

## Referenzsystem auf Jod-/Jodid-Basis

(Vortrag gehalten auf der ELACH7 in Waldheim, September 2006)

### Autor

Herr Dr. Günter Tauber

SCHOTT Instruments  
Hattenbergstr. 10  
55122 Mainz  
Deutschland

Tel +49 (0)6131 665111  
Fax +49 (0)6131 665001

### Einleitung

Die Referenzelektrode ist eine sehr wichtige Komponente in der Potentiometrie. Die Standardwasserstoffelektrode ist in der Elektrochemie international als Referenz mit 0 Volt festgelegt. Wegen der schwierigen Handhabung hat die Standardwasserstoffelektrode keine große praktische Bedeutung erlangt. Als praktische Referenzelektroden haben sich nach der Kalomel- und der Thalamidelektrode die Silber/Silberchloridelektrode Ag/AgCl mit 3 mol/l KCl oder KCl-Sättigung durchgesetzt, da sie in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar, ungiftig und langzeitstabil ist.

Lediglich die Potentialänderung mit der Temperatur und die Reaktionen der Silberionen mit Bestandteilen einiger Messlösungen führen gelegentlich zu Störungen am Diaphragma (liquid junction, „junction clogging“ bei Keramik-Diaphragmen). Für solche Anwendungen sucht man nach besser geeigneten Referenzelektroden.

Als alternatives Referenzsystem wurde das seit langem bekannte (1) Jod/Jodid-Redox-system vor ca. 20 Jahren für potentiometrische (pH-) Messketten eingesetzt (2). Positive Eigenschaften sind die hohe Austauschstromdichte, der geringe Temperaturgang des Potentials und die Silberionfreiheit. Als Nachteil gegenüber dem Silber/Silberchloridsystem wird die relativ kurze Lebensdauer dieser Redox-Referenzen genannt.

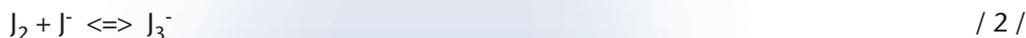
Im vorliegenden Beitrag werden die Eigenschaften des Jod-/Jodid-Referenzsystems beschrieben und Möglichkeiten zur Verbesserung der Langzeitstabilität aufgezeigt.

### Grundlagen

Dem Jod-/Jodid-System liegt die Redox-Reaktion



zu Grunde. Vorgeschaltet ist die Reaktion



Das Redox-Potential wird durch die Nernstgleichung beschrieben mit

$$E_{\text{H}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left( \frac{[\text{J}_3^-]}{[\text{J}^-]^3} \right) \quad / 3 /$$

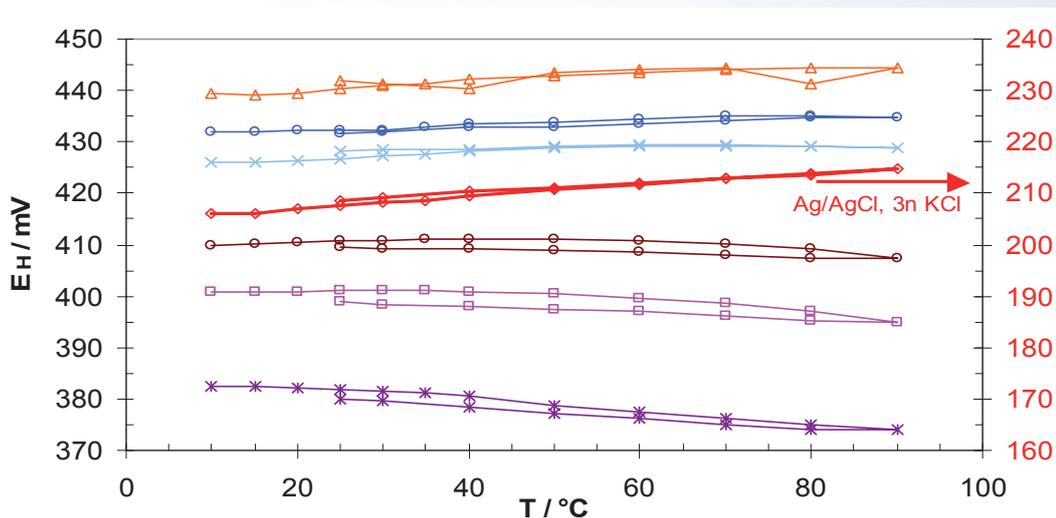
mit  $E^{\circ}=0.536 \text{ V}$ ,  $R=8.314472 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ ,  $T$  in K,  $z=2$  und  $F=96485.34 \text{ C/mol}$ .

