

Redox-elektroden

Th.W.Rejda en H. de Jong

Yokogawa Electrofact B.V., Amersfoort

In de twee vorige artikelen van deze serie over de potentiometrische sensoren hebben we uitvoerig over de bijdrage van de glastechniek bij het tot stand komen van de pH elektroden uitgeweid.

In dit laatste artikel willen wij nog een andere sensor behandelen, waarbij ook de glastechniek een belangrijke rol heeft gespeeld. Het is de zogenaamde "Redox-elektrode".

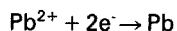
Redox-potentiaal

Alvorens op de konstruktie aspecten nader in te gaan willen we eerst het begrip redox-potentiaal uitleggen. Dit kan voor niet chemisch opgeleide lezers misschien wat moeilijk te verteren zijn, daarom zullen wij trachten dit zoveel mogelijk aan de voorbeelden uit de praktijk gegrepen duidelijk te maken en de moeilijke theorie zullen we proberen te vermijden.

De afkorting "redox" is ontstaan door samenvoeging van twee chemische termen "reduktie en oxidatie".

Dat klinkt al een stukje bekender, want iedere glastechnicus weet dat de vlam van zijn brander een reducerend en oxiderend gedeelte heeft. Een mooi voorbeeld van een reductie reactie is het ontstaan van zwarte neerslag van lood in zacht glas.

Deze reductie kan summier geschreven worden als:



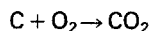
waarbij de twee nodige elektronen (e^-) door de vlamcomponenten geleverd worden. Dit vindt uiteraard plaats in het reducerende gedeelte van de vlam.

Het is wel zo, dat elke reductie van een stof gepaard gaat met de oxidatie van een andere stof.

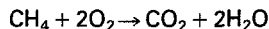
Van de oxidatie reacties noemen wij alleen enkele meest belangrijke zoals verbranden van koolstofhoudende substanties zoals kolen, olie of gas in de vlam, corrosie en oplossen van metalen, bruin worden van vruchten, ademen van alle organismen en fotosynthese, overigens zonder te pretenderen om volledig te zijn. We praten over een oxidatie-reduktie reactie als er aan een kant stoffen met een lage oxidatie graad (reduktoren) de reactie aangaan met oxidatoren (zoals zuurstof, ozon, zouten van salpeterzuur enz.) om ver-

volgens aan de andere kant de reactie te verlaten in een hogere oxidatie graad (geoxideerd) en de oxidatoren zien zichzelf gereduceerd worden.

Voor het verbranden van kolen, wat praktisch zuivere koolstof is, kunnen we de volgende vergelijking opschrijven:

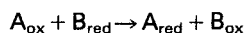


voor metaan, een component van aardgas:



In de beide verbrandingsreacties wordt koolstof C geoxideerd en zuurstof O gereduceerd.

Zeer algemeen kunnen alle oxidatiere-duk-tie reacties (redox reacties in afkorting) geschreven worden:



Onstaan van potentiaal

Als een metaal, b.v. ijzer in contact komt met water, treden er enkele kleine deeltjes, ionen genaamd uit de metaal-matrix de oplossing in waarbij ze vrije elektronen achterlaten. Hierdoor neemt de oplossing een steeds positievere lading aan, respectievelijk het metaal wordt steeds negatiever ten opzichte van de oplossing. Dit verschil in de lading noemen ze in de elektrochemie een potentiaal verschil of kortweg alleen potentiaal. De grootte van dit po-

tentiaalverschil is afhankelijk van het metaalsoort. Sommige metalen zenden hun ionen wat gemakkelijker in de oplossing dan andere. In verband met dit verschijnsel praten we over minder of meer *edele* metalen. Onedele metalen sturen hun ionen zeer gemakkelijk in water (ze reageren zelfs zeer gretig met water onder explosie) terwijl edele metalen niet of nauwelijks hun ionen loslaten en met water niet reageren. Zodoende kan men een reeks samenstellen waarin metalen volgens hun stijgende edelheid gerangschikt kunnen worden. Onderstaande tabel geeft daarvan een overzicht. Volledigheids-halve moeten we vermelden, dat we lang niet alle bestaande metalen in de tabel hebben opgenomen, alleen de meest bekende, maar ze hebben alle in zo'n reeks wel hun vaste plaats.

Men kan uit deze tabel afleiden, dat het meest onedele metaal lithium is gevolgd door kalium en calcium, terwijl goud het meest edel is. Dit wil onder andere zeggen dat lithium sneller en gemakkelijker met water reageert dan kalium en calcium, aan de andere kant wil goud helemaal niet met water reageren. Deze eigenschap heeft ook zeker bijgedragen tot de populariteit van goud als siermetaal en heeft uiteindelijk zijn hoge waarde bepaald.

