

Elektroden für Potentialmessungen in wäßrigen Systemen bei hohen Temperaturen und Drücken

Von Leonard W. Niedrach*

Die Messung von pH-Werten, Redoxpotentialen und Korrosionspotentialen bei hohen Temperaturen und Drücken ist häufig für die Steuerung und Überwachung von industriellen Prozessen erwünscht. Als Beispiele seien die Wasserkontrolle in konventionellen Kraftwerken und Kernkraftwerken, die Prozeßsteuerung in der chemischen Industrie und die Leistungsüberwachung bei der Extraktion und Raffination von Erdöl genannt. Diese Messungen werden ebenfalls zur Erforschung der Thermodynamik von hochtemperierten wäßrigen Lösungen benötigt, zum Beispiel im Zusammenhang mit geothermalen oder hydrothermalen Reaktionen. Für alle diese Zwecke haben sich Zirkoniumoxidelektroden besonders bewährt. Zwar sind sie bislang noch nicht kommerziell erhältlich, doch können brauchbare Modelle leicht im Laboratorium hergestellt werden. – Messungen bei höheren Temperaturen bergen spezielle Fehlermöglichkeiten; oft ist große Vorsicht angebracht, um gesicherte und nützliche Daten zu erhalten.

1. Einleitung

Beim Arbeiten mit hochtemperierten wäßrigen Systemen ist die Kontrolle des pH-Wertes und des Redoxpotentials besonders wichtig, denn sie haben als Prozeßvariablen beispielsweise in der Papierindustrie, der Katalyse, der Polymerisation und der Raffination von Erdöl große Bedeutung. Während in einigen Fällen ausreichende Informationen durch Messungen an gekühlten Seitenströmen erhältlich sind, kann es in anderen Fällen sinnvoller sein, die Messungen bei Betriebstemperatur durchzuführen. Die Zeitverzögerung ist geringer, und vor allem sind unvorhersehbare Gleichgewichtsverschiebungen vermeidbar. Wie wertvoll es ist, die Variablen unter Betriebsbedingungen zu messen, ist im Fall der Korrosionspotentiale besonders deutlich erkennbar. Zum Beispiel wurde in der Kernindustrie gezeigt, daß sich die Spannungsrißkorrosion herabsetzen läßt, wenn man das Korrosionspotential von Edelstahl unterhalb eines kritischen Wertes hält. Das Potential muß dazu ständig unter Betriebsbedingungen gemessen werden.

In den vergangenen Jahren wurden viele Arbeiten veröffentlicht, die die Entwicklung geeigneter Elektroden für diese Messungen zum Ziel hatten. Die meisten Anstöße gab die Kernindustrie, deren breites Interesse an der Vermeidung von Korrosionsproblemen und am Verständnis der theoretischen Grundlagen der Korrosion nicht begründet werden muß. Dieser Beitrag gibt einen Überblick über die Entwicklungen und beschreibt einige der brauchbaren Elektroden. Ihre Anwendungen werden an Beispielen demonstriert.

2. Beschreibung der Elektroden

2.1. Konventionelle Bezugselektroden

Denkt man an Bezugselektroden, so konzentriert man sich normalerweise auf einen Typ, der unempfindlich ge-

genüber der zu überwachenden Umgebung ist. Solche Elektroden werden gewöhnlich aus hochreversiblen Halbzellen wie Quecksilber/Quecksilber(I)-chlorid (Kalomel) oder Silber/Silberchlorid in einer stabilen wäßrigen Kaliumchloridlösung hergestellt. Sie arbeiten mit Überführung und stehen durch Diffusion mit dem zu untersuchenden Medium in Verbindung; Spannungsabfall oder Diffusionspotential in der Grenzschicht sind gering. Klassische Beispiele für Anwendungen bei Raumtemperatur sind die weitverbreiteten, gesättigten oder 3 M Kalomel- und Silber/Silberchlorid-Elektroden. Derart konzentrierte KCl-Lösungen können jedoch bei hohen Temperaturen nicht verwendet werden, denn das Kaliumchlorid komplexiert Quecksilber- oder Silberchlorid und ändert dadurch die Chloridaktivität. Es wurde aber festgestellt, daß geringere KCl-Konzentrationen bei erhöhten Temperaturen zu befriedigenden Ergebnissen führen, und es wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen, um brauchbare Bezugselektroden auf der Basis der Silber/Silberchlorid-Halbzelle zu entwickeln.

Zwei Varianten der Silber/Silberchlorid-Elektrode werden für Hochtemperatur-Anwendungen besonders häufig herangezogen. Der *isotherme Typ* arbeitet bei der Temperatur und dem Druck der zu kontrollierenden Umgebung. Der *Typ mit thermischem Gradienten* arbeitet mit einem thermischen Gradienten entlang der Elektrolytbrücke, wobei die Bezugszelle bei Raumtemperatur gehalten wird. Beide Typen haben sich in der Praxis als recht zufriedenstellend erwiesen.

Zahlreiche Forscher haben vielfältige Versionen des isothermen Elektrodentyps beschrieben^[1-4]. Die Elektrode von Indig et al.^[3] sei als Beispiel diskutiert. Wie in Abbildung 1 dargestellt, ist ein mit Silberchlorid überzogener Silberdraht von einem Teflonmantel umgeben, der mit einem Conax-Druckanschluß versehen ist. Die als Füllung verwendete 0.01 M KCl-Lösung steht mit der äußeren Umgebung über eine poröse Fritte in Verbindung. Ähnliche Bauweisen, bei denen Wasser als Füllung dient, haben sich bei Messungen am hochreinen Wasser von Kernreaktoren bewährt^[4,5]. In diesem Fall wird Silberchlorid im Überschuß zugesetzt; die Auflösung durch das Wasser inner-

[*] Dr. L. W. Niedrach
General Electric Company
Corporate Research and Development
P.O. Box 8, Schenectady, NY 12301 (USA)

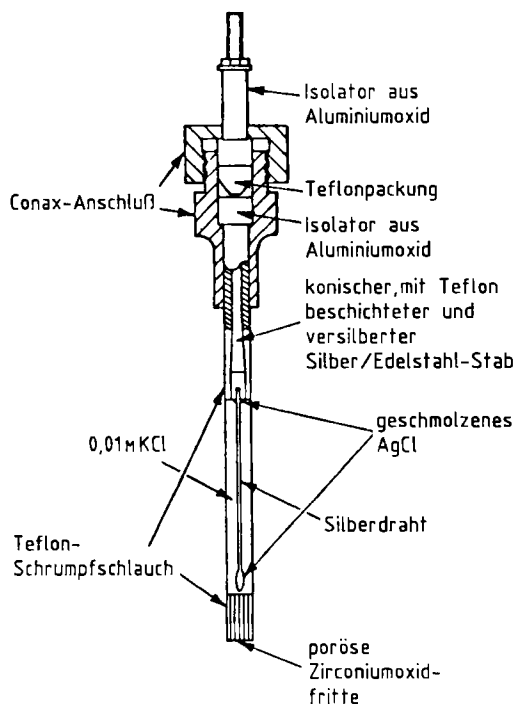


Abb. 1. Bezugs elektrode vom isothermen Typ nach Indig et al. [3]. Zur Druckdichtung dienen Standard-Conax-Anschlüsse. Es muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die zu untersuchende Umgebung und die Elektrode nur über die Zirkoniumoxidfritte in Verbindung stehen.

halb des Mantels gewährleistet ein gleichbleibendes Bezugspotential.

