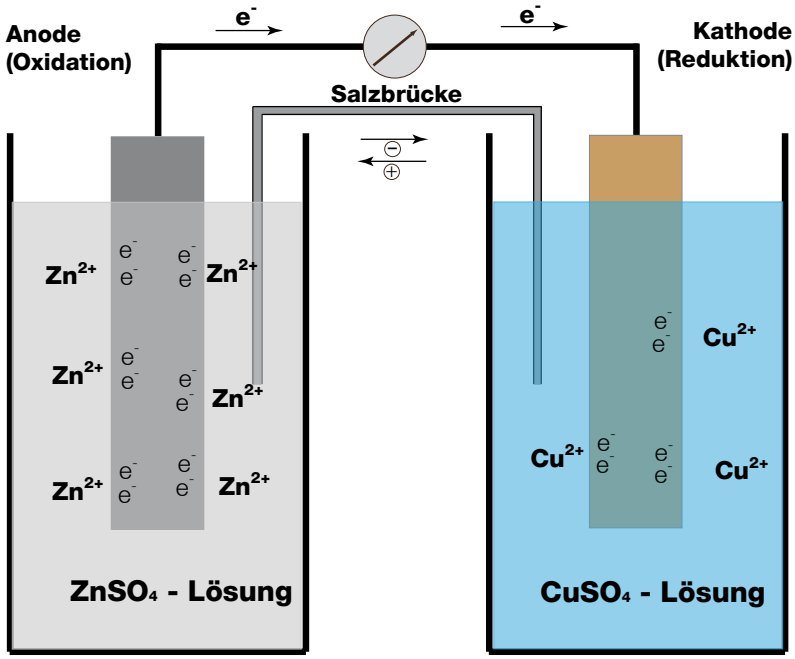

Redox-Potential: Eine anspruchsvolle Messung

Autor:
Dr. Axel Bier
- Applikationsspezialist
HACH LANGE

Das Redox-Potenzial (ORP oder Oxidations-Reduktions-Potenzial) ist die Messung der Kapazität eines wässrigen Systems Elektronen aus einer chemischen Reaktion aufzunehmen oder abzugeben. Dabei bewirkt eine Oxidation die Abgabe von Elektronen, die Reduktion eine Aufnahme von Elektronen. Das Redox-Potenzial eines Systems kann also durch Hinzufügen von neuen Spezies geändert werden, wenn diese reduktiv oder oxidativ wirksam sind.
Das Redox-Potenzial wird in der Wasserbehandlung eingesetzt, ähnlich der pH-Messung. So wie der pH-Wert die Eigenschaft eines wässrigen Systems angibt, H^+-Ionen abzugeben oder aufzunehmen, so charakterisiert das Redox-Potenzial das Vermögen Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. Allerdings spielen für das Redox-Potenzial wie beim pH-Wert, auch noch andere Faktoren ein Rolle, die den mV-Messwert beeinflussen, z.B. Temperatur, Ionenstärke und pH-Wert.
Auf dem Gebiet der Wasseraufbereitung wird das Redox-Potenzial oft genutzt um die Desinfektion mit Chlor oder Chlordioxid zu kontrollieren. Z.B. in Kühltürmen, Schwimmbädern, Trinkwasser und viele andere Wasserapplikationen. Studien haben gezeigt, dass auch die Lebensdauer von Bakterien stark vom vorherrschenden Redox-Potenzial abhängt.

Die Redox-Elektrode
Die Wirkungsweise und Anwendung einer Redox-Elektrode ist ähnlich einer pH-Elektrode. Eine Kombination aus Redox-Elektrode und Referenzelektrode liefert ein mV Potenzial, wobei die Redox-Elektrode in Abhängigkeit von der Probe als Elektronendonor oder Akzeptor fungiert. Die Referenz-Elektrode liefert dabei ein stabiles Signal als Bezugspunkt. Beide Elektroden sind elektrisch über eine KCl-Lösung verbunden. Das Verhalten der Messkette wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben, siehe Hach Applikation „Theorie und Praxis der Redox-Messung".

Was bei der Redox-Messung zu beachten ist
Obwohl der Elektrodenaufbau und das Referenzsystem ähnlich einer normalen pH-Elektrode ist, können Redox-Messungen nicht so einfach beschrieben werden. Während eine pH-Elektrode

selektiv für die H^+-Ionenkonzentration in einer Lösung ist, reagiert die Redox-Elektrode auf die Summe aller Redox-Reaktion innerhalb einer Lösung. So ist z.B. das Redox-Potential eine Summe aus Potentialen, die durch Ionen und Molekülen erzeugt werden, die eine Redox-Reaktion eingehen können. Der Redox-Sensor ist also eine nicht-selektive Elektrode und ist nicht spezifisch für bestimmte Ionen oder chemische Spezies. Zusätzlich beeinflusst der Zustand und das Design der Redox-Elektrode selbst den Messwert und die Ansprechzeit. Folgende Bedingungen können das gemessene Potential beeinflussen:

Referenzpotential gegen Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE)
Das Referenzepotential gegen SHE (Standard-Wasserstoffelektrode) kann unterschiedlich sein, je nach Typ der Elektrode. Diese Differenz kann bestimmt werden, wenn man Elektrodentyp, die Molarität des Referenz-Elektrolyts und die Temperatur kennt. Beispiel: Die Hach IntelliCAL™ Redox-Elektrode mit einer 3M KCl-Ag/AgCl-Referenz hat ein Potential von 210 mV bei 25°C gegen SHE. Für weitere Konzentrationen siehe Tabelle 2 in der Hach Applikationsschrift: „Einführung in die Redox-Messung“. Sollen Redox-Messungen verschiedener Elektroden verglichen werden, müssen die unterschiedlichen Referenzsysteme berücksichtigt werden.

Oberfläche des Platinsensors:
Die meisten Elektroden zur Messungen in der Wasseralanytik benutzen Platin als Redox-Indikatormaterial. Das Redox-Potential kann aufgezeichnet werden, wenn die Redox-Aktivität der Probe und der Platinoberfläche ein Gleichgewicht erreicht hat. Dieses Gleichgewicht ist stark abhängig vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit des Redox-Elektrode und der Probenbeschaffenheit. Deshalb spielt die Oberfläche des Platins eine kritische Rolle, weil z.B. eine rauhe, unebene Fläche mehr Sauerstoff adsorbieren kann und damit mehr Platinoxid bilden kann. Diese dünne Oxidschicht beeinflusst erheblich die Ansprechzeit. Die Platinoberfläche der Hach IntelliCal Redox-Elektroden ist sehr fein poliert, um Abweichungen zu minimieren. Selbst neue Redox-Elektroden mit neuen Platinoberflächen können je nach Hersteller in einer Probe unterschiedliche Potentiale liefern. Auch solche Unterschiede tragen zum Redox-Ergebnis bei, weshalb Hach empfiehlt, die Platinoberfläche regelmäßig zu reinigen und das Referenzsystem zu prüfen.

Oxidation oder Passivierung des Platinsensors
Wie bereits oben besprochen, ist es normal, eine dünne Oxidschicht auf der Platinoberfläche zu haben, insbesondere bei vielen Routinemessungen in oxidativen Lösungen. Diese Oxidation und auch das Alter der Elektrode beeinflussen die Messung. Es ist wichtig den guten Zustand der Redox-Elektrode regelmäßig zu prüfen und zu erhalten. Dazu dient ein Redox-Standard mit definiertem Potential, der Funktionsstörungen der Elektrode sofort aufzeigen kann. Das Kapitel „Fehlerbeseitigung“ im Handbuch der Hach IntelliCAL Redox-Elektroden gibt Hinweise darüber, wie die Elektrode richtig gereinigt und gelagert wird, um schwankende oder fehlerhafte Messwerte zu vermeiden.

Beeinflussung der Redox-Elektrode
Standardmethoden für die Untersuchung von Wasser- und Abwasserproben geben Auskunft darüber, welche Störungen die Elektrodenoberfläche und die Elektrolytbrücke beeinflussen können, die dann zu höherer Drift, langsamerer Ansprechzeit und falschen Potentialen führen können. Diese Störungen können von organischen Verbindungen, Sulfiden, Bromiden, etc. kommen, welche die Haltbarkeit der Elektrode reduzieren können. Ordentliches Arbeiten und regelmäßiges Reinigen der Elektroden sorgen für eine längere Lebensdauer und für bessere Ergebnisse.

Basierend auf den oben gemachten Aussagen ist es verständlich, dass zwei scheinbar gleiche Redox-Elektroden in einer Probe dennoch unterschiedliche Potentiale anzeigen. Diese Differenzen können sowohl im Labor als auch bei Feldmessungen nur wenige Millivolt oder bis über 50 mV betragen.
Wichtiger Hinweis: Die Elektrodenfunktion sollte regelmäßig mit einem Redox-Standard, wie z.B. ZoBell’s Lösung, überprüft werden. Diese Standardmessungen geben dann Auskunft darüber, dass die Elektrode ordnungsgemäß reagiert. Weitere Informationen finden Sie in der Hach Applikationsschrift “Einführung in die Redox-Messung”.

Zusammenfassung
Wie oben ausgeführt ist die Redox-Potential-Messung ein komplexer Vorgang und sollte nicht einfach mit einer pH-Messung verglichen werden. Der Oxidations-/Reduktionszustand und die Beschaffenheit der Oberfläche des Platinsensors können die Ansprechzeit und den finalen Messwert signifikant beeinflussen. Diese Einflüsse machen es auch schwieriger, Messwerte verschiedener Elektroden (und Hersteller) zu vergleichen. Aus diesem Grund ist es wichtig, diese Einflüsse zu verstehen und mit regelmäßiger Pflege und Kontrolle der Redox-Elektroden mit Redox-Standards für reproduzierbare Bedingungen zu sorgen.

DOC040.00.10028.Feb10