Men kan de edelheid van een metaal in verband stellen met de potentiaal, die het metaal, wanneer geplaatst in water, aanneemt. Het meest oplosbare metaal zal in dat geval de meest negatieve potentiaal aannemen, het minst oplosbare metaal zal de meest positieve potentiaal vertonen. Het is een internationale afspraak de potentialen te vergelijken met de zogenaamde standaard waterstof elektrode

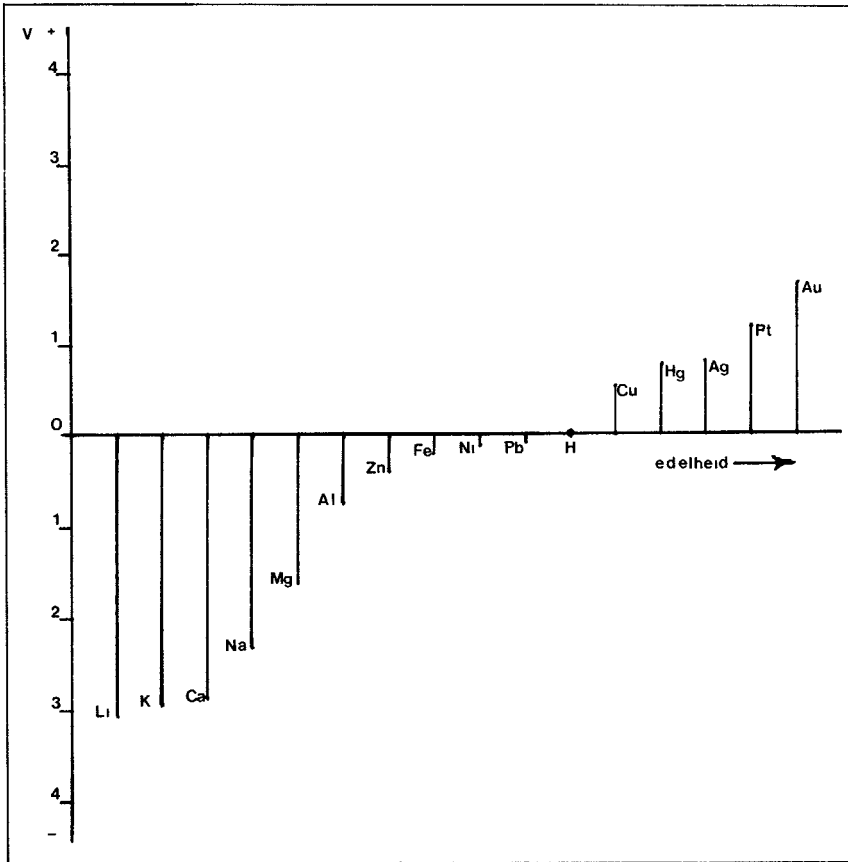
(Standard Hydrogen Electrode SHE) die per definitie onder alle temperaturen potentiaal nul heeft.

Tabel 1

li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----

Onderstaande grafiek laat het potentiaalverloop zien van de metalen uit de tabel tegenover de SHE.

Fig 1



elektrode kan een willekeurige referentie elektrode voor pH-metingen, die we reeds hebben beschreven (zie Mikroniek nr. 3, mei 1983) dienen.

Helaas komt er nog een complicatie bij, de redox potentiaal is niet alleen gegeven door de verhouding van oxiderende en reducerende componenten van de oplossing, het redox-stelsel (in ons voorbeeld dus Cu^{2+}/Cu^+ of Fe^{3+}/Fe^{2+}) maar hij is ook nog pH afhankelijk. De hier onderstaande vergelijking, afkomstig van Van 't Hoff:

$$E = E_o + 2,303 \frac{RT}{nF} \cdot \log \cdot \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

waarin

E potentiaal tegenover SHE

E_o een konstante

T absol. temperatuur in °Kelvin

n aantal elektronen in de reactie uitgewisseld

F en R Faraday of gaskonstante

C_{ox} concentratie van de geoxideerde vorm van het redox stelsel

C_{red} concentratie van de gereduceerde vorm van het redox stelsel

geeft de verhouding tussen de oxiderende en reducerende componenten en de potentiaal.

Voor het koper uit ons voorbeeld kunnen we de vergelijking herschrijven:

$$E = E_o + 2,303 \frac{RT}{F} \cdot \frac{\text{conc } Cu^{2+}}{\text{conc } Cu^+}$$

Grafische voorstelling van deze vergelijking staat in fig. 2.

