



UNIVERSITATEA **POLITEHNICA** din BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie

ȘCOALA DOCTORALĂ CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

Nr. Decizie Senat 125 din 19.07.2017

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

SENZORI PENTRU METALE BAZAȚI PE ELECTROZI MODIFICAȚI CU
AZULENE PENTRU TESTAREA APELOR

SENSORS BASED ON AZULENE MODIFIED ELECTRODES FOR
TESTING METALS IN WATERS

Doctorand: Chim. Georgiana-Luiza ARNOLD

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Em. Dr. Ing. Teodor VIȘAN	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr. Elena DIACU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr. Habil. Dr. Raluca-Ioana van STADEN	de la	Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara
Referent	Prof. Dr. Farm. Robert Valentin SĂNDULESCU	de la	Universitatea de Medicină și Farmacie Iuliu Hațieganu Cluj Napoca

București
-2017-

**SENZORI PENTRU METALE BAZAȚI PE ELECTROZI MODIFICAȚI CU AZULENE
PENTRU TESTAREA APELOR**

CUPRINS

LISTA DE NOTAȚII.....	7
MULȚUMIRI.....	9
INTRODUCERE.....	10
I. CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ.....	14
CAPITOLUL 1	
TRATAREA APELOR UZATE ȘI A SURSELOR DE APĂ CURENTĂ ÎN	
SCOPUL POTABILIZĂRI	14
CAPITOLUL 2	
METODE ELECTROCHIMICE PENTRU DETERMINAREA METALELOR	
GRELE DIN APĂ.....	20
2.1. ABORDAREA ELECTROCHIMICĂ A DETECȚIEI DE METALE GRELE	
ÎN APĂ.....	20
2.1.1. Cadmiu (Cd).....	20
2.1.2. Cupru (Cu).....	21
2.1.3. Mercur (Hg).....	22
2.1.4. Plumb (Pb).....	23
2.2. RECUNOAȘTEREA PREZENȚEI DE Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} ȘI Cd^{2+} ÎN APELE	
UZATE.....	24
2.2.1. Abordarea experimentală.....	24
2.2.2. Elaborarea microsenzorilor.....	25
2.2.3. Abordarea stocastică.....	25
2.2.4. Caracteristicile de răspuns ale microsenzorilor stocastici pentru	
testul de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}	25
2.2.5. Recunoașterea prezenței ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}	25
2.3. ELECTROZI SERIGRAFIAȚI PENTRU MONITORIZĂRI DE IONI DE	
METALE GRELE DIN MEDIU.....	27
2.3.1. Electrozi serigrafiați acoperiți cu mercur.....	28
2.3.2. Electrozi serigrafiați acoperiți cu bismut.....	28
2.3.3. Electrozi serigrafiați acoperiți cu aur.....	29
2.3.4. Electrozi serigrafiați de carbon modificați chimic și nemodificați....	30
2.3.5. Biosenzori serigrafiați bazați pe inhibiția enzimatică.....	30
2.3.6. Analizoare electrochimice portabile comerciale pentru metale grele	31
CAPITOLUL 3	
METODE UTILIZATE PENTRU CARACTERIZAREA DERIVAȚILOR	
AZULENICI.....	32
3.1. METODE ELECTROCHIMICE	32
3.1.1. Voltametria ciclică (CV).....	32
3.1.2. Voltametria puls-diferențială (DPV).....	34
3.1.3. Voltametria pe electrod disc-rotitor (RDE).....	34
3.1.4. Electroliza la potențial controlat (CPE).....	35
3.2. MICROSCOPIA ELECTRONICĂ DE BALEIAJ (SEM).....	36
3.3. MICROBALANȚA ELECTROCHIMICĂ CU CRISTAL DE CUART	
(EQCM).....	36
3.4. SPECTROMETRIA DE MASĂ CU IONIZARE PRIN ELECTROSPRAY	
(ESI-MS).....	36

3.5. MICROSCOPIA DE FORȚĂ ATOMICĂ (AFM).....	37
CAPITOLUL 4	
PRINCIPII GENERALE ÎN METODA STOCASTICĂ.....	39
CAPITOLUL 5	
PARAMETRI DE PERFORMANȚĂ ANALITICĂ PENTRU OPTIMIZAREA UNEI METODE DE DETERMINARE A METALELOR DIN APĂ.....	41
5.1. LIMITA DE DETECȚIE (LOD), LIMITA DE CUANTIFICARE (LOQ).....	41
5.2. LINIARITATE, DOMENIU DE LUCRU.....	42
5.3. PRECIZIE.....	42
5.3.1. Repetabilitate.....	42
5.3.2. Precizie intermediară.....	43
5.4. ACURATEȚE/RECUPERARE.....	43
5.5. INCERTITUDINE DE MĂSURARE.....	43
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	45
CAPITOLUL 6	
DETALII EXPERIMENTALE PRIVITOARE LA STUDIILE EFECTUATE.....	45
6.1. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI ELECTROCHIMICE PRIN CV, DPV, RDE, CPE.....	45
6.2. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE BALEIAJ/MICROSCOPIA DE FORȚĂ ATOMICĂ.....	46
6.3. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI CU MICROBALANȚA ELECTROCHIMICĂ CU CRISTAL DE CUARȚ.....	46
6.4. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI PRIN SPECTROMETRIE DE MASĂ CU IONIZARE ELECTROSPRAY.....	46
6.5. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI STOCASTICE.....	47
CAPITOLUL 7	
CARACTERIZĂRI ELECTROCHIMICE DE DERIVAȚI AZULENICI.....	48
7.1. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU (Z)-ETIL3- (AZULEN-1-IL)-2-NITROACRILAT (L2184-2).....	48
7.2. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU (Z)-5-(AZULEN-1-IL)METILEN)-2-TIOXOTIAZOLIDIN-4-ONĂ (L2349).....	51
7.3. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU (2E)-2-(AZULEN-1-ILMETILIDEN)HIDRAZINCARBOTIOAMIDĂ (L2352).....	54
7.4. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU (E)-2-(AZULEN-1-ILDIAZENIL)-5-FENIL-1,3,4-TIADIAZOL (L2363).....	57
7.5. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU (E)-2-(AZULEN-1-ILMETILEN)HIDRAZINCARBOXAMIDĂ (L2366-2).....	58
7.6. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU 2-(AZULEN-1-ILMETILEN)PROPANBIS(TIOAT)S,S,DIETIL (L2370-2).....	60
7.7. CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ PENTRU (E)-5-FENIL-2-(4,6,8-TRIMETILAZULEN-1-ILDIAZENIL)-1,3,4-TIADIAZOL (L2372).....	61
7.8. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU (Z)-2-TIOXO-5-((4,6,8-TRIMETILAZULEN-1-IL)METILEN)-TIAZOLIDIN-4-ONĂ (M538).....	62
7.9. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU (Z)-5-((5-IZOPROPIL-3,8-DIMETILAZULEN-1-IL)METILEN)-2-TIOXOTIAZOLIDIN-4-ONĂ (M540).....	65
7.10. CALCULAREA COEFICIENȚILOR DE DIFUZIE PENTRU L2184-2, L2352, M538, M540.....	68

CAPITOLUL 8

PREPARARE DE ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLIAZULENE.....	69
8.1. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2184-2).....	69
8.2. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2349).....	71
8.3. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2352).....	73
8.4. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI((Z)-5-(AZULEN-1-ILMETILEN)-2-TIOXOIMIDAZOLIDIN-4-ONĂ)) (POLI(L2353)).....	76
8.5. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2363).....	77
8.6. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2366-2).....	77
8.7. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2370-2).....	78
8.8. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2372).....	79
8.9. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(M538).....	79
8.10. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(M540).....	81
8.11. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI((Z)-5-((5-IZOPROPIL-3,8-DIMETILAZULEN(1-IL)METILEN)-2-TIOXOIMIDAZOLIDIN-4-ONĂ) (POLI(M541)).....	82

CAPITOLUL 9

CARACTERIZARE DE FILME PE BAZĂ DE POLIAZULENE.....	84
9.1. CARACTERIZAREA FILMELOR DE POLIAZULENE PRIN SEM/AFM.....	84
9.1.1. Caracterizarea filmelor de poli(L2349).....	84
9.1.2. Caracterizarea filmelor de poli(L2352).....	85
9.1.3. Caracterizarea filmelor de poli(M541).....	86
9.2. CARACTERIZAREA FILMELOR DE POLI(L2352) PRIN EQSM.....	90
9.3. CARACTERIZAREA FILMELOR DE POLI(L2352) PRIN ESI-MS.....	91

CAPITOLUL 10

DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLIAZULENE.....	93
10.1. DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2184-2).....	93
10.2. DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2352).....	94
10.2.1. Recunoașterea de metale grele cu poli(L2352).....	95
10.2.2. Recunoașterea de metale grele cu (L2352).....	95
10.3. DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(M538).....	97
10.4. DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(Z)-2-TIOXO-5-((4,6,8-TRIMETILAZULEN(1-IL)METILEN)IMIDAZOLIDIN-4-ONĂ (POLI(M539)).....	97
10.5. DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(M540).....	100
10.6. DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(M541).....	102

CAPITOLUL 11

OPTIMIZAREA METODEI ȘI DETERMINAREA PLUMBULUI DIN APA POTABILĂ UTILIZÂND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLI(L2352).....	106
11.1. OPTIMIZAREA METODEI.....	107
11.1.1. Optimizarea timpului de reducere.....	107
11.1.2. Optimizarea potențialului de reducere.....	108
11.1.3. Optimizarea timpului de complexare.....	109

11.1.4. Stabilirea pH-ului optim pentru striping.....	110
11.2. EVALUAREA PARAMETRILOR DE PERFORMANȚĂ ANALITICI AI METODEI.....	113
11.2.1. Experimente pentru determinarea limitei de detecție (LOD) și a limitei de cuantificare (LOQ).....	113
11.2.2. Experimente pentru testarea liniarității și stabilirea domeniului de lucru.....	113
11.2.3. Experimente pentru evaluarea preciziei.....	114
11.2.4. Experimente pentru evaluarea repetabilității.....	114
11.2.5. Experimente pentru evaluarea preciziei intermediare.....	115
11.2.6. Experimente pentru determinarea acurateții/recuperării.....	115
11.2.7. Evaluarea incertitudinii de măsurare.....	115
11.3. REZULTATE COMPARATIVE PENTRU DETERMINARE DE Pb ÎN PROBE DE APE POTABILE, APE DE SUPRAFAȚĂ.....	127
CAPITOLUL 12	
MICROSENZORI STOCASTICI BAZAȚI PE AZULENA L2352.....	130
12.1. DESIGN-UL SENZORILOR STOCASTICI.....	130
12.2. APLICAREA METODEI STOCASTICE PENTRU DETERMINAREA IONILOR METALICI.....	131
12.3. CARACTERISTICILE RĂSPUNSULUI MICROSENZORULUI STOCASTIC FOLOSIT PENTRU ANALIZA SIMULTANĂ DE Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II).....	132
12.4. RECUNOAȘTEREA DE Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) ÎN PROBELE DE APĂ REZIDUALĂ.....	132
CONCLUZII.....	134
C1. CONCLUZII GENERALE.....	134
C2. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	135
C3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ.....	135
ANEXE.....	136
A.1. ARTICOLE PUBLICATE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT.....	136
A.2. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT....	137
A.3. TUTORIAT CONFERINȚE ȘTIINȚIFICE STUDENȚEȘTI.....	138
BIBLIOGRAFIE.....	139
LUCRĂRI PUBLICATE ÎN EXTENSO.....	152

MULȚUMIRI

Doresc sa imi exprim stima și recunoștința față de întreg colectivul de specialiști cu care am colaborat pentru realizarea acestei teze de doctorat.

Doresc să exprim mulțumirile mele cele mai sincere doamnei Prof. Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU de la Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Universitatea POLITEHNICA din București, pentru sprijinul acordat de-a lungul anilor de studiu și pe toată perioada pregătirii și elaborării lucrării de doctorat, precum și pentru sfaturile și sugestiile adresate.

Sincere mulțumiri membrilor comisiei de doctorat: Prof. Em. Dr. Ing. Teodor VIȘAN, Prof. Habil. Dr. Raluca-Ioana van STADEN, , Prof. Dr. Elena DIACU, Prof. Dr. Farm. Robert Valentin SÂNDULESCU pentru examinarea obținută în această teză și membrilor din comisia de îndrumare: Prof. Em. Dr. Ing. Olga IULIAN, Prof. Elena DIACU, Prof. Em. Dr. Ing. Teodor VIȘAN pentru ajutorul acordat pe parcursul tezei de doctorat.

Aș dori să mulțumesc domnului Conf. Dr. Ing. George-Octavian BUICA și doamnei Dr. Ing. Magdalena-Rodica BUJDUVEANU pentru ajutorul profesional, răbdarea și prietenia lor, precum și pentru colaborarea științifică.

Adresez de asemenea calde mulțumiri doamnei Prof. Habil. Dr. Raluca-Ioana van STADEN și colectivului din cadrul laboratorului de “Electrochimie și PATLAB” București pentru colaborarea în domeniul microsenzorilor stocastici.

Doresc să îi mulțumesc domnului Prof. Dr. Jacobus (Koos) Frederick van STADEN pentru susținerea și înțelegerea din perioada tezei.

Doresc să îi adresez mulțumiri speciale doamnei Prof. Dr. Ing. Gabriela STANCIU pentru susținerea din perioada tezei.

Aș dori să mulțumesc doamnei Dr. Chim. Gabriela Geanina VASILE și Dr. Ing. Luisa Roxana POPESCU pentru frumoasa colaborare pe parcursul doctoratului.

Mulțumiri domnului Dr. Ing. Liviu BÎRZAN de la Centrul de chimie Organică “Constantin D.Nenițescu” al Academiei Române pentru tot ajutorul acordat pe parcursul tezei de doctorat tezei.

Mulțumesc în mod special colegilor din cadrul Laboratorului de Procese Electrochimice în Solvenți Organici din cadrul Departamentului de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor: Dr. Chim. Cătălina CIOATEȘ, biochimist Georgiana-Anca INEL, Drd. Ing. Chim. Alexandra OPRIȘANU-VULPE, Drd. Ing. Chim. Marian-Laurențiu TATU, tehnician Elena HANGANU, Ing. Ioana-Georgiana LAZĂR.

De asemenea doresc să îmi exprim stima și recunoștința față de întreg colectivul de cadre didactice din Universitatea POLITEHNICA din București, care pe parcursul celor trei ani de doctorat mi-au dăruit din priceperea și cunoștințele dumnealor.

Doresc să le mulțumesc prietenelor mele și Chim. Maria Iulia MILITARU și Ing. Chim. Alexandra FLORESCU pentru încurajările și pentru înțelegerea din perioada tezei.

În final aș vrea să mulțumesc familiei mele pentru că a acceptat toate sacrificiile impuse de implicarea mea în activitățile legate de pregătirea și elaborarea acestei teze.

Mulțumesc pentru susținerea financiară prin proiectul, Electrozi modificați chimic cu filme polimerice complexante pentru electroanaliza de ioni de metale grele PN-II-RU-TE-2014-4-0594 și proiectului Senzori pentru metale bazați pe electrozi modificați cu azulene pentru controlul calității apei, contract nr. 236/2014.

