

Chem. Listy 92, 317 - 321 (1998)

PROGRAM PRO METODU STANDARDNÍCH PŘÍDAVKŮ PŘI POTENCIOMETRII S IONTOVĚ SELEKTIVNÍMI ELEKTRODAMI

STANISLAV SCHOLLE

Synthesia, a.s., 532 17 Pardubice

Došlo dne 30. VI. 1997

1. Úvod

Iontově selektivní elektrody (ISE) představují moderní oblast analytické chemie. Jejich experimentální aplikace je jednoduchá, literatura oboru je obsáhlá, např.^{1,6}. Souhrnné referáty o tématu vycházejí zpravidla v sudých letech v *Anal. Chem., odd. Revue*, např.⁷

Metody standardních přídavek při práci s iontově selektivními elektrodami jsou užitečné v průmyslové praxi, zejména v ekologické problematice, kdy se pracuje s náhodně odebíranými vzorky. Sledované roztoky, zvláště odpadní vody, bývají fyzikálně nehomogenní. I při pečlivé předběžné úpravě vzorku nastávají problémy, např. vznik komplexů sledovaného iontu s doprovodnými látkami.

Byla vypracována široce použitelná metoda, která při přijatelné přesnosti výsledků minimalizuje tyto těžko eliminovatelné nepříznivé efekty vedlejších faktorů a současně koriguje i pokles citlivosti ISE stárnutím. V návaznosti na práce Granovy^{8,9} a studii¹⁰ linearizuje závislost potenciálu ISE na sledované koncentraci dle vztahu (12). Iteračně vyhledává směrnici této závislosti $S[mV/pX]$ a koeficient korelace R , které optimálně vyhovují daným podmínkám. Nenalezne-li hodnotu S v určených mezích, uvažovaný analytický postup odmítá. Stanovení končí grafickou kontrolou na monitoru, ověřující, že předpoklad (11) pro proložení experimentálních bodů přímkou je oprávněný. Při opakovaných analýzách je možno vyřadit iterační funkci programu pro S a ověřenou směrnici dosadit. Obdobnou úlohu jiným matematickým postupem řešil Li (cit.¹¹).

Při aplikacích postupu jednoho standardního přídávku

v technikách ISE se běžně uvažuje - např.^{12,14} - postup Known Addition Method (KAM), při které se k předloženému roztoku vzorku vnaší koncentrovanější standardní roztok soli téhož iontu. Méně se užívá opačného řešení Sample Addition Method (SAM), kdy se roztok standardní soli obohacuje koncentrovanějším roztokem vzorku. V obdobných postupech Known Subtraction Method (KSM) a Sample Subtraction Method (SSM) se v používaném standardním roztoku do systému vnaší jiné chemické individuum, které reaguje se sledovaným iontem a z části jej vysráží či komplexně váže.

Názvosloví těchto metod není jednotné; např. nepřímé stanovení síranu srážením chloristanem olovnatým, odpovídající SSM, označili autoři¹⁻⁴ jako Analyte Subtraction Method (ASM).

2. Teoretická část

Označme V_0/V_s objem (ml) sledovaného vzorku/ objem standardního roztoku po 1. až n -tém (i -tém) přídávku standardu (K?M) nebo vzorku (S?M), C_x/C_s koncentraci (moll^{-1}) sledovaného iontu ve vzorku / ve standardním roztoku, E^0 formální napětí (mV) článkové reakce, E_0/E_s EMS článku, tvořeného ISE a referentní elektrodou - ve výchozím roztoku vzorku (K?M) nebo standardu (S?M) / po přídávku roztoku standardu (K?M) nebo vzorku (S?M), E_j souhrnný člen pro difuzní potenciály atp., γ aktivitní koeficient při aplikaci postupů ?SM, při kterých probíhá chemická reakce, se uplatňuje její stechiometrický koeficient m .

