

## Redoxpotential (veldmeting)

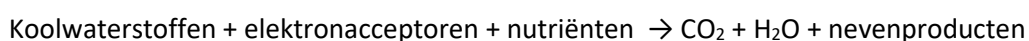
## INHOUD

|                  |                                                                           |           |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>         | <b>Doel en toepassingsgebied</b>                                          | <b>3</b>  |
| <b>2</b>         | <b>Theorie</b>                                                            | <b>5</b>  |
| <b>3</b>         | <b>Apparatuur</b>                                                         | <b>6</b>  |
| <b>4</b>         | <b>Reagentia en oplossingen</b>                                           | <b>6</b>  |
| 4.1              | Referentie oplossingen voor redoxpotentiaalmeting                         | 6         |
| 4.2              | Reinigingsmateriaal voor de elektroden                                    | 7         |
| <b>5</b>         | <b>Bemonstering</b>                                                       | <b>7</b>  |
| <b>6</b>         | <b>Meting</b>                                                             | <b>7</b>  |
| 6.1              | Controle van de gebruikte elektroden                                      | 7         |
| 6.2              | Veldmeting                                                                | 8         |
| <b>7</b>         | <b>Rapportering</b>                                                       | <b>9</b>  |
| <b>8</b>         | <b>Referenties</b>                                                        | <b>9</b>  |
| <b>BIJLAGE A</b> |                                                                           | <b>10</b> |
| <b>A.1</b>       | <b>Bereiding van verschillende referentie oplossingen</b>                 | <b>10</b> |
| A.1.1            | Light's oplossing (ferro – ferri referentie oplossing)(ASTM en SM)        | 10        |
| A.1.2            | ZoBells oplossing (DIN)                                                   | 10        |
| A.1.3            | Quinhydrone oplossingen (ASTM en ISO)                                     | 10        |
| A.1.4            | Triiodide/iodide oplossing (ASTM)                                         | 11        |
| A.1.5            | Omrekening van de meetwaarde naar de standaard waterstof elektrode waarde | 11        |

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

In deze nieuwe CMA procedure wordt ingegaan op de bepaling van de redoxpotentiaal ( $E_h$ ) voor het opvolgen van processen die een rol kunnen spelen bij natuurlijke attenuatie van petroleumkoolwaterstoffen.

Bij de biodegradatie van verontreinigingen door middel van biologische gekatalyseerde oxidatie wordt de vervuiling door de micro-organismen gebruikt als brandstof om energie te winnen voor de metabolische processen en celopbouw. Hierbij worden elektronen overgedragen van energierijke elektrondonoren (bvb koolwaterstoffen) die worden geoxideerd naar elektronacceptoren die worden gereduceerd. De afbraak van koolwaterstoffen door micro-organismen kan worden voorgesteld als de volgende chemische reactie:



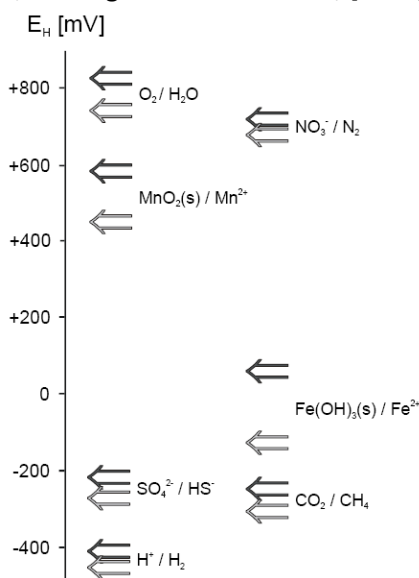
In de ondergrond komen verschillende stoffen voor die dienst kunnen doen als elektronacceptor. Deze kan zowel een organische als een anorganische stof zijn. Vele bacteriën gebruiken moleculaire zuurstof ( $\text{O}_2$ ) als terminale elektronacceptor (aërobe respiratie). In afwezigheid van zuurstof kunnen bepaalde verontreinigingen nog wel worden afgebroken door facultatief anaërobe bacteriën (kunnen zuurstof én alternatieve elektronacceptoren gebruiken) en obligaat anaërobe bacteriën (groeien enkel in afwezigheid van zuurstof). Hierbij worden er minder geoxideerde, anorganische elektronacceptoren gebruikt (anorganische respiratie), waaronder nitraat ( $\text{NO}_3^-$ ), ijzer ( $\text{Fe(III)}$ ), mangaan ( $\text{Mn(IV)}$ ), sulfaat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en kooldioxide ( $\text{CO}_2$ ). Ook organische stoffen kunnen dienst doen als elektronacceptor (fermentatie). Bij "halorespiratie" worden  $\text{VOCl}$ 's gebruikt door bacteriën als electronacceptor, waarbij de  $\text{VOCl}$ 's worden gereduceerd (gedechloreerd), bvb tetrachlooretheen naar trichlooretheen. De electronendonor is in dat geval waterstofgas, en er ontstaan  $\text{Cl}^-$  en  $\text{H}^+$  als nevenproducten.