INTRODUCERE

Produsele chimice fac parte din viața noastră de zi cu zi. Toată materia vie și neînsuflețită este formată din substanțe chimice și fiecare produs fabricat implică utilizarea de

substanțe chimice. Multe substanțe chimice pot să contribuie în mod semnificativ la îmbunătățirea calității vieții noastre, cum ar fi de exemplu: calciul, magneziul, sodiul, potasiu, etc., atunci când sunt utilizate în mod corespunzător. Alte substanțe chimice sunt extrem de periculoase și pot afecta negativ sănătatea și mediul. Dintre acestea, metalele grele cum ar fi, de exemplu, cadmiul, cuprul, mercurul și plumbul, reprezintă o adevărată amenințare pentru lumea vie. [1].

Conform legii nr. 311 din 28 iunie 2004 valoarea admisă în probele de apă potabilă pentru cadmiu este de 5,0 $\mu\text{g/L}$, pentru cupru de 0,1 mg/L , pentru mercur de 1,0 $\mu\text{g/L}$, iar pentru plumb de 10,0 $\mu\text{g/L}$ [2]. Hotărârea nr. 352 din 21 aprilie 2005 privind modificarea și completarea Hotărârii Guvernului nr. 188/2002 pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate admite valori maxime mult mai reduse pentru aceste metale grele: cadmiu - 0,3 mg/dm^3 , cupru - 0,2 mg/dm^3 , mercur - 0,05 mg/dm^3 și plumb - 0,5 mg/dm^3 [3], din motive care vor fi expuse în continuare.

Cadmiul (Cd) este un metal toxic cu timpul de înjumătățire de 10–30 ani, fiind clasat în lista substanțelor cancerigene în grupa 1 [4, 5]. Principala sursă de contaminare cu cadmiu este hrana. O boală provocată de cadmiu este boala *Itai Itai*, apărută pentru prima dată în Japonia. La început boala se manifestă prin dureri de spate (debutul bolii ușoare), după care boala evoluează prin fracturi osoase perturbatorii și ambulatorii (debutul bolii severe). Rezultatele studiilor din Japonia au arătat o legătură între concentrația de cadmiu care provoacă boala și concentrația de cadmiu existentă în orez. Boala *Itai-Itai* se manifestă la concentrații de aproximativ de trei ori mai mari față de cele cunoscute în prezent în Japonia și arată că punerea în aplicare a contramăsurilor pentru prevenirea efectelor negative asupra sănătății datorate cadmiului este o problemă stringentă [6, 7]. Cadmiul mai este asociat cu cancerul mamar, bolile cronice renale [8, 9], cancerul de prostată [10].

Expunerea la cadmiu a fost asociată cu creșterea markerului inflamator de plasmă *suPAR* (*soluble urokinase-type plasminogen activator receptor*) la populație, independent de fumat și boli cardiovasculare. *SuPAR* este un biomarker pentru activarea sistemelor inflamatorii și imunitar. Valorile *suPAR* sunt corelate pozitiv cu biomarkeri proinflamatorii, cum ar fi *factorul- α* de necroză tumorală, numărul de leucocite și *proteina C reactivă* (*C-reactive protein* (CRP)). Aceste rezultate implică faptul că cadmiul este o cauză probabilă pentru nivelele ridicate ale acestui marker inflamator [11, 12]. Muncitorii fabricilor de țigări au prezentat probleme renale fiind contaminați cu cadmiu [13], la fumători s-au constatat îmbolnăviri de cancer la gât sau cancer cerebral [14]. Nu se cunoaște un tratament împotriva intoxicației cu cadmiu, dar studii recente pe șobolani au arătat că extractul de *Tinospora Cordifolia* atenuează modificările biochimice și histologice induse de cadmiu. Extractul tulpinii metabolice *Tinospora Cordifolia* a redus în mod semnificativ modificările histologice induse de tratamentul cu cadmiu. Studiul sugerează că *Tinospora Cordifolia* este un agent cardioprotector puternic împotriva toxicității induse de Cd [15].

Cuprul (Cu) a fost cunoscut de mult timp ca având activitate antimicrobiană [16]. În boala Parkinson, dereglarea locală a metabolismului de fier în *substantia nigra* (SN) pare să fie legată de neurodegenerare, cu o creștere a concentrației de fier în SN, însoțită de concentrații scăzute de Cu în SN și de ceruloplasmină și de concentrații crescute de Cu liber, precum și de o activitate scăzută a feroxidazei în lichidul cefalorahidian [17, 18]. SN este o componentă a pedunculilor cerebrali (alături de multe tracturi nervoase) fiind o regiune plină de neuroni care conțin melanină de culoare închisă, care este implicată în inhibarea mișcării; degradarea acestei substanțe duce la o pierdere a controlului motor, cunoscut sub numele de boala Parkinson.

La începutul anilor 1990 în țările puternic dezvoltate s-au înregistrat mai multe persoane cu boala Alzheimer (forma cea mai comună a demenței). Una din cauzele implicate a fost schimbarea țevelor de apă cu țevi de cupru, ceea ce a dus la contaminarea apei. Pentru a se evita o astfel de contaminare se poate monta un dispozitiv de osmoză inversă, pentru a coborî concentrația de cupru la o valoare sub limita maximă admisă [19, 20]. La pacienții

identificați cu *boala Skogholt* concentrațiile de fier și cupru în lichidul cerebrospinal sunt de aproximativ patru ori mai mari decât la martori [21]. *Sindromul Menkes* [22] și *boala Wilson* sunt cauzate de intoxicații cu cupru. Pentru *boala Wilson* se recomandă terapia cu zinc și tratamentul cu penicilamină, sau suplimente de multivitamine și minerale [23–26].

Mercurul se află în topul primelor 10 metale toxice, potrivit Organizației Mondiale a Sănătății (World Health Organization). În urma unei intoxicații cu oxid de mercur s-a descoperit că aceste metal toxic se găsește în splină, creier, ficat, etc [27]. O sursă de contaminare cu mercur pot fi deșeurile din material plastic [28, 29], sistemul nervos fiind ținta principală pentru intoxicația cu Hg, dar mercurul mai poate afecta și rinichii, inima, etc.. Lucrătorii din minele de aur sunt cei mai predispuși la intoxicații cu mercur [30, 31]. Literatura britanică prezintă primul caz de intoxicație cu mercur la un copil [32]. Autismul este o tulburare de dezvoltare provocată de mercur [33–35]. Un nemetal utilizat ca agent de protecție împotriva mercurului este seleniul [30, 36]. Pentru a vindeca o boală pulmonară indusă de inhalarea de vapori de mercur s-a utilizat terapia cu acidul 2,3-dimercapto-1-propansulfonic sau acidul mezo-2,3-dimercaptosuccinic, care sunt agenți de chelare [37–39].

Plumbul este un metal toxic care conduce la boala Parkinson, boli urologice (renale) [40–42]. Tratamentul utilizat este cel cu suplimente de zinc, acid meso-2,3-dimercaptosuccinic, acid 2,3-dimercapto-propansulfonic, dimercaptopropanol [38, 43–46].

Cele mai utilizate și optimizate tehnici de determinare a metalelor grele sunt metodele spectrometrice (spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit, spectrometrie de absorbție atomică în flacără, spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, spectrometrie de fluorescență atomică, spectrometrie de emisie cu plasmă cuplată inductiv), sau cromatografice (cromatografie gazoasă, cromatografie lichidă de înaltă performanță, etc.). Aceste metode sunt clasice, dar necesită aparatură mai complexă, sunt scump de întreținut și necesită personal bine instruit [47–53].

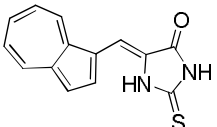
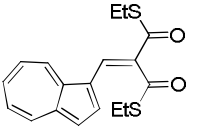
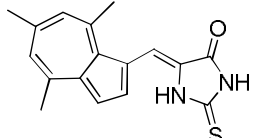
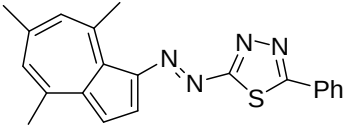
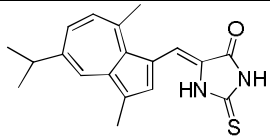
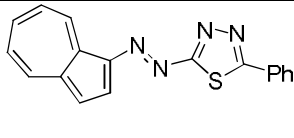
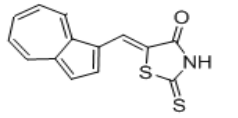
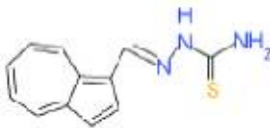
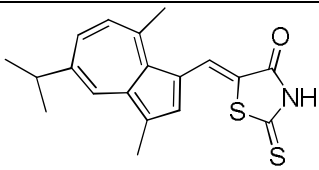
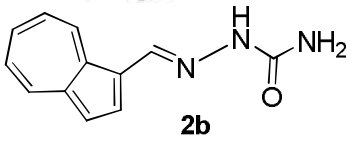
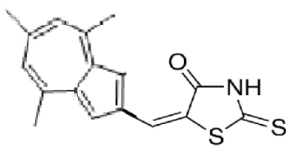
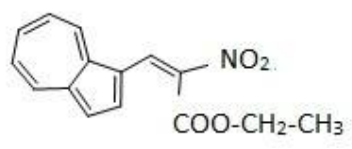
În ultimii ani s-au dezvoltat metode electrochimice utilizând senzori pentru detecția de metale [54, 55], electrozi modificați, sau electrozi serigrafiați modificați. Electrocul de carbon vitros este cel mai des utilizat, putând fi modificat cu filme de bismut [56, 57], oxid de grafenă redusă-magnetită [58], cu filme de bismut și compozite de poli(pirocatecol violet) și nanotuburi de carbon cu pereți multipli [59], etc.. Pentru detecția de metale poate fi folosit electrocul de aur modificat cu ADN [60, 61]. Electrozii serigrafiați folosiți pentru detecția metalelor pot fi modificați cu glutatation [62], cu aur [63], sau cu bismut poros [64], etc.

În cadrul laboratorului de *Procese Electrochimice în Solvenți Organici (PESO)* din Universitatea POLITEHNICA din București (UPB) au fost inițiate și testate metode pentru detecția de metale grele bazate pe electrozi complexanți modificați cu azulene [65, 66]. Această teză de doctorat care a fost elaborată în cadrul acestui laborator din Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie al Facultății de Chimie Aplicată și Știința Materialelor din UPB se înscrie în cadrul acestor preocupări legate de testarea de liganzi în vederea elaborării de electrozi complexanți.

Teza aduce contribuții originale legate de caracterizarea electrochimică a unor noi derivați de azulenă complexanți sintetizați recent în Centrul de Chimie Organică C. D. Nenișescu al Academiei Române în Colectivul de Cercetare coordonat de Dr. Alexandru C. Răzuș și Dr. Liviu Bîrzan. În cadrul tezei s-au testat un număr mare de noi liganzi și s-au propus noi senzori electrochimici pentru detecția de metale grele.

Teza de doctorat prezintă studiile electrochimice ale acestor noi derivați de azulenă (prezentați în Tabelul 1) în vederea folosirii lor la prepararea de electrozi modificați, cu aplicații pentru detecția de metale grele (cadmiu, cupru, mercur și plumb) din ape. Pe baza rezultatelor obținute au fost propuși noi senzori electrochimici bazați pe electrozi modificați, precum și noi senzori stocastici, cu limite de detecție foarte scăzute, obiectiv greu de atins ținând seama de limitele scăzute admise de legislație pentru acești poluanți în ape. Acest obiectiv a fost atins prin descoperirea unui ligand cu proprietăți favorabile (**L2352**) care a fost testat pe probe reale, realizându-se și etapa de validare a metodei, care urmează a fi patentată.

Tabelul 1. Structurile derivaților azulenici

Cod compus	Structură	Cod compus	Structură
L2353		L 2370-2	
M539		L 2372	
M541		L 2363	
L 2349		L 2352	
M 540		L 2366-2	
M 538		L 2184-2	

Teza de doctorat conține 12 capitole și este structurată în două părți: CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ și CONTRIBUȚII ORIGINALE.

CERCETAREA BIBLIOGRAFICĂ cuprinde 5 capitole:

Capitol 1. Tratarea apelor uzate și a surselor de apă curentă în scopul potabilizării;

Capitol 2. Metode electrochimice pentru determinarea metalelor grele din apă;

Capitol 3. Metode utilizate pentru caracterizarea derivaților azulenici;

Capitol 4. Principii generale în metoda stocastică;

Capitol 5. Parametri de performanță analitici pentru optimizarea unei metode de determinare a metalelor din apă.

CONTRIBUȚIILE ORIGINALE cuprind caracterizarea electrochimică a derivaților azulenici, determinarea metalelor folosind electrozi modificați cu derivații azulenici, optimizarea unei metode de determinare a plumbului din apa potabilă și determinarea metalelor grele folosind metoda stocastică.

Capitol 6. Detalii experimentale privitoare la studiile efectuate;

Capitol 7. Caracterizări electrochimice de derivați azulenici;

Capitol 8. Preparare de electrozi modificați cu poliazulene;

Capitol 9. Caracterizarea de filme pe bază de poliazulene;

Capitol 10. Determinarea metalelor grele folosind electrozi modificați cu poliazulene;

Capitol 11. Optimizarea metodei și determinarea plumbului din apa potabilă utilizând electrozi modificați cu poliL2352;

Capitol 12. Microsenzori stocastici bazați pe azulena **L2352**.

Teza de doctorat se încheie cu concluziile generale, cu contribuțiile originale și cu perspectivele de dezvoltare ulterioară.

Sunt anexate articolele publicate pe parcursul tezei de doctorat, comunicările științifice pe parcursul tezei de doctorat, tutoriatul conferințelor științifice studențești, referințele bibliografice și lucrările publicate în perioada stagiului de doctorat în extenso.

I. CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 6

DETALII EXPERIMENTALE PRIVITOARE LA STUDIILE EFECTUATE

6.1. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI ELECTROCHIMICE PRIN CV, DPV, RDE, CPE

Pentru experimentele electrochimice în mediu organic s-au efectuat folosind o celulă cu trei compartimente conectată la un potențostat de tip PGSTAT 12 AUTOLAB. Ca și electrod de lucru s-a folosit un electrod de carbon vitros (Methrom) cu diametru de 3mm, curățat cu pastă diamantată și clătit cu acetonitril după fiecare determinare. Firul de platină (de la ALS Co, Ltd., de înaltă puritate, lungime 23 mm și 0,5 mm în diametru) a fost utilizat ca electrod auxiliar (contraelectrod), iar electrodul de referință a fost Ag /10 mmol·L⁻¹ AgNO₃ în 0,1 mol·L⁻¹ perclorat de tetra-*n*-butilamoniu (TBAP) în acetonitril (CH₃CN).

Solventul utilizat în determinările electrochimice a fost acetonitrilul (Sigma Aldrich, pur 99,999% urme de metale), iar ca electrolit suport s-a folosit 0,1 M TBAP ((Fluka puritate >99%) în CH₃CN).

