PRAXISBERICHT

LABORANALYTIK & PROZESS-MESSTECHNIK ELEKTROCHEMIE REDOX MESSUNG

RedOx

Einführung in die Redox Messung

Das Oxidations-Reduktions-Potenzial (ORP oder Redox-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 auf- 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 vielen anderen Wasserapplikationen. Studien haben gezeigt, dass auch die Lebensdauer von Bakterien stark vom vorherrschenden Redox-Potenzial abhängt.



Autor:
Dr. Axel Bier
- Applikationsspezialist
HACH LANGE



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 gesättigte KCI-Lösung verbunden. Das Verhalten der Messkette wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$
 [1]

mit

E = gemessenes Potenzial (mV) zwischen dem Platin und der Referenzelektrode

 E_{o} = gemessenes Potenzial (mV) zwischen dem Platin und der Referenzelektrode bei einer Konzentration von $C_{ox} = C_{red}$

R = Universelle Gaskonstante (R = 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T = Temperatur in K (Kelvin), wobei T (K) = 273,15 + t °C und t ist die Temperatur der gemessenen Lösung

F = Faraday Konstante (96485 C mol⁻¹)

n = elektrische Ladung des lons $C_{ox} =$ Oxidant-Konzentration in mol/l

C_{red} = Reduktant-Konzentration in mol/l.

Platin wird normalerweise als Indikatorelektrode genutzt und das Potenzial wird gegen eine Referenzelektrode, meistens Ag/AgCl, gemessen. Es werden auch Graphit und Gold als Indikatorelektrode eingesetzt.

Das Redox-Potenzial ist abhängig von der Temperatur, weshalb bei jeder Messung auch die Temperatur mit aufgezeichnet werden muß. Andernfalls können die mV-Werte zweier Probenmessungen nicht verglichen werden. Ähnlich der pH-Messung können mV-Messgeräte (pH-Meter) keine Tempe-

raturkompensation bei der Probenmessung durchführen.

Häufig ist das Redox-Potenzial auch abhängig vom pH-Wert der Probe. So liegt z.B. Chlor in alkalischen Lösungen als Hypochlorid (HOCI) vor, während bei niedrigeren pH-Werten das freie Chlor überwiegt.

Verglichen mit der pH-Messung ist die Redox-Messung oft langsamer. Ein pH-Wert kann innerhalb von Sekunden erhalten werden, ein stabiler Redox-Wert jedoch kann einige Minuten bis Stunden benötigen. Das Verhalten einer Redox-Elektrode ist stark abhängig von dem Zustand der Platinoberfläche. Eine neue, unkonditionierte Elektrode wird andere mV-Werte anzeigen als eine gebrauchte. Hinweis: Die meisten natürlichen Wässer beinhalten viele Spezies, die am Redox-Prozess beteiligt sind. Deshalb ist es nicht möglich, deren mV-Wert über die Nernst'sche Gleichung zu berechnen. Alle Redox-Spezies in einer Probe stehen miteinander im Gleichgewicht. Eine Standard-Lösung mit bekanntem Redox-Potenzial wird zur "Kalibrierung" der Redox-Elektrode benutzt, wobei eine Abweichung vom Sollwert (Offset) dokumentiert wird. Anschließend kann die Redox-Elektrode in der Probe ein rückführbares mV-Signal liefern. Das Ergebnis einer Redox-Messung kann als Redox-Wert (ORP) oder als Eh angegebenen werden. Eh ist das Potenzial bezogen auf die SHE (Standard Hydrogen Electrode), um Redox-Werte verschiedener Redox-Elektroden mit einander vergleichen zu können. Normalerweise werden die original Redox-Werte dokumentiert, um die relative Abweichung über die Zeit zu bestimmen. Eine Eh – Berechnung ist dann nicht notwendia.

Beispiel: Wenn eine Ag/AgCl Referenzelektrode gefüllt mit 3 M Elektrolytlösung benutzt wird und man misst +150 mV, so erhält man durch Addition von 210 mV (Potenzial der Ag/AgCl Elektrode gegenüber SHE bei 25°C) ein Eh = +360 mV. Details siehe Tabelle 2.

Kalibrierung / Prüfstandards

Es gibt verschiedene Redox-Standardlösungen. Die gebräuchlichste ist Zobell's

Lösung (Hach Art.Nr. C10G100) Potenzial bei 20°C = +228.5 mV ±5 mV

Kalibrierung der Redox-Elektrode

Mit dem Hach HQd-Meßgerät kann der gewünschte Redox-Standard und mV-Wert bei bestimmter Temperatur gewählt werden. Nach dem Spülen mit dest. Wasser wird die Elektrode in den gewählten Redox-Standard gegeben und die Stabilisierung abgewartet. Dann wird der Messwert aufgezeichnet. Bezogen auf den mV-Wert des Standards kann es eine Abweichung geben. Dieser "Offset"-Wert wird für die folgenden Probenmessungen im HQd-Meßgerät gespeichert, oder manuell von den mV-Werten der Probe addiert. oder manuell on den mV-Werten der Probe subtrahiert, bzw. addiert.

