

Zuurmeten met een stuk glas?

Th.W. Rejda

H. de Jong

Yokogawa-Electrofact B.V

Inleiding

Uit de alledaagse ervaring weet iedereen wat een zuur is. Onze smaakzintuigen vertellen ons het met een grote nauwkeurigheid.

Wat echter niet iedereen weet is, dat de zure smaak nauw verbonden is met de aan- of afwezigheid van het waterstofion H^+ , ook proton genaamd. Het is de meting van het waterstofiongehalte met behulp van een protongevoelig glas, waarover dit artikel handelt.

pH

Het is gebruikelijk om het waterstofiongehalte m.b.v. een zogenaamde pH schaal uit te drukken, die gewoonlijk van 0 tot 14 loopt, waarbij 0 aan het meest zure toe behoort, 7 neutraal is - zoals chemisch zuiver water - en het gebied boven zeven voor basen, ook logen genaamd, bestemd is. De uitdrukking pH komt van de deense biochemicus Sørensen en is afgeleid uit het latijnse pondus hydrogenii - gewicht van waterstof.

pH is met de concentratie - gehalte - van de proton gebonden door de vergelijking $pH = -\log_{10} c_{H^+}$ (a) waarin c_{H^+} het aantal grammoleculen - mol in afkorting - H^+ ion per liter oplossing is, \log_{10} logaritme met grondgetal 10 is.

Uit de vergelijking (a) kan gemakkelijk afgeleid worden dat pH 0 voor een sterk zuur staat, wat $10^0 = 1$ grammolecuul - mol - waterstof ion per liter bevat. Voor pH 7 betekent dit, dat H^+ concentratie 10^{-7} mol per liter is, voor pH tussen 7 en 14 is de concentratie tussen 10^{-7} en 10^{-14} mol per liter, dus erg laag is. (Eén mol waterstofion weegt 1 gram).

Het is voor een analytisch chemicus geen gemakkelijke opgave om de concentratie van een stof te meten, die varieert van 10 mol tot 10^{-14} mol, dus een gebied wat 15 ordes van grootte bestrijkt!

pH gevoelig glas

In de voorgaande eeuwen, wilde een chemicus de H^+ concentratie weten, was hij aangewezen op de colorimetrische of titratie technieken, die alle hun beperkingen kenden.

Begin deze eeuw (1906) ontdekten eerst Cremer(1) en drie jaren later Haber en Klemensiewicz(2), dat als er een glasbol van natronsilica glas wordt geplaatst in een zuur en binnen de bol zich een stabiele oplossing met een bepaalde waterstofconcentratie (een buffer volgens de chemici) bevindt, dan ontstaat er een potentiaalverschil tussen de binnenkant en de buitenkant van dat glasbolletje, dat evenredig is met de waterstoffen concentratie van het zuur om het bolletje. Het experiment van Haber en Klemensiewicz is schematisch weergegeven in figuur 1.

Deze relatie is wiskundig beschreven door Nernst

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{F} \cdot pH \quad (b)$$

waarin E gemeten potentiaal verschil is E° standaard potentiaal R en F de gas - en Faraday constanten zijn