Experimentele s-au efectuat la temperatura camerei (25°C) sub atmosferă de argon. Electroliza la potențial controlat (CPE) a fost efectuată în condiții termostatare la 25°C sub atmosferă de argon (Ar) [244].

Pentru determinarea ionilor metalici s-a utilizat o celulă cu trei electrozi conectată la un potențostat (PGSTAT 12 AUTOLAB) folosind ca electrolit suport 0,1M tampon acetat pH=5,5 (sau diferite pH-uri) pe electrozi modificați C|polyL, folosind un fir de platină drept contra electrod și electrod de referință pentru medii apoase (Ag|AgCl 3 M KCl) (figura 6.1). Experimentele au fost efectuate la 25°C sub atmosferă de Ar [245].

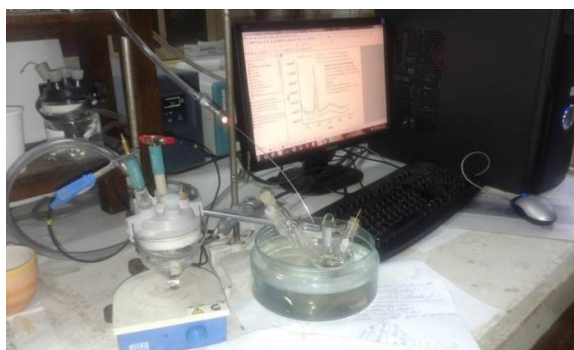


Fig. 6.1. Celule electrochimice utilizate în determinări electrochimice și pentru detecția de metale

6.2. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE BALEIAJ/ MICROSCOPIA DE FORȚĂ ATOMICĂ

Morfologia și topografia discurilor modificate de carbon vitros (diametru 6 mm) a fost evaluată cu un microscop electronic de baleiaj de tip QUANTA INSPECT F cu un tun de emisie de câmp cu o rezoluție de 1,2 nm, iar studiile de AFM s-au efectuat cu ajutorul unui microscop de forță atomică de tipul A.P.E Research A100–SGS [244, 245].

6.3. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI CU MICROBALANȚA ELECTROCHIMICĂ CU CRISTAL DE CUARȚ

Experimentele cu microbalanța electrochimică cu cristal de cuarț (EQCM) au fost realizate cu un AUTOLAB EQCM Metrohm cuplat la un potențostat PGSTAT 30 AUTOLAB, folosind un cristal piezoelectric 6 MHz acoperit cu un strat de Ti–aur (cu diametrul de 5.0mm), [245].

6.4. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI PRIN SPECTROMETRIE DE MASĂ CU IONIZARE ELECTROSPRAY

Pentru experimente ESI-MS s-a utilizat spectrometru de masă cu triplu-quadrupol echipat cu interfață de tip ionizare prin electrospray (ESI) (Varian 310 - MS LC / MS / MS). Aerul a fost gazul de uscare, la o presiune de 19 psi și 50 °C. Gazul de nebulizare a fost azotul la 40 psi, iar tensiunea acului de injectare pentru ionizarea negativă a fost stabilită la potențialul - 4,500 V. Tensiunea de scut a fost de 600 V, tensiunea capilară de 40 V, iar tensiunea de detector 900 V. Substanțele au fost dizolvate în acetonitril: apă = 1: 1 și injectate direct în interfața cu ajutorul unei pompe PLUS Harvard 11, în timp ce fluxul a fost stabilit la 10μL/min. Astfel, obținerea ionului molecular deprotonat a fost selectat de primul cvadrupolar. Ionul molecular deprotonat a fost fragmentat în al doilea quadrupol prin coliziunea cu un gaz inert (argon) la 1,5 presiune mTorr. Fragmentele au fost analizate de către al treilea cvadrupolar. Prioritar în aceste experimente a fost realizarea tuning spectrometru de masă folosind PPG atât pentru pozitive și negative [245].

6.5. DETALII EXPERIMENTALE ÎN DETERMINĂRI STOCASTICE

Toate determinările au fost efectuate cu ajutorul unei celule cu trei electrozi conectată la un potențostat/galvanostat (Metrohm) de tip PGSTAT 302 conectat la un calculator prin

intermediul unui Eco Chemie (Utretch, Olanda) versiunea software 4.9. Electrocul de referință a fost Ag / AgCl, contraelectrocul a fost un fir de platină și noul senzor stocastic obținut a servit ca și electrocul de lucru în celula electrochimică [246].

CAPITOLUL 7

CARACTERIZĂRI ELECTROCHIMICE DE DERIVAȚI AZULENICI

Curbele de voltametrie ciclică (CV) au fost înregistrate cu o viteză de baleiaj de 0,1 V/s și curbele pe electrocul disc rotitor (RDE) la 10 mV/s. Curbele de voltametrie puls-diferențială (DPV) au fost înregistrate la 0,01 V/s, cu o înălțime a impulsului de 0,025 V și un pas de timp de 0,2 s. Toate curbele au fost înregistrate individual, pornind de la un circuit deschis (aproximativ 0 V). Potențialele au fost corectate cu potențialul cuplului redox ferocen/fericiniu (Fc/Fc^+), care, în condițiile noastre experimentale este +0,07 V. 7.3.

7.3. CARACTERIZARE ELECTROCHIMICĂ PENTRU (2E)-2-(AZULEN-1-ILMETILIDEN) HIDRAZINCARBOTIOAMIDA (**L2352**)

Pentru derivatul azulenilic **L2352** prezentat în figura 7.12 s-au obținut curbe CV și DPV la diferite concentrații (figura 7.13 și 7. 14).

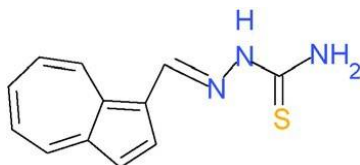


Fig. 7.12. Structura compusului **L2352**

În curbele DPV anodice și catodice obținute la concentrații cuprinse în intervalul 0–3 mM se observă, în principal, trei picuri de oxidare la potențialele de 0,39 V (a1); 0,70 V (a2); 0,9 V (a3) și două picuri de reducere c1 și c2 cu potențiale de –1,79 V și respectiv, – 2, 78 V. Curbele CV prezintă trei procese de oxidare și două procese de reducere la potențialele 0,33V (a1); 0,76V (a2); 0,99V (a3) și respectiv –1,84V (c1); –2,88V (c2). În figurile 7.13 și 7. 14 sunt prezentate în medalioane dependențele liniare ale curenților de pic în funcție de concentrația de **L2352**, pentru curbele DPV și respectiv CV .

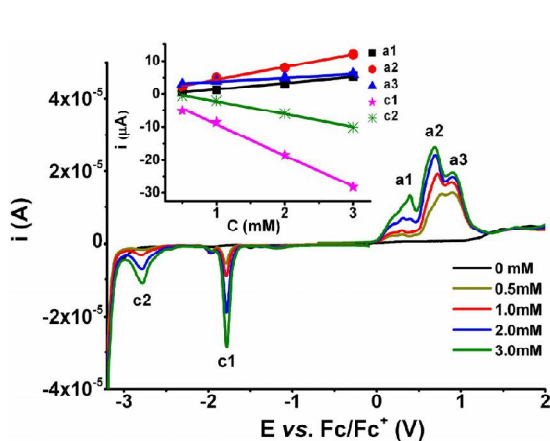


Fig. 7.13 Curbe DPV la diferite concentrații pe electrocul de carbon vitros (diametru de 3 mm) în

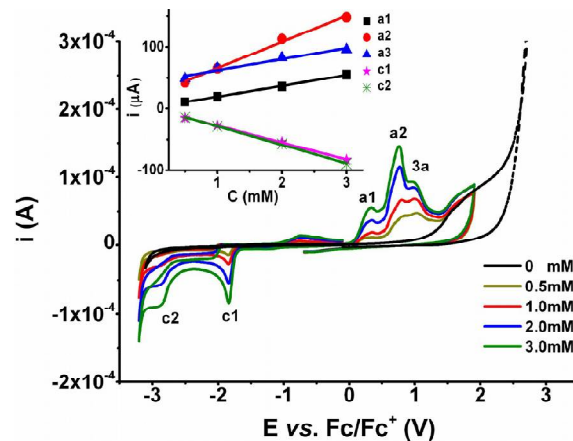


Fig. 7.14 Curbe CV pe electrocul de carbon vitros (diametru de 3 mm) la diferite concentrații în 0,1

0,1 M TBAP/CH₃CN. Inserat: dependențele liniare ale curenților de pic înregistrați (i) în funcție de concentrația lui **L2352** (C)

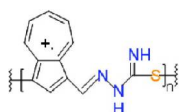
M TBAP/CH₃CN. Inserat: dependențele liniare ale curenților totali de pic înregistrați (i) în funcție de concentrația lui **L2352** (C)

În tabelul 7.4. sunt prezentate ecuațiile curbelor și coeficienții de corelație pentru dreptele obținute. Panta picului a1 ($\sim 18 \mu\text{A} \cdot (\text{mM})^{-1}$) este mai mică decât valoarea absolută a pantei lui c1 ($\sim 27 \mu\text{A} \cdot (\text{mM})^{-1}$), ceea ce înseamnă că procesul a1 este un proces complex în care imediat după prima etapă de oxidare are loc o reacție chimică rapidă.

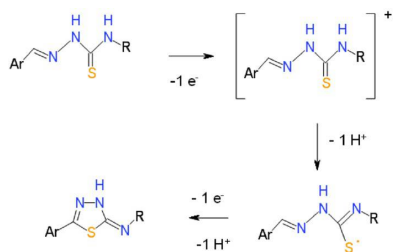
Tabelul 7.4. Ecuațiile depențelor liniare ale curenților de pic (μA) de concentrația lui **L2352** (mM) din experimentele CV și DPV

Metodă Pic	CV		DPV	
	Ecuația dreptei	Coeficient de corelație	Ecuația dreptei	Coeficient de corelație
a1	$i = 1,86 + 17,58 \cdot C$	$R^2 = 0,998$	$i = -0,4 + 1,89 \cdot C$	$R^2 = 0,990$
a2	$i = 23,13 + 42,56 \cdot C$	$R^2 = 0,992$	$i = 0,67 + 3,77 \cdot C$	$R^2 = 0,990$
a3	$i = 44,08 + 18,10 \cdot C$	$R^2 = 0,946$	$i = 2,62 + 1,15 \cdot C$	$R^2 = 0,970$
c1	$i = -0,1 - 27,48 \cdot C$	$R^2 = 0,999$	$i = 0,16 - 9,4 \cdot C$	$R^2 = 0,996$
c2	$i = 1,48 - 30,06 \cdot C$	$R^2 = 0,999$	$i = 1,56 - 3,85 \cdot C$	$R^2 = 0,996$

Atribuirea picurilor anodice raportate în curbele voltametrice (a1, a2, a3) este greu de realizat deoarece atât fragmentele de azulenă și de tiosemicarbazidă se oxidează cu ușurință la potențiale apropiate, iar procesul de oxidare devine neselectiv. Prin pierderea $1e^-$ se pot forma mulți intermediari. Radical-cationii intermediari care rezultă din oxidări se pot combina reciproc la diferite capete care conduc la filme polimerice cu structură nedefinită. O opțiune ar putea implica fragmentul azulenic, ca și în structura limită de mai jos:



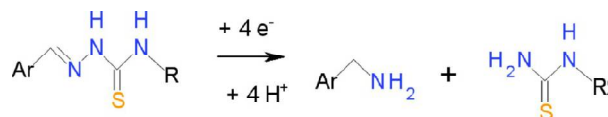
Potențialele redox ale compușilor azulenici variază în funcție de natura substituenților. Grupările aril, cum ar fi fenil, halofenil, etc. stabilizează combinația de tiosemicarbazonă, în timp ce grupările electrodonoare (EDGs) fac acești compuși mai predispuși la oxidare. În ultimul caz, oxidarea este mai puțin selectivă (Schema 7.1) [249].



Schema 7.1.

Derivații azulenici sunt similari cu radicalii fenil substituiți cu EDGs, iar oxidarea grupării de tiosemicarbazonă interferează cu oxidarea fragmentului azulenic, conducând la materiale polimerice, ca și în cazul fenililor puternici donori de electroni, cum ar fi dimetilaminofenil. Toate transferurile de electroni sunt ireversibile.

Primul pic din domeniul catodic poate fi atribuit reducerii fragmentului de tiosemicarbazidă fiind similar cu cel pentru alți derivați arilici tiosemicarbazonici. Patru electroni sunt acceptați la pH neutru, iar reducerea legăturilor C = N și N–N are loc în prima etapă (pic c1) [250].



Este posibil ca primul proces catodic (c1) să corespundă reducerii lui **L2352** la 1-azulenilmetilamină, un compus cu o stabilitate foarte scăzută. Luând în considerare numărul mare de electroni transferați reducerea este, de asemenea, ireversibilă. Acesta ar putea fi redus și mai mult (c2), cu distrugerea structurii azulene.

În figura 7.15 sunt prezentate curbele CV influența pe diferite domenii de baleiaj la concentrația de 2 mM în 0,1 M TBAP/CH₃CN. Pentru picurile din domeniul anodic și catodic nu s-a observat nici un răspuns reversibil.

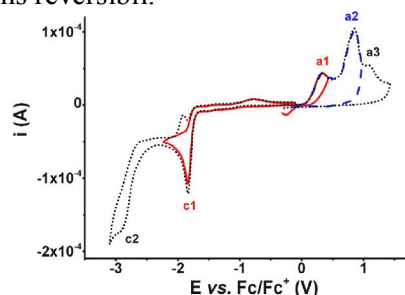


Fig. 7.15. Curbe CV anodice și catodice pe diferite domenii de baleiaj pe electrod de carbon vitros (diametru de 3 mm) în soluții de **L2352** (2mM) în 0,1 M TBAP/CH₃CN

Curbele CV anodice și catodice pe domeniile de potențial ale primului pic anodic și catodic la diferite viteze de baleiaj (0,1–1 V/s) și reprezentarea grafică a curenților de pic în funcție de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj sunt prezentate în figura 7.16. Picurile a1 și c1 au pante absolute similare de cca. 315 $\mu\text{A} (\text{V/s})^{-1/2} (\text{mM})^{-1}$. În intervalul vitezelor de baleiaj investigate, ambele procese sunt ireversibile. În baleiajul retur, se observă că picul c1 are un răspuns notat cu c1', care are o pantă mai mică decât c1. Aceasta este o indicație că c1 este de fapt un proces complex rezultat dintr-un mecanism ECE [245].