Typische mV-Werte in einer Redox-Standardlösung bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur °C	Zobell's Lösung
10	243,5
15	236,0
20	228,5
25	221,1

Tabelle 1: mV-Werte für einen Redox-Standard

Akzeptanzkriterien für Kalibrierdaten bzw. Offset

Für präzise Probenmessungen sollte die Redox-Elektrode gegen einen Redox-Standard geprüft werden. Die Differenz (Offset) zwischen dem mV-Standard und dem gemessenen Potenzial sollte, wenn die Redox-Elektrode ordnungsgemäß funktioniert, innerhalb von ± 10 mV liegen. Dabei ist auf gleiche Temperatur von Standard und Probe zu achten. Bei der Probenmessung ist dann der Offset-Wert zu subtrahieren/addieren. Das Hach HQd Messgerät macht dies automatisch nach der Kalibrierung. Mit der Zeit und in Abhängigkeit der Proben kann das Platin (Scheibe, Ring, Blech oder Stift) eine Schicht von chemischen oder biologischen Inhaltsstoffen bekommen. Dies kann zu einer Potenzialverschiebung von 30-50 mV führen, was eine Reinigung der Oberfläche notwendig macht.

Reinigung der Redox-Elektrode

Im Fall einer Potentialverschiebung, zunehmender Stabilisierungszeit oder instabilen Messwerten ist eine Reinigung der Elektrodenoberfläche notwendig. In der Reihenfolge zunehmenden Reinigungseffekts auf die Platinoberfläche beginnt man mit der "Standardreinigung". Ist dies nicht ausreichend kann auch eine "aggressive Reinigung" erfolgen, die hier nicht näher beschrieben wird. In jedem Fall ist es wichtig, so vorsichtig wie möglich vorzugehen, weil sonst die Platinoberfläche zerstört werden kann. Zu häufiges Reinigen oder länger dauerndes aggressives Reinigen führt zur Beschädigung der Redox-



Elektrode.

Standardreinigung:

A. Tauchen Sie die Redox-Elektrode für 10-15 min. in frisches Leitungswasser, dem einige Tropfen eines Haushaltsspülmittels zugefügt wurden. Zusätzlich kann die Platinoberfläche mit einem weichen Tuch abgewischt werden. Es ist darauf zu achten, dass dabei keine Teile der Elektrode beschädigt werden. Anschlie-Bend sorgfältig mit Leitungswasser

B. Tauchen Sie die Elektrode für 20-25 min. in 1 M Salzsäure (HCl). Achten Sie auf die Gefahrenhinweise der Säure und wischen Sie die Oberfläche mit einem weichen Tuch ab. Anschließend sorgfäl-

tig mit Leitungswasser spülen. Für beste Messergebnisse wird empfohlen die Elektrode nach der Reinigung für einige Zeit "ruhen" zu lassen. Nach der Reiniauna stellen Sie die Redox-Elektrode über Nacht in die Referenz-Elektrolytlösung und spülen dann mit dest.

Wasser. Die anschließende Kalibrierung sollte ein Offset von max. ± 20 mV ergeben. Ist die Kalibrierung nicht zufrieden stellend oder der Offset >50 mV sollte die Elektrode ersetzt werden.

Redox Messung

Es wird empfohlen die Redox-Elektrode vor der Probenmessung mit einem Standard zu prüfen (Kalibrierung). Benutzen Sie einen der oben beschriebenen Standards um den aktuellen Offset-Wert zu ermitteln. Wiederholen Sie mehrmals die Messung in dem Standard, um das Endergebnis zu bestätigen. Der Offset-Wert berechnet sich dann zu

$$E_{offset} = E_{Standard} - E_{Messung}$$
 [mV]

Der Offset-Wert wird dann zu allen Probenmessungen addiert, um den aktuellen Zustand der Redox-Elektrode zu berücksichtigen. Wenn notwendig wird noch der mV-Wert der Referenzelektrode addiert, um das Ergebnis als Eh (bezogen auf SHE) anzugeben.

$$E_{SHE} = E_{Offset} + E_{Referenz} + E_{Messung}$$
 [mV]

Hinweis: Im Gegensatz zur Leitfähigkeit (und ähnlich wie pH) gibt es keine automatische Temperaturkompensation für Redox-Messungen in Proben. Für spätere Vergleiche muss deshalb die Temperatur bei Redox-Messungen immer mit aufgezeichnet werden. Für einige Proben muss auch der aktuelle pH-Wert gemessen werden, weil viele Redox-Potenziale pH-abhängig sind.