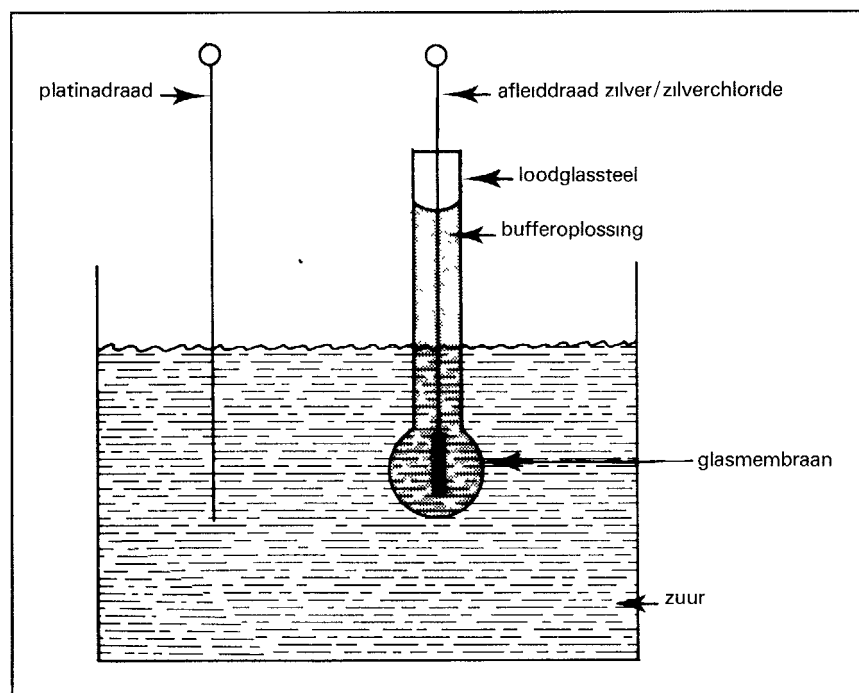
T temperatuur in °Kelvin is

Als we de vergelijking (b) in een grafiek proberen uit te zetten (figuur 2) krijgen we een rechte met de helling van $2.303 RT/F$. Het is duidelijk dat voor elke T we

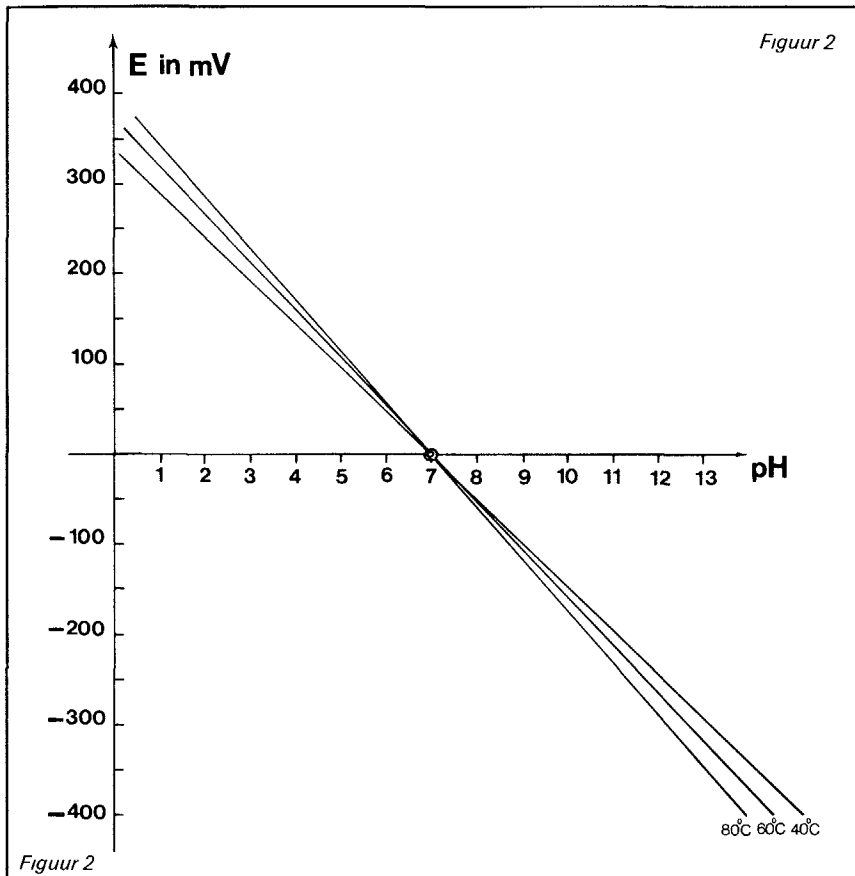
een andere grafiek verkrijgen, die door hetzelfde snijpunt loopt

