

Vplyv interferujúcich iónov Cd^{2+} na stanovenie olova iónovoselektívnou elektródou Crytur 82—17

TERÉZIA VACOVÁ — ANNA PRUGAROVÁ — MILAN KOVÁČ

Súhrn. Overovala sa selektivita čs. iónovoselektívnej elektródy Crytur, typ 82—17 na stanovenie olova v prítomnosti kadnia. Analytická čiara vyjadrujúca závislosť elektródového potenciálu od logaritmu mólovej koncentrácie olova má lineárny priebeh v oblasti koncentrácií olovnatých iónov od $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-1}$ mol.l⁻¹. Hodnoty smerodajnej odchýlky sú nižšie pri vyšších koncentráciách olovnatých iónov. Zhodnotenie meraní pri rozličných pomeroch iónov Pb^{2+} a Cd^{2+} v prítomnosti *o*-fenantrolínu ako blokovacieho činidla pre kadmátové ióny poukázalo na to, že selektivita elektródy závisí od koncentrácie primárnych Pb^{2+} iónov, pričom sa pre aplikáciu elektródy ukázala ako výhodnejšia oblasť vyšších koncentrácií.

So vzrastom obsahu toxických prvkov v životnom prostredí (a tým i v potravinách) sústreďuje sa záujem analytickej chémie na citlivé a rýchle metódy ich stanovenia. V ostatnom čase sa i táto oblasť postupne saturuje vhodnými metódami v nadväznosti na rozvoj modernej prístrojovej techniky.

Napriek tomu, že existujú už viaceré progresívne metódy stanovenia ťažkých kovov (atómová absorpčná spektrometria, potenciometrická „stripping“ analýza), pre analytickú kontrolu v podmienkach našich potravinárskych laboratórií sú žiadúce prístrojovo menej náročné postupy, ktoré by pre daný účel mohli mať i semikvantitatívny charakter, aby umožňovali jednoduchú indikáciu prekročenia určitej hranice koncentrácie sledovaného prvku.

Medzi najmladšie progresívne fyzikálnochemické metódy patrí i potenciometrické meranie s iónovoselektívnymi elektródami (ISE). Jeho výhodou je jednoduchosť a malé nároky na prístrojovú techniku. Oblasť využitia ISE je dnes už pomerne široká, pretože možno stanoviť asi 30 iónov priamo a viaceré zlúčeniny nepriamo. Tabuľka 1 uvádza prehľad najznámejších výrobcov ISE a elektródové špecifity, vrátane údajov o československých ISE Crytur, ktoré vyrábajú Monokrystaly, Ústav pre výskum, výrobu a využitie monokrystalov v Turnove [1, 2].

Ing. Terézia Vacová, CSc., Ing. Anna Prugarová, CSc., Ing. Milan Kováč, CSc.,
Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

Použité symboly a skratky: $p_c(\text{Pb}^{2+}) = -\log c(\text{Pb}^{2+})$, ISE — iónovoselektívna elektróda, $a_{\text{Pb}^{2+}}$ — aktivita iónov Pb^{2+} , $a_{\text{Cd}^{2+}}$ — aktivita iónov Cd^{2+} , s_x — smerodajná odchýlka, $K_{\text{Pb,Cd}}$ — koeficient selektivity, E — elektródový potenciál.

Tabuľka 1. Iónovoselektívne elektródy — ich výrobcovia a špecifita [1, 2]
Table 1. Ion-selective electrodes — their producers and specificity [1, 2]

Výrobca ¹	Špecifita ISE ²	
	Katióny ³	Anióny ⁴
Beckmann	NH_3^+ , NH_4^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Ag^+ , Na^+	Br^- , Cl^- , F^- , CN^- , S_2^- , J^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , SCN^-
Corning	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Ag^+ , Na^+	Br^- , Cl^- , F^- , CN^- , NO_3^- , S_2^- , SCN^-
Metrohm	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+	Br^- , Cl^- , CN^- , F^- , J^- , S_2^- , SCN^-
Orion	NH_3^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Ag^+ , Na^+	Br^- , Cl^- , CN^- , F^- , J^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , S_2^- , SCN^-
Petracourt	NH_3^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Ag^+ , Na^+	Br^- , Cl^- , CN^- , J^- , NO_3^- , NO^- , S^- , SCN^-
Philips Pye Unicam	NH_3 , NH_4^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Ag^+ , Na^+	Br^- , Cl^- , CN^- , F^- , J^- , NO_3^- , S_2^-
Radiometer	Ca^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Na^+	Br^- , Cl^- , CN^- , J^- , S_2^-
Russel	Ca^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Ag^+ , Na^+	Br^- , Cl^- , CN^- , J^- , NO_3^- , S_2^- , SCN^-
Wplon	NH_3^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cu^{2+}	HCO_3^-
Jencons	NH_3^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Ag^+	Br^- , Cl^- , CN^- , J^- , NO_3^- , NO_2^- , S_2^- , SCN^-
Crytur	NH_3^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Ag^+ , Na^+	Br^- , Cl^- , CN^- , F^- , J^- , NO_3^- , ClO_4^- , S_2^- , SCN^-

