

SCIENTIFIC PAPERS  
OF THE UNIVERSITY OF PARDUBICE  
Series A  
Faculty of Chemical Technology  
1(1995)

**ERFAHRUNGEN MIT DER  
BLEIIONENSELEKTIVEN ELEKTRODE  
CRYTUR 82-17**

Ladislav SVOBODA und Uwe SCHMIDT  
Lehrstuhl für anorganische Technologie

Eingegangen am 2 Mai 1994

*The properties of a lead ion-selective electrode Crytur 82-17 after guaranteed lifetime were investigated and its suitability for kinetic and continuous measurements is discussed. The response of the electrode strongly depends on the ionic strength, composition and stirring intensity of the solution. Effect of pH in the pH range of 2 - 6 has not been observed. It is necessary from time to time to polish the surface of the electrode membrane because of the passivation. It is very important to know the electrode response time and the drift of its potential. The electrode can be recommended as an indication electrode for precipitation and complexometric titrations, whereas an application to direct, especially continuous potentiometric measurements is not advisable.*

*Es wurden die Eigenschaften einer Blei-ISE Crytur 82-17 untersucht und die Eignung für kinetische sowie kontinuierliche Messungen wurde beurteilt, wobei die Elektrode über einen längeren Zeitraum aufbewahrt und somit die garantierte Lebensdauer überschritten wurde. Das Ansprechen der Elektrode hängt bedeutend von der Ionenstärke und Zusammensetzung der Lösung ab, weiterhin von der Rührintensität und der pH-Wert des Mediums hat im Bereich  $\text{pH} = 2 - 6$  keinen Einfluß. Auf Grund der schrittweisen Passivierung der Elektrodenmembran ist ein Überpolieren der ISE-Membran von Zeit zu Zeit notwendig. Wichtig sind die Kenntnis der Elektrodenansprechzeit und ihres*

*Potentialdrifts. Die Elektrode läßt sich als Indikationselektrode für Fällungs- und komplexometrische Titrations empfehlen, für direkte, hauptsächlich kontinuierliche potentiometrische Messungen ist sie nicht besonders geeignet.*

## Einleitung

Ionenselektive Elektroden für  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen (Pb-ISE) werden meist zur Indikation von Fällungs- und komplexometrischen Titrations benutzt<sup>1,2</sup>, direkte potentiometrische Messungen der  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentrationen werden nur vereinzelt beschrieben<sup>2,3</sup>. Die Pb-ISE wurde ebenfalls zur kontinuierlichen Verfolgung der Sulfationenkonzentration benutzt unter Anwendung der FIA<sup>4</sup> und CFA<sup>5</sup> Methoden.

Die Membranen der Pb-ISE sind meistens aus gepreßten oder gesinterten Gemischen, bestehend aus PbS und  $\text{Ag}_2\text{S}$ <sup>6,7</sup>, gefertigt, die gegebenenfalls noch  $\text{Cu}_2\text{S}$ <sup>8</sup> oder  $\text{As}_2\text{S}_3$ <sup>9</sup> enthalten. Bei den Pb-ISE zur Bestimmung von Sulfationen wurde ein Gemisch aus PbS,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$ <sup>10</sup> benutzt. Blei (II)-sulfid wird manchmal durch  $\text{PbSe}$ <sup>11</sup> oder  $\text{PbTe}$ <sup>12</sup> ersetzt.

Auf Grund dessen, daß in der analytischen Praxis die ISE sehr häufig auch nach Ablauf der Zeit benutzt werden für die der Hersteller eine zuverlässige Funktion garantiert, liegt die Absicht des vorliegenden Beitrags darin, die Fachwelt mit den Eigenschaften der Pb-ISE Crytur 82-17 8 Jahre nach ihrer Herstellung bekanntzumachen und gegebenenfalls auf Probleme, die bei Messungen auftreten können, hinzuweisen.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Eichungsabhängigkeiten der Pb-ISE*

In der Abb. 1 sind EMK - Abhängigkeiten der Zelle ISE - Silberchloridbezugselektrode (SBE) dargestellt, gemessen in gerührten Lösungen und in verschiedenen Abständen nach dem Überpolieren der ISE-Membran mit der Diamantpaste (Teilchengröße unter  $1\ \mu\text{m}$ ). Die Ionenstärke dieser Lösungen lag im Intervall zwischen  $I = 3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-1}\ \text{mol l}^{-1}$ , die Eichungs- und alle weiteren potentiometrischen Messungen wurden bei einer Temperatur von  $20\ \text{°C}$  durchgeführt. Mit dem sich verlängernden Zeitabstand seit der Aktivierung der Membran verkleinert sich der Konzentrationsbereich des Bleis in dem das Ansprechen der Pb-ISE linear ist, der Anstieg der Geradenabschnitte der Kurven sinkt von 22 mV auf 17 mV und gleichzeitig kommt es zum Absinken der absoluten EMK-Werte. Die Kurven 1 - 3 in der Abb. 2 wurden unter ähnlichen Bedingungen gemessen nur mit dem Unterschied, daß die EMK-Werte nach dem Einstellen des Gleichgewichts in einer ungerührten Lösung abgelesen wurden. Auch in diesen Fällen lassen sich analoge Schlußfolgerungen ziehen