De oxidatie van verontreinigingen verloopt het snelst in aanwezigheid van zuurstof omdat de bacteriën de meeste energie winnen uit de reductie van zuurstof. Zuurstof is daarom de elektronacceptor die het eerst zal worden opgebruikt. Aërobe bacteriën kunnen enkel zuurstof gebruiken als elektronacceptor. Bij anaërobe respiratie verloopt het afbraakproces trager omdat er minder energie vrijkomt bij de oxidatie van de elektrondonor. De reductie van deze elektronacceptoren vereist redoxpotentialen die meer negatief worden gaande van nitraat over  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ , sulfaat tot kooldioxide. Nitraatreductie komt enkel voor bij zuurstofgehalten kleiner dan 0,5 mg/l. Sulfaat en kooldioxide worden laatst opgebruikt omdat ze de minste energie opleveren voor substraatoxidatie. Tabel 1 geeft een overzicht van de halfreacties en de vereiste redox-omstandigheden bij reductie van de voornaamste elektronacceptoren. Hierbij wordt opgemerkt dat dit een theoretische opsomming is van voor bodems relevante redoxsystemen; in werkelijkheid is er steeds sprake van interacties tussen vele redox-gevoelige species waarvoor enkel op basis van redox-metingen geen volledige karakterisatie mogelijk is.

Tabel 1 : Elektronacceptoren (Code van goede praktijk – OVAM)

| Elektronacceptor       | Beschikbaar in bodem | Redox-koppel        | Redox potentiaal (mV) |
|------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Zuurstof               | Mogelijk             | $O_2 / H_2O$        | + 820                 |
| Ijzer (III) - opgelost | Mogelijk             | $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ | + 770                 |
| Nitraat                | Mogelijk             | $NO_3^- / NO_2^-$   | + 430                 |
| Mangaan (IV) – vast    | Mogelijk             | $MnO_2 / Mn^{2+}$   | + 380                 |
| Nitriet                | (Mogelijk)           | $NO_2^- / NO$       | + 350                 |
| Fumaraat               | (Mogelijk)           | Fumaraat/succinaat  | + 33                  |
| Ijzer (III) – vast     | (Mogelijk)           | $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ | + 0                   |
| Sulfiet                | (Mogelijk)           | $HSO_3^- / HS^-$    | - 110                 |
| Sulfaat                | Mogelijk             | $SO_4^{2-} / HS^-$  | - 230                 |
| Kooldioxide            | Mogelijk             | $CO_2 / CH_4$       | - 240                 |

Het is van essentieel belang te erkennen dat de redoxpotentiaal gebaseerd is op de concepten van thermodynamische evenwichten en dat ze slechts adequaat kunnen worden gemeten bij evenwicht. De redoxpotentiaal in natuurlijk water (stabiliteitsgebied) wordt beperkt door de reductie van  $H_2O$  tot  $H_2(g)$  enerzijds en door de oxidatie van  $H_2O$  tot  $O_2(g)$  anderzijds. Bij een pH van 7 tot 8, strekt het potentiële bereik van de redoxpotentiaal zich ongeveer van -400 mV tot +800 mV. De redoxpotentiaal van een aantal redoxreacties in natuurlijk water bij een pH van 7 (zwarte pijlen) en pH 8 (lichte pijlen) zijn weergegeven in Figuur 1 (de redoxpotentiaal is berekend voor activiteiten  $[Red] = 1$  en  $[Ox] = 1$ ; in het geval van Mn en Fe,  $[Mn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} M$  en  $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} M$ ).