(1)Producer; (2)ISE specificity; (3)Cations; (4)Anions.

ISE umožňujú rýchle a presné meranie iónovej aktivity. Obsahujú citlivé elementy z monokryštálov málorozpustných anorganických zlúčenín, ktoré sú zabudované do skleného, špeciálne upraveného elektródového telesa. Potenciál iónovoselektívnej elektródy meraný oproti referenčnej elektróde je úmerný logaritmu aktivity sledovaného iónu a v prípade, že sú v roztoku iba sledované ióny, riadi sa hodnota potenciálu Nernstovou rovnicou. Ak sú v analyzovanom roztoku ďalšie ióny, ktoré ovplyvňujú reakciu ISE, platí rovnica Nikolského [3]. Teoretické riešenie iónovovýmennej rovnováhy a difúzneho potenciálu v membráne podrobne rozpracoval Eisenman [4].

Všobecne platí, že ióny, ktoré vytvárajú nerozpustné soli s iónmi prítomnými v elektródovom detektore, alebo ióny, ktoré vytvárajú rozpustné kom-

plexy so zlúčeninou elektródového detektora, rušia reakciu elektródy [2]. Reakcia môže ovplyvňovať aj ďalšie tzv. sekundárne interferencie spôsobené tvorbou zrazenín alebo komplexných zlúčenín niektorých látok so sledovacími iónmi, ďalej hodnota pH, iónová sila a teplota meraného roztoku. Základnými zdrojmi informácií o rušivých vplyvoch iných iónov na reakciu ISE sú koeficienty selektivity. Hodnoty koeficientov selektivity závisia od experimentálnych podmienok, najmä od aktivity primárneho iónu a rušiacich iónov a od iónovej sily. Teoreticky vypočítané hodnoty koeficientov selektivity sú iba hrubým odhadom selektivity elektródy. Spoľahlivejšie hodnoty možno stanoviť iba experimentálne pre konkrétne podmienky [3].

ISE Crytur typ 82—17 je určená na priame meranie aktivity olovnatých iónov v roztoku. Elektróda nereaguje na ióny prítomné v zrazeninách alebo komplexoch vzniknutých vplyvom rozličnej acidity roztoku. Výroba (Monokrystaly, Turnov) uvádza, že pri aplikácii ISE 82—17 nesmú byť v roztoku prítomné interferujúce ióny: Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-} , Fe^{3+} . Ďalšie ióny môžu byť prítomné v množstvách limitovaných koeficientmi selektivity.

V dôsledku uvedených poznatkov nemožno predpokladať jednoduchú aplikáciu ISE v potravinových materiáloch priamym meraním natívnych kvapalných vzoriek, ale až po ich mineralizácii a vhodnej úprave. Oblasť aplikácií ISE pre konkrétne typy vzoriek musí vychádzať z experimentálnych výsledkov stanovenia selektivity pri definovaných podmienkach meraní. Pri experimentálnom stanovení koeficientov selektivity možno sledovať reakciu elektródy v oddelených roztokoch, z ktorých jeden obsahuje primárny a druhý rušiaci ión, alebo možno merať potenciál v roztokoch obsahujúcich zmes oboch iónov. Druhý spôsob sa pokladá za vhodnejší, pričom treba merať iba stabilizované potenciály, iónová sila má byť podstatne menšia ako 1,0 a koncentrácia rušiaceho iónu dostatočne veľká, aby prispievala k hodnote elektródového potenciálu. Pri stanovení možno meniť v širokom intervale koncentráciu primárneho iónu pri konštantnej koncentrácii interferujúceho iónu alebo naopak [5, 6].