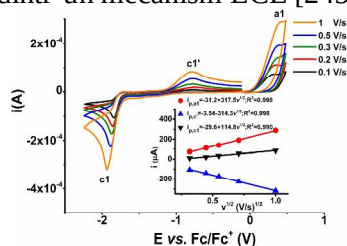


Fig. 7.16. Curbe CV la diferite viteze de baleiaj pe electrod de carbon vitros (diametru de 3 mm) în soluție de **L2352** 2mM în 0,1 M TBAP/CH₃CN. Inserat: Dependențele liniare ale curenților de pic în funcție de pătratul vitezei de baleiaj și ecuațiile lor

CAPITOLUL 8

PREPARARE DE ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLIAZULENE

Principalul interes a fost obținerea electrozilor modificați cu derivați azulenici pentru complexare cu ioni metalici. Polimerizarea electrochimică a derivaților a fost studiată în detaliu. Electrozii de carbon vitros modificați cu filme poli s-au obținut în soluție milimolar folosind ca electrolit suport 0,1 M TBAP/CH₃CN, prin baleiere succesivă sau prin electroliză la potențial controlat (CPE) la diferite sarcini sau potențiale. Curbele CV (0.1 V/s) au reprezentat transferul electrozilor modificați în soluție de 1 mM ferocen. Electrolitul suport folosit în transferul electrozilor a fost 0,1 M TBAP/CH₃CN. Toate potențialele au fost corectate cu potențialul cuplului ferocen/ferociniu (Fc/Fc⁺) care, în condițiile noastre experimentale a fost 0,07 V [242].

8.3. ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLIL2352

Figura 8.9 prezintă curbele CV cu electrod de carbon vitros înregistrate în timpul baleierii succesive de potențiale, în soluții milimolar **L** în 0,1 M TBAP, CH₃CN. Când potențialul a fost baleiat o limită anodică situată în domeniul primului pic a1 (figura 8.9 A) potențialul primul pic este încet deplasat cu creșterea numărul de cicluri. Acest lucru indică faptul că suprafața electrodului este acoperită în trepte cu un film izolator. Într-adevăr, se poate vedea pe suprafața electrodului, la sfârșitul ciclărilor, un film polimeric de culoare maro deschis.

Când limita superioară de baleiere este situată în domeniul de oxidare al proceselor a2–a3 (figura 8.9 B), deplasarea primului potențial de pic a1 este mai pronunțată, iar la sfârșitul baleierii s-au obținut filmele albastre. Cu cât limita superioară a potențialului de baleiere este mai mare, modificarea răspunsului electrochimic între cicluri este mai evidentă (figura 8.9 C). Curenții de pic au scăzut considerabil după numai 2 scanări (figura 8.9 D), în cazul în care limita superioară este mai mare după potențialul de pic a3. Acela înseamnă că electrodul este acoperit mai repede cu un film polimeric neconductor.

În figurile 8.9 B–D, curenții au scăderi importante între cicluri succesive, indicând faptul că filmul depus este destul de izolant, spre deosebire de depunerea eficientă strat cu strat, găsit în cazul altor polimeri conductori pe bază de azulenă.

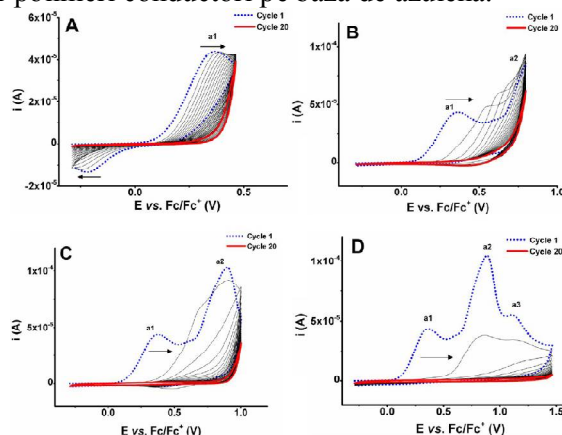


Fig. 8.9. Voltamograme ciclice succesive pe electrod de carbon vitros (diametru de 3 mm) în timpul electropolimerizării oxidative a lui **L2352** (2mM în 0,1 M TBAP/CH₃CN) prin baleierea potențialului între -0,25 V și diferite limite anodice de scanare +0,46V (A), +0,8V (B), +1,0V (C), +1,46V (D)

Deoarece este dificil de a controla cantitatea de sarcină utilizată pentru electropolimerizare prin baleiere și, în consecință, grosimea stratului de polimer, polimerizarea electrochimică a monomerului **L** a fost obținută prin electroliză la potențial

controlat (EPC). Aceasta a fost realizată în soluție 0,1M TBAP acetonitril conținând 2 mM **L**. Potențialele de electropolimerizare au fost alese în cadrul influenței domeniilor lui **L**. Deoarece poly**L** nu prezintă nici o activitate electrochimică, dovada modificării electrodului a fost obținut prin testul redox în soluții (1mM) ferocen în 0,1 M TBAP, CH₃CN. Figura 8.10 prezintă curbele CV de ferocen pe electrozii modificați obținuți prin EPC (la diferite potențiale). Se poate observa că semnalul ferocen este în mod semnificativ modificat de prezența filmului polimeric pe suprafața electrodului. Filmele obținute prin EPC la potențiale pozitive mici au dat cea mai mică schimbare a curentului și potențialului de pic anodic a ferocenului în timp ce cele obținute la potențiale mai mari sunt foarte mult modificate dovedind că filmele sunt izolatoare. Astfel, procesul de transfer de sarcină al speciilor ferocenului asupra electrozilor modificați cu poly**L** depinde de potențialul aplicat în EPC, ceea ce indică un control al migrației prin intermediul filmului polimeric.

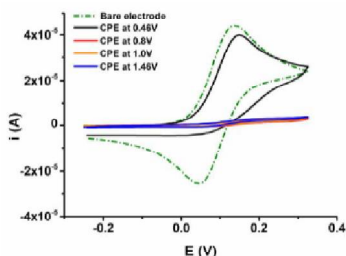


Fig. 8.10. Curbe CV (0,1 V / s) în soluție de ferocen 1mM în 0,1 M TBAP, CH₃CN pentru electrod neacoperit (linia punctată) și pentru electrozii modificați obținuți prin EPC la diferite potențiale folosind sarcina de polimerizare ale 1mC (filme au fost obținute pe electrozi de carbon vitroși cu 3 mm diametru, în soluții de 2mM **L** în 0,1 M TBAP, CH₃CN).

Atunci când se utilizează sarcini mai mari de polimerizare (pentru creșterea grosimii filmului de polymer), există un transport lent de solut peste film, și, în consecință, o scădere de directă de oxidare a ferocenului (Fig.8.11). Prin urmare, la creșterea grosimii filmului, semnalele curentului ale ferocenului sunt mult modificate, în comparație cu semnalul pentru electrodul de carbon vitros neacoperit (inserat în Fig.8.11). Astfel, pentru a ajunge la constante mai mari rapid pentru substrat și electroni, este necesară reducerea grosimii stratului de polymer, în scopul de a avea o structură a filmului mai deschisă, așa cum rezultă din studiile prezentate anterior [245].

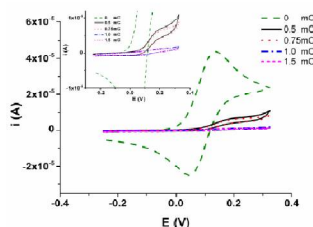


Fig. 8.11. Curbe CV (0,1 V / s) în soluție de ferocen 1mM în 0,1 M TBAP, CH₃CN pentru electrod neacoperit (linia punctată) și pentru electrozii modificați C|poly**L** obținuți prin EPC la diferite sarcini (filmele au fost obținute la potențialul de polimerizare de 1V pe electrozi de carbon vitroși cu diametru 3 mm în soluții **L** 2mM în 0,1 M TBAP, CH₃CN). Inset: detaliul curbele de electrozi modificați

CAPITOLUL 9 CARACTERIZARE DE FILME PE BAZĂ DE POLIAZULENE

9.1. CARACTERIZAREA FILMELOR DE POLIAZULENE PRIN SEM/AFM

Experimentele SEM au fost efectuate pe electrozi modificați cu polyL pentru a se vedea dacă condițiile de polymerizare (potențiale sau sarcinile) influențează morfologia filmelor poliL. Au fost efectuate studii topografice AFM, în scopul de a verifica rugozitatea și grosimea filmelor [245].

9.1.2. Caracterizarea filmelor de poliL2352

Filmele au fost obținute prin EPC la diferite potențiale (3mC sarcina de polymerizare), sau folosind cantități diferite de sarcinii electrice la 1.0V în soluții L (2mM) în 0,1 M TBAP, CH₃CN pe electrozi de carbon vitros (diametru 6 mm).

În tabelul 9.1 sunt prezentate media rugozității suprafețelor electrozilor modificați (Rs) și grosimea filmelor (δ) pentru filmele de poli obținute la diferite potențiale și cantități de sarcină electrică.

Tabelul 9.1. Media rugozității suprafețelor electrozilor modificați (Rs) și grosimea filmelor (δ) pentru filmele de poli obținute la diferite potențiale și cantități de sarcină electrică

Potențial pentru CPE (V)	Q (mC)	Rs (nm)	δ (nm)
0,46	3	1,8	20
1	3	2,4	100
1,46	3	1,0	60
1	2	2,5	60
1	1	2,7	35
1	0,7	2,8	25

Filmele au fost obținute prin EPC la diferite potențiale (3mC sarcina de polymerizare), sau folosind cantități diferite de sarcinii electrice la 1.0V în soluții L (2mM) în 0,1 M TBAP, CH₃CN pe electrozi de carbon vitros (diametru 6 mm).

Aspectul morfologic al filmelor polimerice obținute la diferite potențiale de polymerizare indică o acoperire continuă a electrozilor (vezi figura 9.2. A–C). Cu toate acestea, în ceea ce privește rugozitatea suprafeței (Rs), cea mai mică valoare ($R_s = 1,0$ nm) se obține la potențialul de oxidare a 1.46V. Asta e probabil datorită supraoxidării filmului polyL care apare la acest potențial. La 1.0V, filmul polimeric prezintă cele mai mari Rs-uri cu 2.4nm și pentru filmul obținut la 0.46V Rs este 1.8nm (a se vedea, de asemenea, inserate în figura 9.2. A–C).

Tabelul 9.1 prezintă influența sarcinilor de polymerizare (care determină grosimea filmului polyL) asupra morfologiei polimerului. Cu cât cantitatea de sarcină electrică este în creștere filmele sunt mai groase. Acoperirea electrodului cu filme polimerice este continuă, fără pori, fisuri sau neomogenități evidente la toate sarcinile studiate (vezi figura 9.3 A–D). Suprafața devine rugoasă (de la 2.4nm la 2.8nm) când grosimea filmului de polimer este în scădere, așa cum se poate observa atunci când se examinează în detaliu imaginile AFM (a se vedea, de asemenea, inserții în figura 9.3 A–D) [245].

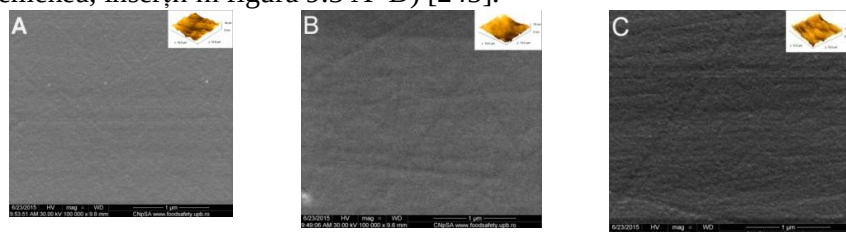


Fig. 9.2. Imaginile SEM ale electrozilor modificați obținuți prin EPC la: (A)+0.46 V, (B) +1,00 V și (C) 1,46 V. Filmele au fost obținute în soluții 2mM L în 0,1 M TBAP, CH₃CN pe discuri de carbon vitros (diametru 6 mm), cu ajutorul sarcinii de polymerizare de 3mC. Inserat: Imaginile AFM corespunzătoare

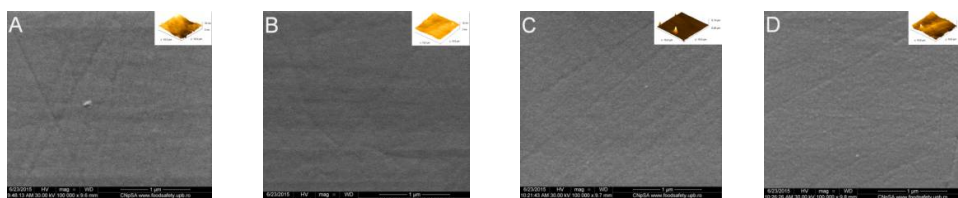


Fig. 9.3. Imaginile SEM ale electrozilor modificați obținuți prin EPC la 1,00 V. Filmele au fost obținute în soluții 2mM L în 0,1 M TBAP, CH₃CN pe discuri de carbon vitros (diametru 6 mm) folosind diferite sarcini de polymerizare: (A) 3mC; (B) 2mC; (C) 1mC și (D) 0.7mC. Inserat: Imaginile AFM corespunzătoare.

9.2. CARACTERIZAREA FILMELOR DE POLIL2352 PRIN EQSM

Acoperirea de electrozilor de carbon vitros a fost evidențiată în continuare prin experimente EQCM la potențial constant. Cantitatea de film de poliL depus pe electrodul de carbon vitros a fost măsurată din variația masei pe unitate de suprafață, prin înregistrarea modificărilor în frecvența de rezonanță a unui oscilator cu cristal de cuarț. Figura 9. 4 prezintă descompunerea (dezintegrarea) actuală în timpul depunerii electrochimice a filmului polyL, realizată prin CPE. Variația de masă rezultată în urma experimentelor EQCM este dată de ecuația Sauerbrey (3.5). În (3.5), Δf este modificarea frecvenței cu cristale de cuarț (Hz), f_0 este frecvența fundamentală a rezonatorului din cristal de cuarț (MHz), Δm este variația de masă cu cristale de cuarț (g/cm²), A este suprafața cristalului (cm²), ρ_q este densitatea de cuarț (g/cm³) și μ_q (g/(cm·s²)) este modulul de forfecare cuarț. Pentru un cristal de 6 MHz, ecuația (3.5) poate fi redusă la (9.1), unde Ψ_f este 0.0815 Hz/ng/cm².

$$-\Delta f = \Delta \cdot m \cdot \Psi_f \quad (9.1)$$

Figura 9.17 A prezintă curba cronoamperometrică înregistrată în timpul polymerizării monomerului L (soluție 2mM în 0,1M TBAP, CH₃CN) la +1.04V. Cronoamperograma (Figura 9, inserată) prezintă două domenii caracteristice: i) saltul curentului (zona I), care este atribuită sarcinii stratului dublu și procesele de oxidare a monomerului, ii) fenomenele de nucleație care au loc simultan și treptat cu creșterea continuă a polymerului (zona II). Modificările frecvenței corespunzătoare în timpul procesului electropolimerizare sunt prezentate în Fig. 9.17B. Frecvența a scăzut în timp, pe când masa depusă pe electrod a crescut în mod corespunzător. După circa 90s, panta frecvenței Δf s-a modificat la o valoare mai mică și este atinsă o limită de aproximativ -2000Hz (Fig. 9.17 B). În aceste condiții, o cantitate de film de polyL $\Delta m = 24.5\mu\text{g} / \text{cm}^2$ rezultată din (relația 9.1).