Figuur 1: Redoxpotentiaal van een aantal redoxreacties in natuurlijk water (pH = 7 (zwarte pijlen) en pH = 8 (lichte pijlen)).

Een meting van de redoxpotentiaal kan dus gebruikt worden als indicator van het voorkomen van de oxidatie van koolwaterstoffen en mogelijk ook van de overheersende redoxprocessen. Er zijn een aantal belangrijke beperkingen bij het gebruik van  $E_h$ -metingen (Christensen et al.):

- Ten eerste wordt de redoxpotentiaal bepaald door de simultane activiteit van vele redoxkoppels. Slechts een aantal daarvan kunnen worden gemeten aan de indicatorelektrode, waaronder de  $Fe(III)/Fe(II)$  en  $Mn(IV)$  en  $Mn(II)$  koppels. De redoxkoppels sulfaat/sulfide en kooldioxide/methaan kunnen niet goed worden gemeten met een platinelektrode.
- De stabiliteit van het signaal is een tweede belangrijk probleem. Wanneer de elektrodecombinatie in grondwater wordt gebracht zal het waargenomen voltage vaak een

drift vertonen die kan veroorzaakt zijn door polarisatie of vergiftiging van de indicatorelektrode.

- Een derde probleem is het gebrek aan thermodynamisch evenwicht in de meeste grondwaterstalen.

De resultaten van redoxmetingen dienen dus met de nodige omzichtigheid te worden beschouwd. Ze zijn vooral nuttig als een algemene indicator, bijvoorbeeld voor het lokaliseren van een pluim van petroleumkoolwaterstoffen (indien de achtergrondconcentratie van organische koolstof gering is).

De combinatie van redoxmetingen met analytische gegevens over gereduceerde en geoxideerde stoffen kan bijdragen tot een beter inzicht in de elektronacceptoren die worden gebruikt bij biodegradatie van verontreinigingen.

Een redoxmeting wordt uitgevoerd met een combinatie elektrode (galvanische cel) die bestaat uit een referentie-elektrode (bvb kalomel) en een indicatorelektrode (bvb platina). Vermits een redoxelektrode niet kan worden gekalibreerd over een redoxpotentiaalgebied dient de goede werking ervan te worden gecontroleerd met standaardoplossingen. Er kunnen meetproblemen ontstaan door sorptie aan en vergiftiging van de elektroden, waaronder drift, geringe respons en afwijkende meetresultaten. Dit kan ondermeer veroorzaakt worden door sulfiden, bromiden en organische stoffen, vooral bij langdurig gebruik van de elektroden.

Deze procedure heeft als doel een methodiek en richtlijn weer te geven die toepasbaar is voor redoxmetingen ten velde (zie ook CMA/I/A.2 monsterneming grondwater) en is gebaseerd op volgende normen ASTM D 1498-00, Standard Methods 2580 en DIN 38404 C6.

## 2 THEORIE

De oxidatie-reductiepotentiaal (ORP) is de elektromotorische kracht die ontwikkeld wordt tussen een edelmetaal elektrode en een standaard referentie-elektrode. Deze oxidatie-reductiepotentiaal is gerelateerd aan de samenstelling van de oplossing door:

$$E_m = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{A_{ox}}{A_{red}}$$

waarbij :

$E_m$  = ORP

$E^0$  = constante die afhankelijk is van de keuze van de referentie-elektrode

F = constante van Faraday

R = gasconstante

T = absolute temperatuur, ° C + 273,15

n = aantal elektronen betrokken bij procesreactie

$A_{ox}$  en  $A_{red}$  = activiteiten van de reactanten in het proces.