Experimentálna časť

V prvej etape prác, ktoré overujú podmienky zavedenia rýchleho stanovenia olova v potravinových materiáloch pomocou ISE, sme sa sústredili na stanovenie koncentračnej závislosti koeficientov selektivity ISE Crytur v prítomnosti Cd^{2+} .

Sekundárna kontaminácia olovom pri experimentoch sa obmedzila tak, že sa pracovalo s laboratórnym sklom zbaveným povrchového olova. Sklo sa

vyumývalo horúcim roztokom 10 % NaOH a potom horúcou HNO_3 . Po každom umytí sa sklo napokon oplachovalo deionizovanou vodou.

Použitá ISE Crytur 82—17 je elektróda s pevnou membránou, s fixovanými iónovými miestami. Roztoky sa merali pomocou článku zloženého z ISE 82—17 a referenčnej kalomelovej elektródy Crytur typ RCE 102 s dvojitým solným mostíkom. Horný mostík referenčnej elektródy obsahoval nasýtený roztok KCl. Spodný mostík bol naplnený dusičnanom sodným koncentrácie $c(\text{NaNO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (indiferentný elektrolyt). Na meranie elektródového potenciálu sa používal elektrónkový pH/mV meter s mechanickým modulátorom Radiometer Copenhagen.

Iónovoselektívna elektróda na stanovenie olova sa kalibrovala v rozsahu $1 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pomocou štandardného roztoku chloristanu olovnatého s koncentráciou zásobného roztoku $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Podmienky meraní: teplota 25°C , pH 6,8, iónová sila menšia ako $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

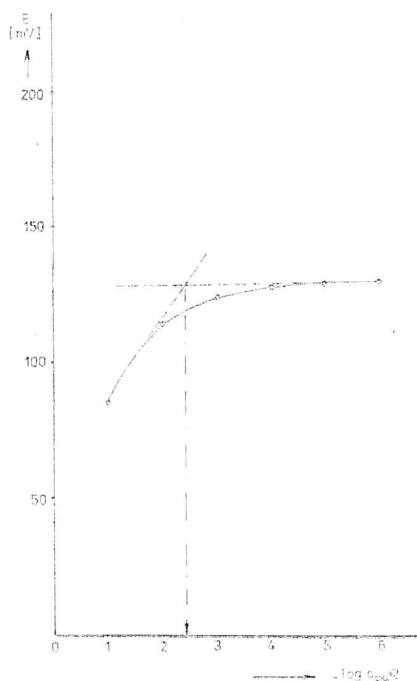
Sledoval sa vplyv interferujúceho iónu Cd^{2+} na zmenu elektródového potenciálu v rozsahu koncentrácií olova zodpovedajúcich jednotlivým polohám na analytickej čiare, pričom sa variovali kombinácie $c(\text{Pb}^{2+})$ a $c(\text{Cd}^{2+})$. Interferujúca zložka sa pripravila z dusičnanu kadmátového s koncentráciou zásobného roztoku $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, sledované prídavky Cd^{2+} boli v rozsahu 10^{-6} — $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Blokovanie účinku Cd^{2+} na ISE sme použili 5 % roztok *o*-fenantrolínu v metanole, ktorý sa osvedčil pri stanovovaní Pb^{2+} vo farbivách a v moči pomocou ISE [7—9]. Súčasne sme v pokusoch overili vplyv variujúceho prídavku blokovacieho činidla v množstvách 1 a $2,5 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$ na reakciu ISE. Ostatné podmienky meraní, t. j. teplota, pH a iónová sila boli rovnaké ako pri kalibrácii ISE.

Jednotlivé kombinácie rozličných koncentrácií Pb^{2+} a Cd^{2+} sa sledovali v 9 faktorových pokusoch usporiadaných spôsobom 2^3 s dvoma opakovaniami, pričom sa využil celý rozsah analytickej čiary $c(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Štatistický vplyv jednotlivých variabilít na hodnoty elektródového potenciálu sa vyhodnotil pomocou analýzy rozptylu.

V nadväznosti na merané údaje sa vyhodnotila selektivita ISE Crytur 82—17 pre dané experimentálne podmienky grafickou metódou, na základe potenciálov nameraných v zmesných roztokoch pri konštantnej aktivite interferujúcej zložky Cd^{2+} . Z grafickej závislosti $E = f(p_{\text{Pb}^{2+}})$, znázornenej pre rozličné koncentrácie interferujúceho iónu Cd^{2+} , zistila sa kritická aktivita $a_{\text{Pb}^{2+}}$ ako koordináta priesečníka extrapolovaných lineárnych polpriamok. Spôsob stanovenia kritickej aktivity iónov Pb^{2+} znázorňuje obrázok 1.