Rozdíl potenciálů ΔE_i po i -tém přídávku roztoku standardu ke vzorku (K?M), resp. vzorku ke standardu (S?M):

$$\Delta E_i = E_{s_i} - E_0 \text{ resp. } \Delta E_i = E_{x_i} - E_0 \quad (1)$$

Diference ΔE_i v řadě přídavek u K?M vzrůstá, u S?M se snižuje. Označme E (mV) EMS článku, která právě odpovídá aktuální koncentraci iontu C :

$$E = E_0 \pm S * \log C \quad (2)$$

U metod KAM a KSM ve vztahu (2) platí

$$C = C_x \quad (3)$$

Obdobně

- u metod SAM a SSM

$$C = C_s \quad (4)$$

- u metod KAM a SAM

$$c = (C_x * V_o + C_s * V_s) / (V_o + V_s) \quad (5)$$

- u metod KSM a SSM

$$C = (C_x * V_o - m * C_s * V_s) / (V_o + V_s) \quad (6)$$

Odečtením výrazů pro E_s a E_o a jednoduchými úpravami kombinací (3) až (6) se pro metody jednoho přídatku stanoví výrazy pro C_x , kde za S se dosazuje teoretická nebo experimentální hodnota směrnice potenciálu^{13,14}.

Použijeme-li u těchto metod dvou až n standardních přídatků, není nutno zavádět směrnici S . Uvažujeme postup KAM při stanovení aniontu. (Odvození pro KSM, SAM a SSM jsou analogická.)

$$E = E_o * S * \log [(C_o * V_o + C_s * V_s) / (V_o + V_s)] - S * \log \gamma + E_j \quad (7)$$

$$-E_i + E_o + E_j = S * \log [\gamma * (C_x * V_o + C_s * V_s) / (V_o + V_{si})] \quad (8)$$

$$[\exp_{10}(-E_i / S)] * \{\exp_{10}[(E_o + E_j) / S]\} = \gamma * (C_x * V_o + C_s * V_{si}) / (V_o + V_{si}) \quad (9)$$

$$(V_o + V_{si}) * [\exp_{10}(-E_i / S)] = \{\exp_{10}[-E_o + E_j] / S\} * \gamma * (C_x * V_o + C_s * V_{si}) \quad (10)$$

Separované, ve sledovaném koncentračním rozmezí dle předpokladu stálé, členy shrneme do konstanty K . Pokud by premisa (11) nebyla splněna, experimentální body by při grafické kontrole naznačovaly křivku.

$$\{\exp_{10} [(-E_o + E_j) / S]\} * \gamma = K \quad (11)$$

$$(V_o + V_{si}) * [\exp_{10}(-E_i / S)] = K * (C_x * V_o + C_s * V_{si}) \quad (12)$$

Vztah odpovídá rovnici přímky, v obecném tvaru

$$y_i = A + B * (V_o + V_{si}) \quad (13)$$

Přímka (13) protíná osu x v bodě, pro který platí

$$K * (C_x * V_o - C_s * V_s) = 0 \quad (14)$$

Konstanta K , odpovídající směrnici potenciálu, je v reálném roztoku nenulová. Označme V_e hypotetický objem přídatku standardního roztoku, dodaného k uvažovanému objemu čistého rozpouštědla, kterým bychom právě připravili roztok, identický se zkoumaným vzorkem o koncentraci C_x

$$V_s = V_e \quad (15)$$

$$-(C_x * V_o) = C_s * V_e \quad (16)$$

$$C_x = -(C_s * V_e) / V_o \quad (17)$$

V programu ISEPRO se aplikuje absolutní hodnota $|\Delta E_i|$ dle (7), čímž se sjednocují vzorce pro výpočet koncentrace C_x u kationtů i aniontů. Pokud by nevhodnou volbou referentní elektrody došlo v průběhu stanovení ke změně polarity článku, je ohlášen ERROR. Vztah (72) se zjednoduší na funkci (viz legendu tab. I.)

$$\text{DEF FNA (Y) = (V + VA (J)) * EXP (DE (J) / S) \quad (18)$$

Vyvinuli jsme iterační algoritmus, který vyhledává takovou hodnotu směrnice S , při které je závislost (72), resp. (18) lineární. Kriteériem je korelační koeficient r . Sleduje se, zda takto nalezená směrnice S je blízká teoretické. Vypočítává se poměr P stanovené složky vůči vnesenému standardu [mol/mol] a graficky se na monitoru kontroluje linearita dle (11).