Om uiteindelijk tot het begrip redox-potentiaal te komen zullen we een praktisch geval bestuderen waarbij we koper (I) sulfaat naast ijzer (III) sulfaat in de oplossing hebben.

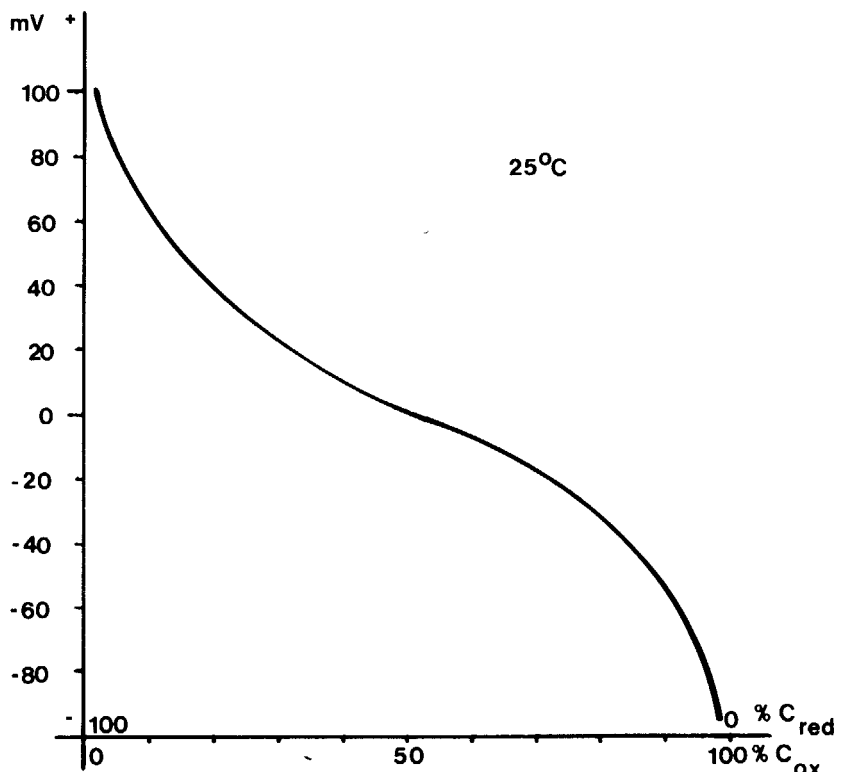
Volgende vergelijking beschrijft deze toestand in evenwicht



In evenwicht hebben namelijk alle componenten van deze oplossing een bepaalde verhouding ten opzichte van elkaar. Zullen we nu een beetje van één van de componenten toevoegen in vaste vorm, dan verstoren we het evenwicht en na een tijd zal zich een nieuw evenwicht instellen met een andere onderlinge verhouding van alle vier componenten.

Om dit soort processen te kunnen volgen, b.v. om de verhouding $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ te kunnen meten heeft men de redox-potentiaal metingen in de praktijk geïntroduceerd. Redox-potentiaal dient de mate van een reducerend of oxiderend vermogen van een oplossing weer te geven. Hij kan met behulp van een voor dat doel speciaal ontwikkelde redox-elektrode gemeten worden. Als tegen-

Fig. 2



Het buigpunt op deze kromme representeert de verhouding waarbij beide componenten van het stelsel, dus Cu^{2+} en Cu^+ evenredig zijn, aanwezig in de oplossing en dus dezelfde concentratie hebben. In dat geval is E gelijk aan E_0 . De waarde van E_0 is volgens de internationale afspraak gegeven voor een oplossing, waarvan de pH 0 is. Op deze manier gedefinieerde E_0 is men redox-potentiaal gaan noemen. Het is dus de potentiaal die een redox-electrode aanneemt tegenover een SHE in een redox stelsel waarin evenveel van oxiderende als reducerende component aanwezig is en waarvan de pH gelijk aan 0 is. Als men de potentiaal bij een andere pH wil weten moet men een correctie toepassen.

Redox-elektroden

Uit het bovenstaande had de lezer al begrepen dat vooral de edele metalen, die niet met water reageren, goede konstruktie-materialen zouden zijn voor de redox-elektroden. De meest simpele vorm van een redox-elektrode is een stuk goud of platinadraad. Voor hetzelfde doel kan ook zilver of een nader edelmetaal dienen.

