

# Vliv vybraných podmínek na opakovatelnost potenciálové odezvy stříbrné amalgámové elektrody v průmyslových vodách

Aneta KARÁSKOVÁ, Ladislav NOVOTNÝ\*, Renáta PETRÁNKOVÁ, Abraham KABUTEY

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2, Česká republika,

\*e-mail: nvt.l@seznam.cz

## Souhrn

Použití popsaného způsobu vyhodnocení potenciometrických měření s pevnými stříbrnými amalgámovými elektrodami (AgSAE) umožnilo využít tyto elektrody i při nižších požadavcích na mechanické obnovení jejich povrchů. Opakovatelnost závislostí zobrazujících kvaziustálené hodnoty potenciálů  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  (označujících sledované vzorky vody odebrané v pořadí od  $V_{z1}$  do  $V_{z5}$  její postupné úpravy a po přidavku  $1 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{AgNO}_3$ ) týkajících se AgSAE větších průměrů  $d$  než 1 mm byla lepší než u menších AgSAE. Výsledky potvrdily, že při  $d > 1$  mm byl charakter získaných závislostí  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  v pořadí od  $i = 1$  do  $i = 5$  přibližně neměnný a potenciálně využitelný.

**Klíčová slova:** potenciometrie, stříbrná amalgámová elektroda, úprava vod, iontoměniče

## Úvod

Mezi nejrozšířenější metody sledování kvality upravovaných vod za běžných podmínek patří konduktometrie pro charakterizaci celkové čistoty vody a potenciometrie zejména pro zjišťování jejího pH nebo obsahu vybraných iontů<sup>1-3</sup>. Již dříve byly navrženy<sup>4-7</sup> způsoby použití potenciometrie se speciálně připravenými stříbrnými pevnými amalgámovými elektrodami AgSAE, poskytující doplňkové nebo alternativní ukazatele pro indikaci změn celkové čistoty vzorků vody. Speciální příprava AgSAE a jejich využití se opíraly o dlouhodobé zkušenosti z voltametrie jak se rtuťovými<sup>8</sup>, tak s podobnými AgSAE<sup>8-15</sup>. Příkladem takové nové potenciometrické aplikace AgSAE v oblasti sledování obsahu nanostříbra v roztoku byla práce<sup>16</sup>. V návaznosti na zájem Jaderné elektrárny JE Dukovany (ČEZ a.s.) i v rámci souvisejícího předběžného výzkumu byl obdobný princip sledování změn nernstovského potenciometrického chování zinkové nebo stříbrné amalgámové elektrody během procesu čištění vod využit v cit.<sup>17,18</sup>. Avšak aby mohla být v budoucnu potenciometrická měření na takových amalgámových elektrodách využita v praxi, je třeba pro každou elektrodu i typ aplikace postupně zjistit, jak se tyto elektrody chovají při různých experimentálních podmínkách a jaké podmínky jsou pro jejich využití optimálními. Cílem tohoto sdělení bylo rozšířit dosud shromážděné poznatky o podmínkách zmíněné nedávno navržené<sup>4,18</sup> potenciální aplikace potenciometrie na AgSAE, například pro alternativní způsob kontroly dodržování technologických kroků uvedené výroby čisté vody.