Het hangt van het afleidsysteem en van de binnenoplossing (buffer) af, waar de rechte de x-as snijdt. Volgens een internationale afspraak loopt de rechte door pH 7 en 0 mV, maar ook andere snijpunten zijn denkbaar

Laten we ons nu een poosje bezighouden met het feit, dat een stukje glas, een glasbolletje, zulke wonderlijke eigenschappen bezit, dat hij in staat is op de minuscule veranderingen in de waterstofion concentratie te reageren met een flinke potentiaal sprong. Eerlijkheidshalve moeten we wel vermelden, dat de glazen, die de eerste onderzoekers ter beschikking hadden verre van ideaal waren en alleen in het gebied om en nabij zeven de bovenbeschreven eigenschappen vertoonden. Men moest wachten tot 1930 toen MacInnes en Dole(3) een systematische studie hadden uitgevoerd van het effect van samenstelling van het glas op de eigenschappen van de pH elektrode, eer men een redelijk pH glas ter beschikking had. Ze hadden een glasmengsel gevonden van 72% SiO_2 ,



Figuur 1



6% CaO en 22% Na₂O (gew. %), die later de geschiedenis is ingegaan als Corning Glass 015. Dit glas had goede meet-eigenschappen over een brede range van pH en was zonder twijfel de aanzet voor de industriële productie van de glas elektrode.

Maar ook dit glas had nog een te hoge afwijking in het alkalisch gebied - alkali fout -. MacInnes en Dole hebben de ontdekking van het lithia glas op het nippertje gemist, alhoewel ze ook met lithiumhoudende glazen hebben geëxperimenteerd. De ontdekking van lithia glas in de jaren 40 betekende de werkelijke revolutie in de productie en ontwikkeling van de pH elektrode en tegenwoordig zijn de meeste commerciële pH elektroden van lithium-houdend glas gefabriceerd.

Waarom een stukje glas de zuurconcentratie kan volgen hebben wij nog niet uitgelegd.

Het is ook niet eenvoudig om dit precies uit te leggen en de geleerden zijn het nog lang niet met elkaar eens geworden, welke theorie nou de juiste is. Het staat niettemin vast, dat de pH - functie van het glas iets te maken heeft met de waterinhoud van de gezwollen laag aan de oppervlakte van het glasbolletje. Als deze oppervlakte-laag uitdroogt, verdwijnt de gevoeligheid ook onmiddellijk. De functie kan weer terugkeren als men het glas-

oppervlak laat inwateren. Deze silicarijke laag, ook de 'gel'-laag geheten, is namelijk in staat de ionen met zijn omgeving uit te wisselen als een ionenwisselaar en voor elk H⁺-ion een alkalimetaal-ion - zoals Li⁺ of Na⁺ - terug te sturen. Hierdoor ontstaat een ladingverschil tussen deze gel-laag en het bulkglas wat met behulp van een afleidsysteem en een gevoelige hoogohmige voltmeter gemeten kan worden.

De pH gevoelige glazen zijn gewoonlijk vrij eenvoudige glazen van 3 tot 8 componenten, die lithium bevatten naast de oxyden van de zeldzamen aarden - Lanthaan, Cerium, Praseodymium enz - en alkali-aarde oxyden - Ba, Ca -. Het glas wordt gemaakt door het nauwkeurig afgewogen gemengd, bevattend de zuiverste componenten, de oxyden of carbonaten en ander meta-stabiele verbindingen die door thermisch ontleden de gewenste oxyden leveren, voor te smelten bij ca. 1200°C in een platinakroes. Het proces wordt vervolgens bij ca. 1500°C voortgezet (zie foto 1), de smelt enkele malen met een platina staaf geroerd om de homogeniteit te verhogen en het glas wordt in een vuurvaste mal (zie foto 2) in de gewenste vorm gegoten. Dit glas wordt dan gebruikt voor het vervaardigen van het pH-gevoelige gedeelte van een pH elektrode. Schemati-