Hodnota koeficienta selektivity $K_{\text{Pb},\text{Cd}}$ sa určila podľa rovnice [10, 11]:

$$K_{\text{Pb},\text{Cd}} = \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}}.$$



Obr. 1. Stanovenie kritickej aktivity iónov Pb^{2+} v zmesnom roztoku pri konštantnej koncentrácii interferujúceho iónu $c(\text{Cd}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
 Fig. 1. Determination of the critical activity of Pb^{2+} ions in mixed solution at constant concentration of interfering $c(\text{Cd}^{2+})$ ion $= 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$

Výsledky a diskusia

Iónovoselektívna elektróda reaguje na aktivity iónov, preto údaje koncentračných závislostí uvedené ďalej treba pokladať za približné.

Analytická čiara vyjadrujúca závislosť elektródového potenciálu od logaritmu mólovej koncentrácie Pb^{2+} mala lineárny priebeh v oblasti $c(\text{Pb}^{2+})$ od $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. V tejto oblasti sa z 90 nameraných hodnôt zistila rovnica funkčnej závislosti:

$$y = -37,16 \log x + 42,54.$$

Pri jednotlivých koncentráciách Pb^{2+} sa stanovili smerodajné odchýlky nameraných potenciálov, pre možnosť posúdenia veľkosti vplyvu variovaní zloženia roztoku na nameraný potenciál. Chybu merania môžu spôsobiť (okrem zdrojov chýb nesúvisiacich s elektródovým systémom) najmä zmeny potenciálu s teplotou a nestabilitou potenciálu. Obidva tieto vplyvy sú pre rôzne

elektrody odlišné a zatiaľ nie je dostatok teoretických ani experimentálnych údajov na ich predvídanie [3]. Vypočítané hodnoty smerodajných odchýlok sú súčasťou tabuľky 4. Podľa vypočítaných hodnôt sa presnosť merania zvyšuje so zhoršujúcou sa koncentráciou Pb^{2+} , čo možno vysvetliť tým, že ide o relatívnu veličinu. Tento fakt čiastočne súvisí aj so stabilnejším potenciálom pri vyššej výslednej aktivite.

Súhrn výsledkov štatistického zhodnotenia vplyvu zmien $c(\text{Pb}^{2+})$, $c(\text{Cd}^{2+})$ a prídavku *o*-fenantrolínu v úzkych rozsahoch na namerané hodnoty elektrodového potenciálu je v tabuľkách 2 a 3. Z výsledkov vyplýva:

Tabuľka 2. Výsledky štatistického zhodnotenia vplyvov variabilit na stanovenie Pb^{2+} pomocou ISE Crytur 82—17

Table 2. Results of the statistical evaluation of the variabilities' influence on Pb^{2+} determination by the ISE Crytur 82—17

Pokus ⁽¹⁾	$F_{0,05}$	Vypočítaná hodnota F pre variability ⁽²⁾					
		A	B	C	AB	AC	BC
1	6,94	9,07	0,36	2,67	27,56	0,36	0,60
2	6,61	0,05	120,01	3,38	0,65	0,01	0,91
3	6,61	3,38	681,22	0,14	1,22	0,14	0,14
4	6,61	296,36	0,72	2,56	1,50	0,22	0,01
5	6,94	41,41	19,25	1,37	2,59	0,02	0,02
6	6,94	6,47	154,22	0,01	2,92	0,01	1,05
7	6,61	241,28	1,00	0,00	3,25	0,54	0,22
8	6,61	125,11	4,10	0,01	0,63	0,07	0,19
9	6,61	78,51	0,06	0,15	0,15	3,25	1,38

Zloženie meraných roztokov v jednotlivých pokusoch uvádza tabuľka 3. — $F_{0,05}$ sú tabelárne hodnoty zistené pre daný počet stupňov voľnosti väčšieho a menšieho rozptylu. — Ak je vypočítaná hodnota F väčšia ako tabelárna, variabilita významne ovplyvňuje výsledok merania. — Označenie variabilit: A — $c(\text{Pb}^{2+})$, B — $c(\text{Cd}^{2+})$, C — prídavok *o*-fenantrolínu, AB, AC, BC — interakcie.