## Experimentální část

Potenciometrická měření probíhala s pracovní stříbrnou amalgámovou elektrodou AgSAE, s referentní merkurosulfovou elektrodou  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (1M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) se solným můstkem 0,5M  $\text{KNO}_3$  (Elektrochemické detektory, s.r.o., Česká republika) a s voltmetrem BM 551 (Laboratorní přístroje, Praha, Česká republika) v režimu přesnosti  $\pm 1$  mV s připojeným potenciometrickým modulem. Měření byla prováděna při laboratorní teplotě  $298 \pm 0,5$  K v lázni termostatu VWR 210 (VWR International, s.r.o., Stříbrná Skalice, Česká republika). Všechny chemikálie, vč.  $\text{AgNO}_3$  (Merck, SRN), byly čistoty p.a. a zásobní roztoky byly připravovány s použitím demineralizované vody o vodivosti  $< 0,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Pro vybrané podmínky testování byla použita řada pěti vzorků vod  $V_i$  ( $i = 1$  až  $5$ ) dodaných pracovištěm výroby demineralizované vody Jaderné elektrárny JE Dukovany (ČEZ, a.s., ČR). Pocházely z odběrových míst pěti technologických kroků poskytujících konkrétně tyto zmíněné vzorky:  $V_1$  – vstupní voda po dekantaci;  $V_2$  – voda  $V_1$  po čiření a filtraci,  $V_3$  – voda  $V_2$  po aplikaci katexu Lewatit S 100 (Lanxess, Kolín nad Rýnem, Německo) o střední velikosti částic cca  $650 \mu\text{m}$ ,  $V_4$  – voda  $V_3$  po aplikaci aneXu Lewatit MonoPlus MP 64 (Lanxess, Kolín nad Rýnem, Německo) o střední velikosti částic cca  $600 \mu\text{m}$ ;  $V_5$  – výstupní voda ze sběrného zásobníku.

Výrobce jednak analyticky kontroloval kvalitu vstupní vody  $V_1$ , jednak konduktometricky kontroloval<sup>4,17</sup> přísné dodržování postupu operací pomocí měření změn vodivosti vod  $V_1$  až  $V_5$ . Proto pracoviště JE Dukovany dodalo údaje o složení vstupní vody  $V_1$  a o specifických elektrických vodivostech  $\kappa_1$  až  $\kappa_5$  vod  $V_1$  až  $V_5$ . Voda  $V_1$  tedy obsahovala: cca  $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ca,  $14 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Mg,  $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  Cu,  $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{Cl}^-$ ,  $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$ ,  $57 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  Cd,  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{SiO}_2$ ,  $75 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  AOX, pH  $\sim 7,4$ ,  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  C10-C40. Při postupu od  $V_1$  do  $V_5$  byl přitom registrován charakteristický průběh změn vodivosti vyplývající z následujících změřených hodnot  $\kappa_i$  ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) od  $i = 1$  do  $i = 5$ :  $\kappa_1 \sim 460$ ;  $\kappa_2 \sim 430$ ;  $\kappa_3 \sim 1440$ ;  $\kappa_4 \sim 0,02$ ;  $\kappa_5 \sim 0,02$ . Extrémně nízkou vodivostí  $\kappa$  demineralizovaných vod  $V_4$  a  $V_5$  o hodnotách  $\kappa < 0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  dokladoval tak výrobce (bez dalších analýz) jejich čistotu, při objemu průběžné výroby víc než  $600\,000 \text{ m}^3$  za rok. Jak bylo uvedeno, z věcných i ekonomických důvodů používal konduktometrii současně i pro orientační sledování změn kvality vod  $V_2$  a  $V_3$  (rovněž bez jejich chemického rozboru).

V tomto sdělení jsou dále popsána měření prováděná ve vzorcích  $Vz_1$  až  $Vz_5$  připravených tak, že do všech vzorků vod  $V_1$  až  $V_5$  byl přidán  $\text{AgNO}_3$  o výsledné koncentraci  $1\cdot 10^{-2} \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$ .

Stříbrná amalgámová elektroda byla vytvořena z prášku o velikosti částic  $2 \mu\text{m}$ , po jeho napěchování do plastové špičky typu „plastic typ“<sup>6,19</sup> (dále uvedeného průměru) a po zasunutí špičky do rtuti na cca 8 hod.<sup>6,7,8,14,17</sup>. Aktivní diskovou amalgámovou elektrodu vytvořenou tak na čele plastové špičky bylo možno vyleštit pomocí  $0,3 \mu\text{m}$ -emulze aluminy (Elektrochemické detektory, s.r.o., Česká republika). Vyleštěná AgSAE byla aktivována provedením série měření  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  od  $i = 1$  do  $5$ , poté byl její povrch otřen o polyethylenovou podložku a pomocí stříčky krátce opláchnut demineralizovanou vodou. Otření povrchu elektrody bylo provedeno vždy před dále popsanou sérií pěti měření ve vzorcích  $V_{zi}$  ( $i = 1$  až  $5$ ), přičemž byl navíc povrch AgSAE před každým jednotlivým měřením  $V_{zi}$  též opláchnut demineralizovanou vodou. Průměry použitých elektrod označených postupně EL1, EL2, EL3, EL5 a EL6 činily postupně  $0,4$ ;  $0,7$ ;  $1,1$ ;  $1,5$ ;  $2,2$  a  $2,7 \text{ mm}$ .