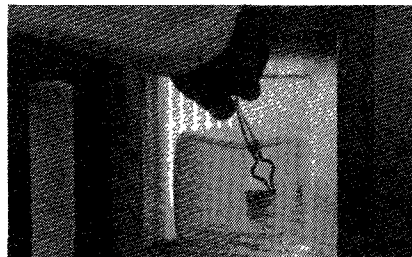
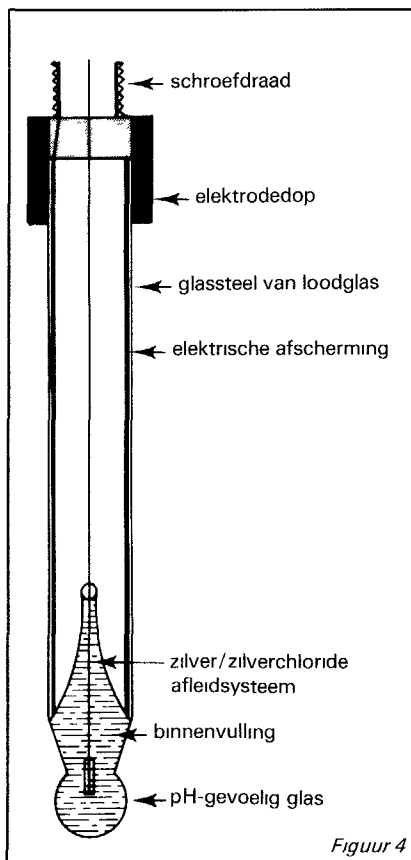


Foto 1
De platina kroes wordt uit de oven gehaald om de smelt te roeren



Foto 2
Het pH-glas wordt in een mal gegoten



Figuur 4

sche voorstelling van een pH glas-matrix wordt in figuur 3 gepresenteerd.

Konstruktie pH elektrode

In het kort willen we de konstruktie van de pH glaselektrode behandelen

Een stuk glas alleen is natuurlijk niet voldoende om pH te kunnen meten en daarom is de vraag, die we in de titel van ons artikel hebben gesteld een beetje overdreven bedoeld. Het pH gevoelige glas wordt aan een glassteel bevestigd, waarbij hoofdzakelijk gebruik wordt gemaakt van of de dip-techniek - de steel wordt in gesmolten pH glas gedipt - of een beetje pH glas wordt in de vlam op de steel aangebracht en een glasmembraan wordt geblazen (zie foto 3).

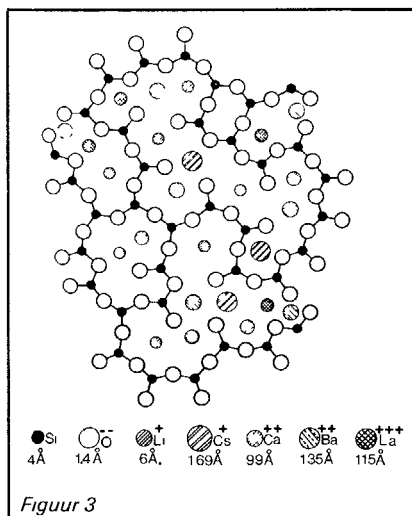
Beide technieken hebben hun voor- en nadelen, in het algemeen kan men zeggen, dat de 'korte' glazen zich beter le-



Foto 3
pH-glas (rechter hand) wordt op de glassteel (linker hand) aangebracht

nen voor de dip-techniek, terwijl de meer technische 'lange' glazen in de vlam beter verwerkbaar zijn. Men dient altijd het risico van het uitstoken van de vluchtige componenten uit het gesmolten glas niet te onderschatten, wil men steeds dezelfde kwaliteit van de pH elektroden handhaven.

Konstruktie van een commerciële glaselektrode laat zich in figuur 4 zien.