Der Typ mit thermischem Gradienten wurde ebenfalls von vielen Forschern untersucht^[6-8]. Ein Beispiel, wie es Danielson^[6] beschrieb, wird in Abbildung 2 gezeigt. Die Zelle ist in einem Teflonschlauch montiert, der zugleich als Elektrolytbrücke bis zum Meßpunkt in die zu untersuchende Medium dient. Damit auch unter Druck gearbeitet werden kann, ist die Teflonbrücke mit einem Metallrohr verstärkt. Der aus dem Temperaturgradienten resultierende Potentialabfall ist eine Funktion sowohl der Temperaturdifferenz zwischen Lösung und Bezugszelle als auch der Salzkonzentration in der Brücke. Diese Effekte wurden von Mac-

donald et al.^[7] studiert, die wichtige Werte für den Spannungsabfall tabelliert haben.

Nach unseren Erfahrungen arbeiten beide Typen von Bezugselektroden recht zufriedenstellend. Es muß aber betont werden, daß bei beiden Typen poröse Verbindungen zwischen Bezugselektrode und Umgebung nötig sind. Im Prinzip kann es dadurch zu einem Austausch von gelösten Stoffen kommen, durch den sich das Bezugspotential in dem Maße verschiebt, wie Chlorid von der Fülllösung abgegeben oder aufgenommen wird. Die Geschwindigkeit einer solchen Potentialdrift hängt von der Größe des Konzentrationsgradienten und der Porosität des Verbindungsstückes ab^[5]. Außerdem muß die Ausdehnung des Wassers beim Erhitzen auf höhere Temperaturen berücksichtigt werden. Beim Abkühlen, nach dem Arbeiten bei hoher Temperatur, wird Wasser aus der Umgebung in den Elektrodenraum gesaugt und ändert die Chloridkonzentration nochmals. Dieser Effekt ist bei einer Elektrode mit Temperaturgradient kleiner als bei einer isotherm betriebenen, da im ersten Fall nur ein kleiner Teil der internen Lösung den Temperaturschwankungen unterliegt.

Eine andere mögliche Ursache für Potentialverschiebungen ist die Diffusion von Wasserstoff oder Sauerstoff aus der Umgebung in die Bezugszelle. Wasserstoff kann Silberchlorid reduzieren und dabei Salzsäure freisetzen; dies führt durch die Zunahme der Chloridkonzentration zu einer Drift. Umgekehrt kann Sauerstoff Silber in Gegenwart von Chlorid zu Silberchlorid oxidieren und somit eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung bewirken. Die Diffusion ist bei der Danielson-Elektrode durch den äußeren Stahlmantel stark eingeschränkt. Eine Variante der Indig-Elektrode, bei der der Teflonmantel durch ein Zirkoniumoxidrohr ersetzt ist, verringert die Diffusion bei diesem Elektrodentyp^[9].

2.2. Indikator-Elektroden

Für die Überwachung des Redoxpotentials eines Systems kann man eine Platinelektrode in Verbindung mit einer geeigneten Bezugselektrode verwenden. Die Bauwei-

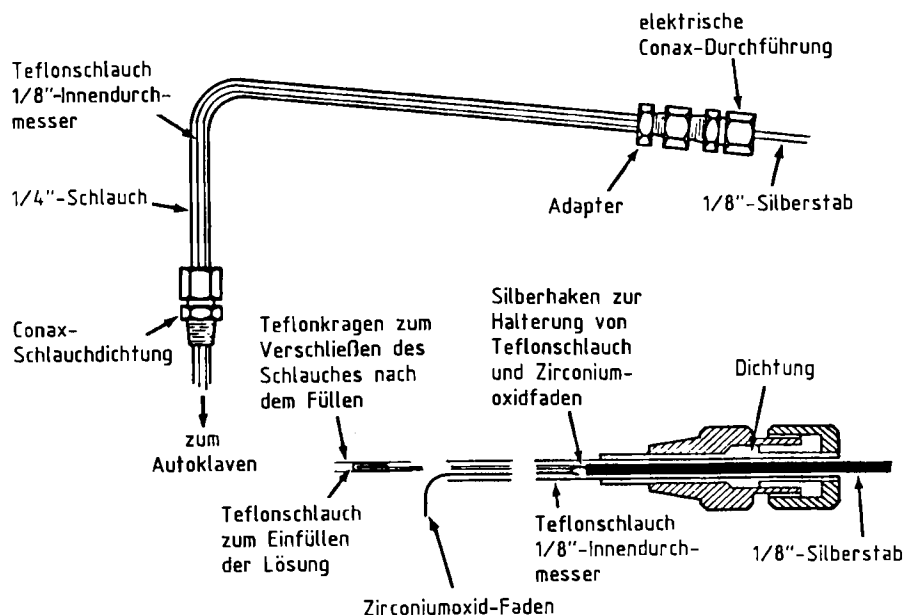


Abb. 2. Bezugs elektrode mit thermischem Gradienten nach Danielson [6]. Eine poröse Zirkoniumoxidfritte (nicht eingezeichnet) bildet die Verbindung mit der Umgebung. Der Zirkoniumoxid-Faden dient zur Überbrückung eventueller Zwischenräume im Elektrolyten, die sich beim Betrieb ohne Überdruck bilden könnten.

sen können sehr unterschiedlich sein, wobei das Hauptaugenmerk auf der Abdichtung gegen Druck und einer ausreichenden Isolierung des Trägers liegt, damit die Elektrodenfläche exakt definiert ist. Abbildung 3 zeigt ein Beispiel. Als Druckbarriere dient eine Conax-Quetschdichtung mit Tefloneinsatz. Außer der Kontaktfläche zur Umgebung sind alle Teile mit Teflon isoliert. Alternativ kann eine Platinblechelektrode verwendet werden, die von einem mit Teflon isolierten Draht gehalten wird, der durch die Quetschdichtung führt.

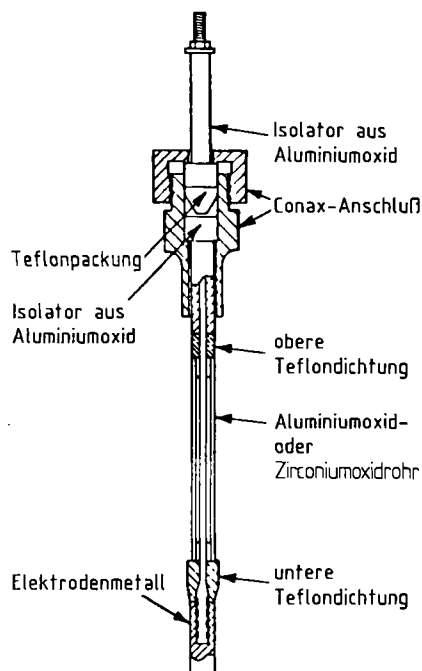


Abb. 3. Metallelektrode nach Indig et al. [3]. Die Edelstahlhalterung ist am unteren Ende mit einem Gewinde versehen, um die Metallelektrode zu befestigen. Es muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Teflondichtung fest an der Metallelektrode anliegt.

