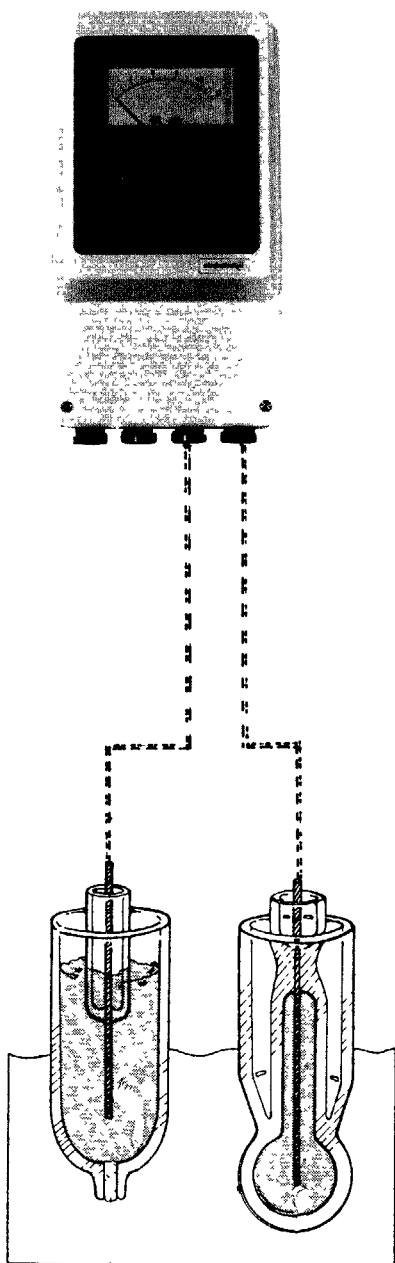


Referentie-elektroden voor pH-metingen

Th.W. Rejda en H. de Jong, Yokogawa Electrofact BV, Amersfoort

In ons vorige artikel (Mikroniek nr. 2, maart/april 1983) hebben we uitgelegd hoe men met een stuk glas de zuurtegraad van vloeistoffen kan meten. We hebben ons in dat verhaal alleen tot pH-glas-elektroden beperkt, zonder de andere, niet minder belangrijke componenten te noemen. Dit willen wij bij deze graag rechtzetten.



Figuur 1 Referentie-elektroden voor pH-metingen

We hebben gezien dat het plaatsen van een glaselektrode in een oplossing met een bepaalde zuurtegraad leidt tot het ontstaan van elektrische spanning (potentiaal). Bedoelde spanning moet verder verwerkt worden, immers de spanningen wegwerken klinkt in het oor van de glastechnicus zéér aannemelijk. We kunnen uit onze natuurkunde herinneren, dat spanningen direct meten een onmogelijke zaak is, alleen de spanningsverschillen wèl. In de praktijk komt het hierop neer, dat men te meten spanningen vergelijkt met een standaard-(referentie)spanning, die normaliter niet varieert.

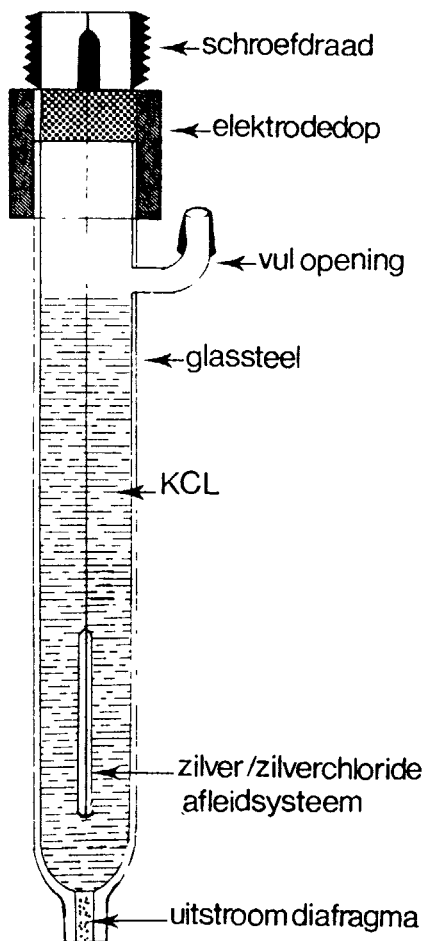
Een pH-referentie-elektrode is niets anders dan zo'n standaardspanningscel, die in het meetcircuit wordt opgenomen om de meting van spanningen mogelijk te maken. Figuur 1 geeft de meetopstelling schematisch weer. Een typische industriële referentie-elektrode is in figuur 2 afgebeeld.