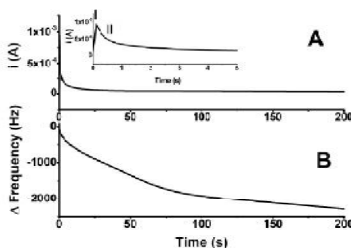


Fig. 9.17. Scăderea curentului în timpul procesului electrochimic de polymerizare condus în 2mM L în 0,1 M TBAP, CH₃CN de CPE la 1 V (A) și curba EQCM obținută simultan (B) cristal piezoelectric acoperit cu un strat de Ti-aur (5.0mm diametru)

Variația de masă totală în experimente EPC prin EQCM se datorează depunerilor de polimer, dar, de asemenea, datorită coordonării speciilor de aur de pe suprafață. Astfel, masa obținută pe electrod de aur este mai mare decât cea de pe electrod de carbon vitros, astfel încât cantitatea de polyL depusă la + 1 V este mai mică de $24\mu\text{g}/\text{cm}^2$ [245].

9.3. CARACTERIZAREA FILMELOR DE POLIL2352 PRIN ESI-MS

Capacitatea monomerului **L2352** de a complexa ionii de Pb (II) și Cd (II) a fost evidențiată prin spectrometrie de masă/electrospray (ESI-MS). Spectrele ESI-MS au fost înregistrate pentru soluțiile apoase echimoleculare de ionii Pb(II) și **L2352** (10^{-3} mol L $^{-1}$ în 1: 1 CH₃CN: H₂O). Spectrele au prezentat semnale atribuite pentru [(**L2352**)₂Pb] (m/z = 665.1 (100%)) (figura 9.18). În cazul ionilor de Cd(II), semnalele ESI-MS corespund formării unor complecși între **L2352** și ioni Cd(II) 2: 1 și 3: 1 (au fost atribuite picurile la m/z = 571.0 (100%) și m/z = 800,0 (100%)) (figura 9.19 și figura 9.20). Aceste rezultate evidențiază în mod clar proprietăți eficiente de legare ale monomerului de azulene **L2352** față de ionii de Pb(II) și Cd(II), în concordanță cu experimentele voltametrice în fază omogenă [245].

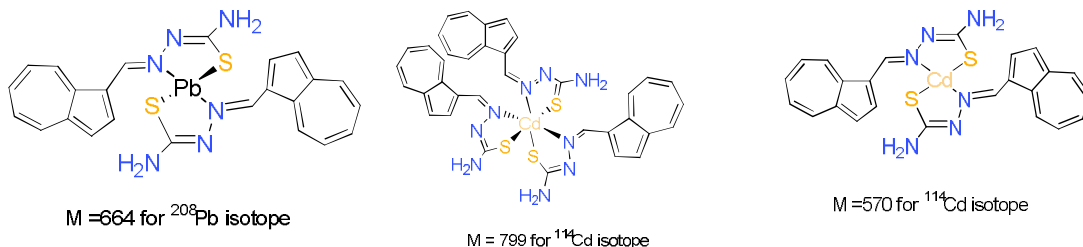
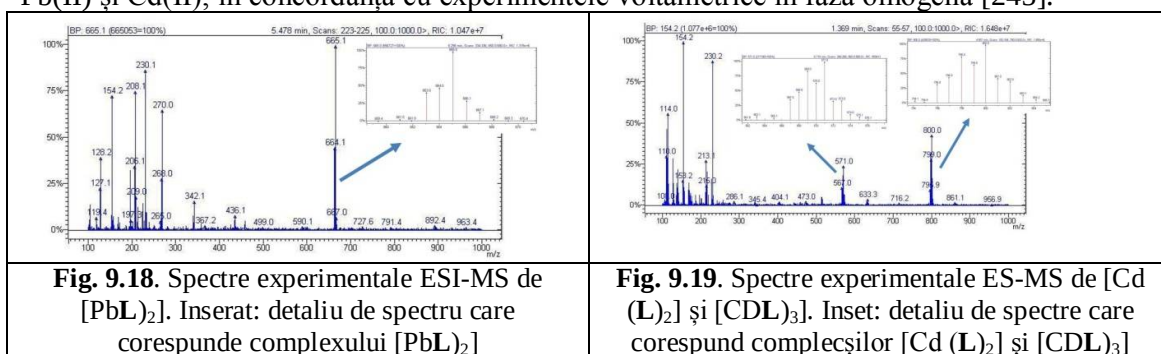


Fig. 9.20. Structuri de coordonare posibile pentru complecși [(PbL)₂], [Cd (L)₂] și respectiv [CdL]₃, atomii H pentru gruparea amino sunt omiși din motive de claritate

CAPITOLUL 10

DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLIAZULENE

Metoda de preconcentrare chimică–stripping anodic a fost utilizată pentru investigarea proprietăților de complexare a electrozilor poli. Ei au fost obținuți din soluții la diferite concentrații în 0,1 M TBAP/CH₃CN prin electroliză la potențial controlat (CPE). Electrozii au fost imersați în soluție apoasă conținând un amestec de ioni de Pb (II), Cd (II), Cu (II) și Hg (II) (la diferite concentrații), proveniți din azotat de plumb (II), Pb(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich, puritate ≥ 99,99%), nitrat de cadmiu (II), Cd(NO₃)₂ x 4H₂O (Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%), acetat de cupru (II), Cu(CH₃COO)₂ x H₂O (Fluka, ≥ 99,0%) și acetat de mercur (II) Hg(CH₃COO)₂ (Sigma-Aldrich, puritate ≥ 99,99%), conducând la complexarea de ioni metalici în polimerul complexant (acumulare chimică în circuit deschis). Apoi, electrodul modificat (clătit) a fost transferat într-o soluție de tampon acetat fără metal. Ionii metalici acumulați au fost reduși la metale zero valente (prin aplicarea unui potențial negativ - suficient pentru a reduce toți ionii

metalici complexați), iar curenții de stripping (redizolvare) corespunzători au fost înregistrați folosind DPV (0,01 V/s). După fiecare determinare electrozul de carbon vitros utilizat pentru detecția de metale a fost curățat cu pastă diamantată [245].

10.2. DETERMINAREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLIL2352

Compușii similari cu tiourea ar putea prezenta un caracter dual de legare pentru anioni și cationi [254]. Luând în considerare interesul nostru în analiza metalelor toxice și grele, a fost studiată capacitatea de legare a lui **L2352** față de ionii de metale grele în maniera omogenă și heterogenă. Ionii de Pb (II), Cd (II), Cu (II) și Hg (II) au fost analizați succesivi în experimentele de complexare, care au utilizat soluție de **L2352** sau electrozi modificați cu poli**L2352**.

10.2.1. Recunoașterea de metale grele cu poli**L2352**

Metoda de preconcentrare chimică–stripping anodic a fost utilizată pentru a investiga proprietățile de complexare ale electrozilor C|poli**L2352**. Ei au fost obținuți din soluții de **L2352** (2mM) în 0,1 M TBAP, CH₃CN la diferite potențiale de polimerizare. Imersarea electrozilor C|poly**L** (timp de 10 minute) în soluție apoasă tampon acetat 0,1 M care conțin un amestec de ionii Pb (II), Cd (II), Cu (II) și Hg (II) (fiecare dintre ele având concentrații de 10⁻⁷ M) a condus la complexarea de ioni metalici în polimerul complexant (acumulare chimică în circuit deschis). Apoi, electrozul modificat (clătit) a fost transferat într-o soluție de tampon acetat fără metal. Ionii metalici acumulați au fost reduși la metale zero valente (prin aplicarea unui potențial negativ - suficient pentru a reduce toți ionii metalici complexați), iar curenții de stripping (redizolvare) corespunzători au fost înregistrați folosind DPV. Curbele de redizolvare tipice prezintă picuri numai pentru Cd(II), Pb(II) și Cu(II), situate la aproximativ -0,76 V; -0,55 V și respectiv -0,35V, (vs. Ag|AgCl) (figura 10.3). Cel mai intens răspuns a fost obținut pentru ionii de Pb(II), ceea ce indică o sesibilitate mai mare pentru Pb(II) în raport cu ceilalți cationici.

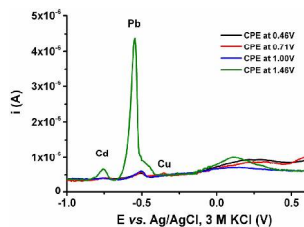


Fig. 10.3. Curbe DPV înregistrate pe electrozi modificați C|poli**L2352** (sarcina de polimerizare 1 mC), obținuți prin EPC la diferite potențiale de polimerizare; Imersare timp de 10 minute în Cd (II), Pb (II), Cu (II) și Hg (II) fiecare la 10⁻⁷ mol L⁻¹ în tampon acetat pH 5,5; reducerea ionilor metalici complexați a fost realizată în tampon acetat (pH 5,5) la -1,2 V timp de 1 min

S-a dovedit că potențialul de polimerizare utilizat în CPE are o influență considerabilă asupra intensității curentului de pic (de stripping). După cum se poate observa în figura 10.3, filmele obținute la 1,46 V au condus la răspunsuri mai mari pentru Cd și Pb (ionii de cupru și mercur nu sunt observați în aceste condiții experimentale). Acest comportament este în concordanță cu studiile anterioare [66] și poate fi explicat prin supra oxidarea filmului polimeric la acest potențial, care duce la creșterea siturilor polimerice complexante (cum ar fi ceto și carboxil). Grupurile suplimentare de legare îmbunătățesc afinitatea polimerului pentru cationi. Experimente suplimentare în ceea ce privește proprietățile analitice ale acestor electrozi modificați sunt în curs.

10.2.2. Recunoașterea de metale grele cu **L2352**

Proprietățile de legare a lui **L2352** de ionul metalic au fost investigate de asemenea, în faza omogenă prin experimente electrochimice în raport cu ionii Pb (II) și respectiv Cd (II). Prin adăugarea unui echivalent de monomer **L2352** în soluție de Pb (II) în tampon a condus la modificarea cu 100 mV a picului de reducere a Pb (II) din CV către potențiale mai negative (de la -0,57V la -0,67V) (figura 10.4). Pentru ionii Cd (II), modificarea potențialului picului de reducere între ionii liberi și complexați este mai mare (148 mV), de la -0,928V la -1,076 V (figura 10.5.). În baleierile inversă, ionii reduși de Cd (II) și Pb (II) prezintă picuri anodice de stripping la potențiale foarte apropiate de -0,68V și -0,42V pentru Cd (II) și respectiv Pb (II). Pentru ambii ioni, aceste picuri de stripping nu sunt afectate de procesul de complexare [245].

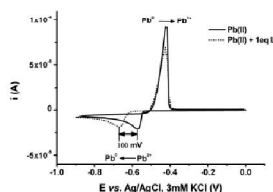


Fig. 10.4. Voltamogramme ciclice (25 mV/s) pe un electrod disc de carbon (diametru 3 mm) înregistrate în tampon acetat (pH 5,5 M) conținând 10^{-4} M Pb (II) în absența (linia continuă) și în prezența (linia punctată) unui echivalent de monomer **L2352**.

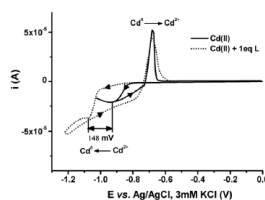


Fig. 10.5. Voltamogrammele ciclice (25 mV/s) pe un electrod disc gol de carbon (diametru 3mm) înregistrate în tampon acetat (pH 5,5; 0,1 M) conținând 10^{-4} M Cd (II) în absența (linia solidă) și prezența (linia punct) unui echivalent monomer **L**.

CAPITOLUL 11

OPTIMIZAREA METODEI ȘI DETERMINAREA PLUMBULUI DIN APA POTABILĂ UTILIZÂND ELECTROZI MODIFICAȚI CU POLIL2352

Celula electrochimică pentru obținerea filmului pe suprafața electrodului a fost conectată la un potențiostat de tip AUTOLAB PGSTAT 302N.

Pentru obținerea filmului pe suprafața electrodului s-a folosit o celulă cu trei electrozi:

- electrod de lucru: electrod de carbon vitros (Metrohm, d = 3 mm);
- electrod de referință: Ag| 10^{-2} M Ag^+ în 0.1 M TBAP/ CH_3CN ;
- contraelectrod: fir de platină;
- electrolit suport: 0.1 M TBAP/ CH_3CN .

Etapele de echilibrare, supraoxidare și determinarea metalelor s-a efectuat în mediu apos folosind o celulă cu trei electrozi conectată la un potențiostat de tip AUTOLAB PGSTAT 302N (electrod de lucru: electrodul de carbon vitros modificat; electrodul de referință: Ag/AgCl, 3 M KCl (Metrohm); contraelectrod: fir de platină; electrolit suport: tampon acetat sau tampon fosfat diferite pH-uri).

Se prepară o soluție de substrat (**azulena L 2352**) de concentrație 1mM (1 mmol/L) prin dizolvarea substratului în electrolitul suport (0,1M TBAP, CH_3CN). Această soluție se introduce în celula electrochimică. Electrozii modificați se obțin prin electroliză la potențial controlat (CPE) potențialul de 1,7 V cu sarcina de 1 mC.

Electrodul modificat electrochimic (ECM) preparat anterior, se introduce într-o celulă ce conține ca electrolit suport tampon acetat pH = 4 (sau tampon fosfat diferite pH-uri, tampon acetat diferite pH-uri). În aceeași celulă se introduce electrodul de referință pentru mediul apos (Ag/AgCl) și contraelectrodul. Pentru echilibrarea ECM în mediul apos se efectuează 15 cicluri între -0.9 V ÷ +0.6 V, viteza de baleiaj 0,1 V/s. Pentru supraoxidarea ECM în mediul apos se efectuează 10 cicluri în domeniul -0,2 V ÷ +1,6 V, cu o viteză de baleiaj de 0,1 V/s. În vederea preconcentrării, electrodul modificat supraoxidat se introduce timp de 25 minute (sau diferiți timpi de complexare) în soluția conținând ioni de Pb la diferite concentrații, sub agitare magnetică (ușoară). După cele 25 minute, se scoate electrodul din soluție, se clătește cu apă distilată și se introduce în celula ce conține electrolit suport pentru mediul apos. După fiecare determinare electrodul a fost curățat cu pastă diamantată și clătit cu acetonitril. Ioni metalici acumulați au fost reduși la metale zero valente (prin aplicarea unui potențial negativ - suficient pentru a reduce toți ionii metalici complexați), iar curenții de stripping (redizolvare) corespunzători au fost înregistrați folosind DPV (0,02 V/s).

Determinările s-au efectuat sub atmosferă de argon la temperatura de 25°C.

11.1. OPTIMIZAREA METODEI

Optimizarea metodei presupune stabilirea experimentală a unor parametri, cum ar fi: timpul de reducere; potențialul de reducere; timpul de complexare; stabilirea pH-ului optim al soluțiilor de tampon acetat respectiv, tampon fosfat.

11.1.1. Optimizarea timpului de reducere

Testele experimentale s-au realizat la concentrația de $[Pb] = 10^{-8}M$ prin imersarea electrodului timp de 10 minute, păstrându-se constant timpul de complexare și variindu-se timpul de reducere astfel : 60 sec ; 120 sec ; 180 sec ; 300 sec, la potențialul de reducere de -1 V, folosind ca electrolit suport tampon acetat pH = 5,5.

În figura 11.1 (A și B) sunt prezentate curbele DPV de stripping pentru concentrația de 2,07 $\mu g/L$ Pb(II) și reprezentarea grafică a curentului de pic în funcție de timpul de reducere.