De ORP elektroden zijn doorgaans niet onderhevig aan interferentie van kleur, troebelheid, colloïdale en zwevende materie. De ORP van een waterige oplossing is wel gevoelig voor verandering in de temperatuur van de oplossing, maar temperatuur correctie wordt zelden uitgevoerd vanwege zijn minimaal effect en de complexe (onbekende) reacties. Daarnaast is de ORP van een waterige oplossing bijna altijd gevoelig voor pH-schommelingen. Reproduceerbare oxidatie-reductie potentialen kunnen niet worden bekomen voor chemische systemen die niet reversieel zijn. De meeste natuurlijke en grondwaters bevatten geen reversiebele chemische systemen, of kunnen systemen omvatten die verschuiven door de aanwezigheid van lucht. De ORP

resultierend uit interacties tussen verschillende chemische systemen aanwezig in een oplossing kan meestal niet worden toegewezen aan een enkele chemische stof.

De ORP meetwaarde (in mV) moet steeds uitgedrukt worden als de redoxpotentiaalwaarde tov de standaard waterstof elektrode met de vermelding van de meettemperatuur. De meetwaarde voor de redoxpotentiaal kan zowel positief als negatief zijn.

### 3 APPARATUUR

- 3.1 Draagbaar meettoestel voor het meten van potentialen. Meettoestellen kunnen onderhevig zijn aan elektronische interferenties. Omdat redox als een mV-sigitaal wordt gemeten kunnen deze elektronische interferenties een invloed hebben op het resultaat. Daarom is het van belang om het meettoestel en zeker de aansluitingen van de elektrodes droog en zuiver te houden, vocht en zoutophopingen op de aansluitpunten kunnen fouten genereren. Ook wanneer een zuurstofmeting gelijktijdig wordt uitgevoerd met een pH- en redoxmeting, en de elektrode op hetzelfde meettoestel is aangesloten, kan dit aanleiding geven tot elektronische interferenties. Gelijktijdige metingen van pH/redox en zuurstof kunnen als de zuurstofelektrode aan een ander meettoestel is aangesloten dan de pH- of redox-elektrode.
- 3.2 Elektrodes, commercieel meestal verkrijgbaar als combinatie elektrodes bestaande uit :
- Referentie-elektrode, bv.
    - Ag/AgCl elektrode met vulling 1 M KCl, 3 M KCl of verzadigde KCl oplossing
    - Verzadigde kalomel elektrode (niet aan te bevelen wegens schadelijk voor het milieu)
  - Meetelektrode, bv.
    - Platina elektrode (meest gebruikt)
    - Goud elektrode (betere resultaten voor metingen van sterk oxiderende milieus)
- 3.3 Elektrolytoplossing om de elektroden in te stockeren en eventueel de vulvloeistof bij te vullen.
- 3.4 Materiaal om de elektroden te reinigen.
- 3.5 Thermometer (nauwkeurigheid: 0.1 °C).
- 3.6 Doorstroomcel waarin de elektroden gemonteerd worden om het opgepompte grondwater te kunnen meten (luchtdicht! Zie ook CMA/I/A.2 monsterneming grondwater).

### 4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

#### 4.1 REFERENTIE OPLOSSINGEN VOOR REDOXPOTENTIALMETING

Mogelijke oplossingen zijn:

- Light's oplossing: op basis van  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  redoxkoppel. Deze oplossing is sterk zuur en onderhevig aan oxidatie. Enkele maanden houdbaar.
- ZoBells controle oplossing: op basis van equimolaire hoeveelheden  $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Deze oplossing is toxisch en ook onderhevig aan oxidatie. Houdbaarheid: 1 maand.
- Quinhydrone oplossing: quinhydrone wordt aan 2 buffers toegevoegd (buffer pH = 4 en buffer pH = 7). Quinhydrone is héél toxisch en de oplossing is ook heel onstabiel (slechts 8 uren bruikbaar).