3. Provedení

Sestavili jsme stručné výpočetní programy KAM, KSM, SAM, SSM pro metody jednoho přídatku. Pro metody tří až n přídatků jsme vypracovali univerzální program ISEPRO, který jsme publikovali nejprve v jednodušší úpravě pro kalkulátory TI 58/59 (cit.¹³⁻¹⁴). Ve spolupráci se spol. s r. o. Prokop Syter v Pardubicích jsme vyvinuli hardwarový doplněk pro PC, který tvoří operační zesilovač se vstupy MOSFET a přídatná karta do PC s A/D převodníkem. Vstupní odpor je lepší než $10^{10} \Omega$ pro rozsah ± 3 V s přesností $\pm 0,1$ mV. Několik exemplářů tohoto zařízení funguje v AS Synthesia v Pardubicích.

Program ISEPRO je aplikovatelný i ve zjednodušené formě, kdy se měření provedou pH-metrem v režimu mili-

voltmetru a stanovené hodnoty EMS elektrodové dvojice se vyhodnotí na PC běžným způsobem.

Program ISEPRO byl vyvíjen v QBASICu. Diskuse o starších formách jazyka Basic jsou dostatečně známé. Pro naši potřebu bylo rozhodující, že pracovní soubory QBASIC.EXE a QBASIC.HLP byly součástí licenčních dodávek MS-DOS a mohou být instalovány na většině našich počítačů.

Program POTENC, sledující hodnotu potenciálu, umožňuje periodickou kontrolu správnosti údajů aparatury vůči napěťovému normálu. Při vlastním měření ISEPRO nejprve v milisekundových intervalech údaje elektrod snímá, shromažďuje, průměruje a následně předává k vyhodnocení relativně ustálenou hodnotu. Přiměřený stupeň uklidnění potenciálu se sleduje u jednotlivých elektrod empiricky. Požadovaná míra ustálení se zadává jako parametr, který vyhovuje právě sledovanému prostředí.

Pro komunikaci se používá funkce INKEY\$ a zvýrazněné písmeno v příslušné legendě. Postupně probíhají dotazy na volbu jedné ze čtyř nabízených metod, sledovaný iont, podmínky pokusu, zda směrnici S vyhledávat či pouze dosadit dříve ověřenou hodnotu, na navážku vzorku, pipetáže roztoků atp. Relativní atomovou, resp. molární hmotnost iontu program vyhledá ve své tabulce DATA a aplikuje. V průběhu měření se v přibližně pětisekundových intervalech na obrazovce vypisují předběžně zprůměrované údaje EMS. Je žádoucí prvním přídatkem standardního roztoku (K?M) či vzorku (S?M) změnit potenciál u jednomocných iontů o 15 až 25 mV, u dvojmocných o 10 až 20 mV. Po potvrzení vhodného objemu přídatku obsluhou počítač přijímá střední údaj potenciálu k vlastnímu výpočtu. Po dalších přídatcích se vypisují veličiny n , R , C_x , S a poměr P standardu vůči vzorku, definovaný

$$p = (C_s * V_s) / (C_x * V_o) \quad [\text{mol} / \text{mol}] \quad (19)$$

Po dostatečném množství přídatků se experiment pře-ruší příkazem $V_a = 0$. Zobrazí se graf, obsahující experimentální body, proložené přímkou, která je:

$$\text{vzestupná pro (?AM)} \\ (V_o + V_s) * 10^{-\Delta E/S} \quad \text{versus} \quad V_a \quad (20)$$

$$\text{sestupná pro (?SM)} \\ (V_o + V_s) * 10^{-\Delta E/S} \quad \text{versus} \quad V_a \quad (21)$$

Pro metody K?A platí $V_a = V_s$, postupům S?M přísluší $V_a = V_o$.

4. Diskuse

Doporučuje se pracovat s hodnotami P přibližně 3 až 6. Při lineární regresi dle (12) se obvykle dosahuje koeficientu $R > 0,998$. Spolehlivou empirickou směrnici S (pro jednomocný iont a metody ?AM) očekáváme v rozmezí $S < 52, 61 > [mV/dX]$.