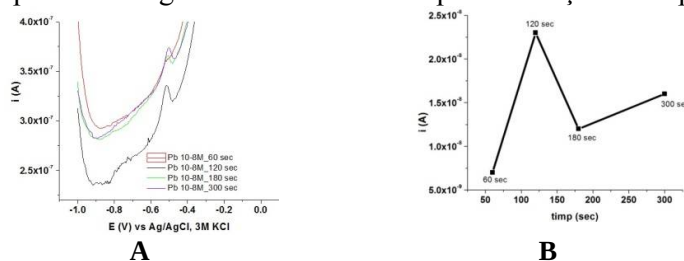


Fig. 11.1. Curbe DPV anodice de stripping înregistrate pe electrozi modificați cu poliL2352 la diferiți timp de reducere cu potențialul de reducere de -1 V după imersarea în tampon acetat 0,1 M pH = 5,5 (acumulare timp de 10 min) la concentrația de $10^{-8} M$ Pb(II) (A); reprezentarea grafică a curentilor de stripping în funcție de timpul de reducere (secunde) (B)

Conform datelor prelucrate și prezentate în figura 11.1, cel mai mare curent s-a obținut la un timp de reducere de 120 secunde.

11.1.2. Optimizarea potențialului de reducere

Testele experimentale s-au realizat la concentrația de $[Pb] = 10^{-8}M$ prin imersarea electrodului timp de 10 minute, păstrându-se constant timpul de complexare, timpul de reducere de 120 secunde, variindu-se potențialul de reducere astfel : -0,8 V ; -0,9 V ; -1,0 V ; -1,1 V ; -1,2 V ; -1,4 V, folosind ca electrolit suport tampon acetat pH = 5,5. Conform datelor prelucrate și prezentate în figura 11.2 (A și B), cel mai bun răspuns s-a obținut la potențialul de reducere de -1,0 V.



Fig. 11.2. Curbe DPV anodice de stripping înregistrate pe electrozi modificați cu poliL2352 cu diferite potențiale de reducere cu un timp de reducere de 120 s după imersarea în tampon acetat 0,1 M pH = 5,5 (acumulare timp de 10 min) la concentrația de 10^{-8} M Pb(II) (A); reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție de potențialul de reducere (B)

11.1.3. Optimizare timpului de complexare

Testele experimentale s-au realizat la concentrația de $[Pb] = 10^{-7}$ M prin imersarea electrodului timp variabil (1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 12 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 minute), păstrându-se constant timpul de reducere de 120 secunde, potențial de reducere de -1.0 V (figura 11.3 A și B). Soluțiile de Pb au fost preparate în apa ultrapură. Pentru o mai bună precizie s-au repetat determinările pentru 15 minute și 20 minute, iar pentru reprezentarea grafică s-a folosit media valorilor. Timpul optim de complexare a fost de 20 minute.

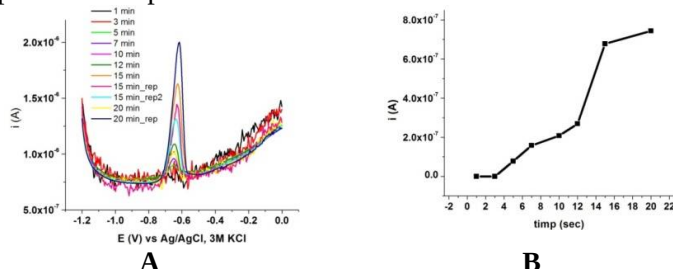


Fig. 11.3. Curbe DPV anodice de stripping înregistrate pe electrozi modificați cu poliL2352 la diferiți timpi de complexare cu un timp de reducere de 120 sec și un potențial de reducere de -1 V după imersarea în tampon acetat 0,1 M pH = 5,5 la concentrația de 10^{-7} M Pb(II) (A); reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție de timpul de complexare (secunde) (B)

Pentru o mai bună precizie s-au repetat determinările, deoarece se pot obține rezultate mai bune cu un timp de complexare mai mare și o repetabilitate a determinărilor mai bună. În figura 11.4 A și B sunt prezentate curbele de stripping pentru diferiți timpi de complexare și reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție de timpul de complexare.

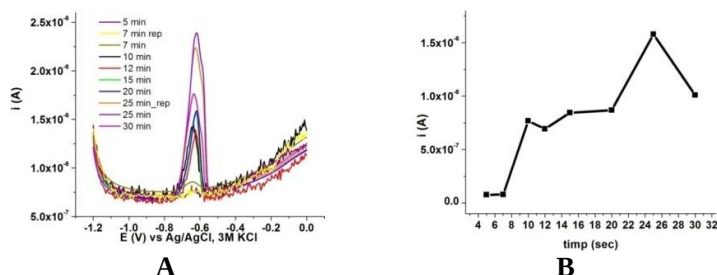


Fig. 11.4. Curbe DPV anodice de stripping înregistrate pe electrozi modificați cu poliL2352 la diferiți timpi de complexare (timp de reducere de 120 sec, potențial de reducere de -1 V) după imersarea în tampon acetat 0,1 M pH = 5,5 la concentrația de 10^{-7} M Pb(II) (A); reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție de timpul de complexare (secunde) (B)

Electrodul a fost imersat timp de 5 min, 7 min, 10 min, 12 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min în soluție apoasă de Pb de concentrație 10^{-7} M. Pentru o mai bună precizie s-au repetat câteva determinări, iar pentru reprezentarea grafică s-a folosit media celor două valori.

Timpul optim de complexare a fost de 25 minute, cu o repetabilitate bună (tabel 11.2).

Tabelul 11.2. Valori obținute pentru repetarea probei cu un timp de complexare de 25 minute

Nr det.	Timp de complexare	i (A)	E (mV)
1	25 min	$1,67 \cdot 10^{-6}$	-621
2	25 min	$1,49 \cdot 10^{-6}$	-621

11.1.4. Stabilirea pH-ului optim pentru stripping

Pentru optimizarea electrolitului suport s-a folosit tampon fosfat și tampon acetat diferite pH-uri. Soluția de Pb [10^{-7} M] s-a preparat din soluția de 10^{-5} M în tampon fosfat diferite pH-uri (5.00; 5.53; 6.01; 6.52; 7.02; 8). De asemenea, s-a realizat și o soluție de Pb de 20,72 μ g/L în apa ultrapură.

Pentru aceste determinări s-au utilizat parametrii optimi:

- timp de reducere: 120 sec;
- potențial de reducere: -1 V;
- timp de complexare: 25 min, agitare magnetică ușoară în soluție de Pb 10^{-7} M în apă ultrapură sau în tampon fosfat diferite pH-uri.

Electrolitul suport folosit pentru această determinare a fost tampon fosfat diferite pH-uri.

În figura 11.5 (A și B) sunt prezentate curbele de stripping anodic pentru optimizarea electrolitului suport și reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție de pH-ul electrolitului suport.

Se observă că cel mai bun răspuns s-a obținut la pH-ul 6, utilizând matrice de apă ultrapură (pic de culoare bleu).

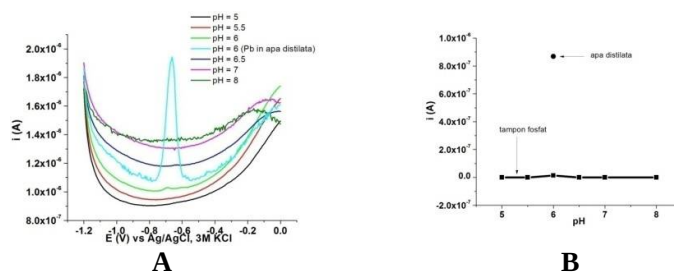


Fig. 11.4. Curbe DPV anodice de stripping înregistrate pe electrozi modificați cu poliL2352 folosind ca electrolit suport tampon fosfat diferite pH-uri (timp de reducere de 120 sec, potențial de reducere de -1 V) (A); reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție pH-ul electrolitului suport (B)

Soluția de 20,72 μ g/L Pb [10^{-7} M] s-a preparat din soluția de 10^{-5} M în tampon acetat de diferite pH-uri (4,03; 4,5; 5,02; 5,51; 6,00; 6,50), precum și în apa ultrapură.

În figura 11.5 (A și B) sunt prezentate curbele DPV ale curenților de stripping folosind tampon acetat diferite pH-uri ca electrolit suport și parametrii optimi (timp de reducere: 120 sec; potențial de reducere: -1 V; timp de complexare: 25 min, agitare magnetică ușoară în soluție de Pb 10^{-7} M în apă ultrapură sau în tampon acetat diferite pH-uri).

Din figura 11.5 A și B, se observă că cel mai bun răspuns s-a obținut la pH-ul 5,5, utilizând matrice de apă ultrapură (pic de culoare verde).

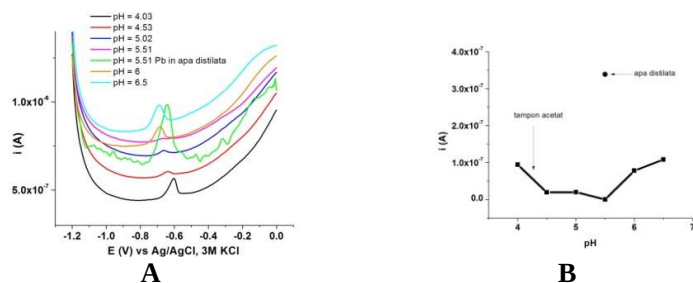


Fig. 11.5. Curbe DPV anodice de stripping înregistrate pe electrozi modificați cu poliL2352 folosind ca electrolit suport tampon acetat diferite pH-uri (A); reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție pH-ul electrolitului suport (B)

Cel mai bun răspuns s-a obținut folosind matrice de apă ultrapură. Pentru optimizarea pH-ului pentru electrolitul suport s-a utilizat tamponul acetat deoarece s-a obținut un răspuns la diferite pH-uri.

În figura 11.6 (A și B) sunt prezentate curbele de stripping anodice folosind ca electrolit suport tampon acetat diferite pH-uri și matrice de apă ultrapură ($\text{Pb(II)} 10^{-7} \text{ M}$) și reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție de pH-ul electrolitului suport.

Pentru aceste determinări s-au utilizat parametrii optimi:

- timp de reducere: 120 sec;
- potențial de reducere: -1 V;
- timp de complexare: 25 min, agitare magnetică ușoară în soluție de Pb 10^{-7} M în apă ultrapură.

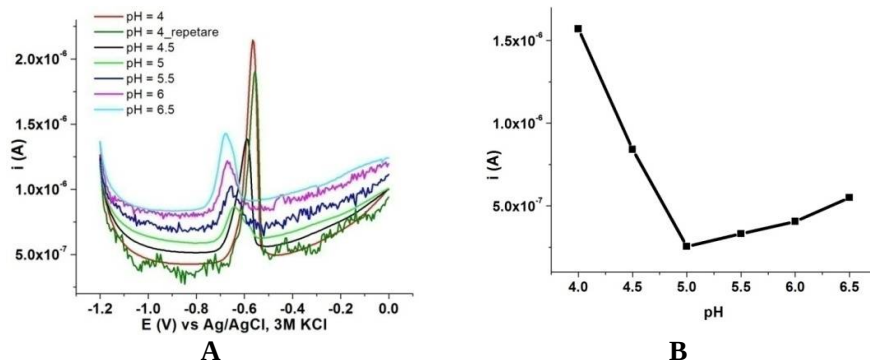


Fig. 11.5. Curbe DPV anodice de stripping înregistrate pe electrozi modificați cu poliL2352 folosind ca electrolit suport tampon acetat diferite pH-uri (A) și matrice de $\text{Pb(II)} 10^{-7} \text{ M}$ în apă ultrapură; reprezentarea grafică a curenților de stripping în funcție pH-ul electrolitului suport (B)

Cel mai bun răspuns s-a obținut pentru pH-ul 4. Pentru mai bună precizie s-a repetat determinarea pentru pH-ul 4, obținându-se un răspuns asemănător (tabelul 11.5). Pentru reprezentarea grafică s-a folosit media celor două determinări.

Tabelul 11.5. Valori obținute pentru repetarea probei la pH-ul 4 folosind ca electrolit suport tampon acetat

Nr det.	pH	i (A)	E (mV)
1	4	$1.67 \cdot 10^{-6}$	-621
2	4	$1.46 \cdot 10^{-6}$	-621

Procedura de lucru aplicată, ținând seama de parametrii de lucru optimizați

Etape:

I. Preparare film: EPC (**sub barbotare de argon**), electrolit suport 0,1 M TBAP/CH₃CN (**EPC 1,7V 1mC**), II. Conditionare : - **echilibrare (-0,9V ÷ +0,6V, 15 cicluri)**, **supraoxidare (-0,2V ÷ +1.6V, 10 cicluri)**, electrolit suport tampon acetat pH = 4 (**cu barbotare de argon**), III. Complexare: **25 minute** agitare magnetică foarte ușoară în soluție de complexare Pb în apa ultrapură (concentrații 10⁻¹⁰ M ÷ 10⁻⁵ M), IV. Stripping: DPV (**cu barbotare de argon**), celula conține tampon acetat de pH 4,0 (**t_{red} = 120 sec, E_{red} = -1,0 V**). Timpul de lucru al unei soluții de etalonare, respectiv proba reală este de aproximativ 45 minute.

11.2. EVALUAREA PARAMETRIILOR DE PERFORMANȚĂ ANALITICI AI METODEI

limitei de detecție (LOD)	limitei de cuantificare (LOQ)	liniarității și stabilirea domeniului de lucru	precizie	repetabilității	preciziei intermediare	acurateții/recuperării
0,36 µg/L	1,20 µg/L	0.621 – 20.7 µg/L	s= 1,26 µg/L	s= 1,26 µg/L Repetabilitatea (r)= 3,54 µg/L RSDr = 12,55%	Xmediu(det.) = 11,02 µg/L s _R =1,83 µg/L Precizia intermediară (Ri) = 5,13 µg/L RSDR=16,61%	Xmediu (cu adaos) = 4,10 µg/L Recuperare = 82,00 % Acuratete = Xmediu – X adaugat = 5,0 – 4,1 = 0,9 µg/L

Rezultat final:	3,33	µg/L	Rezultat final:	12,17	µg/L
Incertitudine compusa:	0,97	µg/L	Incertitudine compusa:	3,09	µg/L
Incertitudine extinsa (2*0.97):	1,94	µg/L	Incertitudine extinsa:	6,18	µg/L
RsDr	12,55	%			
RsDR	16,61	%			
Uex	50,77	%			

11.3. REZULTATE COMPARATIVE PENTRU DETERMINARE DE Pb ÎN PROBE DE APE POTABILE, APE DE SUPRAFAȚĂ

În testele pe probe reale s-au utilizat alături de metoda optimizată alte 3 metode de determinare a Pb-ului: spectrometria de masa cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), absorbția atomică cu cuptor de grafit (ETAAS), spectrometria de emisie optică cu plasmă cuplata inductiv utilizând nebulizator ultrasonic (ICP-EOS-USN).