- Triiodide/iodide oplossing: deze oplossing is heel stabiel (minstens 1 jaar) en niet toxisch. Deze oplossingen zijn zelf te bereiden (zie Annex A) of commercieel verkrijgbaar.

#### 4.2 REINIGINGSMATERIAAL VOOR DE ELEKTRODEN

- 4.2.1 Polijstmateriaal: glasvezelborstel, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tandpasta
- 4.2.2 Zeepoplossing
- 4.2.3 Aceton om organisch materiaal te verwijderen
- 4.2.4 HCl- (10/1) of  $\text{HNO}_3$ -oplossing 1/1
- 4.2.5 Aqua regia oplossing:  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  1/3. Deze oplossing 2x verdunnen
- 4.2.6 Bleekoplossing hypochloriet 10 – 15 % (javel): enkele minuten onderdompelen
- 4.2.7 KCl-oplossing 3 M om de elektrode in te bewaren (vermindert luchtoxidatie)
- 4.2.8 Ultra puur water of vergelijkbaar

### 5 BEMONSTERING

Zie CMA/1/A.2. Het is absoluut noodzakelijk dat de bemonstering en meting (in een doorstroomcel) luchtdicht gebeurt. Er mogen tijdens het bemonsteren geen luchtballen ontstaan en pas, indien nodig, het debiet van de bemonsteringspomp aan.

### 6 METING

De meetwaarden worden altijd gerapporteerd ten opzichte van de standaard waterstof elektrode met de vermelding van de meettemperatuur ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). De controlemeting van de referentie oplossing wordt best uitgevoerd bij dezelfde temperatuur als de veldmeting van het grondwater.

$$E_h = E_m + E_{\text{ref}}$$

waarbij:

$E_h$  = bekomen redoxpotentiaal verwijzend naar de standaard waterstof elektrode

$E_m$  = meetwaarde na stabilisatie, bekomen met het gebruikte elektrodenpaar

$E_{\text{ref}}$  = redoxpotentiaal van het gebruikte elektrodenpaar tov de standaard waterstof elektrode overeenstemmend met de temperatuur van de meting (zie Annex A: tabel 5)

Opmerking :

in sommige procedures wordt eveneens als volgt gecorrigeerd voor de afwijking van de referentiestandaard :  $E_h = E_m + E_{\text{ref std}} - E_{\text{ref gemeten}}$ , waarbij  $E_{\text{ref gemeten}}$  maximaal 10 mV mag afwijken van de tabelwaarde ( $=E_{\text{ref std}}$ )

#### 6.1 CONTROLE VAN DE GEBRUIKTE ELEKTRODEN

Een platina elektrode zal in contact met lucht worden geoxideerd en daardoor zal de potentiaalmeting afwijken. Deze oxidelaag wordt niet verwijderd door het spoelen met water. Daarom moet voor elk gebruik de juiste werking van de elektroden gecontroleerd worden door controle met één of meerdere referentie oplossingen (zie § 4.1).

Trage respons, dit wil zeggen stabilisatieduur  $> 30$  minuten, van de elektroden kan ook veroorzaakt worden door verontreiniging of door het feit dat het membraan van de referentie-elektrode verstopt is. De volgorde van reinigen met de verschillende reinigingsmaterialen (zie § 4.2) is:

- Polijsten van de meetelektrode door zacht wrijven
  - Afwassen met een zeepoplossing
  - Afwassen met een solvent
  - Onderdompeling in verdunde anorganische zuren. Eventueel in een warme (70 °C) aqua regia oplossing. Dit laatste mag zeker niet te lang duren omdat deze zuren de platina oplossen. Na deze behandeling de elektrode voldoende lang in een elektrolietoplossing bewaren om het evenwicht met het elektroliet in de elektrode te herstellen, zuurwassing en gebeuren best niet vlak voor een meting, idem met bleekoplossingen.
  - Onderdompeling in verdunde bleekoplossing
- Voer eventueel de instructies van de fabrikant uit.