Elke referentie-elektrode kent de volgende onderdelen:

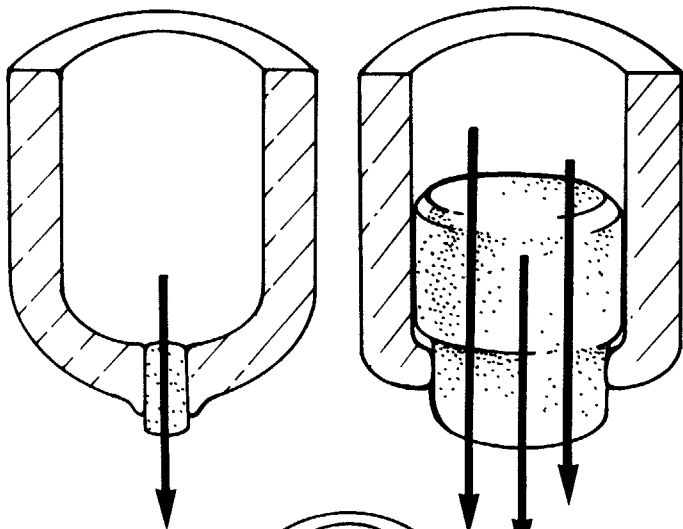
- elektrodelichaam, wat gewoonlijk een glasbuis is van hard glas (vaak wordt ook kunststof toegepast);
- uitstroomdiafragma, dat een fijnporeuze keramiek of glasfriet kan zijn, maar ook andere materialen, zoals asbestvezel, getwiste platina of palladiumdraad, een houten prop, poreus kunststof of een slijpstuk, worden gebruikt. De functie van het diafragma is om een elektrische verbinding te maken tussen de procesvloeistof en het binnenwerk van de elektrode, zonder dat de elektrode te snel leegloopt. Voor de verschillende typen uitstroomdiafragma's zie de figuren 3, 4 en 5,

c. een afleidsysteem, tegenwoordig een zilver/zilverchloride mengsel. Vroeger werd calomel/kwik afleidsysteem veel gebruikt. Ook het zeer giftige thalliumchloride/thalliumamalgaam wordt gebruikt voor hoge temperaturen. De functie van het afleidsysteem is voor een stabiele spanning te zorgen en de ontstane lading af te leiden;

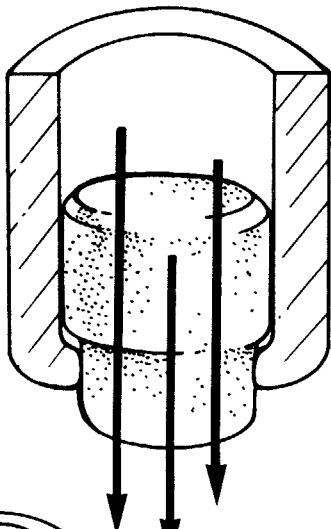
d. de binnenvloeistof of binnenvulling is een zoutoplossing, meestal kaliumchloride van een bepaalde concentratie, die uiteindelijk voor de grootte van de standaardspanning beslissend is.