2.3. pH-Elektroden

Um pH-Werte bei höheren Temperaturen messen zu können, wurden zahlreiche Versuche mit einer Fülle von Elektroden unternommen. Darunter waren die klassische Wasserstoffelektrode^[10,11], die Palladiumhydridelektrode^[12,13], die Glaselektrode sowie Metall/Metalloxid-Elektroden^[14]. Der allgemeinen Anwendung der Wasserstoffelektrode steht entgegen, daß die Konzentration des gelösten Wasserstoffs im System bekannt sein muß; außerdem stören andere redoxaktive Spezies. Diese wirken sich auch störend auf die Metalloxid- und Palladiumhydridelektrode aus. Die Glaselektrode kann bis etwa 150°C verwendet werden; bei höheren Temperaturen wird sie sogar von hochreinem Wasser stark angegriffen. Diese Elektrode reagiert auf Änderungen eines Membranpotentials und nicht auf den Austausch von Elektronen, so daß sie unabhängig von redoxaktiven Substanzen in der Lösung ist.

Vor einiger Zeit wurde gefunden, daß stabilisiertes Zirkoniumoxid für Membranelektroden ähnlich der Glaselektrode verwendet werden kann, aber frei von deren Hauptnachteil ist (starke Löslichkeit bei hohen Temperaturen).

Die Zirkoniumoxid-Elektrode erwies sich als der bestgeeignete pH-Sensor für Hochtemperaturuntersuchungen. Beispiele für Bauprinzipien sind in Abbildung 4 zu sehen. Zu Anfang wurden die Sensoren ähnlich wie konventionelle Glaselektroden aufgebaut: Eine gepufferte Salzlösung in Kontakt mit einem Silberchlorid-überzogenen Silberdraht diente innerhalb der Membranhülle als Element^[15,16] (vgl. Abb. 4a). Während andere diesen Typ des inneren Elementes verwendeten^[17], fanden wir, daß eine trockene Mischung eines Metalls mit seinem Oxid – oder zweier Oxide des gleichen Metalls in verschiedenen Valenzzuständen – vorzuziehen ist^[18]. Solch ein Aufbau, bei dem das Kupfer/Kupfer(I)-oxid-Paar das innere Element darstellt, ist in Abbildung 4b gezeigt. Als nützlich erwies sich auch Quecksilber/Quecksilber(II)-oxid^[16,17]; über die Verwendung von Silber/Silberoxid wurde ebenfalls berichtet^[19]. In einem anderen Versuch wurde ein Element aus Platin, das der Luft ausgesetzt war, mit Erfolg eingesetzt^[20].

Wichtigstes Bauteil der Elektrode in Abbildung 4b ist ein Rohr („Membran“) aus Zirkoniumoxid, das mit 8 Gew.-% Yttriumoxid stabilisiert ist. Das Rohr^[21] hat einen Außendurchmesser von 1/4 Zoll und wird in einem Conax-Anschluß Typ EG-125 gehalten. Die Dichtungselemente bestehen aus Teflon, Vespel, Silber und Aluminiumoxid. Eine trockene Mischung aus Kupfer- und Kupfer(I)-oxid-Pulver (Gewichtsverhältnis 1:1) wird in einen 1 bis 2 Zoll langen Abschnitt in der Nähe des geschlossenen Endes des Zirkoniumoxidrohres um einen Kupferdraht gepackt. Dieser Abschnitt definiert die aktive Region des Sensors. Ein Stopfen aus Glaswolle hält das Pulver zusammen. Schließlich wird die Dichtung zusammengesetzt und mit einem Drehmoment von etwa 5.7 Nm angezogen. Diese Bauweise ist vorteilhafter als die der früheren wasserhaltigen Elektroden: 1) Leichte Herstellung durch einfaches Mischen und Einfüllen des Pulvers in das Rohr; 2) sehr hohe Stabilität und Reproduzierbarkeit; 3) einfache Bestimmung der aktiven Fläche des Sensors, weil die Wand nicht mit einem leitenden Film benetzt wird; 4) leichtere Abdichtung, weil keine innere flüssige Phase vorhanden ist.

Bei der Arbeit im Laboratorium hat sich diese Bauweise gut bewährt. Wegen der thermischen Eigenschaften der polymeren Bauelemente und ihrer Tendenz zu fließen und/oder nachzugeben muß auf eine gute Abdichtung geachtet werden. Aus diesem Grund wurde eine Modifikation mit einer gelöteten Metall-Keramik-Dichtung konstruiert^[21].

Wegen seiner relativen Neuheit ist vielleicht eine kurze Diskussion der Wirkungsweise des Zirkoniumoxid-pH-Sensors angebracht. An dem Sensor (Abb. 4b) sind in Serie mehrere Grenzflächenpotentiale zwischen dem äußeren Anschluß (Kupferdraht) und der zu untersuchenden Lösung beteiligt. Diese Potentiale und die thermodynamischen Bilanzen der potentialbestimmenden Reaktionen an den Grenzflächen sind in Abbildung 5 nach Vetter^[22] zusammengefaßt. Die Bilanzen ergeben sich aus der Tatsache, daß im Gleichgewicht die Summe aller elektrochemischen Potentiale, η , der Reaktanten Null ist:

[*] Erhältlich von Corning Glass Works/Zircoa, Solon, OH (USA).

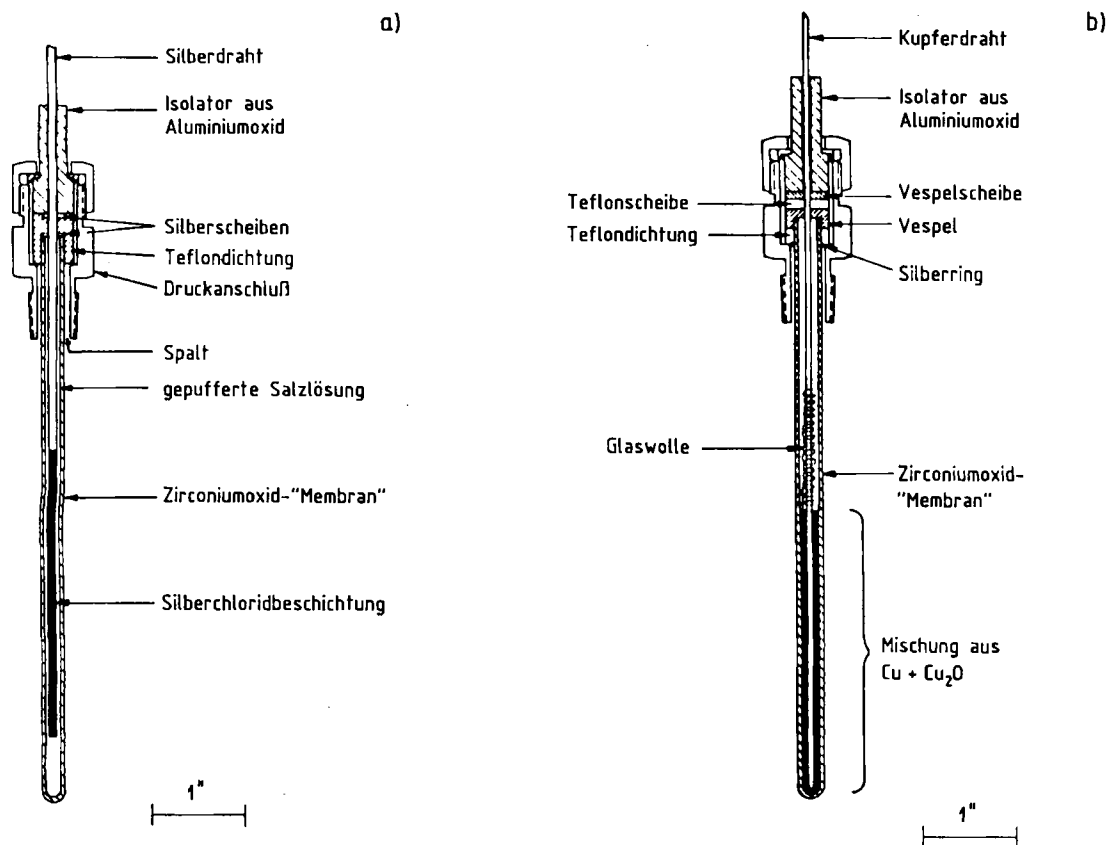


Abb. 4. Schematische Darstellung von pH-Sensoren mit Zirkoniumoxid-„Membran“. Die beiden Sensoren sind im wesentlichen maßstabgerecht abgebildet, doch sind die Abmessungen nicht kritisch. Zwischen der Zirkoniumoxid-„Membran“ und dem unteren Teil des Druckanschlusses muß ein Spalt bleiben; wenn nötig, muß die Bohrung des Anschlusses vergrößert werden. Die Bauteile aus Teflon und Vespel, die mit dem Zirkoniumoxid in Verbindung stehen, müssen dem (erheblich schwankenden) Außendurchmesser der jeweiligen Rohre genau angepaßt werden. a), b) siehe Text.