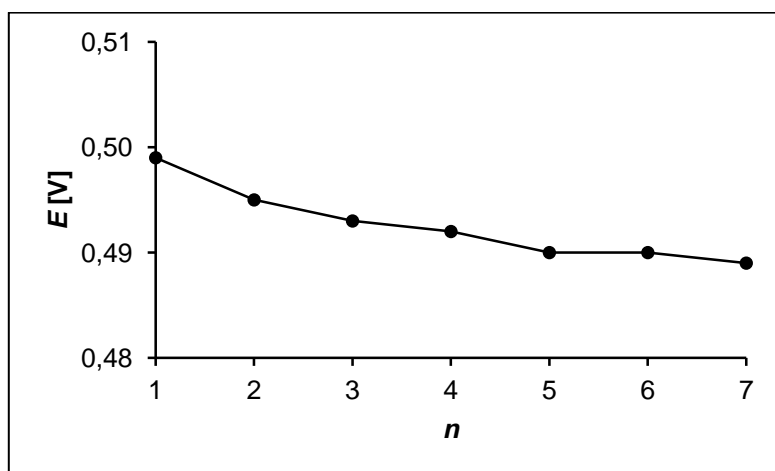
## Výsledky a diskuse

Z podnětu uvedeného výrobce demineralizované vody o výsledné vodivosti  $\kappa < 0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , zaměřeného na otázku možného doplnění konduktometrické kontroly další v principu nezávislou kontrolou dodržování sekvence operací od  $V_1$  do  $V_5$ , bylo při popsaném pokračování předběžného výzkumu v tomto směru postupováno v souladu se zmíněným účelovým zadáním uvedené aplikované výrobní praxe.

Jak bylo naznačeno v předchozích sděleních<sup>4,16-18</sup>, ukázala se potenciometrie s AgSAE potenciálně nadějnou doplňkovou metodou například pro již uvedené potvrzení dodržování sekvence čisticích kroků při čištění sledovaných typů průmyslových vod. Při měření potenciálu  $E$  AgSAE za použití dané sekvence typů vod od  $V_1$ , přes  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  do  $V_5$ , do nichž byl přidán  $\text{AgNO}_3$  vždy o stejné koncentraci, byl – jak citované práce<sup>4,18</sup> uvádějí – získán vždy stejný typ diagramu  $E_i$  vs.  $V_i$  ( $i = 1$  až  $5$ ). Ve zmíněných případech měl vždy náběžnou část ( $V_1$  až  $V_3$ ) s vrcholem uprostřed při  $V_3$ , následovaným sestupnou částí ( $V_3$  až  $V_5$ ). Tento průběh byl poměrně typický pro danou posloupnost a podmínky měření, málo závislý na jejich citlivosti nebo opakovatelnosti. Podmínkou však bývalo použití elektrod AgSAE, které byly před prováděním měření obnoveny důkladným přešetřením jejich povrchu pomocí již zmíněné  $0,3 \mu\text{m}$  – emulze aluminy.

Pozornost byla proto zaměřena na ověření takového dříve navrženého<sup>4,18</sup> postupu měření, který mohl poskytnout zmíněný charakteristický průběh  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  i jen při otření měrné AgSAE o polyethylenovou