Jak je zřejmé z příkladu, při rozboru vzorku neznámého typu je vhodné použít více přídatků. Obsluhující posuzuje průběžně vypisované hodnoty n , P , R , S . Po jistém počtu přídatků na monitoru dle grafu ověří, že poloha experimentálních bodů vůči proložené přímce potvrzuje linearitu funkce. Pak použije menu, které mu nabízí *a)* vnést další přídatek, *b)* snížit počet vyhodnocovaných přídatků a současně vypočítat hodnotu S , *c)* omezit počet použitých přídatků, avšak zachovat právě stanovenou směrnici S tak, aby se poměr molů iontu ve standardu a vzorku přiblížil optimálnímu poměru P , *d)* ukončit experiment. Jestliže v průběhu pokusu dojde k hrubé chybě, programem nalezená veličina S je mimo stanovený interval a experiment ukončí ERROR.

Metoda se na našem pracovišti používá po řadu let^{3,14}, převážně pro stanovení fluoridu (fluorid křemičitý předem odehnán s vodní parou¹⁶) a dusičnanu. V obou případech se aplikují tlumivé roztoky dle¹.

Jako příklad (tabulka I) uvádíme původní protokol naší vodohospodářské laboratoře (ošetřovaná odpadní voda), jak jej generoval program ISEPRO. Stanovení kyanidu dle ČSN 83 0520, části 15, bylo ukončeno dle metodiky KAM. Kontrolní grafické znázornění, které nereprodukuje, výborně vyhovělo požadavku linearity.

Tabulka I
Protokol stanovení kyanidů pomocí programu ISEPRO

```

ISEPRO 06-11-1996 08:23:46
KNOWN ADDITION METHOD NN= 8
Smernice je vypocitana
Oznaceni vzorku: CN1
Vzorec iontu= CN
CN [mg/mol] = 26018
Koncentrace standardu [mol/L] = .001939
Objem predkladaneho roztoku: vycodzi (VV), konecny
(V) [mL]
VV= 25 V= 25
Vycodzi potencial = 145.5 [mV]

```

Pokračování tabulky I

VA(1)= .5 [mL]
 DE(1)= 163.1 [mV]
 VA(2)= 1 [mL]
 DE(2)= 173.2 [mV]
 C[x]= 3.890338E-05 [mol/L]
 R= .9999 P= **1.99** S= **60.3255**
 VA(3)=1.5[mL]
 DE(3)= 180.4 [mV]
 C[x]= 4.034976E-05 [mol/L]
 R= .9999 P= 2.88 S= 61.85597
 VA(4)= 2 [mL]
 DE(4)= 185.9 [mV]
C[x]= 4.089836E-05 [mol/L]
 R= .9999 P= 3.79 S= 62.39704
 VA(5)= 2.5 [mL]
 DE(5)= 190.1 [mV]
C[x]= 3.993969E-05 [mol/L]
 R= .9999 P= 4.85 S= 61.50041
 VA(6)= 3 [mL]
 DE(6)= 193 [mV]
 C[x]= 3.645767E-05 [mol/L]
 R= .9995 P= 6.38 S= 58.37764
 VA(7)= 3.5 [mL]
DE(7)= 196.5 [mV]
 C[x]=3.733173E-05 [mol/L]
 R= .9996 P= 7.27 S= 59.13514
 VA(8)= 4 [mL]
 DE(8)= 199.1 [mV]
 C[x]= 3.772046E-05 [mol/L]
 R= .9997 P= 8.22 S= 59.45979
 VA(9)= 4.5 [mL]
 DE(9)= 201.3 [mV]
 C[x]= 3.762458E-05 [mol/L]

 R= .9998 P= 9.28 S= 59.38249

POCET PRIDAVKU = 9

Koncentrace analyzovaného roztoku: C[x]=
 3.762458E-05 [mol/L] CN
 C[x]= .98 [mg/L] CN
 Prebytek standardního roztoku [mol/mol]; P= 9.28