HACH's HQd Messgeräte berechnen den Offset-Wert aus der Standardmessung (Redox-Kalibrierung) und speichern diesen Wert zur automatischen Verrechnung für spätere Probenmessungen.

	Ag/AgCl potential [mV] Elektrolytlösung/ Temperatur [°C]			
mol/l	15	20	25	30
0,1	286	287	289	290
1	236	236	236	237
3	211	210	210	210
3,5	207	207	206	206
4	203	203	203	203
gesät.	188	188	187	187

Tabelle 2: Ag/AgCl Referenzpotentiale / SHE

Redox-Messungen in Trinkwasser

Trinkwasser kann eine geringe Leitfähigkeit haben (z.B. 80 bis 200 μS), dies kann zu Problemen bei der Stabilisierung und dem Endergebnis führen. Nach der Kalibrierung sollte die Redox-Elektrode mit dem zu messenden Trinkwasser gespült werden und dann sofort in die frische Trinkwasserprobe getaucht werden. Nach 15 min. Wartezeit kann eine erste Messung gemacht werden und dann bis zur Stabilität alle 5 min. wiederholt werden. Abhängig von der Temperatur (niedrige Temperatur braucht länger) und von der Leitfähigkeit (geringe LF braucht länger) kann es bis zu einigen Stunden dauern, bis das Stabilitätskriterium erfüllt und das Endergebnis erreicht

Die Messung ist beendet, wenn der mV-Wert um weniger als 1 mV / min variiert. Die meisten pH/mV-Messgeräte bieten die Möglichkeit das Stabilitätskriterium einzustellen. Näheres erfahren sie aus dem Benutzerhandbuch ihres Messgerätes.

Redox-Messung in Oberflächenwasser

Oberflächenwasser (Seen, Bäche, Flüsse, etc.) haben normalerweise eine Leitfähigkeit von 600 µS/cm bis zu einigen mS/cm. Die Redox-Messung kann hier sofort nach der Kalibrierung erfolgen. Weil diese Gewässer ausreichend redox-aktive Spezies enthalten, sollte ein Endergebnis innerhalb von 5 Minuten

erhalten werden.

Spülen Sie die Elektrode nach jeder Messung mit Leitungswasser um Schmutzpartikel oder biologische Ablagerungen zu entfernen. Dies sorgt für eine längere Lebensdauer der Elektrode und bietet eine immer einsatzfähige Pt-Oberfläche.

Redox-Messung in Abwasser

Abwasser besitzt eine ausreichend hohe Leitfähigkeit / Ionenstärke, eine Temperatur von meist unter 20°C und ist eine Mischung von chemischen und biologischen Bestandteilen. In Abhängigkeit von dem Ort der Abwasserreinigungsanlage weisen verschiedene Standorte (Zulauf, Belebung, Nitrifikation/ Denitrifikation, Ablauf etc.) in der Anlage unterschiedliche Redox-Werte auf. Während der Zulauf meist Redox-Werte um -200 mV hat, ändert sich der mV-Wert auf dem Weg durch Abwasseranlage zu positiveren Werten von etwa +50 mV, verursacht durch die Oxidation der reduktiven Spezies.

Redox-Wert [mV]	Prozess
-280150	Entwicklung von Methan
-200+100	Reduktion von Sulfat
+180+400	Reduktion von Eisen
+220+500	Reduktion von Mangan
+300+600	Reduktion von Nitrat

Tabelle 3:

typische Redox-Werte von Abwässern in einer Kläranlage

Die Messung kann durch Luftblasen (Belebung), aufgewirbelte Partikel und biologische Ablagerungen auf der Elektrode negativ beeinflusst werden. Deshalb ist es für eine kontinuierliche Redox-Kontrolle notwendig, immer



an der gleichen Stelle, in der gleichen Tiefe und unter gleichen Bedingungen der Redox-Elektrode zu messen. Es kann unter Umständen schneller und reproduzierbarer sein, eine Probe aus dem Abwasserstrom zu entnehmen und außerhalb zu messen, anstatt in dem Abwasserstrom auf Stabilität zu warten. Nach jeder Abwassermessung muss die Redox-Elektrode mit dest. Wasser, dann

mit Seifenlauge und wieder mit dest. Wasser gespült werden. Wischen Sie die Platinoberfläche mit einem weichen Tuch trocken und lagern sie die Elektrode dann in der Elektrolytlösung bis zur nächsten Messungen. Dieses Vorgehen garantiert eine lange Lebensdauer und reproduzierbare und präzise Ergebnisse.