In der Patentschrift (3) wird beschrieben, dass der geringste Temperaturgang des Redoxpotentials bei  $2.84 \text{ mol/l J}^-$  und  $4.58 \times 10^{-3} \text{ mol/l J}_3^-$  mit einem Verhältnis  $[\text{J}_3^-]/[\text{J}^-]^3 = 2.0 \times 10^{-4}$  beobachtet wird.

# Potentiometrische Messkette mit Referenzsystem auf Jod-/Jodid-Basis

## Temperaturgang

Der Temperaturgang des Jod-/Jodid-Systems wurde für unterschiedliche Elektrolytzusammensetzungen und mit Platin als Redoxelektrode im Vergleich zur Ag/AgCl, 3n KCl-Elektrode untersucht. Der Temperaturgang der Redoxpotentiale ist bei ca.  $E_H=420$  mV in Übereinstimmung mit (3) am geringsten, wie Abbildung 1 zu entnehmen ist.



**Abb. 1**  
Temperaturgang der Jod-/Jodid-Redoxpotentiale  $E_H$  (rot: Ag/AgCl, 3n KCl)

## Standzeit

Bei herkömmlichen Referenzelektroden (Elektroden zweiter Art) wird das Potential dadurch stabilisiert, dass eine schwerlösliche Komponente (z.B. AgCl) als Vorrat vorliegt und der Referenzelektrolyt immer frisch nachgefüllt oder über einen Salzvorrat konstant gehalten wird. Hier sind Referenz- und Brückenelektrolyt meist identisch.

Beim Jod/Jodid-Redoxsystem sind die Potential bestimmenden Komponenten  $J_2$  bzw.  $J_3^-$  und  $J^-$  leicht löslich. Sie können aus der geringen Menge Referenzelektrolyt einer pH-Messkette schnell herausdiffundieren, wodurch sich Potential und Temperaturgang ändern. Dies ist die Hauptursache für die geringe Standzeit der Jod/Jodid-Referenzen, die zusätzlich einen KCl-Brückenelektrolyten verwenden müssen.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, eine Potentialstabilisierung und Erhöhung der Standzeit des Jod/Jodid-Systems zu erreichen. Dies gelingt durch den Einsatz von Vorräten an Potential stabilisierenden Komponenten und Unterdrückung des Verlusts durch Diffusion.

Wie bei herkömmlichen Referenzsystemen kann die Stabilisierung der  $J^-$ -Konzentration durch Sättigung des Referenzelektrolyten und Zugabe von festem KJ erreicht werden. Zusätzlich kann durch Zugabe von geringen Mengen (0.1 bis 0.5 mol/l) KJ zum KCl-Brückenelektrolyten der Verlust von KJ aus dem Referenzelektrolyten verlangsamt werden, ohne wesentliche Erhöhung der Diffusionspotentiale.

Zur Stabilisierung der  $J_2$ -Konzentration gibt es unterschiedliche Möglichkeiten.

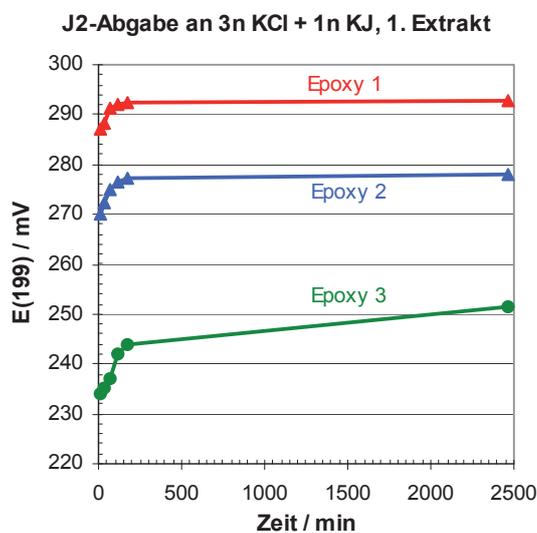
Jod kann in elementarer oder gebundener Form über Diffusionsbarrieren mit dem Referenzelektrolyten ins Gleichgewicht gesetzt werden.