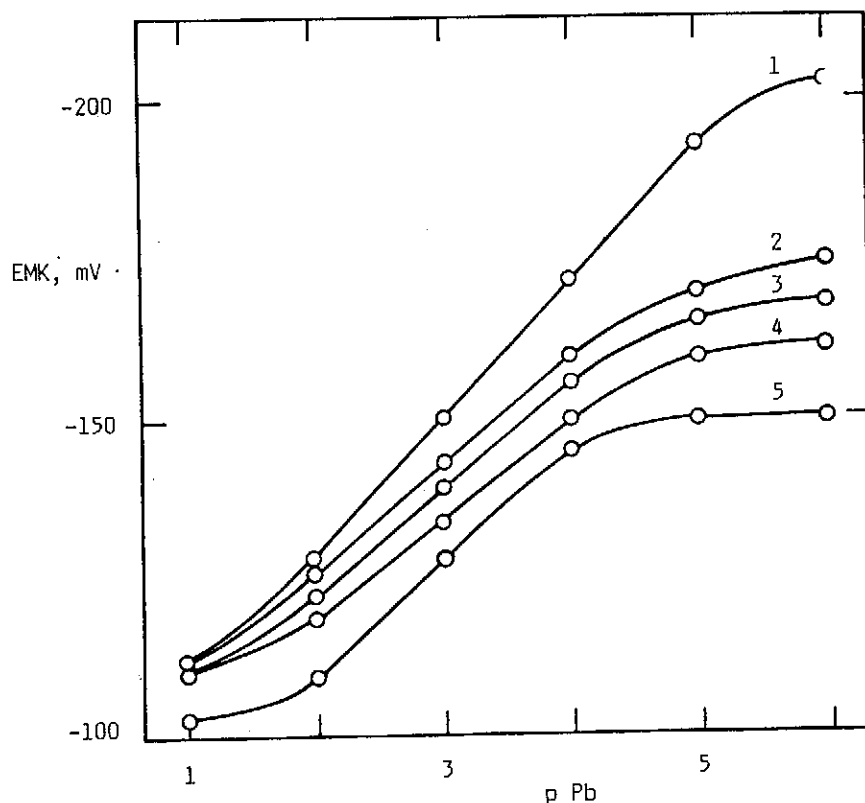


Abb. 1 Eichkurven der Pb-ISE in gerührten Lösungen. Ionenstärke unkorrigiert, Zeit nach dem Überpolieren der ISE: 1 - sofort gemessen, 2 - 1 h, 3 - 2 h, 4 - 5 h, 5 - 20 h

wie in Abb. 1, die entsprechenden Kurven sind aber zu den negativeren Werten verschoben und haben einen größeren Anstieg. Die Eichkurven 4 und 5 in der Abb. 2 wurden in ungerührten Lösungen gemessen, deren Ionenstärke mit 2 M  $\text{KNO}_3$  auf den Wert  $I = 1 \text{ mol l}^{-1}$  korrigiert wurde. Im Vergleich mit den entsprechenden Kurven, gemessen in Lösungen mit niedriger Ionenstärke, sind sie zu den negativeren EMK-Werten verschoben, denn die Aktivität der Blei (II)-Ionen ist in den  $\text{KNO}_3$  enthaltenden Lösungen niedriger.

Die Eichkurve 6 in Abb. 2 wurde in einer Umgebung gemessen, in der zur Beobachtung der  $\text{Pb}^{2+}$ -Sorption durch einen chelatbildenden Ionex eine Pb-ISE benutzt wurde und zwar in einer gerührten Pufferlösung mit  $\text{pH} = 4$  und  $I = 0.04 \text{ mol l}^{-1}$ .