⁽¹⁾Experiment; ⁽²⁾ Calculated F value for variabilities. ⁽³⁾Compositon of solutions measured in single experiments is presented in Table 3. — $F_{0,05}$ are tabular values stated for the given number of freedom degrees of a larger or smaller scattering. — Results of measurement are significantly influenced by variability if the calculated value F is larger than the tabular one. — Designation of variabilities: A — $c(\text{Pb}^{2+})$, B — $c(\text{Cd}^{2+})$, C — additon of *o*-phenanthroline, AB, AC, BC — interactions.

a) Zmena prídavku blokovacieho činidla 5 % *o*-fenantrolínu v rozsahu 1—2,5 ml . l⁻¹ neovplyvňuje výsledok merania. Mimo rámca uvedených pokusov sme zistili, že vyššie prídavky blokovacieho činidla takisto neovplyvňujú namerané hodnoty, možno teda konštatovať, že pri daných experimentálnych podmienkach je zabezpečené dostatočné blokovanie vplyvu Cd^{2+} iónov na ISE prídavkom *o*-fenantrolínu v množstve 1 ml . l⁻¹.

Tabuľka 3. Zhrnutie výsledkov štatistického zhodnotenia vplyvov variabilít na stanovenie Pb^{2+} pomocou ISE Crytur 82—17
Table 3. Summarized results of the statistical evaluation of the variabilities' influence on Pb^{2+} determination by the ISE Crytur 82—17

Pokus ⁽¹⁾	Zmena ⁽²⁾ $c(\text{Pb}^{2+})$ [mol . l ⁻¹]	Zmena ⁽²⁾ $c(\text{Cd}^{2+})$ [mol . l ⁻¹]	Zmena prídavku <i>o</i> -fenantrolínu ⁽³⁾ [ml]	Variabilita, ktorá významne ovplyvní výsledok merania ⁽⁴⁾
1	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-5}$	1 — 2,5	$c(\text{Pb}^{2+})$
2	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{-4} - 10^{-3}$		$c(\text{Cd}^{2+})$
3	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{-2} - 10^{-1}$		$c(\text{Cd}^{2+})$
4	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-6} - 10^{-5}$		$c(\text{Pb}^{2+})$
5	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-3}$		$c(\text{Pb}^{2+}), c(\text{Cd}^{2+})$
6	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-1}$		$c(\text{Cd}^{2+})$
7	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-6} - 10^{-5}$		$c(\text{Pb}^{2+})$
8	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-4} - 10^{-3}$		$c(\text{Pb}^{2+})$
9	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-2} - 10^{-1}$		$c(\text{Pb}^{2+})$

(1)Experiment; (2)Change; (3)Change of *o*-phenanthroline addition; (4)Variability that significantly influences results of measurement.

b) Pri vysokých koncentráciách Pb^{2+} v rozsahu $1 \cdot 10^{-2}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ mol . l⁻¹, nie je nameraný elektródový potenciál ovplyvnený prítomnými iónmi Cd^{2+} ktoré sú v ekvimolárnom a nižšom obsahu v porovnaní s Pb^{2+} .

c) V rozsahu $c(\text{Pb}^{2+})$ od 10^{-4} do 10^{-3} mol . l⁻¹ neovplyvní výsledok merania koncentrácia Cd^{2+} nižšia, ako je uvedená $c(\text{Pb}^{2+})$. Pri ekvimolárnej koncentrácii sa prejavuje čiastočný vplyv Cd^{2+} na meranie Pb^{2+} . Tento vplyv jednoznačne prevláda pri koncentráciách Cd^{2+} vyšších, ako sú koncentrácie Pb^{2+} .

d) Obsah Pb^{2+} v koncentračnom rozsahu $1 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol . l⁻¹ možno spoľahlivo stanoviť iba vtedy, ak je koncentrácia Cd^{2+} nižšia, prípadne ekvimolárna. V prípade vyššej koncentrácie Cd^{2+} , ako je Pb^{2+} , je výsledok jednoznačne závislý od Cd^{2+} . Toto sa konkrétne prejaví napr. pri $c(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6}$ mol . l⁻¹ poklesom nameraného potenciálu v rozsahu $4,5 s_x =$ pre $c(\text{Cd}^{2+})$ $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ mol . l⁻¹ a poklesom potenciálu v rozsahu $8,4 s_x$ pre $c(\text{Cd}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ mol . l⁻¹ (tab. 4).