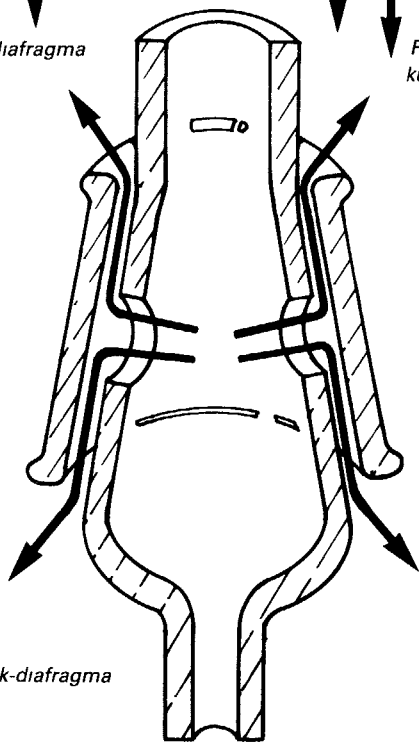
Figuur 2



Figuur 3 Keramiek-diafragma



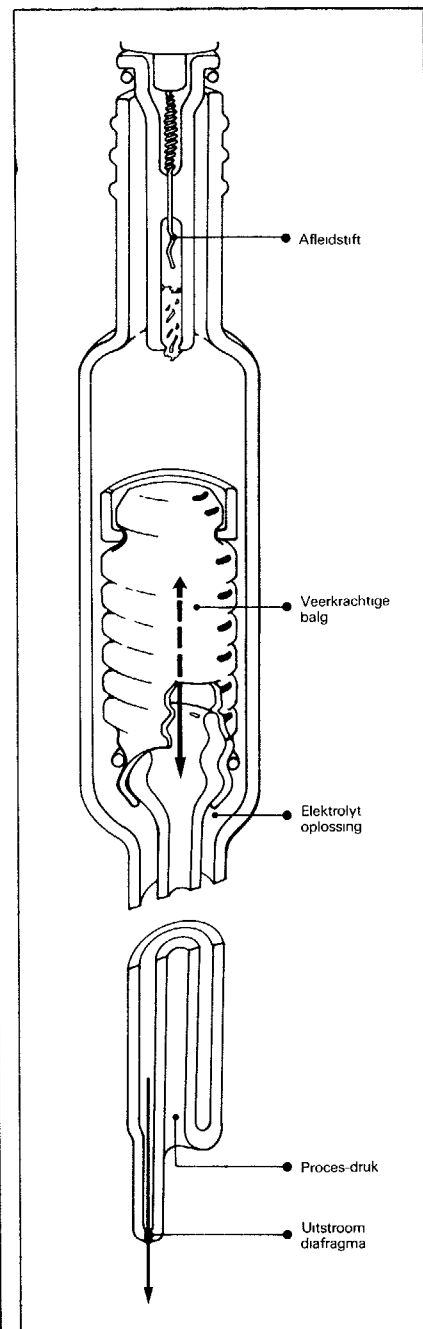
Figuur 4 Poreus kunststof-diafragma



Figuur 5 Slijpstuk-diafragma

cesvloestof in de referentie-elektrode. Hierdoor wordt de binnenvloestof verdund of chemisch zodanig veranderd (vergiftigd), dat de voor de standaardpotentiaal bepalende concentratie niet meer klopt en de elektrode niet meer goed functioneert. Dit is een zéér ongewenst verschijnsel, omdat men dit niet in de gaten heeft en de meting als betrouwbaar beschouwt. Het aanzuigen van procesvloestof kan verschillende oorzaken hebben. De meest voorkomende zijn ongetwijfeld