Auf Grund der schrittweisen Passivierung der Membran der getesteten Pb-ISE wurde die Reproduzierbarkeit der EMK der ISE-SBE-Zelle nach den Meßergebnissen bewertet, die immer 5 Stunden nach der Oberflächenaufbereitung der Membran wiederholt wurden und zwar in einer Lösung mit  $c(\text{Pb}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$  und  $I = 0.003 \text{ mol l}^{-1}$ . Der EMK-Mittelwert aus fünf

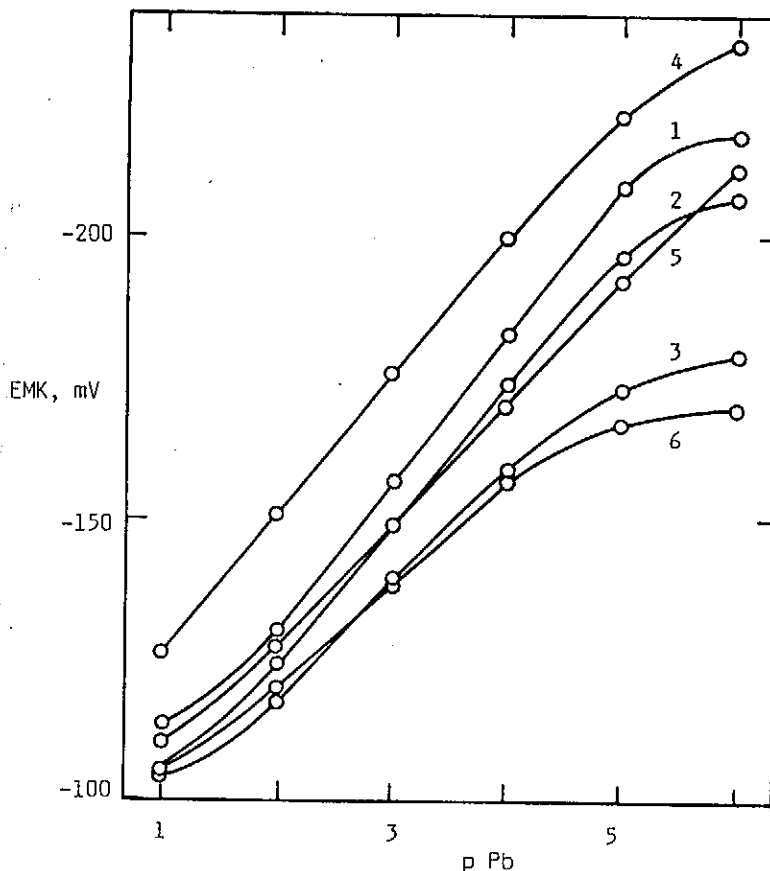


Abb. 2 Eichkurven der Pb-ISE in ungerührten Lösungen. 1, 2, 3 Ionenstärke unkorrigiert, Zeit nach dem Überpolieren der ISE: 1 - sofort gemessen, 2 - 1 h, 3 - 5 h. 4,5 -  $I = 1 \text{ mol l}^{-1}$ , Zeit nach dem Überpolieren der ISE: 4 - sofort gemessen, 5 - 2 h. 6 -  $I = 0.036 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ , 2 h nach dem Überpolieren, gerührt.

Messungen betrug  $\text{EMK} = -140 \text{ mV}$ , die relative Standardabweichung  $s_r = 2.6\%$ , das 95%-ige Vertrauensintervall  $L_{1,2} = -140 \pm 4.6 \text{ mV}$  und seine relative Breite  $l = 6.5\%$ . Der Geradenanstieg der Eichkurve, errechnet als arithmetischer Durchschnitt aus den Ergebnissen 5 wiederholter Messungen der Eichungsabhängigkeit  $\text{EMK} - \text{pPb}$ , betrug für die aufgeführten experimentellen Bedingungen  $20.7 \text{ mV}$ ,  $s_r = 4.0\%$ ,  $L_{1,2} = 20.7 \pm 1.0 \text{ mV}$ ,  $l = 10.0\%$ .

#### *Einfluß des pH-Wertes und der Ionenstärke der Lösung auf das Potential der Pb-ISE*

Die Experimente wiesen keine Abhängigkeit der Ansprechzeit der Pb-ISE vom pH der Umgebung im pH-Bereich 2 - 6 nach, bei  $\text{pH} \geq 7$  kommt es zur

Bildung von stabilen Bleihydroxokomplexverbindungen. Aus den Daten der Tabelle I ist der bedeutende Einfluß der Ionenstärke der Lösung auf die EMK der ISE-SBE-Zelle offensichtlich. Es ist deshalb notwendig, die Eichungsabhängigkeiten in Lösungen mit annähernd gleicher Ionenstärke zu messen, wie sie die unbekannte Probe hat. Bedeutend ist ebenfalls die Tatsache, daß nur in Lösungen mit der niedrigsten Ionenstärke ein geringer Unterschied zwischen der Zell-EMK, gemessen in einer gerührten und ungerührten Lösung, besteht und mit steigender Ionenstärke der Lösung erhöht sich dieser Unterschied ununterbrochen.