Gezien het feit, dat de meest edele metalen nogal prijzig zijn en soms ook geen prettige konstruktie-materialen zijn, (b.v. zuiver goud is te zacht en geeft af), probeert men bij de konstruktie van de redox-elektroden de hoeveelheid edelmetaal te beperken zonder afbreuk aan de meeteigenschappen te doen.

De meeste redox-elektroden hebben ook de steel van glas waarin onderaan een klein platina kapje of bolletje wordt bevestigd (fig. 3).

Doorvoer door het glas gebeurt met platinadraad of plaatje waaraan het kapje of bolletje wordt bevestigd. Deze konstruktie is met goud of een ander edelmetaal helaas niet mogelijk vanwege de verschillen in de thermische uitzettings koëfficiënt. Men zou b.v. platina kunnen vergulden, maar de laag van een ander metaal is niet dikker dan 5 - 10 mikron en bovendien vrij zacht en poreus.

De voorwaarde is, dat b.v. goud het onder liggende platina volledig dekt, zodat de meetvloeistof alleen in contact komt met goud. Is aan deze voorwaarde niet voldaan en staat er ook b.v. platina in contact met proces vloeistof, dan ontstaat er een gemengde potentiaal en de meting wordt onbetrouwbaar.

In het geval van vergulde platina is het laagje goud vrij kwetsbaar en kan het gemakkelijk bij het reinigen aangetast worden zodat platina tevoorschijn komt. Zo'n elektrode kan ook hoogstens in het laboratorium gebruikt worden maar is beslist niet aan te bevelen voor industrieel gebruik. Ook de konstrukties waarbij het edelmetaal gelijmd is of mechanisch afgedicht is kennen hun beperkingen vooral waar de hoge temperaturen en drukken toegepast worden (zie fig. 4 met siliconen rubber afdichting als voorbeeld.)

Door gezamenlijke inspanning van een aantal vakmensen is na enig experimenteren een nieuw soort redox-elektrode ontwikkeld, waarbij goud-, platina- en zilverpasta's zijn gebruikt die men als versiering op glazen en-borden kent. Voor de redox-meting zijn deze

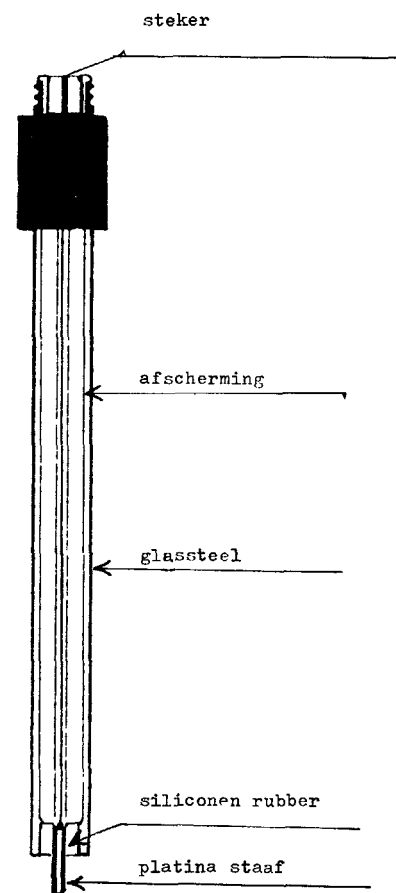


Fig 4

edelmetaalpasta's natuurlijk gemodificeerd en alleen zeer zuivere metalen toegepast.

Na het inbranden van zo'n edelmetaal-pasta ontstaat er een goed hechtende laag, die ook goed elektrisch en thermisch geleidend is. Uitgebreide proeven hebben aangetoond dat de chemische resistentie tegen zuren, logen en zoutoplossingen ook bij hoge temperaturen zeer bevredigend is.

Bij het fabriceren van edelmetaal-pasta's worden zuivere metalen gebruikt die geplet zijn in fijne vlokjes een zogenaamde "Glas Lôte", die als bindmiddel dient voor de goede hechting. De volgende twee afbeeldingen (fig. 5 en 6) laten de konstruktie zien van de enkelvoudige sensor en de gecombineerde steriliseerbare redox elektrode voor de fermentatie processen. Bij deze gecombineerde elektrode is ook voor het eerst het afleidsysteem Ag/AgCl toegepast waarbij ook van dezelfde techniek gebruik werd gemaakt.