Als elementare Jodspeicher können Jodvorräte dienen, die über Diffusionsbarrieren aus Jod-permeablen Kunststoffen wie z.B. Silikongummi mit dem Referenzelektrolyten in Verbindung stehen. So kann der langsame Jodverlust ausgeglichen und das Redoxpotential stabilisiert werden.

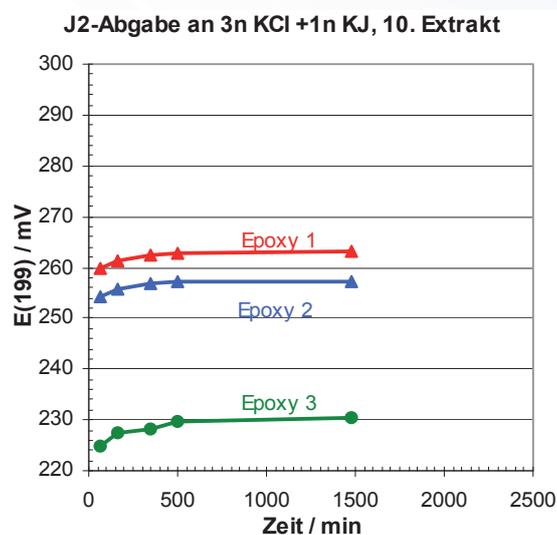
# Potentiometrische Messkette mit Referenzsystem auf Jod-/Jodid-Basis

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Jod reversibel an ein Material zu binden und es in dieser Form gespeichert mit dem Referenzelektrolyten ins Gleichgewicht zu setzen. Diese Art der Jodspeicherung soll hier näher beschrieben werden.

Es gibt verschiedene Speichermaterialien wie z.B. Stärke (Reis), Polyamid, Epoxy und andere Kunststoffe, die Jod reversibel binden. Im Kontakt mit einer Jodidlösung geben sie das Jod wieder ab, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Entfernt man die Jod-haltige Jodidlösung und gibt frische Jodidlösung zum Jodspeicher, wird erneut Jod bis zum Gleichgewicht extrahiert. Dieser Vorgang kann über die Messung des Redoxpotentials verfolgt werden. In den Abbildungen 2a und 2b sind die Gleichgewichtseinstellungen der Redoxpotentiale an Platin als Funktion von Zeit und Art des Speichers für die erste und die zehnte Extraktion dargestellt.



**Abb. 2a**  
Potentialeinstellung bei der 1. Extraktion



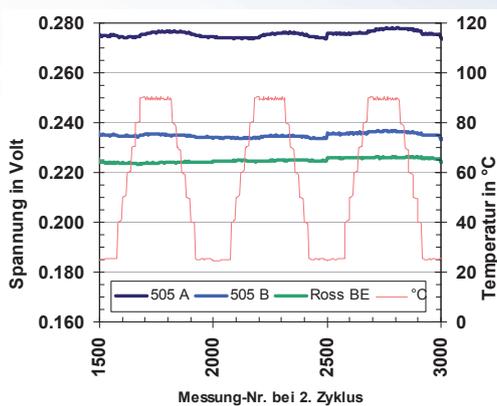
**Abb. 2b**  
Potentialeinstellung bei der 10. Extraktion

Der Jodspeicher Epoxy 2 zeigt eine schnelle Potentialeinstellung bei relativ geringer Potentialverschiebung. Dies bedeutet eine hohe Potentialstabilisierung mit der Zeit.

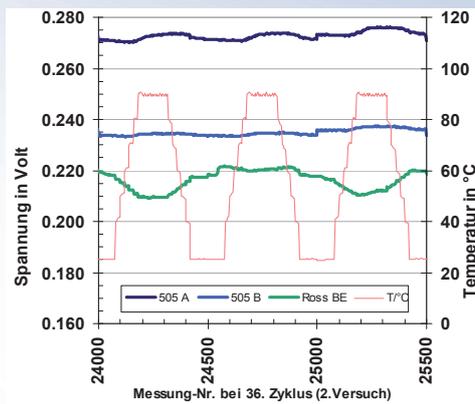
Auf dieser Grundlage wurden unterschiedliche Referenzelektroden mit Jodspeichern gebaut und Dauertests unterzogen. Bei diesen automatischen Dauertests wurden die Elektroden in einen Behälter eingebaut, der nacheinander mit den Pufferlösungen pH=6.87, pH=4.01 und pH=9.18 befüllt und jeweils auf 90°C aufgeheizt und wieder auf 25°C abgekühlt wurde. Bei diesem Testzyklus wurden laufend die Elektrodenpotentiale gegen eine externe Ag/AgCl-Elektrode gemessen, die sich immer auf Umgebungstemperatur befand und über einen druckbeaufschlagten Elektrolytschlüssel mit der Testlösung verbunden war. Der Testzyklus wurde bei einem Dauertest zwanzigmal wiederholt.