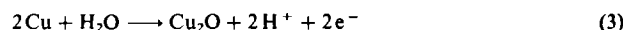
$$\sum_i \nu_i \cdot \eta_i = 0 \quad (1)$$

wobei

$$\eta_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \Phi \quad (2)$$

Dabei ist μ_i das chemische Potential der reagierenden Spezies s in Phase i , z_i die Ladung der Spezies, Φ das Galvani-Potential (innere Potential) in Phase i , ν_i der stöchiometrische Faktor der an der potentialbestimmenden Reaktion beteiligten Spezies und F die Faraday-Konstante.

Bei der Summierung der Grenzflächenpotentiale zwischen den Phasen 1 und 4 ist die Nettoänderung äquivalent zu derjenigen des einfachen Kupfer/Kupferoxid-Paars (siehe Abb. 5):



Die Thermodynamik dieser Reaktion ist wohl bekannt.

Die Membran kann daher als eine Schutzhülle betrachtet werden, die das Metall und sein Oxid vor einer direkten Wechselwirkung mit der Lösung oder darin enthaltenen redoxaktiven Spezies bewahrt. Eine Kupfer/Kupferoxid-

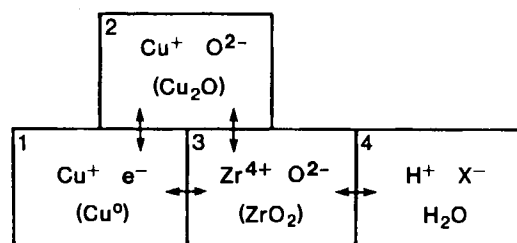


Abb. 5. Grenzflächenpotentiale und damit verbundene thermodynamische Daten für den Zirkoniumoxid-pH-Sensor.

Phasen	Thermodynamische Bilanzen	Grenzflächenpotentiale
1-2	$\mu_{\text{Cu}^0} - (\mu_e - F_1 \Phi) - (2\mu_{\text{Cu}^+} + F_2 \Phi) = 0$	$\Delta\Phi_{1-2} = 1/F(2\mu_{\text{Cu}^+} + \mu_e - \mu_{\text{Cu}^0})$
2-3	$(2\mu_{\text{O}^{2-}} - 2F_2 \Phi) - (3\mu_{\text{O}^{2-}} - 2F_3 \Phi) = 0$	$\Delta\Phi_{2-3} = 1/F(\frac{1}{2}2\mu_{\text{O}^{2-}} - \frac{1}{2}3\mu_{\text{O}^{2-}})$
1-3		$\Delta\Phi_{1-3} = 1/F(2\mu_{\text{Cu}^+} + \frac{1}{2}2\mu_{\text{O}^{2-}} + \mu_e - \frac{1}{2}3\mu_{\text{O}^{2-}} - \mu_{\text{Cu}^0}) = 1/F(\frac{1}{2}2\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} + \mu_e - \frac{1}{2}3\mu_{\text{O}^{2-}} - \mu_{\text{Cu}^0})$
3-4	$4\mu_{\text{H}_2\text{O}} - (3\mu_{\text{O}^{2-}} - 2F_3 \Phi) - (4\mu_{\text{H}^+} + F_4 \Phi) = 0$	$\Delta\Phi_{3-4} = 1/F(-\frac{1}{2}4\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2}3\mu_{\text{O}^{2-}} + 4\mu_{\text{H}^+})$
1-4		$\Delta\Phi_{1-4} = 1/F(\frac{1}{2}2\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} + 4\mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{Cu}^0} - \frac{1}{2}4\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_e)$

Dies ist dem Potential der folgenden Halbreaktion äquivalent: $\text{Cu}^0 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$

Mischung wird zwar von Wasser oder verdünnten Säuren und Basen nicht angegriffen, ist aber gegenüber stark sauren oder basischen Lösungen nicht resistent. Außerdem müßte die Metall/Metalloxid-Mischung auf jeden Fall vor dem direkten Einfluß von Wasserstoff oder Sauerstoff geschützt werden.

3. Anwendungen

3.1. Messung des pH-Wertes

Zirkoniumoxidsensoren interessieren vor allem für die pH-Messung bei relativ hohen Temperaturen und Drücken, z. B. 285°C und 83 bar. Unter diesen Bedingungen und mit einer geeigneten Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode arbeiteten sie problemlos über einen Zeitraum von 40 Tagen, und zwar sowohl in reinem Wasser als auch in simulierten Salzlösungen. Diese Leistungsfähigkeit wurde bereits ausführlich dokumentiert^[18, 23]; repräsentative Ergebnisse, die mit einer Bezugselektrode des isothermen Typs erhalten wurden, sind in Abbildung 6 zu sehen.

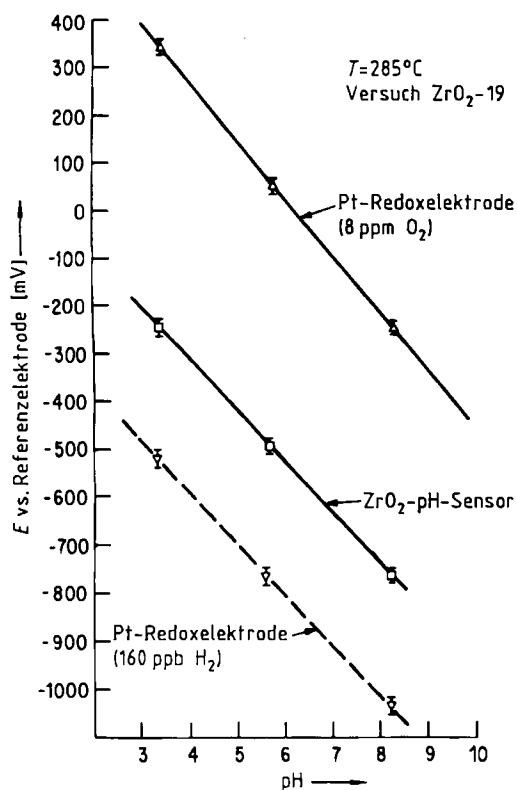


Abb. 6. Änderungen des Potentials verschiedener Elektroden mit dem pH-Wert. Bezugselektrode: Silber/Silberchlorid.