podložku před každou sérií měření a při občasném přeleštění jejího povrchu, například jedenkrát za dva až čtyři pracovní týdny – v závislosti na frekvenci měření. Uvedený postup byl založen na určování těch hodnot potenciálů  $E_i$ , kterých bylo (v rámci potřebné opakovatelnosti měření, např.  $\pm 1$  až 2 mV) dosaženo při opakování měření v daném vzorku roztoku  $V_{zi}$  při daném konstantním přídavku  $\text{AgNO}_3$ . Cílem opakovaných měření bylo tedy získání hodnoty  $E_i$  pro daný vzorek  $V_{zi}$ . Bylo očekáváno, že zejména anionty (halogenidy, sírany,  $\text{OH}^-$  aj., i jejich nerozpustné produkty s  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) vyvolají na povrchu AgSAE po jejím zasunutí vždy do daného  $V_{zi}$  změny spějící do kvaziustáleného stavu, navíc jiného než u jiných  $V_{zi}$  (zcela odlišného složení a mj. významně záměrně ovlivněných vždy stejným přídavkem  $\text{AgNO}_3$ ). Po označení čísla opakovaného měření písmenem  $n$  s AgSAE daného průměru  $d$  ve vzorku  $V_{zi}$  bylo možno vynést změřené hodnoty  $E$  proti  $n$ . Ukázalo se, že z průběhu  $E$  vs.  $n$  bylo tak možno určit průměrnou kvaziustálenou hodnotu  $E_i$  mezi  $n = 5$  až 7 pro danou AgSAE o průměru  $d$  a ve  $V_{zi}$ . Popsaný postup ilustruje pro vzorek  $V_{z1}$  obrázek 1, znázorňující průběh  $E$  proti  $n$  pro AgSAE o průměru  $d$  cca 1 mm. Potřebná doba kvaziustálení potenciálu činila 150 s. Odečtená průměrná hodnota  $E_i$  mezi  $n = 5$  až 7 činila 491 mV.



**Obrázek 1: Změřené hodnoty potenciálu  $E$  při  $n$  opakovaných měřeních s využitím AgSAE průměru cca 1 mm, ve vzorku  $V_{z1}$  obsahujícím  $0,9 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$**

Popsaný postup určování  $E_i$  byl pak aplikován pro potenciometrická měření ve vzorcích označených  $V_{z1}$ ,  $V_{z2}$ ,  $V_{z3}$ ,  $V_{z4}$  a  $V_{z5}$ , a to postupně s elektrodami EL1 až EL6 o různých průměrech. Každý vzorek  $V_{zi}$  ( $i = 1$  až 5) přitom obsahoval příslušnou vodu  $V_i$  s přídavkem  $1 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{AgNO}_3$ . Tato zvolená koncentrace  $\text{AgNO}_3$  umožňovala jak rychlé ustavování potenciometrické rovnováhy na AgSAE vůči aktivitám iontů  $\text{Ag}^+$  v čistých vodných roztocích, tak potenciometrickou detekci výrazných změn těchto aktivit v roztocích obsahujících složky tvořící s  $\text{Ag}^+$  produkty s nízkými součiny rozpustnosti. Na obrázcích 2 a 3 jsou pro elektrody EL1 až EL3 s  $d < 1$  mm zobrazeny průběhy  $E_i$  vs.  $V_{zi}$ , a to pro měření provedená jak od  $V_{z1}$  do  $V_{z5}$  (obrázek 2), tak pro informaci i naopak od  $V_{z5}$  do  $V_{z1}$  (obrázek 3).

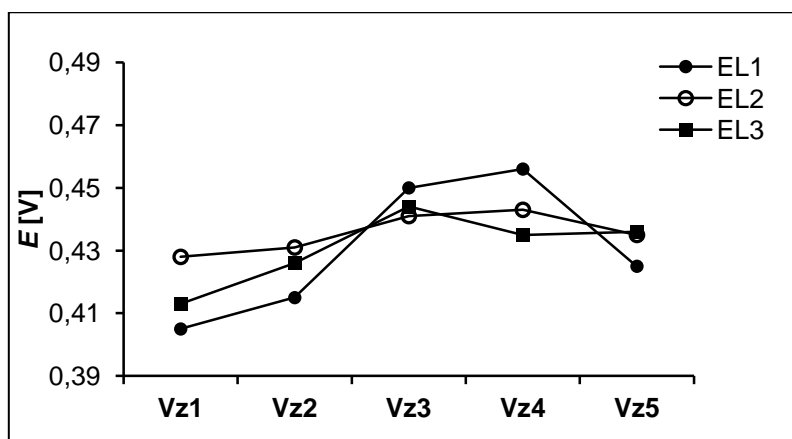
Z výše uvedených principů popisovaného studia vyplývá, že série pěti měření v pořadí vzorků od  $i = 1$  do  $i = 5$  by měla poskytnout jiný průběh  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  než v případě pořadí od  $i = 5$  do  $i = 1$  a dále, že (i za optimální velikosti elektrod a v kombinaci s popsáním obnovením jejich povrchu otěrem po každé sérii měření od  $i = 1$  do  $i = 5$  následované opačným postupem od  $i = 5$  do  $i = 1$ ) by měl průběh  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  pro  $i = 1$  až 5 a 5 až 1 vykazovat rozdíly.