Figuur 6 Drukgecompenseerde referentie-elektrode

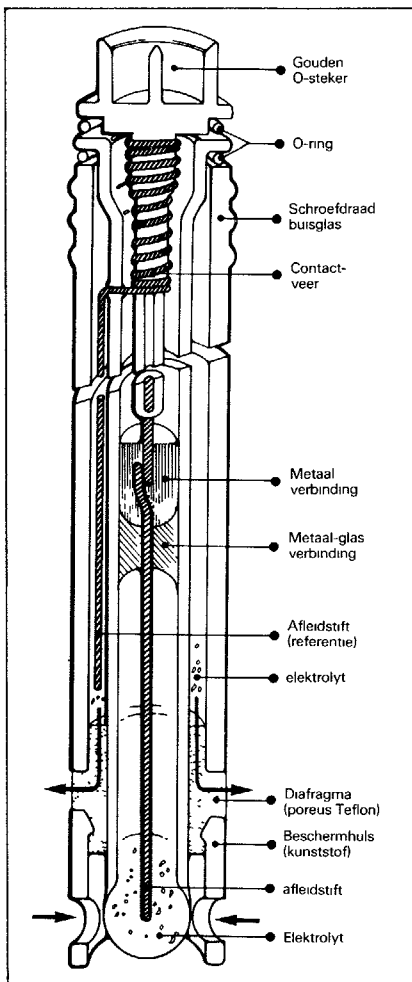


Het indikken of verdunnen van de binnenvloestof heeft als gevolg een verandering in standaardpotentiaal, iets wat altijd ongewenst is. In het algemeen kunnen we de referentie-elektroden in twee hoofdgroepen indelen, te weten:

A. uitstromende elektroden;
 B. niet-uitstromende elektroden.
 Kenmerkend voor de uitstromende elektroden is, dat de inhoud van de elektrode via het uitstroomdiafragma langzaam naar buiten vloeit, zodat over een tijd navullen noodzakelijk blijkt. Dit kan echter vooral bij de industriële toepassingen vâák als nadelig worden beschouwd. Dit was er de aanleiding voor

dat men naar een oplossing zocht, waarbij navullen overbodig zou zijn. Dit streven heeft geleid tot het ontwikkelen van de niet-uitstromende elektrode, die vreemd genoeg wèl uitstroomt, maar waarvan de uitstroming als zodanig beperkt is door het verdikken van de binnenvloestof, zodat tijdens de gehele levensduur van de elektrode géén navullen nodig is. Ieder zichzelf respecterende fabrikant van de pH-elektrode heeft ook meerdere typen, zowel uitstromende als niet-uitstromende elektroden in zijn verkoopprogramma.

Een serieus probleem bij de industriële pH-metingen is het aanzuigen van pro-



Figuur 7 De gecombineerde elektrode

de schommeling van de procesdruk en procestemperatuur. Men heeft lang gezocht naar een referentie-elektrode die de drukschommelingen kan opvangen, totdat uiteindelijk de Bellomatic-elektrode is uitgevonden (door één van de auteurs, H. de Jong) in 1970. In de Bellomatic staat het proces in contact met de binnenkant van een Viton-balg, waardoor de inhoud van de elektrode (de binnenvloeistof) onder een lichte overdruk (druk van balg zelf) ten opzichte van het proces staat (figuur 6).

Gecombineerde elektroden

Het komt vaak voor, dat men de pH wil meten, of in een kleine ruimte of de hoeveelheid monster uit praktische overwegingen zéér beperkt moeten blijven (bijvoorbeeld bloed). In die gevallen is het wenselijk om een zo klein mogelijke elektrode, respectievelijk elektrodenpaar, dus een meet- en referentie-elektrode te gebruiken. Het is namelijk mogelijk om beide elektroden in dezelfde behuizing te plaatsen en de ruimte zo optimaal mogelijk te benutten. Gewoonlijk zijn deze elektroden moeilijk te produceren en niet vrij van technische problemen. Figuur 7 is een voorbeeld van een industriële gecombineerde elektrode

In de praktijk is gebleken, dat de referentie-elektroden vaak de zwakste schakel vormen van de pH-meting. Het is vooral het diafragma dat problemen geeft. Het diafragma staat namelijk bloot aan vervuiling vanuit het proces. Door vervuiling gaat het diafragma dichtzitten, wat weer tot verhoging van de elektrische weerstand leidt. Voor de meeste metingen geldt, dat de elektrische weerstand onder de 5 kilo Ω dient te liggen (DIN 19264).

De keuze van het uitstroombalghuis is sterk afhankelijk van de aard van het proces waarin gemeten wordt. Doorgaans is het wél zo, dat voor de meeste toepassingen een passend technisch antwoord wordt gevonden.

Literatuur:

D G J Ives en G J Janz, editors Reference Electrodes, Theory en Practice, Academic Press, 1961
DIN-norm 19264