In Abbildung 6 sind außerdem die pH-Anzeigen einer Wasserstoffelektrode und einer Sauerstoffelektrode unter denselben Bedingungen dargestellt. In den beiden letzten Fällen wurde das gleiche plattinierte Platinblech verwendet; der Redoxzustand der Lösungen wurde aber durch Sättigen mit einer Wasserstoff-Stickstoff- oder einer Sauerstoff-Stickstoff-Mischung verändert. Das Signal der Wasserstoffelektrode verläuft parallel zu demjenigen der Zirkoniumoxidelektrode, da beide nahezu reversibel sind. Das Signal der Sauerstoffelektrode weicht wegen ihres

schlechteren kinetischen Verhaltens vom theoretischen Wert ab.

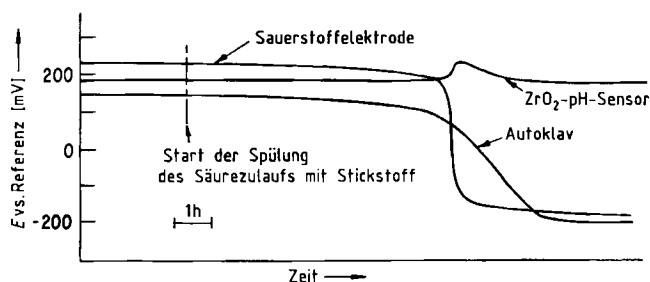


Abb. 7. Verhalten des ZrO_2 -pH-Sensors, der Sauerstoffelektrode und des Edelstahlautoklaven bei 285°C, wenn das Redoxpotential der Umgebung geändert wird. Der vorübergehende Potentialanstieg am ZrO_2 -pH-Sensor wird als Ansprechen auf eine reale pH-Änderung gewertet, die auftritt, wenn sich der Korrosionsfilm im Stahlautoklaven bei einem Wechsel des Korrosionspotentials ändert. Bezugselektrode: Silber/Silberchlorid.

Auch die Angaben in Abbildung 7 unterstreichen, daß die Zirkoniumoxidelektrode, wie die Glaselektrode, *nicht* auf Änderungen des Redoxpotentials der Umgebung anspricht. Die Daten wurden ermittelt, indem zuerst mit Luft bespülte 0.0005 M Schwefelsäure in den Edelstahlautoklaven eingeleitet wurde^[16]. Beim Umschalten auf eine Spülung des Zulaufstroms mit Stickstoff begannen die Potentiale des Autoklaven und der Platinblech(Sauerstoff)-Elektrode sofort zu fallen, während das Potential des Zirkoniumoxid-pH-Sensors konstant blieb. Nach einigen Stunden wurde die Abnahme der Potentiale von Autoklav und Platinelektrode schneller; dies wird auf einen Wechsel der Passivierungsreaktion des Edelstahls zurückgeführt. Statt daß der Passivfilm durch Reduktion des Sauerstoffs zu Wasser aufrechterhalten wird, entsteht Wasserstoff durch Reduktion des Wassers. Das Platinblech zeigte somit deutlich seine Empfindlichkeit auf diesen Wechsel der Redoxumgebung. Die Sauerstoffionen-leitende ZrO_2 -Membran behielt ein im wesentlichen konstantes Potential. Es ist zu vermuten, daß der vorübergehende geringe Potentialanstieg durch einen echten Wechsel des pH-Wertes im Zusammenhang mit der Änderung der Passivierungsreaktion des Edelstahls verursacht wurde.

Als zusätzliches Beispiel, das die Vielseitigkeit des Zirkoniumoxid-pH-Sensors demonstriert, sei die Zusammenstellung der Daten in Abbildung 8 gezeigt. Beobachtet wurden die Änderungen des pH-Wertes in simulierten geothermalen Salzlösungen bei einem Wechsel der Kohlendiioxid-Konzentration und bei Zugabe von Salzsäure oder einer Base. Der obere Teil der Abbildung zeigt die Änderungen in der Lösung bei 25°C, wie sie mit einer kommerziellen Glaselektrode (Ingold) gemessen wurden, während im unteren Teil die Messungen bei 285°C abgebildet sind. Für diese Messungen wurde eine Bezugselektrode mit thermischem Gradienten verwendet. Der Lösung wurden zu verschiedenen Zeiten bis zu 100 ppm Sulfid-Ionen (als Natriumsulfid) zugesetzt. Dies hatte keinen Einfluß auf die Meßapparatur oder die Elektroden bis auf die Änderung des pH-Wertes.

Weitere Beispiele für die Leistungsfähigkeit dieser Kombination aus Zirkoniumoxid-pH-Elektrode und Bezugselektrode mit thermischem Gradienten sind in Abbildung

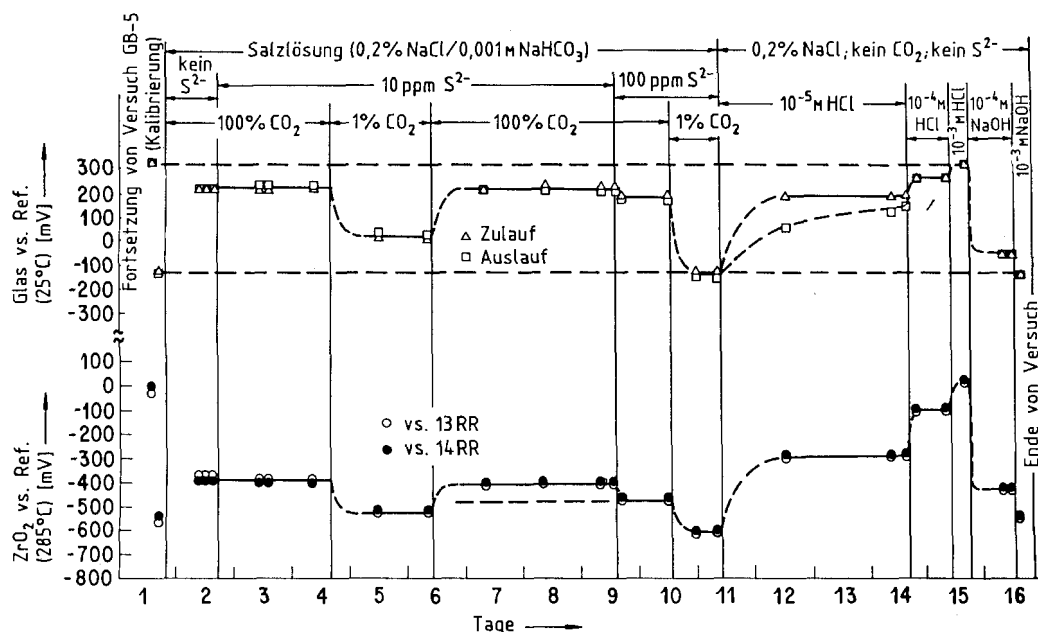


Abb. 8. Potentiale des Zirkoniumoxid-pH-Sensors bei 285°C und der Glaselektrode bei 25°C gegen eine Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode (Versuch GB-6). 13RR und 14RR bezeichnen zwei Hochtemperatur-Bezugselektroden (vgl. auch Abb. 9b).

9 dargestellt. Für 20proz. und für 0,2proz. Salzlösungen werden gemessene und berechnete pH-Werte verglichen. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung ausgezeichnet.