Tento předpoklad se opíral zejména o dva důvody: 1) Jak již bylo uvedeno, přídavky  $\text{AgNO}_3$  významným, komplexním a pro každý vzorek  $V_{zi}$  specifickým způsobem ovlivnily většinou již tak velmi rozdílná složení sledovaných roztoků  $V_{zi}$  (v důsledku uplatnění součinů rozpustnosti vůči  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  atd.). 2) Změny iontové skladby a skladby vzniklých (nerozpustných) produktů na povrchu AgSAE (i vlivem jejich adsorpce až chemisorpce), by měly do určité míry záviset na experimentálních podmínkách, na použitém pracovním postupu (vč. pořadí) od vzorku jednoho složení ke vzorku jiného

složení, na s tím spojeným přenášením chemisorbovaných zbytkových produktů z předchozích vzorků (specifických pro danou posloupnost) na povrchu AgSAE – i po jeho opláchnutí čistou vodou apod. Právě tato citlivost ve výsledku umožnila experimentální hledání postupů umožňujících (za popsaného obnovování AgSAE otěrem) získat diagramy  $E_i$  vs.  $V_{zi}$ , jejichž kvaziustálený charakter (nehledě na absolutní hodnoty  $E_i$ ) by vykazoval rovněž vyhovující opakovatelnost, byl by málo závislý například na velikosti AgSAE a bylo by ho – vedle již zmíněné konduktometrie – možné rovněž využít.

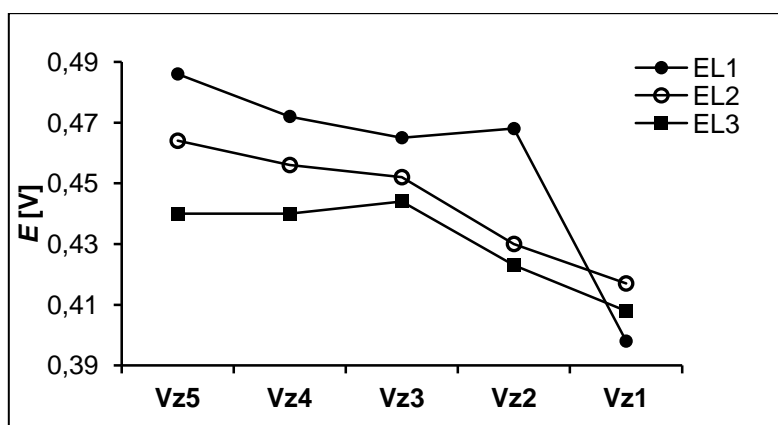
Z analogických důvodů bylo též očekáváno, že se charakter diagramů  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  (opět bez ohledu na absolutní hodnoty  $E_i$ ) – byť i jen za jiných sekvencí stejných vzorků – mohou vzájemně více či méně lišit. Dále uvedené výsledky tyto předpoklady plně potvrdily. Z nich byly v této práci vybrány ty, které ilustrovaly vliv velikosti průměru  $d$  AgSAE a zvoleného pořadí vzorků na charakter  $E_i$  vs.  $V_{zi}$ . Pro informaci byly porovnány průběhy  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  pro  $i = 1$  až 5 a  $i = 5$  až 1.

Dále prezentované poznatky rozšiřují nedávno publikované výsledky<sup>4,18</sup> v tomto směru. Obrázek 2 ukazuje, že u AgSAE menších průměrů  $d < 1$  mm, obnovovaných (po jejich aktivaci) vždy před danou sérií měření pouze otěrem s následným opláchnutím čistou vodou, nebyly při sledování postupu od  $V_{z1}$  do  $V_{z5}$  získány charakteristické  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  s očekávaným<sup>4,18</sup> maximem u  $V_{z3}$ , které by byly málo závislé na hodnotách  $d$ .