Na elke actie grondig spoelen met ultra puur water en terug controleren op de goede werking. De bekomen meetwaarde mag maximaal 10 mV (Standard Methods) tot 30 mV (ASTM) afwijken ten opzichte van de redox standaardwaarde bij de overeenstemmende meettemperatuur (zie Annex A: tabellen 1 tem 4). Als de meetwaarde meer dan 10 - 30 mV afwijkt, kan best de controle oplossing worden vervangen en de meting opnieuw worden uitgevoerd.

Opgelet: alle voorbehandelingen (reinigingen) van de elektroden heeft een invloed op de potentiaalmeting. De evenwichtsinstelling kan verder ook worden vertraagd door geheugeneffecten. Wanneer men bijvoorbeeld eerst in een oxiderend medium heeft gemeten en daaropvolgend in een reducerend medium, dan zal de evenwichtsinstelling slechts langzaam optreden. Omgekeerd is dit eveneens van toepassing. Om een snellere evenwichtsinstellingen te bekomen kan men in functie van het te verwachten resultaat (oxiderend of reducerend milieu) de meetelektrode pré-conditioneren in een overeenstemmende oplossing.

Mogelijkheid tot pré-conditioneren:

- Voor meting in een oxiderend medium: spoel met een 25 % ammoniakoplossing; of spoel de elektrode enkele minuten in een vers bereide 10-15 % hypochlorietoplossing (javel) op pH  $\pm 7$  gebracht met HCl 1 M.
- Voor meting in een reducerend medium: spoel met een Fe(II)sulfaat of Fe(III)citraat oplossing; of enkele minuten onderdompelen in Fe(II)sulfaat oplossing 0.1 M.

Vervolgens goed spoelen met water. Voer hierna een controlemeting uit met een referentie oplossing en dadelijk hierop volgend de meting van het medium.

## 6.2 VELDMETING

Bewaar de elektroden volgens de voorschriften van de fabrikant. Tussen de metingen in worden de elektroden best in een elektrolietoplossing (conform vulling elektrode, bv. 3 M KCl) geplaatst. Bewaring van de elektrodes in water zorgt voor een diffusief transport van het elektroliet uit de elektrode waardoor de elektrode slechter zal gaan functioneren, bewaring in elektroliet zal zorgen dat het elektroliet in de elektrode op peil blijft. Het is dat ook belangrijk dat de goede elektroliet concentratie wordt gebruikt. Na de nodige controles (zie § 6.1) worden de elektroden in een doorstroommeetcel geplaatst. De meting wordt uitgevoerd bij constant oppompen van het grondwater.

Men mag de meting als stabiel beschouwen :

- wanneer het verschil in redoxpotentiaal (bij constante temperatuur)  $< 1$  mV / minuut bedraagt (meestal bereikt tussen 5 en 30 minuten), deze eis is in de praktijk enkel haalbaar op de referentieoplossingen.
- wanneer opeenvolgende metingen  $< 10$  mV/10 min afwijken.

Samen met de redoxpotentiaalmeting wordt ook de overeenstemmende temperatuur  $\pm 0.1$  °C gemeten. Metingen > 30 min worden als onstabiel beschouwd.

## 7 RAPPORTERING

Men rapporteert  $E_h$  en gebruikt hiervoor de geschikte potentiaaltabel om  $E_{ref}$  op te zoeken (tussenliggende waarden in functie van de temperatuur worden door interpolatie berekend). Bij voorkeur wordt ook de temperatuur en de pH-waarde gerapporteerd

## 8 REFERENTIES

- ASTM D 1498-00: Standard Practice for Oxidation-Reduction Potential of Water
- Standard Methods 2580: Oxidation-Reduction Potential (ORP)
- DIN 38404 C6: Bestimmung der Redox-Spannung (1984)
- Code van goede praktijk - Natuurlijke attenuatie, Openbare Afvalstoffenmaatschappij voor het Vlaamse Gewest, OVAM, Januari 2003, <http://www.ovam.be>
- Thomas H. Christensen, Poul L. Bjerga, Steven A. Banwartb, Rasmus Jakobsenc, Gorm Herona and Hans-Jørgen Albrechtsen, Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes, Journal of Contaminant Hydrology, Volume 45, Issues 3-4, October 2000, Pages 165-241.