Wie schon erwähnt, besteht bei Experimenten dieser Art immer die Möglichkeit, daß sich durch Potentialdifferenzen in der Meß- und/oder in der Bezugselektrode ein Fehler einschleicht. Es ist daher angebracht, die Kombination aus Meß- und Bezugselektrode mit bekannten Standards zu eichen. Beim Arbeiten mit Salzlösungen war zum Beispiel immer eine langsame Drift der Kalibrierung zu beob-

achten. Bei der 20proz. Salzlösung verschob sich die Eichkurve nach oben, bei der 0,2proz. Salzlösung nach unten. Da die ursprüngliche Fülllösung in der Bezugselektrode in allen Fällen 0,1 M KCl war, ließen sich diese Verschiebungen auf eine Diffusion von Chlorid in die Bezugselektrode hinein bzw. aus ihr heraus – infolge des Konzentrationsgradienten zwischen Fülllösung und Umgebung – zurückführen. Um eine Drift dieser Art möglichst klein zu halten, empfiehlt es sich, für die Fülllösung eine Chloridkonzentration zu wählen, die der der Salzlösung ähnelt.

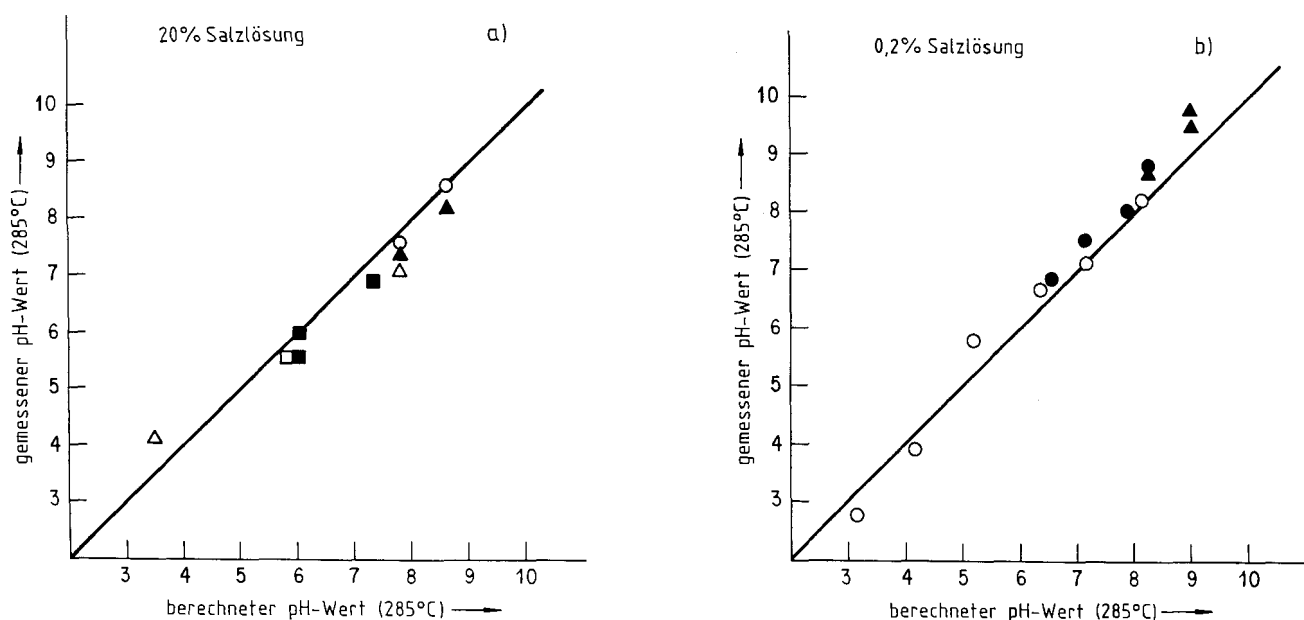


Abb. 9. Korrelation zwischen gemessenen und berechneten pH-Werten bei 285°C für Salzlösungen. Weiße Symbole: kein Sulfid; schwarze Symbole: mit 10 oder 100 ppm Sulfid. a) 20% NaCl/0,001 oder 0,1 M NaHCO₃; Kreise, Dreiecke bzw. Vierecke: Versuch GB1, GB3 bzw. GB4. b) 0,2% NaCl/0, 0,001 oder 0,1 M NaHCO₃; Dreiecke bzw. Kreise: Versuch GB5 bzw. GB6 (vgl. Abb. 8).

3.2. Messung der Korrosions- und Redoxpotentiale

Korrosions- oder Redoxpotentiale werden häufig deshalb gemessen, weil die Werte in bestimmten, günstigen Bereichen gehalten werden sollen. Oft gibt man diese Grenzen als Potentiale relativ zum Potential der Normalwasserstoffelektrode an. Diese Werte lassen sich durch Messungen gegen eine der besprochenen Bezugs Elektroden erhalten, wenn ausreichende Zusatzinformationen vorhanden sind. Bei konventionellen Bezugs Elektroden wie der Silber/Silberchlorid-Elektrode muß nur der Chlorid-Ionen-Gehalt im Elektrodenraum bekannt sein. Bei Kenntnis des pH-Wertes der Umgebung kann auch eine pH-Elektrode als Bezugs elektrode dienen. Wenn zusätzlich die Wasserstoff- oder Sauerstoffaktivität in der Umgebung bekannt ist, kann auch die Pt/H₂- bzw. Pt/O₂-Elektrode verwendet werden.

Im Prinzip gleichen die Probleme bei der Messung von Korrosions- oder Redoxpotentialen denen bei der pH-Messung. In jedem Fall interessiert das Potential zwischen einer Meß- und einer Bezugs elektrode. Eine fundamentale Schwierigkeit besteht aber darin, daß es nur für die Messung des pH-Wertes eine bequeme und genaue Möglichkeit zur Eichung gibt. Hierfür wurde eine Skala eingeführt, und es sind bequeme Standardpuffer für häufige Eichungen erhältlich, um die Genauigkeit der Potentialmessungen zu gewährleisten, auch wenn sich die Potentiale von Bezugs- und Meßelektrode verschieben.

Für Korrosions- und Redoxpotential-Messungen gibt es solche Standards nicht. Besonders bei Korrosionspotentialen ist zu erwarten, daß sie mit den experimentellen Bedingungen, dem Alter der Korrosionsschicht, der Zusammensetzung des Metalls usw. variieren. Aus diesem Grund sollte die stabilste verfügbare Bezugs elektrode für solche Messungen eingesetzt werden. Will man noch vorsichtiger sein, sollte man zumindest eine zusätzliche Bezugs elektrode eines anderen Typs zur Überprüfung verwenden. Zwei Bezugs elektroden desselben Typs sind nicht zur gegenseitigen Überprüfung geeignet, denn beide könnten in gleicher, falscher Weise auf die Umgebung reagieren, oder ihre zeitliche Potentialänderung könnte übereinstimmen.

Im Zusammenhang mit der Stabilität von Bezugs elektroden haben wir Silber/Silberchlorid-Elektroden, Zirkoniumoxid-pH-Sensoren sowie Pt/H₂- und Pt/O₂-Elektroden miteinander verglichen^[18]. Wie in Abschnitt 2.1 vermerkt, muß bei Silber/Silberchlorid-Elektroden wegen der Diffusion mit einer zeitlichen Potentialdrift gerechnet werden, besonders wenn cyclische Temperaturschwankungen der Lösung auftreten. Eine solche Drift wurde mit Füllungen von 0.01 und 0.1 M KCl deutlich gezeigt^[5]. In Übereinstimmung mit Leibovitz et al.^[4] fanden wir, daß Verzicht auf KCl-Lösungen und Zurückgreifen auf die Auflösung überschüssigen Silberchlorids ein stabileres Potential ergibt^[5, 24].