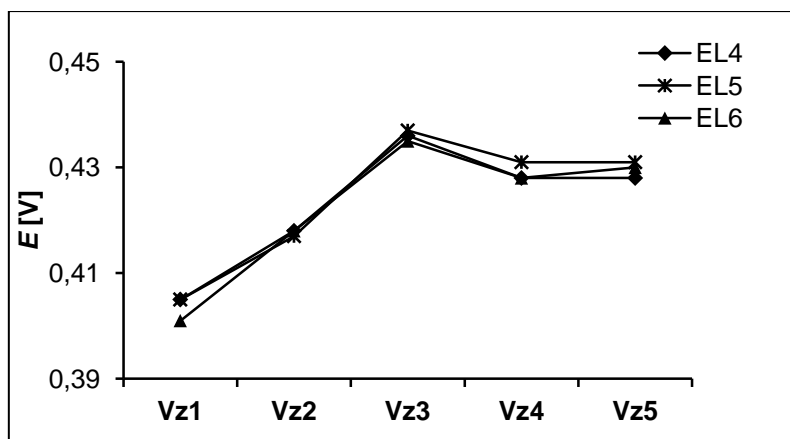
Obrázek 2: Změřené potenciály  $E_i$  pro sledované vzorky  $V_{zi}$  v posloupnosti od  $V_{z1}$  do  $V_{z5}$  a při použití elektrod EL1, EL2 a EL3

Obdobné diagramy na obrázku 3 změřené stejným postupem v opačném pořadí vzorků od  $V_{z5}$  do  $V_{z1}$  vykazaly sice v jednom ze tří případů u  $V_{z3}$  očekávané maximum, avšak jejich opakovatelnost pro různé hodnoty  $d$  byla rovněž nevyhovující.



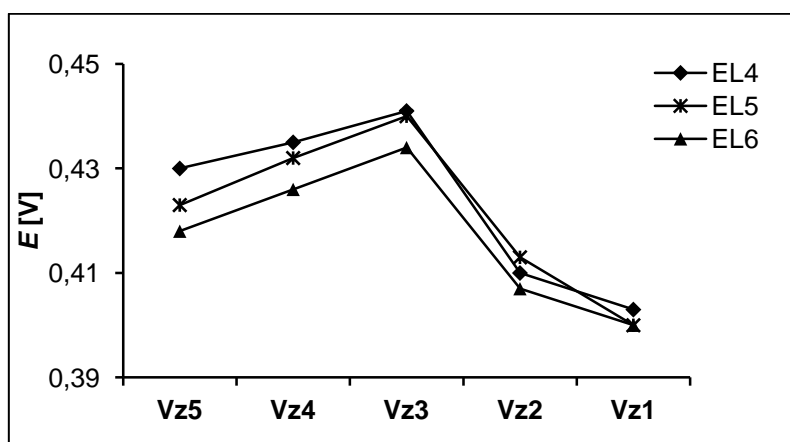
Obrázek 3: Změřené potenciály  $E_i$  pro sledované vzorky  $V_{zi}$  v posloupnosti od  $V_{z5}$  do  $V_{z1}$  a při použití elektrod EL1, EL2 a EL3

Jak ukazuje obrázek 4, v případě elektrod AgSAE, u nichž činila velikost průměrů  $d > 1$  mm, byly za jinak stejných podmínek získány závislosti  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  s maximem u  $V_{z3}$ , které pro posloupnost od  $V_{z1}$  do  $V_{z5}$  vykázaly jak dostatečně charakteristický (očekávaný) průběh, tak vyhovující opakovatelnost, málo závislou na hodnotách  $d$ .



**Obrázek 4:** Změřené potenciály  $E_i$  pro sledované vzorky  $V_{zi}$  v posloupnosti od  $V_{z1}$  do  $V_{z5}$  a při použití elektrod EL4, EL5 a EL6

O něco horší kvalitu těchto parametrů poskytly (ačkoliv jiné co do průběhu) případně rovněž využitelné obdobné závislosti na obrázku 5 pro pořadí od  $V_{z5}$  do  $V_{z1}$ .