Bij het fabriceren van deze elektroden is eerst platina doorvoer door het zacht-glas gemaakt en vervolgens wordt contact gemaakt tussen de metaal-pasta en platina. Daarna is de pasta

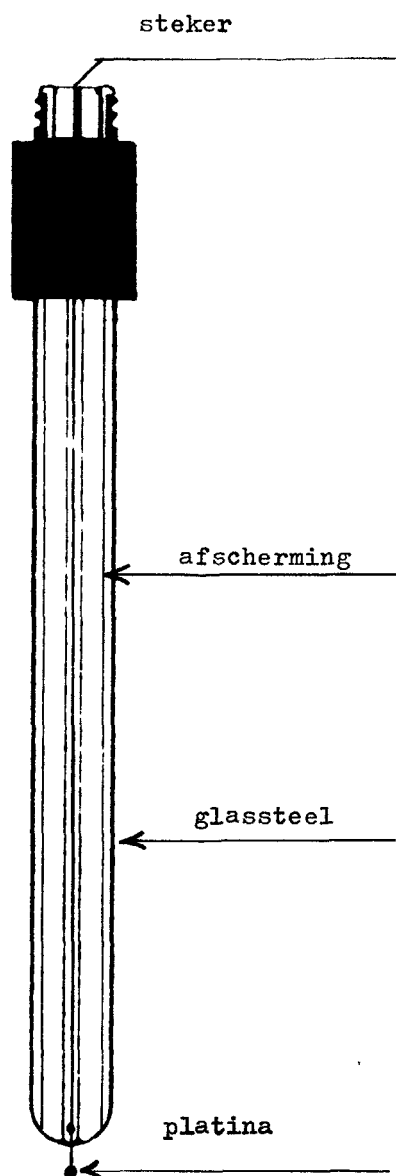


Fig. 3

in de oven ingebrand en goede hechting tot stand gekomen.

Voor deze technologie is ook een octrooi aangevraagd.

Redox-elektroden worden veel gebruikt in de textiel-industrie voor controle van kleurbladen, in de fotografische-industrie in de galvanotechniek, voor de controle van chloor dosering in zwembaden en afvalwater behandeling. Ook in de farmaceutische industrie waar de biologische produkten worden verwerkt worden redox-potentiaal metingen verricht ten behoeve van de kwaliteits- en proces controle. Het is een belangrijke parameter naast pH en geleidbaarheid, die helpt de industriële processen beter te besturen en de kwaliteit van de produkten hoog te houden.

De auteurs willen graag de heer Merk Sr. van de firma Blythe Coleurs B.V. te Maastricht hartelijk bedanken voor alle assistentie die ze van hem mochten ontvangen bij het ontwikkelen van de nieuwe redox-elektroden.

Mevrouw van 't Riet en de heer Wattimena van Yokogawa Electrofact B.V. te Amersfoort zijn wij dank verschuldigd voor het voorbereiden van het manuscript en voor de uitstekende grafische verzorging van deze serie artikelen.

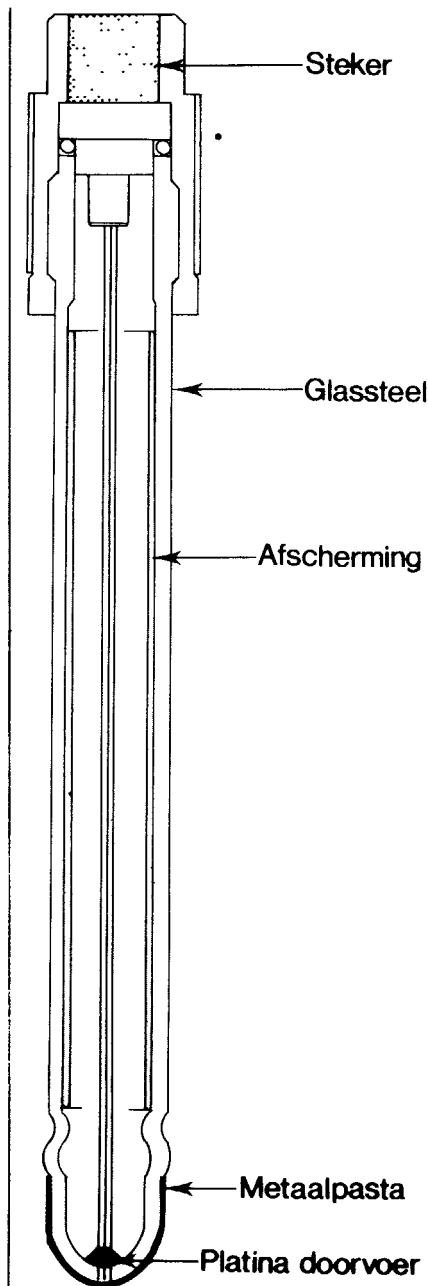


Fig. 5

Fig. 6