Selbst unter diesen Bedingungen waren der Zirkoniumoxid-pH-Sensor und die Pt/O₂-Elektrode am stabilsten^[8]. Abbildung 10 und 11 verdeutlichen, daß das Potential der Sauerstoffelektrode am wenigsten schwankt, wenn sie mit dem ZrO₂-pH-Sensor kombiniert wird. Dies gilt auch für die Pt/H₂-Elektrode, die zusätzlich eine zuverlässigere Vorhersage des Potentials ermöglicht^[25]. Uns stehen somit verschiedene Bezugs elektroden zur gegenseitigen Überprü-

fung zur Verfügung, sofern ausreichende Informationen über die Umgebung vorhanden sind, z. B. der pH-Wert und die Konzentrationen an gelöstem Wasserstoff und Sauerstoff.

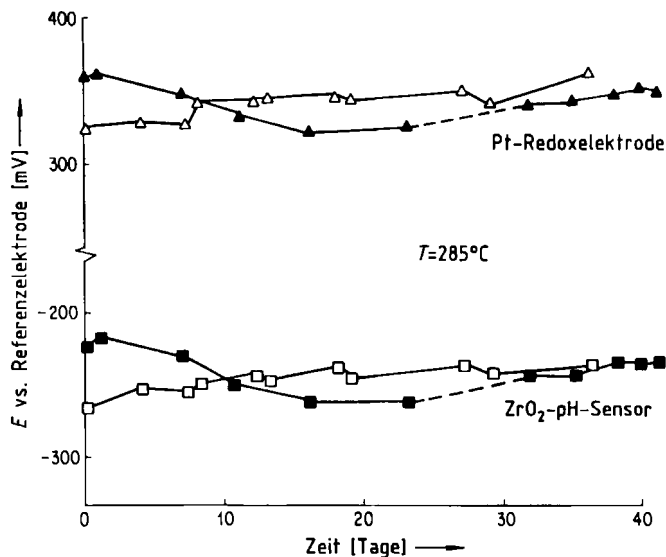


Abb. 10. Potentiale der Platin-Redoxelektrode und des Zirkoniumoxid-pH-Sensors (Bezugs elektrode: Silber/Silberchlorid). Die Lösung war luftgesättigt, so daß das Platin als Sauerstoffelektrode wirkte. Die Bezugs elektrode enthielt kein KCl. Der gleichartige zeitliche Verlauf bei der Platin- und der Zirkoniumoxidelektrode läßt vermuten, daß die zeitlichen Änderungen hauptsächlich von der Silber/Silberchlorid-Elektrode verursacht werden. Weiße Symbole: Versuch ZrO₂-19; schwarze Symbole: Versuch ZrO₂-20.

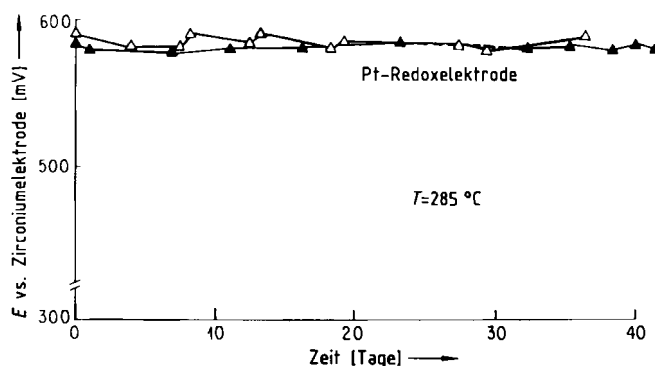


Abb. 11. Potential der Platin-Redoxelektrode in der luftgesättigten Lösung (Bezugs elektrode: Zirkoniumoxid-pH-Sensor). Die zeitliche Konstanz des Potentials zeigt, daß beide Elektroden sehr stabil sind. Weiße Dreiecke: Versuch ZrO₂-19; schwarze Dreiecke: Versuch ZrO₂-20.

Die Messung des Korrosionspotentials von Edelstahl und anderen Werkstoffen im hochreinen Kühlwasser von Siedewasserreaktoren bei etwa 285°C findet zur Zeit viel Interesse. Routinemessungen der Leitfähigkeit und des pH-Wertes bei Raumtemperatur stellen sicher, daß das Wasser wirklich rein ist und daher einen pH-Wert nahe dem theoretischen Wert von 5.65 bei 285°C hat. Die ständige Überwachung der Konzentration von Wasserstoff und Sauerstoff, die das Redoxpotential in diesem Wasser bestimmen, ermöglicht es dann, das Potential der Wasserstoff- oder Sauerstoffelektrode zu berechnen.

Für die hier betrachteten Elektroden wurden Potentialwerte gegen die Normalwasserstoffelektrode (NWE) bei

285°C berechnet. Messungen mit verschiedenen Paaren frisch hergestellter Bezugselektroden stimmen generell innerhalb von ± 20 bis 30 mV überein. Im Laufe der Zeit kann aber eine Drift auftreten, besonders bei Messungen mit der Silber/Silberchlorid-Elektrode mit einer KCl-Füllung.

Nach unseren Erfahrungen würden wir für Messungen an solch reinem Wasser wie dem Kühlwasser von Siedewasserreaktoren die Zirkoniumoxidelektrode verwenden. Diese Elektrode benutzten wir auch für Untersuchungen des Korrosionspotentials von Edelstahl unter Normal- und Wasserstoff-Wasser-Bedingungen. Unter Normal-Wasser-Bedingungen ist Sauerstoff in einem kleinen stöchiometrischen Überschuß gegenüber Wasserstoff vorhanden, und die Platinelektrode verhält sich wie eine Sauerstoffelektrode. Unter Wasserstoff-Wasser-Bedingungen ist Wasserstoff im Überschuß vorhanden, und die Platinelektrode wirkt als Wasserstoffelektrode. Das Verhalten von Edelstahl ist dagegen komplizierter^[25]. Diese Bedingungen sind von praktischem Interesse, weil stärker reduzierende Umgebungen die Spannungsrißkorrosion unterdrücken^[26]; viele der derzeitigen Arbeiten haben zum Ziel, den Wert des entsprechenden kritischen Potentials zu bestimmen und eine elektrochemische Methode zur Überwachung der Reaktorrohrleitungen zu finden.

dung 12 gezeigt sind die Korrosionspotentiale, gemessen bei 285°C, in Wasser, das nominal 160 ppb gelösten Wasserstoff und keinen Sauerstoff enthielt. Unmittelbar nach dem Auswechseln eines Tanks mit Forming-Gas (nominal 10% H₂ in N₂), das den Wasserstoffgehalt im Zulaufstrom aufrechterhalten soll, begann das Korrosionspotential deutlich zu steigen. Eine Analyse zeigte, daß diese Drift durch eine Sauerstoffverunreinigung im Forming-Gas zustande kam, die zu einem Gehalt von bis zu 50 ppb im Zulaufwasser führte. Da der Verdacht bestand, daß der beobachtete Effekt einen Einfluß der Wasserstoff-Sauerstoff-Rekombinationsreaktion auf das Misch-Potential der korrodierenden Probe widerspiegelte, wurden zusätzliche Untersuchungen angestellt.

Diese Beispiele aus dem Gebiet der Reaktortechnik mögen repräsentativ für annähernd ideale Meßbedingungen in Verbindung mit relativ direkten Methoden sein, um die Gültigkeit der Messungen zu prüfen. Wenn dagegen komplexe Lösungen mit hoher Ionenstärke beteiligt sind, lassen sich die benötigten Zusatzinformationen über pH-Wert und Redoxaktivität möglicherweise nur schwer beschaffen und korrelieren, so daß gültige Vergleiche von Potentialmessungen schwierig sind. Unter solchen Bedingungen ist äußerste Vorsicht bei der Interpretation der Meßwerte angebracht.