Tabelle I Abhängigkeit der Ansprechzeit der Pb-ISE von der Ionenstärke der Lösung<sup>a</sup>

I, mol l <sup>-1</sup>	0.003	0.023	0.103	0.203	0.503	1.003
EMK, mV <sup>b</sup>	- 156	- 159	- 162	- 165	- 173	- 179
EMK, mV <sup>c</sup>	- 155	- 149	- 139	- 30	+ 188	+ 217

<sup>a</sup>c(Pb) = 1.10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>, <sup>b</sup>ungerührte Lösung, <sup>c</sup>gerührte Lösung

#### *Ansprechzeit und Potentialdrift der Pb-ISE*

Als Ansprechzeit der Elektrode bezeichnet man gewöhnlich die Zeit, in der die EMK der Zelle 90% des Gesamtunterschiedes der EMK erreicht und das nach einer sprunghaften Konzentrationsänderung des beobachteten Ions<sup>1</sup>. Die zeitlichen Verläufe der Zell-EMK wurden 1 bzw. 2 Stunden nach dem Überpolieren mit der Pb-ISE verfolgt und das bei einer sprunghaften Konzentrationsänderung der Pb<sup>2+</sup>-ionen, in einem Puffer mit dem pH = 4, von 1.10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> auf 1.10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>. Im ersten Fall kam es in einer gerührten Lösung nach ca. 7 Minuten zur Einstellung des Gleichgewichts, die Ansprechzeit betrug 2.5 Minuten. Das Ansprechen der Elektrode 2 Stunden nach der Aktivierung war schneller, wobei das Gleichgewicht nach 1 Minute erreicht wurde und die Ansprechzeit etwa 30 Sekunden betrug. Sofern die Pb-ISE unmittelbar nach dem Überpolieren in eine gerührte Lösung mit c(Pb) = 1.10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup> und I = 0.003 mol l<sup>-1</sup> eingetaucht wurde, stellte sich die EMK erst nach etwa 10 Minuten ein. Der Potentialdrift der Pb-ISE, die 2 Stunden nach dem Überpolieren zur Messung benutzt wurde, betrug in einer gerührten Lösung mit pH = 4, I = 0.039 mol l<sup>-1</sup> und c(Pb) = 1.10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> 0.5 mV pro Stunde.

#### *Bleisorption mit dem Ionex Ostsorb DTTA*

In der Abb. 3 sind die zeitlichen Verläufe der relativen Pb<sup>2+</sup>-ionenkonzentrationen in der Lösung dargestellt und zwar während ihrer Sorption durch einen chelatbildenden Zellulose-Ionex Ostsorb DTTA. Die Kurve 1 wurde aus den

