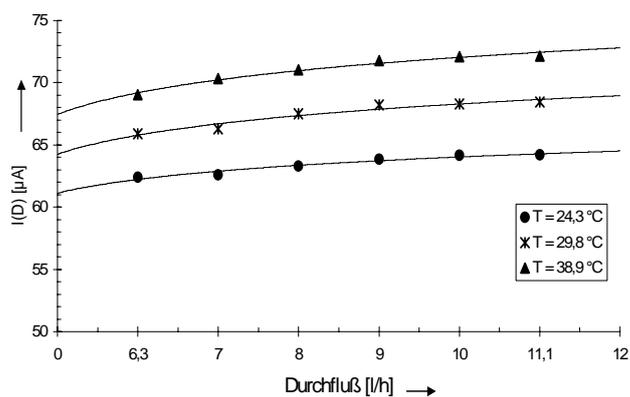
Parameter: $D = 10 \text{ l/h}$, $T = 24,8^\circ\text{C}$, pH-Wert 9,1 und $U_{\text{pot}} = 250 \text{ mV}$

Abbildung 6
Temperaturabhängigkeit des Meßstroms



Parameter: $c = 150 \mu\text{g/l}$, pH-Wert 9,1, $U_{\text{pot}} = 250 \text{ mV}$,

Abbildung 7
Durchflußabhängigkeit des Meßstroms



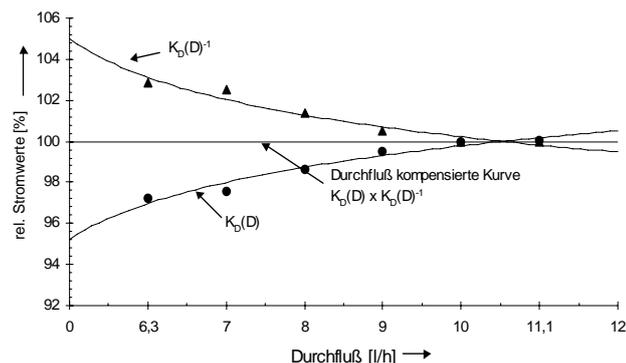
Parameter: $c = 150 \mu\text{g/l}$, pH-Wert 9,1, $U_{\text{pot}} = 250 \text{ mV}$,

Das entwickelte Kompensationsverfahren arbeitet mit drei Kompensationsfaktoren, die aus den Meßdaten abgeleitet werden: $k_T(T)$ für die Temperaturabhängigkeit, $k_D(D)$ für den Durchfluß sowie $k_I(T, \theta)$ für den Oberflächenzustand. Darin sind k_T , k_D und k_I die Koeffizienten der Approximationsgleichung. k_I wird im wesentlichen den Kalibrierdaten entnommen. Das Verfahren beruht auf

Standard- bzw. Bezugswerten für Temperatur und Durchfluß von 20 °C und 10,0 l/h. man transformiert den aktuellen Stromwert so, als wäre er in einem System unter Standardbedingungen gemessen. Jede Abweichung der tatsächlichen, aktuellen Parameter Temperatur und Durchfluß registriert ein Mikroprozessor im Schaltteil. Eine geeignete Meßgleichung hat dann folgende Gestalt:

$$c_{H_2} = I(T, D, \theta) k_T(T)^{-1} k_D(D)^{-1} \quad (5)$$

Abbildung 8
Darstellung der relativen Stromwerte bei Durchflußkompensation



Aus den ermittelten Daten $I = f(D)$ und $I = f(T)$ sowie $I = f(T, D, \theta)$ werden die relativen Funktionen für $k_T(T)$ und $k_D(D)$ so gebildet, daß durch die jeweiligen Standard-Stromwerte bei den Bezugswerten mit den inversen relativen Funktionen $k_T(T)^{-1}$ und $k_D(D)^{-1}$ verknüpft, so erhält man immer den Wert unter Standardbedingungen, wie in Abb. 6 exemplarisch für die Durchflußabhängigkeit dargestellt ist.

Dieser Wert wurde aber beim Kalibriervorgang bestimmt und man erhält letztlich verrechnete Meßstromdaten, die in guter Näherung unabhängig von den verschiedenen Einflüssen sind und die tatsächlich gelöste Menge des Wasserstoffs sehr genau angeben.

Bei einem betrieblichen Einsatz in einem Berliner Kraftwerk wurde das Meßsystem erprobt. Der Analyt wurde einer Probenahmestelle nach einer Kühl- und Reduziereinrichtung für Hochdruck-Frischdampf entnommen. Nach der Kalibrierung wurde eine Wasserstoff-Konzentration von 0,5 µg/l gemessen. Dies entspricht den Werten, die mit anderen Analyseverfahren bestimmt werden und die betriebsüblich bei der angewandten Fahrweise angetroffen werden.

Wir danken Dipl.-Ing. M. CHO, Dipl.-Ing. S. KIM und Dipl.-Ing. F. TEUCHER, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten 1994 bis 1996 viele der zugrunde liegenden Messungen durchführten. Besonders herzlich danken wir Dr.-Ing. G. Teske, mit dem alles anfang.

Eingegangen am 11. Juni 1996 [K 2052]

Formelzeichen

A	[cm ²]	Reaktionsfläche
c _{H₂}	[µg/l]	molare Wasserstoffkonzentration im Lösungsinnenen
D	[l/h]	Durchfluß

D _{ij}	[cm ² /s]	Diffusionskoeffizient der maßgeblichen Komponente
F	[As/val]	Faraday-Konstante
I _{diff}	[µA]	Meßstromstärke, Diffusionsgrenzstrom
k _D (D)	[-]	Kompensations-Koeffizient Durchfluß
k _T (T)	[-]	Kompensations-Koeffizient Temperatur
I(T, D, θ)	[-]	Kalibrier-Konstante; zugleich Kompensations-Koeffizient Oberflächenzustand
T	[°C]	Temperatur
U _{pot}	[V]	optimiertes Elektrodenpotential der Meßelektrode gegen Ag/AgCl
W ₀	[cm/s]	charakteristische Geschwindigkeit im Ringspalt
z	[-]	Ladungszahl je Formelumsatz
δ _N	[cm]	rechnerische Schichtdicke der Nernst-Schicht
θ	[-]	adsorptiver und oxidativer Bedeckungsgrad der Pt-Elektrode
ν	[m ² /s]	Kinematische Viskosität

Literatur

- [1] KITTEL, H., SCHLIZIO, H. VGB KRAFTWERKSTECHNIK 56 (1976), H 1 S. 33-45
- [2] SCHLIZIO, H., u. a., VGB KRAFTWERKSTECHNIK 65 (1985), H. 7 S. 687-693
- [3] FEJES, P. VGB KRAFTWERKSTECHNIK 66 (1986), H. 12 S. 1162-1177
- [4] COWAN, R. L. VGB KRAFTWERKSTECHNIK 75 (1995), H. 8 S. 739-744
- [5] THOMAS, P. VGB KRAFTWERKSTECHNIK 61 (1981), H. 1 S. 59-61
- [6] VORLOP, K. D., TACKE, T. Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989) H.10 S. 836-837
- [7] MAIERER, M., u. a. VGB KRAFTWERKSTECHNIK 75 (1995), H. 10 S. 902-907
- [8] HAMAN, C. H., VIELSTICH, W. Elektrochemie II, VCH, Weinheim 1981
- [9] VETTER, J. K. Elektrochemische Kinetik, Springer, Berlin 1961
- [10] LEVICH, V. G. Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall New York 1062
- [11] VIELSTICH, W. Z. Elektrochem. 57 (1953) S. 646