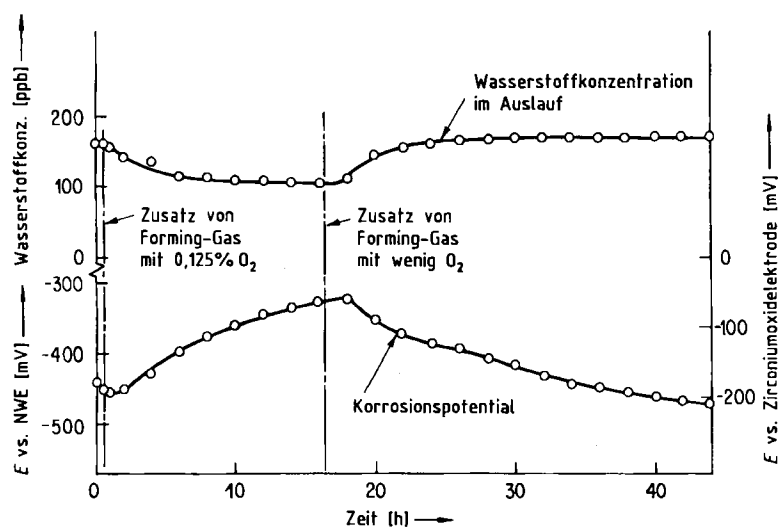


Abb. 12. Schwankungen des Korrosionspotentials von Edelstahl bei Zusatz von Forming-Gas (N₂ mit 10% H₂) mit 0,125% Sauerstoff als Verunreinigung. Dieser Sauerstoffgehalt führt zu einer Konzentration von 50 ppb O₂ im Wasser, die ca. 6 ppb H₂ stöchiometrisch äquivalent ist. A priori würde man nicht erwarten, daß diese geringe Konzentration einen solch ausgeprägten Effekt auf das Korrosionspotential des Stahls hat.

Abbildung 12 interessiert im Zusammenhang mit Untersuchungen der Rißwachstumsgeschwindigkeit von Edelstahl 304 unter Wasserstoff-Wasser-Bedingungen^[24]. Die Werte des Korrosionspotentials in Abbildung 12 wurden mit einer Zirkoniumoxid-pH-Elektrode gemessen, die ein inneres Element aus Kupfer/Kupferoxid als Standard enthält. Bei diesen Experimenten wurde das Wasser durch Messung des pH-Werts, der Wasserstoff- und der Sauerstoffkonzentration sowie der Leitfähigkeit des Ablaufs aus dem Autoklaven bei Raumtemperatur kontinuierlich überwacht. Wegen der Reversibilität der Pt/H₂-Elektrode dient ihr Verhalten unter wechselnden Bedingungen zugleich zur Überprüfung der Zirkoniumoxidelektrode unter Wasserstoff-Wasser-Bedingungen. Eine Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode wurde bei diesen Messungen nicht benutzt.

Im vorliegenden Fall wurde die Potentialmessung zur routinemäßigen Prozeßüberwachung eingesetzt. In Abbil-

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier besprochenen Elektroden eignen sich für die Messung von pH-Wert sowie Redox- und Korrosionspotentialen bei höheren Temperaturen. Zwar sind die Elektroden kommerziell noch nicht erhältlich, doch können gebrauchstüchtige Versionen im Laboratorium hergestellt werden. Bei solchen Messungen müssen viele Fehlerquellen berücksichtigt werden; um sicherzugehen, daß die Daten gültig und brauchbar sind, ist große Sorgfalt vonnöten. Wenn möglich, sollten direkte Kalibrierungen zur Funktionsprüfung wie im Falle der pH-Messungen durchgeführt werden. Ist eine solche Kalibrierung nicht möglich, sollten mindestens zwei Bezugselektroden unterschiedlichen Typs als Vorsichtsmaßnahme gegen eine unentdeckte, schleichende Potentialdrift einer einzelnen Bezugselektrode eingesetzt werden.

Die heute noch einzeln angefertigten Elektroden sind Wegbereiter für eine mehr routinemäßige Anwendung in der Zukunft. Sowie sie sich weiter durchsetzen, sollten auch kommerzielle Versionen erhältlich sein, und der allgemeinen Anwendung sollte nichts mehr im Wege stehen.

Eingegangen am 22. November 1985,
veränderte Fassung am 28. April 1986 [A 606]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Hans Ebeling, Karlsruhe

- [1] M. Indig, D. A. Vermilyea, *Corrosion (Houston)* 27 (1971) 312.
- [2] A. K. Agrawal, R. W. Staehle, *Corrosion (Houston)* 33 (1977) 418.
- [3] M. Indig, A. R. McIlree, *Corrosion (Houston)* 35 (1979) 288.
- [4] J. Leibovitz, W. R. Kassen, W. L. Pearl, S. G. Sawochka: *Improved Electrodes for BWR In-Plant ECP Monitoring*, EPRI Report No. NP-2524, Research Project 706-1, Juli 1982.
- [5] L. W. Niedrach, W. H. Stoddard: *The Development of a High-Temperature pH Electrode for Geothermal Fluids. Final Report-Task I*, Report No. PNL 3857 UC-66, März 1981. Dieser Report wurde für das Pacific Northwest Laboratory verfaßt, das vom Battelle Memorial Institute im Auftrag des United States Department of Energy, Division of Geothermal Energy (Hauptkontrakt No. DE-AC-06-76-RLO-1830) betrieben wird.
- [6] M. J. Danielson, *Corrosion (Houston)* 35 (1979) 200.
- [7] D. D. Macdonald, A. C. Scott, P. Wentreck, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 908.
- [8] P. Andresen, M. E. Indig: *Investigation of Benefits of BWR Oxygen Control*, EPRI Report No. NP-2424-LD, Research Project T115-3, Juni 1982.
- [9] D. F. Taylor, C. A. Caramihas, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2458.
- [10] R. S. Greeley, W. T. Smith, R. W. Stoughton, M. H. Lietzke, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 652, 1445.
- [11] R. E. Mesmer, C. F. Baes, F. H. Sweeton, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 1937.
- [12] J. V. Dobson, B. R. Chapman, H. R. Thirsk in R. W. Staehle, D. de G. Jones, J. E. Slater (Hrsg.): *High Temperature, High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, TX 1973, S. 341.
- [13] D. D. Macdonald, P. R. Wentreck, A. C. Scott, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1745.
- [14] J. V. Dobson, P. R. Snodin, H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 527.
- [15] L. W. Niedrach, *Science* 207 (1980) 1200.
- [16] L. W. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2122.
- [17] T. Tsuruta, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1221.
- [18] L. W. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1445.
- [19] S. Hettiarachchi, P. Kedzierzawski, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1866.
- [20] M. J. Danielson, O. H. Koski, J. Myers, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2037.
- [21] L. W. Niedrach, W. H. Stoddard, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 594.
- [22] K. J. Vetter: *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin 1961, S. 16.
- [23] L. W. Niedrach, W. H. Stoddard, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1017.
- [24] L. W. Niedrach, W. H. Stoddard, *Corrosion (Houston)* 41 (1985) 45.
- [25] L. W. Niedrach, W. H. Stoddard: *Corrosion (Houston)* 42 (1986) 696.
- [26] R. L. Jones, A. Machiels, M. Naughton, J. T. A. Roberts, *Corrosion '84, Paper No. 167*, März 1984.