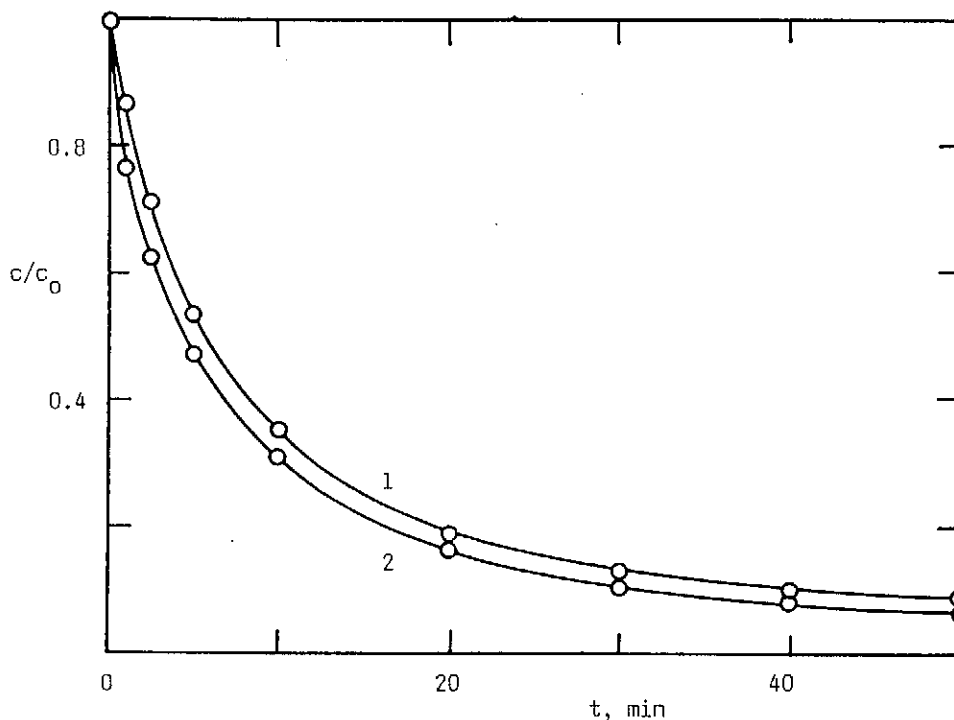


Abb. 3 Zeitabhängigkeit des Verhältnisses der aktuellen ( $c$ )- und Anfangskonzentration ( $c_0$ ) des Bleis in der Lösung während seiner Sorption durch den Ionex Ostorb DTTA.  $I = 0.04 \text{ mol l}^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ , gerührt. 1 - potentiometrisch gemessen mit einer Pb-ISE, 2 - gemessen mit AAS.

fortlaufend abgelesenen EMK-Werten der ISE-SBE-Zelle zusammengestellt, umgerechnet auf die relative Bleikonzentration mit Hilfe der Eichkurve 6, die unmittelbar vor dem Sorptionsexperiment gemessen wurde (Kurve 6 in Abb. 2). Die Kurve 2 stellt dann die relative Bleikonzentration dar, die durch die Analyse einer Lösungsfraktion mit Hilfe der AAS bestimmt wurde. Es ist ersichtlich, daß sich bei einer potentiometrischen Messung die langsamere Ansprechzeit der Pb-ISE ungünstig auf die experimentellen Ergebnisse auswirkt, besonders während der ersten 5 Minuten, wobei die Konzentrationsänderungen des Bleis in der Lösung am schnellsten sind.

Die Erfahrungen, gewonnen mit der Blei-ISE Crytur 82-17, ergaben neben dem erwarteten Einfluß der Ionenstärke der Lösung auf die EMK der ISE-SBE-Zelle einen bedeutenden Einfluß des Rührens auf den Wert der Gleichgewichts-EMK und die Ansprechzeit der ISE. Daher ist es vorteilhafter, die EMK in einer ungerührten Lösung abzulesen. Eine positive Eigenschaft der Elektrode ist die Konstanz des Potentials in einem relativ breiten pH-Bereich  $\text{pH} = 2-6$ , was den Eigenschaften anderer kommerzieller Pb-ISE entspricht. Ebenfalls die Ansprechzeit entspricht dem gewöhnlichen Wert von  $\leq 1 \text{ min}$ .

Ein Mangel der untersuchten Elektrode ist die Oberflächenoxidation der Membran, die zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit der EMK-Meßergebnisse führt und daraus folgt die Notwendigkeit, die Membran von Zeit zu Zeit überzupolieren. Deshalb läßt sich die Elektrode Crytur 82-17 nach einer längerfristigen Aufbewahrung vorallem als Indikationselektrode für Fällungs- und komplexometrische Titrations empfehlen, für direkte, hauptsächlich kontinuierliche potentiometrische Messungen ist sie nicht mehr besonders geeignet.

## Literatur

1. Koryta J., Štulík K.: *Iontově selektivní elektrody*, Academia, Praha 1984.
2. Veselý J., Weiss D., Štulík K.: *Analýza iontově selektivními elektrodami*, SNTL, Praha 1979.
3. Wilson B.L., Gaffare N.G.: *Microchem. J.* **34**, 277 (1986).
4. Van Staden J.F.: *S. Afr. J. Chem.* **44**, 13 (1991).  
*Chem. Abstr.* **115**, 258 752 (1991).
5. Hara H., Horvai G., Pungor E.: *Analyst (London)* **113**, 1817 (1988).
6. Orion Research: *Handbook of Electrode Technology*, Orion Research Inc., Massachusetts 1982.
7. Czaban J.D., Rechnitz G.A.: *Anal. Chem.* **45**, 471 (1973).
8. Hirata H., Higashiyama K.: *Anal. Chim. Acta* **54**, 415 (1971).
9. Vlasov J.G., Bychkov E.A., Legin A.V.: *Elektrochimia* **24**, 1170 (1988).
10. Rechnitz G.A., Fricke G.H., Mohan M.S.: *Anal. Chem.* **44**, 1098 (1972).
11. Majer V., Veselý J., Štulík K.: *Anal. Lett.* **6**, 577 (1973).
12. Hirahata H., Higashiyama K.: *Anal. Chim. Acta* **57**, 476 (1971).