

Over de werking van zuurstof-membraanelectroden

De laatste jaren is het gebruik van zuurstofelectroden sterk toegenomen; meerdere typen zijn in de handel. Onder de belangrijkste toepassingen behoren het meten van de zuurstofoverdrachts capaciteit (OC-waarde) en de bepaling van de slibactiviteit (ademintensiteit).

In de literatuur verschenen grote aantallen artikelen. In het Nederlandse taalgebied schreef Barendrecht [1] een goed overzichtsartikel. Mancy, Okun en Reilley [2] gaven een grondige fysisch-mathematische behandeling van de optredende diffusieverschijnselen.

Hoewel hier en ook op andere plaatsen correct wordt aangegeven wat men met deze electroden meet, bestaat er blijkbaar nog veel misverstand over de vraag of men nu concentraties meet of niet. Zo geeft Kayser [3] (Autorenreferat des Karl-Imhoff-Preisträgers 1966) aan dat hij voor de β -waarde, die de verhouding der zuurstofverzadigingsconcentraties in afvalwater resp. leidingwater aangeeft, steeds 1 vond. Nu is echter bekend dat bij toenemend zoutgehalte de O_2 -oplosbaarheid in water afneemt. Het misverstand kan ontstaan wanneer men deze concentraties met de zuurstofelectrode meet; deze meet nl. de zuurstofactiviteit en deze is wel gelijk in verzadigd afvalwater resp. leidingwater. Meet men de concentraties b.v. door een Winkler-bepaling, dan blijkt deze in leidingwater wat hoger te zijn.

Het volgende eenvoudige gedachtenexperiment kan dienen om dit in te zien.

Een membraan M, dat alleen voor zuurstof permeabel is, scheidt zout water en gewoon water, beiden in evenwicht met de lucht, van elkaar (afb. 1).

Aan beide grensvlakken water-lucht heeft zich een dynamisch evenwicht ingesteld, waarbij de beide vloeistoffen hun verzadigingsconcentraties hebben bereikt. De O_2 -concentratie in het water is nu hoger dan in het zoute water. Toch bestaat er nu ook aan het membraan evenwicht: de diffusiestroom van zuurstof door het membraan is in beide richtingen even groot. Indien dit niet het geval zou zijn, zou het eerste perpetuum mobile een feit worden.

Bekend is de diffusiewet $\frac{dQ}{dt} = - D.A. \frac{d[c]}{dx}$.

Hierin is $\frac{dQ}{dt}$ het netto zuurstoftransport per tijdseenheid,

D de diffusiecoëfficiënt, A het membraanoppervlak en $\frac{d[c]}{dx}$ het zuurstofconcentratieverschil over het membraan.

In deze vorm is deze wet hier dus niet geldig; in plaats van concentraties (c) dienen activiteiten (a) te worden geschreven.

De drijvende kracht voor de diffusie is het verschil in vrije enthalpie, dat in niet-ideale oplossingen aan activiteiten in plaats van concentraties gerelateerd dient te worden.

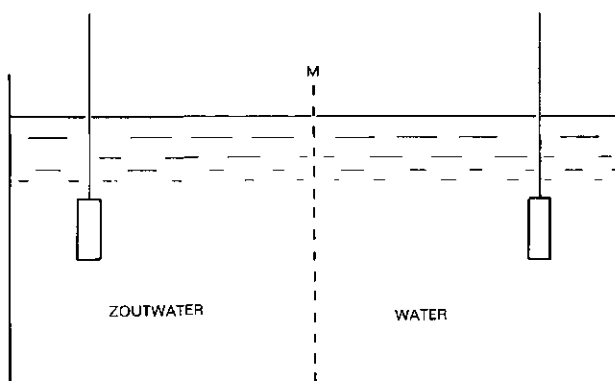
Plaatst men nu in beide vloeistoffen identieke electroden, voorzien van hetzelfde soort membraan M, dan zal de diffusiestroom door deze beide membranen ook gelijk zijn.

Daarmee is ook het signaal dat de electroden afgeven gelijk omdat de gemeten stroomsterkten evenredig zijn met de aantallen moleculen O_2 die per seconde achter het membraan aan de kathode gereduceerd worden. Dit gedachtenexperiment is geheel in overeenstemming met feitelijke waarnemingen.

Hiermee in overeenstemming is ook dat de zuurstofelectroden in lucht van dezelfde temperatuur ongeveer hetzelfde signaal geven als in verzadigd water. Voorwaarde hiervoor is dat de diffusie door het membraan zelf de totale diffusiestroom bepaalt en dat de diffusieweerstand van het vloeistoflaagje voor het membraan praktisch verwaarloosbaar is. Dit is vooral bij dunne membranen niet volledig het geval.

Practische gevolgen

In een gegeven oplosmiddel bestaat een vaste verhouding tussen de zuurstof-concentratie en de activiteit. Het lineaire verband dat bestaat tussen electrodesignaal en activiteit is



Afb. 1

er dus ook tussen signaal en concentratie. Men zal echter de evenredigheidsconstante (de gevoeligheid van de electrode: het aantal μA per mg O_2 per l) niet mogen bepalen in een oplossing met andere zoutgehalten. De zuurstofelectroden dienen dus geïjkt te worden in het water waarin men meet en niet in leidingwater, tenzij de zoutgehalten zeer gering zijn.

In het afvalwater van Enschede, waar het zoutgehalte door de textielindustrie tamelijk hoog is, bleek de oplosbaarheid van zuurstof ongeveer 90 % van die in leidingwater te zijn.

Hoewel het gebruikelijk is met concentratie-aanduidingen te werken lijkt het nuttig op te merken dat in vele gevallen de activiteit een zinnvoller aanduiding is, daar dit begrip de effectieve concentratie aangeeft. Ook in biologische processen zijn de diffusie- en transportverschijnselen, die dus een functie zijn van de activiteit, van overwegend belang.

Voor het meten van activiteitscoëfficiënten in diverse oplossingen kunnen wellicht selectieve membranen met succes toegepast worden.

Literatuur

1. Barendrecht, E., *Chemisch Weekblad* 61, 555 (1965).
2. Mancy, K. H., Okun, D. A., Reilley, C. N., *J. Electroanal. Chem.* 4, 65-92 (1962).
3. Kayser, R., *Korrespondenz Abwasser* 14 [10] 7 (1967).