Zhrnutím uvedených údajov možno konštatovať, že pri zachovaní podmienok pH, teploty a iónovej sily sa ISE Crytur 82—17 dá využiť na meranie $c(\text{Pb}^{2+})$ vtedy, ak je prítomné Cd^{2+} v koncentrácii nižšej, prípadne ekvimolárnej množstvu Pb^{2+} .

K podobnému zisteniu, s konkrétnymi údajmi o selektivite viedli aj vyhodnotenia koeficientov selektivity ISE Crytur 82—17. Koeficient selektivity je veličina značne závislá od aktivity primárneho iónu a sama jeho číselná hodnota bez poznania aktivity primárneho alebo sekundárneho iónu sa nedá prakticky využiť. Koeficienty selektivity možno stanoviť viacerými metódami,

avšak všetky získané údaje platia iba pre dané podmienky a sú pre rozličnú aktivitu a iónovú silu odlišné. Preto je výhodné charakterizovať selektivitu elektródy viacerými hodnotami koeficientov selektivity v určitom rozsahu aktivít [5].

Hodnoty kritickej aktivity iónov Pb^{2+} , ktoré sme zistili grafickým postupom pri rozličných aktivitách Cd^{2+} a vypočítané koeficienty selektivity ISE Crytur 82—17 pri uvedených experimentálnych podmienkach sú v tabuľke 5.

Pri nízkych koncentráciách Cd^{2+} je koeficient selektivity elektródy vysoký. Kritickú koncentráciu Pb^{2+} , t. j. najnižšiu, ktorú ešte možno spoľahlivo merať pri $c(\text{Cd}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, tvoria hodnoty radove až 100-krát vyššie, ako je koncentrácia kadmia. To súhlasí s údajmi v tabuľkách 2—4, kde sa nedokázal vplyv najnižšej koncentrácie Cd^{2+} na namerané hodnoty potenciálov.

Tabuľka 4. Vplyv $c(\text{Cd}^{2+})$ na hodnotu E pri stanovení $c(\text{Pb}^{2+})$ pomocou ISE Crytur 82—17

Table 4. The influence of $c(\text{Cd}^{2+})$ on the value E when determining $c(\text{Pb}^{2+})$ by means of ISE Crytur 82—17

$c(\text{Pb}^{2+})$ [mol. l ⁻¹]	\bar{x} E [mV]	s_x	Namerané E [mV] pri $c(\text{Cd}^{2+})^{(1)}$		
			$10^{-6} - 10^{-5}$ [mol. l ⁻¹]	$10^{-4} - 10^{-3}$ [mol. l ⁻¹]	$10^{-2} - 10^{-1}$ [mol. l ⁻¹]
10^{-6}	250	12,0	247	196	149
10^{-5}	228	11,4	239	<u>208</u>	<u>146</u>
10^{-4}	192	6,5	209	184	<u>144</u>
10^{-3}	154	7,7	164	146	<u>136</u>
10^{-2}	118	6,0	124	118	<u>114</u>
10^{-1}	77	6,7	66	54	86

Podčiarknuté hodnoty E znamenajú výsledky merania ovplyvnené prítomnosťou Cd^{2+} , (2)

⁽¹⁾Measured E [mV] at $c(\text{Cd}^{2+})$; ⁽²⁾The underlined values of E signify measurement results influenced by Cd^{2+} presence.

Tabuľka 5. Selektivita ISE Crytur 82—17 v prítomnosti Cd^{2+}
Table 5. Selectivity of the ISE Crytur 82—17 in presence of Cd^{2+}

$a_{\text{Pb}^{2+}}$ [mol. l ⁻¹]	$a_{\text{Cd}^{2+}}$ [mol. l ⁻¹]	$K_{\text{Pb,Cd}}$
$3,34 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	334,0
$7,05 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	70,5
$8,46 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$84,6 \cdot 10^{-1}$
$7,02 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$70,2 \cdot 10^{-2}$

Postupné zvyšovanie $c(\text{Cd}^{2+})$ vedie k znižovaniu koeficienta selektivity elektródy. Pri najvyššej koncentrácii $c(\text{Cd}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nemožno spoľahlivo zmerať koncentráciu Pb^{2+} nižšiu ako $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a naopak, pri meraní $c(\text{Pb}^{2+}) = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ môže byť v roztoku prítomné najviac $c(\text{Cd}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Všetky uvedené údaje sa zhodujú s výsledkami štatistického vyhodnotenia.