Curbele de etalonare s-au realizat pe domeniul 10 ÷ 50 µg/L, abscisa (y) reprezentând în fiecare caz o altă mărime. În tabelul 11.8 sunt prezentate valorile abundenței (ICP-MS), absorbanței (ETAAS), înălțimii picului (ICP-EOS-USN), precum și intensitățile curenților (electrochimic).

Tabelul 11.8. Curbele de etalonare (ICP-EOS, ICP-MS, AAS grafit, Electrochimic)

Concentrație ($\mu\text{g/L}$)	ICP-MS Abundență	AAS cuptor grafit Absorbanță	ICP-EOS- USN Înălțime pic	Electrochimic Curent	Abscisa y_i $i=1\div5$
10	91303	0,120	3480	7,36E-07	y_1
20	171790	0,223	6761	1,5E-06	y_2
30	244003	0,334	10306	2,18E-06	y_3
40	338313	0,442	13982	2,92E-06	y_4
50	436188	0,550	17451	3,65E-06	y_5

Pentru a reprezenta cele 4 curbe de etalonare pe același grafic, s-au normalizat valorile abscisei, considerând valoarea de la 10 $\mu\text{g/L}$ ca fiind 1 (y_1/y_1), iar celelalte valori s-au obținut prin împărțirea valorilor y_i la valoarea y_1 .

Pentru realizarea comparării rezultatelor, s-a colectat o proba de apă potabilă, proba care a fost îmbogățită cu 1 $\mu\text{g/L}$ (proba 1); cu 3 $\mu\text{g/L}$ (proba 2) ; cu 4 $\mu\text{g/L}$ (proba 3) ; cu 5 $\mu\text{g/L}$ (proba 4).

Probele au fost analizate ca atare, rezultatele obținute fiind raportate în tabelul 11.10.

Tabelul 11.10. Rezultate comparative concentrație Pb în apa potabilă îmbogățită cu Pb

Concentrație $\mu\text{g/L}$	Proba martor Apă potabilă robinet	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4
ICP-MS	<0,6*	0,94	2,75	3,76	4,40
AAS-cuptor de grafit	<1,0*	0,81	3,17	3,87	4,95
ICP-EOS USN	<0,5*	0,92	2,81	3,72	4,36
Electrochimic	< 1,2*	< 1,2	2,78	3,90	4,35

*Limita de cuantificare specifică fiecărei tehnici analitice aplicate

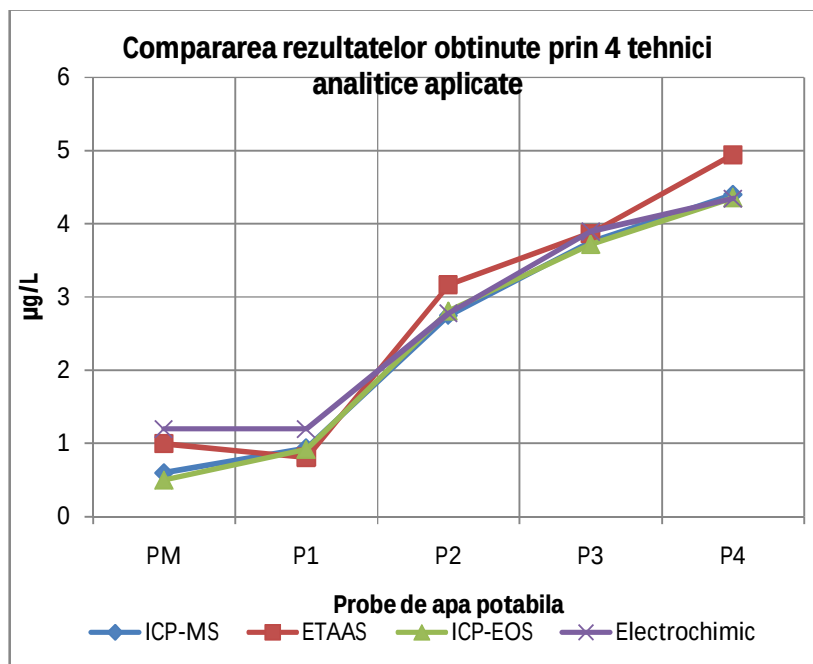


Fig. 11.8. Comparare rezultate obținute pe probe de apă potabilă îmbogățite cu Pb

Din figura 11.8, se poate observa că rezultatele obținute prin cele 4 tehnici analitice aplicate sunt comparabile.

S-au analizat mai multe probe de ape reale: apa de suprafață, apa potabilă, apa din foraje de monitorizare. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 11.11 și în tabelul 11.12.

Tabelul 11.11. Rezultate comparative concentrație Pb în ape de furaj

Concentrație μg/L	F1	F2	F3	F4	F5
ICP-MS	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
AAS-cuptor de grafit	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
ICP-EOS USN	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Electrochimic	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2

F1 ÷ F5 – apa de foraj din puturi de monitorizare ;

Tabelul 11.12. Rezultate comparative concentrație Pb în ape de suprafață și ape potabile

Concentrație μg/L	P1	P2	P3	P4	S1	S2	S3
ICP-MS	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
AAS-cuptor de grafit	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
ICP-EOS USN	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Electrochimic	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2

P1 ÷ P4 – apa potabilă din diverse surse ;

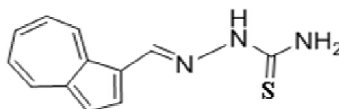
S1, S2, S3 – apa de suprafață județul Ilfov și București.

Concentrația de plumb din cele 12 probe analizate s-a situat în toate cazurile sub limita de cuantificare a metodelor.

CAPITOLUL 12 MICROSENZORI STOCASTICI BAZAȚI PE AZULENA L2352

Senzorii stocastici au fost utilizați recent pentru testarea unor analiți din probe foarte complexe cu un grad de încredere foarte ridicat.

Derivatul azulenenic **L 2352**, s-a utilizat pentru obținerea unui senzor stocastic pe bază de pastă de grafit. Ca analiți model au servit 4 cationi: Cu (II), Pb (II), Hg (II) și Cd (II). Noul senzor a fost folosit ca model pentru demonstrarea comportării stocastice a acestui tip de microsenzori. Au fost determinați cationii metalici din 9 probe de ape reziduale.



Structura derivatului azulenenic **L2352**

12.1. DESIGN-UL SENZORILOR STOCASTICI

Microsenzorul s-a obținut prin amestecarea a 100 mg pastă de grafit (preparată prin amestecarea pulberii de grafit cu ulei de parafină) cu 100 μL soluție de **L2352** (10^{-3} mol/L). Pasta modificată a fost introdusă într-un tub de plastic cu diametrul interior de 200 μm. Lungimea senzorului a fost de 1 cm. Contactul electric între pasta modificată și circuitul

exterior a fost obținut cu ajutorul unui fir de Ag inserat în pasta modificată (figura 12.1). Suprafața microsenzorului a fost reînnoită prin șlefuire pe o folie de aluminiu. Microsenzorul a fost păstrat într-un loc uscat și la temperatura camerei.

Concentrațiile soluțiilor de lucru standard ale cationilor metalici au fost între 10^{-3} și 10^{-15} M. Soluțiile au fost preparate folosind metoda diluțiilor succesive folosind o soluție ce conține 50 ml HNO_3 65% + 1000 ml H_2O , pH = 0,61.

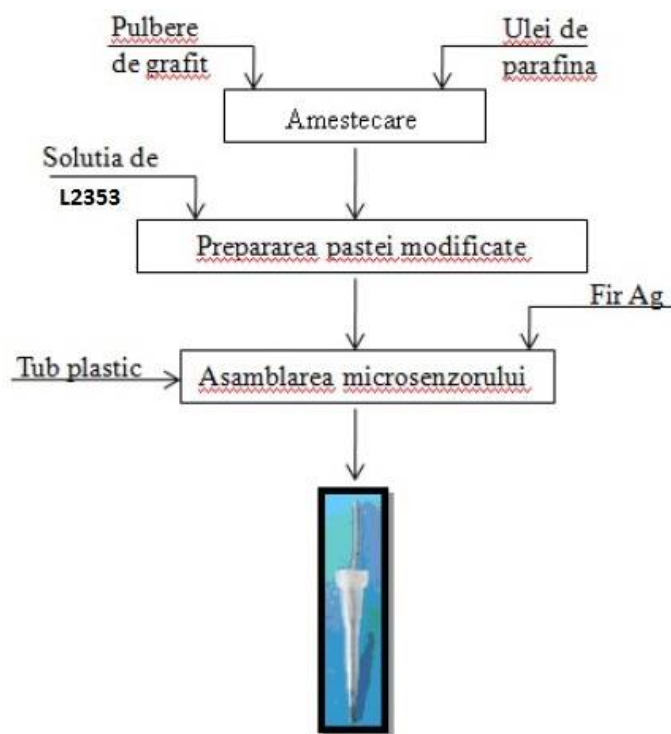


Fig. 12.1. Obținerea microsenzorului stocastic

12.2. APLICAREA METODEI STOCASTICE PENTRU DETERMINAREA IONILOR METALICI

Toate determinările stocastice s-au bazat pe curbele de cronoamperometrie înregistrate la un potențial de 125mV. Concentrațiile soluțiilor standard pentru fiecare ion metalic (Cu (II), Pb (II), Hg (II) și Cd (II)) au fost între 10^{-3} și 10^{-15} mol/L, folosind metoda regresiei liniare s-au obținut ecuațiile de calibrare pentru fiecare metal. Din determinările făcute, pentru fiecare cation în parte, s-au obținut valorile t_{off} și t_{on} pentru analiza calitativă și cantitativă. Din diagrama obținută pe baza cronoamperometriei s-au obținut valorile t_{off} care reprezintă semnatura fiecărui cation analizat (valorile t_{off} , figura 12.2 și tabelul 12.1).

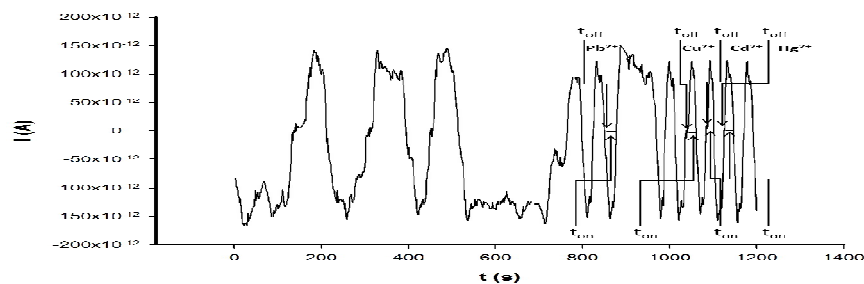
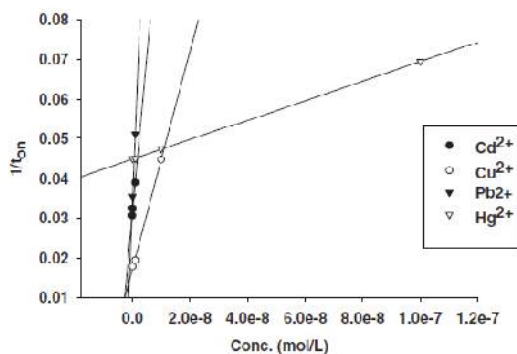


Fig. 12.2. Diagrama obținută pentru analiza simultană a Cu(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) dintr-o probă de apă reziduală**Tabelul 12. 1.** Caracteristicile de răspuns pentru microsenzorii stocastici folosiți pentru analiza Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ și Pb²⁺

Cation	t _{off} (s)	Ecuția de calibrare și coeficientul de corelație*	Domeniul liniar de concentrație (mol/L)	Sensibilitatea (s ⁻¹ mol L ⁻¹)	Limita de determinare (mol/L)
Cu ²⁺	1.9	1/t _{on} = 0.017 + 2.74x10 ⁶ xC r = 0.9995	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁸	2.74x10 ⁶	1.00x10 ⁻¹⁰
Hg ²⁺	2.7	1/t _{on} = 0.045 + 2.47x10 ⁵ xC r = 0.9999	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁷	2.47x10 ⁵	1.00 x 10 ⁻¹⁰
Cd ²⁺	3.3	1/t _{on} = 0.031 + 7.90x10 ⁶ xC r = 0.9936	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁹	7.90x10 ⁶	1.00 x 10 ⁻¹¹
Pb ²⁺	2.2	1/t _{on} = 0.033 + 1.82x 10 ⁷ x C r = 0.9977	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁹	1.82x10 ⁷	1.00 x 10 ⁻¹¹

*1/t_{on} <s⁻¹> și C <mol/L>

Pentru analiza cantitativă, valorile obținute pentru 1/t_{on} (figura 12.2, 12.3) au fost reprezentate grafic în funcție de concentrația fiecărui cation (1/t_{on} = A + B × Conc_{cation}). Concentrațiile necunoscute ale cationilor metalici au fost determinate prin introducerea valorilor 1/t_{on} în diagramele obținute din curba de calibrare. Toate determinările au fost efectuate la 25°C.

**Fig. 12.3.** Graficele curbelor de calibrare obținute cu senzorul stocastic bazat pe L2352 utilizat pentru testarea de Cd (II), Cu (II), Pb (II) și Hg (II)

12.3. CARACTERISTICILE RĂSPUNSULUI MICROSENZORULUI STOCASTIC FOLOSIT PENTRU ANALIZA SIMULTANĂ DE Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II)

Semnăturile cationilor metalici (valorile t_{off}) determinate folosind microsenzorii stocastici propuși, sunt prezentate în tabelul 12.1. Valorile t_{on} obținute servesc pentru obținerea celorlalte caracteristici de răspuns: domeniul liniar de concentrație, limita de determinare, ecuația de calibrare și sensibilitatea. Graficele curbelor de calibrare sunt prezentate în figura 12.3.

Pentru Cu (II) și Hg (II) s-au obținut limite de determinare de 100 pmol/L, iar pentru Cd (II), Pb (II) 10 pmol/L. Pentru toți cei patru cationi s-au obținut sensibilități ridicate (Tabel 12.1). Semnăturile diferite înregistrate pentru cei patru cationi fac posibilă determinarea lor simultană, ceea ce conferă senzorului selectivitate.

Microsenzorul stocastic propus este de încredere și reproductibil. Cinci paste diferite (electrozi de lucru) au fost pregătite și testate pe o perioadă de 30 zile. Valorile deviației standard relative (RSD (%)) înregistrate pentru sensibilitate pentru acești senzori pe bază de pastă de grafită, pentru o perioadă de 30 de zile au fost mai mici decât 1,00%.

12.4. RECUNOAȘTEREA Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) ÎN PROBELE DE APĂ REZIDUALĂ

Principala aplicație analitică a noului microsenzor stocastic este pentru recunoașterea ionilor metalici Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) în probele de apă reziduală. Nu este necesară o pretratare a probelor, deoarece răspunsul este independent de complexitatea matricei. Prin urmare, s-au folosit probele de ape uzate ca atare furnizate de către Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială (INCD ECOIND). Probele de apă au fost analizate prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICPMS) pentru Cu (II), Pb (II), și Cd (II), iar Hg (II) a fost determinat cu ajutorul unui spectrofotometru cu fluorescență atomică. S-au efectuat teste de recuperare pentru fiecare cation în prezența altora. S-au obținut următoarele rezultate pentru: Cu (II) $98,72 \pm 0,07\%$; Cd (II) $98,99 \pm 0,05\%$, Pb (II) $99,00 \pm 0,05\%$, iar Hg (II) $99,02 \pm 0,04\%$. Aceste rezultate au demonstrat faptul că acești cationi bivalenți pot fi determinați unul în prezența celorlalți cu ajutorul senzorului stocastic propus.