**BIJLAGE A****A.1 Bereiding van verschillende referentie oplossingen****A.1.1 Light's oplossing (ferro – ferri referentie oplossing)(ASTM en SM)**

Los 39,21 g ferro-ammoniumsulfaat ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 48,22 g ferri-ammoniumsulfaat ( $\text{FeNH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) en 56,2 mL zwavelzuur ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sp gr 1,84) op in water en leng aan tot 1 L. Het is noodzakelijk om Reagent Grade producten te gebruiken. De oplossing kan in een glazen of plastieken recipiënt bewaard worden. Deze oplossing is enkele maanden houdbaar.

Tabel 1: Potentiaal van de platina-elektrode en verschillende referentie-elektroden bij 25 °C voor de bovenstaande referentie oplossing

| Referentie-elektrode                                 | Potentiaal tov platina in mV |
|------------------------------------------------------|------------------------------|
| Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> verzadigd met KCl | + 430                        |
| Ag/AgCl met 1 M KCl                                  | + 439                        |
| Ag/AgCl met 4 M KCl                                  | + 475                        |
| Ag/AgCl verzadigd met KCl                            | + 476                        |
| Standaard waterstof elektrode                        | + 675                        |

**A.1.2 ZoBells oplossing (DIN)**

Los in 1 L water op:

- kaliumhexacyanoferraat (II),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  5,28 g
- kaliumhexacyanoferraat (III),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  4,11 g
- kaliumdiwaterstoffosfaat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1,8 g
- dinatriumwaterstoffosfaat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  3,9 g

Bewaar deze oplossing koel in een donkere fles. Houdbaarheid: 1 maand

Tabel 2: Redoxpotentialen van de platina-elektrode en Ag/AgCl referentie-elektrode bij verschillende temperaturen van bovenstaande oplossing

| Temperatuur °C | KCl 1M                         | KCl 3M | KCl 3,5M | KCl verzadigd | Standaard waterstof elektrode | pH   |
|----------------|--------------------------------|--------|----------|---------------|-------------------------------|------|
|                | Gemeten redoxpotentialen in mV |        |          |               |                               |      |
| 10             | 218                            | 245    | 247      | 251           | 462                           | 7,08 |
| 15             | 208                            | 236    | 239      | 243           | 450                           | 7,04 |
| 20             | 199                            | 228    | 231      | 236           | 439                           | 7,02 |
| 25             | 191                            | 220    | 224      | 230           | 427                           | 7,00 |
| 30             | 182                            | 212    | 216      | 224           | 415                           | 6,98 |
| 35             | 173                            | 204    | 208      | 217           | 403                           | 6,96 |
| 40             | 164                            | 195    | 200      | 210           | 391                           | 6,95 |
| 45             | 155                            | 187    | 192      | 203           | 379                           | 6,95 |
| 50             | 146                            | 178    | 184      | 196           | 366                           | 6,95 |

**A.1.3 Quinhydrone oplossingen (ASTM en ISO)**

Maak een mengsel van 1 L pH 4 bufferoplossing met 10 g quinhydrone en/of maak een mengsel van 1 L pH 7 bufferoplossing met 10 g quinhydrone. De quinhydrone moet in overmaat aanwezig

zijn met andere woorden, de kristallen mogen niet volledig in oplossing gaan. Deze referentie oplossing is slechts 8 uur stabiel.