Informačný materiál k ISE Crytur 82—17 [2] uvádza koeficient selektivity v prítomnosti Cd^{2+} $3,4 \cdot 10^{-1}$. Z našich meraní vyplýva, že pri daných podmienkach sa táto hodnota vzťahuje iba na meranie pri vyšších koncentráciách Pb^{2+} , kým pri najnižších koncentráciách Pb^{2+} , ktoré ešte možno merať pomocou ISE, tvoria hodnoty radove až 1000-krát väčšie.

Vzhľadom na koeficient selektivity i na hodnoty smerodajnej odchýlky zistenej pre roztoky čistého Pb^{2+} bude prakticky výhodné využívať pri nízkych hodnotách iónovej sily roztokov také koncentrácie vzoriek, ktoré zodpovedajú polohe najväčších koncentrácií na analytickej čiare.

Rozsah prác, ktoré treba ešte vykonať pri sledovaní ďalších vplyvov na správanie sa ISE Crytur 82—17, je dôvodom, že získané výsledky pokladáme iba za čiastkové, ktoré poslúžia ako podklad pri formulácii záverov z hľadiska aplikácie elektródy v podmienkach potravinárskych laboratórií.

Literatúra

1. ANONYM: A selection of ion selective electrodes. Laboratory Equipment Digest 1983, s. 73.
2. Propagačný materiál k ISE Crytur. Monokrystaly Turnov, 1982.
3. VESELÝ, J. — WEISS, D. — ŠTULÍK, K.: Analýza iontové selektívnými elektrodami., SNTL Praha 1979.
4. EISENMAN, G.: Ion-Selective Electrodes. Special Publ. 314. Washington 1969.
5. MOODY, G. J. — THOMAS, J. D. R.: Selective Ion-Sensitive Electrodes. Watford, Merrow 1971, s. 20.
6. HULANICKY, A. — AUGUSTOWSKA, Z.: Anal. Chim. Acta, 78, 1975, s. 261.
7. Orion Research: Anal. Meth. Guide. 7th ed. May 1975.
8. RECHNITZ, G. A. — KEHNY, N. C.: Anal. Lett., 3, 1970, s. 259.
9. YIZUKA, A. M. — YASAKI, T.: J. Dent. Health, 23, 1973, s. 182.
10. RECHNITZ, G. A. — KRESZ, M. R. — ZAMOCHNICK, S. B.: Anal. Chem., 38, 1966, s. 973.
11. RECHNITZ, G. A. — KRESZ, M. R.: Anal. Chim. Acta, 47, 1969, s. 291.

Влияние интерферирующих ионов Cd^{2+} на определение свинца при помощи ионоселективного электрода Crytur 82—17

Резюме

Проверялась селективность чехословацкого ионоселективного электрода Crytur, тип 82—17 для определения свинца в присутствии кадмия. Аналитическая кривая, выражающая зависимость потенциала электрода от логарифма молярной концентрации свинца, имеет линейный характер в области концентраций ионов свинца от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Значения стандартного отклонения ниже при более высоких концентрациях ионов свинца. Оценка измерений при различных соотношениях ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} в присутствии о-фенантролина в качестве блокирующего фактора для ионов кадмия указывает на то, что селективность электрода зависит от концентрации первичных ионов Pb^{2+} причем для применения электрода оказалась более выгодной область высших концентраций.

The influence of interfering Cd^{2+} ions on lead determination by the ion-selective electrode Crytur 82—17

Summary

The selectivity of the Czechoslovak ion-selective electrode (ISE) Crytur 82—17 for lead determination was tested in presence of cadmium. The analytical line expressing dependence of electrode potential on the logarithm of lead mol concentration has a linear course in the area of lead ion concentrations from 1×10^{-5} to 1×10^{-1} mol/l. Values of the standard deviation are lower at higher concentrations of lead ions. The evaluation of measurements made at different ratios of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions in presence of *o*-phenanthroline, as a blocking agent for cadmium ions, pointed to the fact that the selectivity of the electrode depends on concentration of primary Pb^{2+} ions and that the area of higher concentrations is more advantageous for application of the electrode.