**Obrázek 5:** Změřené potenciály  $E_i$  pro sledované vzorky  $V_{zi}$  v posloupnosti od  $V_{z5}$  do  $V_{z1}$  a při použití elektrod EL4, EL5 a EL6

Další aspekty popisovaných experimentálních podmínek a vlivů na měřené nernstovské směsné potenciály  $E_i$  byly již dříve diskutovány například v cit.<sup>18,4</sup>.

## Závěry

Získané výsledky potvrdily, že použití hodnot potenciálů  $E_i$ , získaných popsáním postupem vyhodnocení opakovaných měření, umožňuje aplikaci AgSAE při obnovování jejího povrchu otřením o polyethylenovou podložku před každou sérií měření, s následným opakovaným oplachováním jejího povrchu čistou vodou po měření v každém vzorku. Současně bylo potvrzeno, že za těchto podmínek a při využití AgSAE průměrů  $d > 1$  mm vykazovaly změřené  $E_i$  vs. Vzi charakteristický průběh, málo závislý na hodnotách  $d$ . Uvedené výsledky obohatily výše zmíněné nedávno publikované poznatky v diskutovaném směru.

## Poděkování

Tato práce vznikla s podporou projektu SGSFChT\_2019\_001 a projektu SD373001/82/30352 (2016) Univerzity Pardubice.

## Literatura

1. Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 1999.
2. Scholz F.: *Electroanalytical Methods*, Springer-Verlag, Berlin 2002.
3. Moretto L. M., Kalcher K.: *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors*, Springer Science+Business Media New York, New York 2014.
4. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, UV 2014-30527 (2014).
5. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, PV 2006-600 (2006).
6. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, UV 2007-19501 (2007).
7. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, PV 2001-1 (2001).
8. Novotný L.: *DrSc. Disertační práce*. AV ČR, Praha 1998.
9. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
10. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
11. Barek J., Fischer, Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
12. Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 189 (2009).
13. Danhel A., Yosypchuk B., Vyskočil V., Zima J., Barek J.: *J. Electroanal. Chem.* 656, 218 (2011).
14. Novotný L.: *XXIX. Moderní elektrochemické metody, Jetřichovice, 25. 5. – 29. 5. 2009*, Sborník přednášek (Barek J., Navrátil J., eds.), str. 82.
15. Šelešovská R.: *Habilitační práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2015.
16. Novotný L., Petránková R.: *Anal Lett* 49, 161 (2016).
17. Novotný L., Kočanová V., Kabutey A., Karásková A., Dušek L., Petránková R., Mikulášek R.: *WASTE FORUM* 2, 117 (2018).
18. Novotný L., Kabutey A., Petránková R., Langášek P.: *WASTE FORUM* 2, 209 (2018).
19. Novotný L.: *Electroanalysis*, 12, 1240 (2000).

## **Influence of selected conditions on repeatability of potential response of the silver amalgam electrode in industrial waters**

**Aneta KARASKOVA, Ladislav NOVOTNY\*, Renata PETRANKOVA, Abraham KABUTEY**

University of Pardubice, Studentska 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic,

\*e-mail: nvt.l@seznam.cz

### **Summary**

*The use of the described evaluation of potentiometric measurements using silver solid amalgam electrodes (AgSAE) enabled to apply these electrodes even with lesser requirements on mechanical renewing of its surfaces. Dependences  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  based on quasi-steady values of electrochemical potentials  $E_i$  of AgSAE in the set of aqueous samples (containing added  $1 \cdot 10^{-2} M$   $AgNO_3$ )  $V_{zi}$ ,  $i = 1$  to  $5$  and corresponding to the purification steps of the technical waters were registered. Repeatability of diagrams  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  concerning AgSAE of diameters more than  $1$  mm was better than that of lower diameters. Certain influence of the tested sequences of aqueous solutions on the profile of  $E_i$  vs.  $V_{zi}$  has been observed, as well.*

**Keywords:** potentiometry, silver amalgam electrode, water treatment, ion-exchange