Tabel 3: Nominaal ORP van referentie quinhedron oplossingen bij 20, 25 en 30 °C

| Buffer oplossing              | ORP in mV |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                               | pH 4      |       |       | pH 7  |       |       |
| Temperatuur                   | 20 °C     | 25 °C | 30 °C | 20 °C | 25 °C | 30 °C |
| Referentie-elektrode          |           |       |       |       |       |       |
| Ag/AgCl verzadigd met. KCl    | 268       | 263   | 258   | 92    | 86    | 79    |
| Kalomel verzadigd met. KCl    | 223       | 218   | 213   | 47    | 41    | 34    |
| Standaard waterstof elektrode | 470       | 462   | 454   | 295   | 285   | 275   |

#### A.1.4 Triiodide/iodide oplossing (ASTM)

Los 664,04 g kaliumiodide (KI), 1,751 g gehersublimeerd jood ( $I_2$ ), 12,616 g boorzuur ( $H_3BO_3$ ) en 20 ml 1 M kaliumhydroxide (KOH) op in water en lengt aan tot 1 L. Deze oplossing is minstens 1 jaar stabiel. De oplossing kan in een glazen of plastieken recipiënt bewaard worden.

Tabel 4: Nominale potentialen in mV van een platina elektrode voor bovenstaande oplossing bij 20, 25 en 30 °C

| Referentie-elektrode                                 | ORP in mV |       |       |
|------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|
|                                                      | 20 °C     | 25 °C | 30 °C |
| Ag/AgCl verzadigd met KCl                            | 220       | 221   | 222   |
| Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> verzadigd met KCl | 176       | 176   | 175   |
| Standaard waterstof elektrode                        | 424       | 420   | 415   |

#### A.1.5 Omrekening van de meetwaarde naar de standaard waterstof elektrode waarde

Voorbeeld:

De gemeten redoxpotentiaal is +500 mV met een platina elektrode als meetelektrode en Ag/AgCl elektrode gevuld met 3M KCl als referentie-elektrode. De temperatuur van het grondwater = 10 °C.

$$E_h = E_m + E_{ref}$$

$$E_m = +300 \text{ mV}$$

$$E_{ref} \text{ 10 °C (zie tabel 5)} = +217 \text{ mV}$$

$$E_h = (+300) + (+217) = +517 \text{ mV}$$

Er wordt dus voor ORP,  $E_h = +520 \text{ mV}$  (afgerond tot 10 mV) gerapporteerd met duidelijk de vermelding dat deze waarde omgerekend is naar de standaard waterstof elektrode waarde (symbool =  $E_h$ ) en de temperatuur waarbij de meting is uitgevoerd.

Men kan eveneens de omrekening uitvoeren voor de meetwaarden bekomen voor de referentie oplossingen, maar dit is niet noodzakelijk omdat de controle gebaseerd is op de afwijking van de meetwaarde ten opzichte van de tabelwaarde van de overeenkomstige referentie oplossing (afwijking maximaal 10 mV: zie § 6.1).

Tabel 5: Potentialen (in mV) van de meest gebruikte referentie-elektroden ten opzichte van de standaard waterstofelektrode bij verschillende temperaturen (ISO 11271: Soil quality – Determination of redox potential – Field method)

| Temperatuur °C | Kalomel 0,1 mol KCl | Kalomel 1 mol KCl | Kalomel verzadigd KCl | Ag/AgCl 1 mol KCl | Ag/AgCl 3 mol KCl | Ag/AgCl verzadigd KCl |
|----------------|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| 50             | 331                 | 274               | 227                   | 221               | 188               | 174                   |
| 45             | 333                 | 273               | 231                   | 224               | 192               | 182                   |
| 40             | 335                 | 275               | 234                   | 227               | 196               | 186                   |
| 35             | 335                 | 277               | 238                   | 230               | 200               | 191                   |
| 30             | 335                 | 280               | 241                   | 233               | 203               | 194                   |
| 25             | 336                 | 283               | 244                   | 236               | 205               | 198                   |
| 20             | 336                 | 284               | 248                   | 239               | 211               | 202                   |
| 15             | 336                 | 286               | 251                   | 242               | 214               | 207                   |
| 10             | 336                 | 287               | 254                   | 244               | 217               | 211                   |
| 5              | 335                 | 285               | 257                   | 247               | 221               | 219                   |
| 0              | 337                 | 288               | 260                   | 249               | 224               | 222                   |