Die Ergebnisse von zwei Versuchselektroden und einer kommerziell erhältlichen Jod/Jodid-elektrode sind für den 2. und 36. Testzyklus in den Abbildungen 3a und 3b dargestellt. Ferner ist die Temperatur mit aufgezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Temperaturgänge aller getesteten Elektroden während des 2. Testzyklus nur gering sind. Da nach dem 1. Dauertest mit 20 Zyklen kaum Veränderungen feststellbar waren, wurde der Dauerversuch noch zweimal wiederholt. Beim 36. Testzyklus im 2. Dauerversuch ist bei der kommerziell erhältlichen Elektrode eine deutliche Erhöhung des Temperaturgangs und bereits eine leichte Drift des Potentials zu erkennen.

# Potentiometrische Messkette mit Referenzsystem auf Jod-/Jodid-Basis

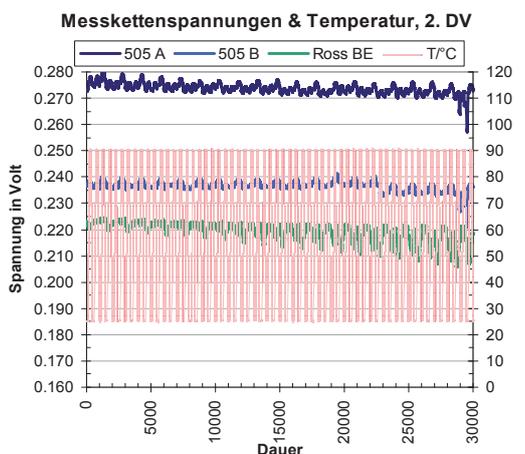


**Abb. 3a**  
Potential- und Temperaturverlauf  
beim 2. Testzyklus

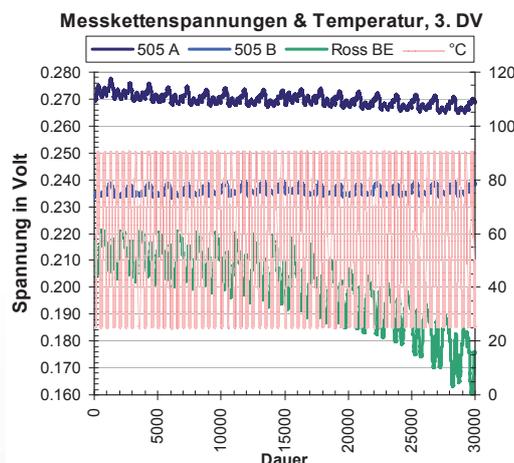


**Abb. 3b**  
Potential- und Temperaturverlauf  
beim 36. Testzyklus

In den Abbildungen 4a und 4b sind die Messdaten vom 2. und 3. Dauerversuch komplett dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Musterelektrode Nr. 505A mit Jodspeicher eine wesentlich bessere Potentialstabilität und Lebensdauer hat als die kommerziell erhältliche Elektrode. Auch der Temperaturgang ist über die gesamte Versuchsdauer konstant.



**Abb. 4a**  
2. Dauerversuch  
Potentialverlauf von Jod/Jodid-Referenzsystemen kommerzieller Art und mit Jodspeicher.



**Abb. 4b**  
3. Dauerversuch

## Zusammenfassung

Durch den Einsatz von reversiblen Jodspeichern und KJ-Zugabe zum Brückenelektrolyten kann die Standzeit des Jod/Jodid-Redoxsystems wesentlich verbessert werden. Mit den Vorteilen der Silberionenfreiheit und dem geringen Temperaturgang des Redoxpotentials steht damit ein neues Referenzsystem für potentiometrische Messketten zur Verfügung.

## Literatur

1. Brunner, E. : Z. physik. Chem. 47, 56 (1904)
2. Thermo Electron Corporation - Orion 81-02U ROSS Ultr(TM) Electrode, [www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,1055,10119079,00.html](http://www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,1055,10119079,00.html) (10.3.2006)
3. J. W. Ross, Potentiometric electrode, UK Patent Application GB 2 088 565 A