Pokračování tabulky I

Koeficient korelace; R= .9998
 Smernice [mV/pX]; S= 59.38249

NOVE HODNOCENO PRIDAVKU;

smernice zachovana; N= 5
 C[x]= 3.779354E-05 [mol/L]
 R= 1 P= 2.05 S= 59.38249
 C[x]= 3.72178E-05 [mol/L]
 R= .9999 P= 3.13 S= 59.38249
 C[x]= 3.685415E-05 [mol/L]
 R= .9999 P= 4.21 S= 59.38249
 C[x]= 3.695425E-05 [mol/L]
 R= .9999 P= 5.25 S= 59.38249
 DE(5)= 190.1 [mV]
 Koncentrace analyzovaného roztoku: C[x]=
 3.695425E-05 [mol/L] CN
 C[x]= .96 [mg/L] CN
 Prebytek standardního roztoku [mol/mol]; P= 5.25
 Koeficient korelace; R= .9999
 Smernice [mV/pX]; S= 59.38249
 FILE: CN1

NN - parametr „stupně ustálení“; AE –zapsáno jako DE;
 VV - odpovídá objemu předkládaného roztoku; V - je
 součet objemů tohoto roztoku a případného ústojného roz-
 toku; VA udává sumární objem přídatku

Po devíti přídatcích standardního roztoku bylo dosa-
 ženo téměř teoretické hodnoty S , avšak při značném pře-
 bytku standardu P . Počet vyhodnocovaných přídatků ome-
 zen na pět, avšak hodnota S_9 byla zachována, výpočet byl
 dokončen a údaj $C[x]$ (mg.l^{-1}) byl přiměřeně zaokrouhlen.

LITERATURA

1. Veselý J., Weiss D., Štulík K.: *Analýza iontově selektivními elektrodami*. SNTL, Praha 1979.
2. Koryta J., Štulík K.: *Iontově selektivní elektrody*. ACADEMIA, Praha 1984.
3. Cammann K.: *Das Arbeiten mit ionselektiven Elektroden*. Springer, Berlin 1996.

4. Kamman K.: *Rabota s ionselektivnymi elektrodami*. Izdatelstvo Mir, Moskva 1980.
5. Churáček J. (ed.): *Advanced Instrumental Methods of Chemical Analysis*, str. 142. Academia Praha and Horwood, Chichester 1993.
6. Churáček J. (ed.): *Nové trendy v teorii a instrumentaci vybraných analytických metod*. Academia Praha 1993.
7. Solsky L. R.: *Anal. Chem.* 7990, 62.
8. Gran G.: *Acta Chem. Scand.* 4, 559 (1950).
9. Gran G.: *Analyst* 77, 661 (1952).
10. Libertí A., Mascini M.: *Anal. Chem.* 41, 676 (1969).
11. Heng Li: *Anal. Letters* 24(3), 473 (1991).
12. ORION Research: *Instruction Manual model 701A. Firemní manuál* 1977.
13. Scholle S., Scholle S.jr.: *Chem. Prum.* 32, 148 (1982).
14. Scholle S., Scholle S.jr.: *Chem. Prum.* 33, 661 (1983).
15. Valentová M., Šůcha L., Fischerová H.: *Sborník VŠCHT Praha H17*, 43, 1982.
16. Huckabay W. B., Welch E. T., Metler A. V.: *Anal. Chem.* 19, 154(1947).

S. Scholle (Synthesia a.s., Pardubice): Programme ISEPRO for the Method of Standard Additions in the Potentiometry using Ion-Selective Electrodes

A general calculation programme for the methods KNOWN ADDITION, KNOWN SUBTRACTION, SAMPLE ADDITION, and SAMPLE SUBTRACTION has been worked out. It is derived from Gran's method of potentiometric titrations. The preliminary knowledge of slope $S[mV/pX]$ in the studied medium is not needed as it is found by iteration. On the contrary, the experiment is concluded as erroneous if the recorded data are unsuitable. The ratio of the determined ion in a sample to that in the introduced standard [mol/mol] is followed. Linearity of experimental data is checked graphically. A hardware supplement has been developed for the application ISEPRO in the form of an additional card for PC (A/D converter). The procedure is demonstrated in the record of potentiometric determination of cyanide by CN-ISE.