Figuur 3

Andere vormen van de glasmembraan zijn ook denkbaar - speer, vlak, druppel - en de meeste pH-elektroden fabrikanten hebben een scala van verschillende typen van konstrukties in hun programma.

Tegenwoordig zijn de pH-elektroden zo ver ontwikkeld, dat de meting in de uiteenlopende processen onder de meest barre omstandigheden mogelijk is geworden. Er zijn elektroden in de handel voor hoge temperaturen tot 150°C, drukken tot 100 bar, voor zeer hoge en zeer lage pH, steriliseerbare elektroden voor de fermentatie-processen en de levensmiddelen industrie.

Door de nauwe samenwerking van de glastechnici, chemici en electronici, de specialisten op verschillende vakgebieden, is een product ontstaan dat op zich uniek is en waar de moderne industrie niet buiten kan.



Literatuur

- [1] M Cremer, Z Biol 47, 562 (1906)
 [2] F Haber en Z. Klemensiewicz, Z physik Chem 67, 385 (1909)
 [3] D A MacInnes en M Dole, J Am. Chem Soc. 52, 29 (1930)

FP

Sektie
Fijnmechanische
Produkten

Goed ontwerpen in de fijnmechanische industrie en in de instrumentfabrikage vereist een optimale keuze van materiaal, vormgeving en verbindingstechnologie, optimaal v.w.b. functionele eisen aan het betreffende onderdeel te stellen en een fabrikagemethode tegen de gunstigste kostprijs gelet op de benodigde aantallen.

Het is op dit gebied, dat de Bond voor Materialenkennis enerzijds en de Vereniging Mikron anderzijds van mening zijn, dat het nuttig is om gezamenlijk behandeling van deze onderwerpen ter hand te nemen, waarbij wij ons in eerste instantie op de metalen willen richten. Te dien einde hebben de besturen van de Kring Metalen van de Bond voor materialenkennis en van de Sektie Fijnmechanische Produkten van Mikron in overleg besloten, een voordrachtendag over een

aantal relevante onderwerpen te organiseren

Gedacht wordt aan eind mei of begin juni 1983 te Eindhoven

De bedoeling is dan om aan de hand van de belangstelling en van de reacties bij de deelnemers te komen tot een regelmatige behandeling van deze materie en om een vaste studiekern te vormen die zich met de organisatie van deze kennis-overdragende dagen bezig houdt.

Middels dit bericht willen wij in contact komen met ingenieurs van metaalkundige signatuur, die bij de fijnmechanische industrie betrokken zijn en die in staat en bereid zijn in een dergelijke studiekern te participeren.

Kontaktadressen zijn de volgende Mikron F.P.:

Ir A Plat, Biezenkuilen 111, 5502 PC Veldhoven

Kring Metalen.

Ir W. Luiten, Metallurgisch lab P M F, Gebouw SAQ 1, Philips Eindhoven

Als onderwerpen zou deze - onvolledige - lijst een aanzet kunnen vormen, waar-

bij wij voor onderlinge vergelijking van verschillende mogelijkheden voor een bepaald geval (case) een belangrijke plaats zouden willen innemen.

Rubricering naar materiaal (1), vormgevingstechnologie (2) en verbindingstechnologie

- 1 1 High strength - low alloy steels
- 1 2 Magneetmaterialen
- 1.3. Metaalfolies en -draad
- 1.4. Voorbedekte en geplatteerde metalen, bimetalen.
- 2.1. Slagextrusie en -materialen
- 2.2. Spuitgieten
- 2.3. Poedermetallurgie
- 2.4. Electroforming
- 2 5 Etstechnieken
- 2 6 Funktionele galvanische deklagen
- 2 7 Slijtvaste deklagen.
- 3.1. Solderen (zacht en hard)
- 3 2 Laserlassen
- 3 3 Lijmen
- 3.4. Wraptechniek
- 3.5. Bonden van draad
- 3.6. Koudlasverbindingen