Tabelul 12.2. Determinarea Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} în probe de apă reziduală

Nr probă	Metoda folosită	Ioni metalici (MC)			
		Cu^{2+} (mg/L)	$\text{Hg}^{2+,\diamond}$ (mg/L)	Cd^{2+} (mg/L)	Pb^{2+} (mg/L)
1	ICP*	0.195	***	0.033	0.013
	Stocsens	0.193 ± 0.002	0.0027 ± 0.0003	0.036 ± 0.004	0.013 ± 0.002
2	ICP*	0.319	***	0.045	0.036
	Stocsens	0.318 ± 0.003	0.0012 ± 0.0002	0.040 ± 0.003	0.031 ± 0.002
3	ICP*	0.235	***	0.037	0.002
	Stocsens	0.227 ± 0.003	0.0026 ± 0.0004	0.034 ± 0.002	0.0020 ± 0.0004
4	ICP*	0.141	***	0.048	0.044
	Stocsens	0.132 ± 0.004	0.0019 ± 0.0004	0.047 ± 0.003	0.043 ± 0.001
5	ICP*	0.173	***	0.008	0.025
	Stocsens	0.158 ± 0.003	0.0028 ± 0.0003	0.0075 ± 0.0004	0.023 ± 0.002
6	ICP*	0.275	***	0.0092	0.011
	Stocsens	0.308 ± 0.005	0.0026 ± 0.0003	0.010 ± 0.003	0.011 ± 0.003
7	ICP*	0.193	***	0.0064	0.045
	Stocsens	0.189 ± 0.003	0.0012 ± 0.0003	0.0060 ± 0.0003	0.046 ± 0.003
8	ICP*	1.11	***	0.212	0.029
	Stocsens	1.060 ± 0.003	0.0083 ± 0.0004	0.200 ± 0.004	0.024 ± 0.004
9	ICP*	1.12	***	0.292	0.024
	Stocsens	1.320 ± 0.003	0.0020 ± 0.0004	0.240 ± 0.003	0.025 ± 0.004

*ICP – metoda standard; Stocsens = rezultate obținute utilizând senzori stocastici; $\diamond$ metoda de spectrometrie de fluorescență atomică folosită pentru detecția Hg(II); *** – cantitatea de Hg(II) nu a putut fi determinată folosind această metodă

În tabelul 12.2 sunt prezentate rezultatele a nouă probe de apă obținute cu microsenzorul stocastic. S-au obținut corelații bune între metodele spectrofotometrice și senzorii stocastici. Concentrația de Hg (II) a fost prea mică în probele de apă și de aceea nu s-a putut determina prin metoda clasică, dar folosind metoda stocastică s-au obținut valorile acesteia. Valorile RSD-ului (%) dovedesc fiabilitatea determinărilor.

Testul de recunoaștere efectuat pentru nouă probe au demonstrat că există o bună corelație între datele obținute prin utilizarea metodelor standard și a noii metode de analiză

propușe în această teză. Mecanismul de detectare al senzorului stocastic propus, a crescut selectivitatea, sensibilitatea și fiabilitatea generală a acestui tip de analiză. În comparație cu alte tipuri de analiză, cum ar fi analiza prin stripping, în care potențialele redox (dependente de compoziția matricii) pot fi utilizate pentru analiza calitativă, utilizarea porilor și a semnelor pentru metale au crescut fiabilitatea analizei calitative, matricea neinfluențând în nici un fel analiza calitativă și cantitativă [246].

CONCLUZII

C1. CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat a condus la obținerea de noi senzori pe bază de derivați azulenici pentru determinarea metalelor grele din apă.

S-au caracterizat electrochimic nouă derivați azulenici (z)-etil3- (azulen-1-il) -2-nitroacrilat (**L2184-2**), (z)-5-(azulen-1-il)metilen)-2-tioxotiazolidin-4-on (**L2349**), (2e)-2-(azulen-1-ilmetiliden) hidrazincarbonat (**L2352**), (e)-2-(azulen-1-ildiazol)-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (**L2363**), (e)-2-(azulen-1-ilmetilen)hidrazincarbonat (**L2366-2**), 2-(azulen-1-ilmetilen) propanbis(tioat) s,s, dietil (**L2370-2**), (e)-5-fenil-2-(4, 6, 8-trimetilazulen-1-ildiazol)-1, 3, 4-tiadiazol (**L2372**), z)-2-tioxo-5-((4,6,8-trimetilazulen-1-il)metilen)-tiazolidin-4-on (**M538**), (z)-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)metilen)-2-tioxotiazolidin-4-on (**M540**) analizând comportamentul redox în ambele domenii de potențial anodic și catodic. Pentru compușii **L2184-2**, **L2352**, **M538**, **M540** s-au calculat și valorile coeficienților de difuzie din dependentele curenților de pic anodic de viteza de baleiaj folosind ecuația Randles-Sevcik.

Pentru acești derivați azulenici (**L2184-2**, **L2349**, **L2352**, **L2366-2**, **L2370-2**, **L2372**, **M538**, **M540**) și pentru poli((z)-5-(azulen-1-ilmetilen)-2-tioxoimidazolidin-4-onă)) (poli**L2353**), poli((z)-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)metilen)-2-tioxoimidazolidin-4-onă)) (poli**M541**) s-au obținut electrozi modificați prin ciclări succesive la diferite potențiale anodice sau prin electroliză la potențial controlat la diferite sarcini și potențiale anodice. Filmele au fost puse în evidență prin transferul electrozilor modificați în soluții de ferocen; semnalul electrodului modificat a fost găsit alterat în comparație cu electrodul nemodificat. Modificarea a fost dependentă de potențialul și sarcina aplicată în decursul preparării. Valorile de potențial aplicate și sarcinile care au condus la modificările cele mai importante ale semnalului au fost alese pentru prepararea electrozilor modificați care au fost testați ulterior pentru proprietățile de complexare.

Electrozii modificați cu poli**L2349**, poli**L2352**, poli**M541** s-au caracterizat și prin SEM/AFM. Pe suprafața lor s-a observat un strat uniform cu insule, nanoclusteri, filme colorate.

Experimentele ESI-MS au arătat stoechiometrii diferite pentru complexii formați din **L2352** și ioni Cd (II) și Pb(II), evaluarea electrozilor modificați cu poli**L2352** ca materiale.

S-au stabilit ecuațiile curbelor de calibrare și parametrii analitici (limita de detecție, limita de cuantificare, precizia, repetabilitatea, precizia intermediară, acuratețea/recuperarea, incertitudinea de măsurare) pentru electroanaliza de Pb(II).

Electrozii modificați au fost testați la diferite concentrații de amestec de metale (Pb(II), Cd(II), Cu(II), Hg(II)) folosind ca electrolit suport tampon acetat 0,1 M pH = 5,5 sau diferite pH-uri, folosind metoda de preconcentrare și stripping anodic. Pentru toți electrozii modificați s-au obținut răspunsuri bune. Pentru **L2184-2** s-a obținut o limită de detecție de 10^{-10} M, pentru **M541** o limită de detecție de 10^{-8} M, iar pentru **L2352** de 10^{-7} M. Acești compuși pot fi utilizați pentru obținerea de senzori pentru detecția metalelor la concentrații mici. O limită de detecție mai ridicată (10^{-6} M) s-a obținut pentru compușii poli(z)-2-tioxo-5-((4,6,8-trimetilazulen-1-il)metilen)imidazolidin-4-onă (poli**M539**), **M538**, putând fi

folosiți pentru senzori pentru determinarea metalelor din ape uzate. Cel mai bun răspuns s-a obținut pentru ioni de plumb.

În cadrul tezei s-a realizat studiul de optimizare a metodei pentru determinarea plumbului din apă potabilă și alte tipuri de ape (de foraj, de suprafață) folosind electrozi modificați cu poli**L2352**. Metoda electrochimică s-a comparat cu alte trei metode și anume: spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), absorbția atomică cu cuptor de grafit (ETAAS), spectrometria de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv utilizând nebulizator ultrasonic (ICP-EOS-USN). Metoda de determinare a ionilor de plumb utilizând voltametria de stripping cu electrozi modificați cu **L2352** permite determinarea conținutului de plumb din ape având conținut scăzut de plumb. Metoda poate fi utilizată pentru determinarea Pb(II) din ape de suprafață, ape uzate, însă pentru determinarea din apă potabilă nu prezintă caracteristici de performanță necesare, respectiv: precizie mai mică de 1 µg/L, precizia pentru metoda noastră este 1,83 µg/L.

Senzorii stocastici (folosind ca modificador **L2352**) s-au utilizat pentru detectarea Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) din ape reziduale. Microsenzorul a prezentat caracteristici de răspuns bun pentru analiza acestor cationi: limite mici de determinare (10 pmol/L și 100 pmol/L), sensibilitate ridicată și selectivitate ridicată (dată de diferențele semnăturilor cationilor). Testul de recunoaștere efectuat pentru nouă probe au demonstrat că există o bună corelație între datele obținute prin utilizarea metodelor standard și metoda nouă de analiză.

C2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Contribuții originale aduse acestei teze de doctorat sunt următoarele:

- caracterizarea electrochimică a unor derivați azulenici și obținerea de electrozi modificați;
- caracterizarea electrozilor modificați prin SEM, AFM, EQCM;
- detectarea ionilor de metale grele folosind electrozi modificați cu derivați azulenici la concentrații mici;
- optimizarea metodei de determinare a plumbului din ape, care a permis detectarea ionului în apă potabilă și alte tipuri de ape (de foraj, de suprafață) cu electrozi modificați cu poli**L2352**;
- determinarea ionilor de Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) din ape reziduale folosind metoda stocastică.

C3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Teza de doctorat elaborată deschide perspective legate de:

- caracterizarea de noi derivați azulenici pentru obținerea electrozilor modificați;
- caracterizarea filmelor polimerice complexante prin SEM/AFM, etc;
- obținerea de noi senzori pentru detectarea metalelor din diferite probe;
- optimizarea metodei pentru determinarea metalelor prin metode electrochimice și stocastice pentru alți derivați azulenici.

ANEXE

A.1. ARTICOLE PUBLICATE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT

1. G.-O. Buica, L. Birzan, V. Tecuceanu, A.C. Razus, **G.-L. Arnold**, E.-M. Ungureanu, *Modified Electrodes Based on Poly [(2E)-2-(Azulen-1-ylmethylidene)*

- hydrazinecarbothioamide] for Heavy Metal Ions Complexation, ELECTROANALYSIS, 2017, 29, 93 – 102. **FI= 2.471, SRI = 0,153 (0.919),**
2. E. Diacu, G.-O. Buica, I. Chilibon, L. Birzan, **G.-L. Arnold**, E.-M. Ungureanu, *Chemically Modified Electrodes Based on 5-(Azulen-1-yl)methylene)-2-thioxothiazolidin-4-one*, Journal of Solution Chemistry, November 2016, Volume 45, Issue 11, pp 1588–1597, **FI= 1.256, SRI = 0,083 (0,500)**
3. **G.-L. Arnold**, R.-I. Stefan-van Staden, I. Moldoveanu-Ionita, E.-M. Ungureanu, L.-R. Popescu-Mandoc, *Azulene Based Stochastic Microsensor*, Journal of the Electrochemical Society, 163 (10) B563-B566 (2016). **FI= 3.014, SRI = 1.797 (1.797)**
4. L.R. Popescu, **G.L. Arnold**, E.M. Ungureanu, M. Iordache, L.F. Pascu, C.B. Lehr, *Electrochemical Studies for New Azulene Compounds*, REV.CHIM.(Bucharest) 67, No. 8, 2016, **FI = 0.956, SRI = 0,0305 (0.183).**
5. L. Birzan, M. Cristea, C. C. Draghici, V. Tecuceanu, M. Maganu, A. Hanganu, **G.-L. Arnold**, E.-M. Ungureanu, A. C. Razus, *1-vinylazulenes e potential host molecules in ligands for metal ion detectors*, Tetrahedron 72 (2016) 2316-2326, **FI = 2.645, SRI = 0.128 (1,154).**
6. C. Cioates (Negut), E-M Ungureanu, **G.-L. Arnold**, C. Tanase, L. Birzan, *Electrochemical characterization of two oleamide analogues anti-obesity agents*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia (STUDIA UBB CHEMIA), LX (3), 2015 (p. 77-85), **FI = 0.191, SRI = 0,021 (0.105).**
7. **G.-L. Arnold**, I.G. Lazar, E.-M. Ungureanu, G.-O. Buica, L. Birzan, *New azulene modified electrodes for heavy metal ions recognition*, Bulgarian Chemical Communications, Bulgarian Chemical Communications, Volume 49 Special Issue C (pp. 205 – 210) 2017 **FI = 0.229, SRI = 0.192 (0.192),**
8. I.G. Lazar, E. Diacu, **G.-L. Arnold**, E.-M. Ungureanu, G.-O. Buica, L. Birzan, *Synthesis and characterization of poly(azulene-thiophene vinyl pyrylium) salt*, Bulgarian Chemical Communications, Bulgarian Chemical Communications, Volume 49 Special Issue C (pp. 227 – 232) 2017, **FI = 0.229, SRI = 0,032 (0.192)**
9. **G.-L. Arnold**, I.-G. Lazar, G.-O. Buica, E.-M. Ungureanu, L. Birzan, *New Azulene Based Modified Electrodes For Heavy Metals Sensing*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 79, Iss. 2, 2017, pag. 89 – 100.

FI cumulat (poz. 1+2+3+4+5+7) = 10.57, SRI cumulat (poz. 1+2+3+4+5+7) = 2.38

A.2. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT

1. **G.-L. Arnold**, E-M Ungureanu, C. Cioates (Negut), C. Tanase, L. Birzan, *Characterization of several oleamide analogues anti-obesity agents by electrochemical methods*, The International Workshop "FOOD CHEMISTRY & ENGINEERING", Univ. Ovidius Constanța, May 15 2015, KN-4.
2. **G.-L. Arnold**, C. Negut (Cioates), E-M Ungureanu, *On the electrochemical behaviour of oleamides*, 5th Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry South - East Europe Institute of Electrochemistry and Energy Systems at the Bulgarian Academy of Sciences (IEES-BAS) Sofia, Bulgaria, June 7, 2015, SS-O-06.
3. M. Pelmus, M. Dina Stănescu, E.-M. Ungureanu, **G.-L. Arnold**, L. Tarko, *Electrochemical and QSPR investigations of some phenols and aromatic amines*, 5th Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry South - East Europe Institute of Electrochemistry and Energy Systems at the Bulgarian Academy of Sciences (IEES-BAS) Sofia, Bulgaria, June 7, 2015, SS-O-01. -EAST EUROPE RIU PRAVETS | PRAVETS, BULGARIA, 7-11 JUNE, 2015, PEA-O-01.
4. C. Negut, E.-M. Ungureanu, C. Tanase, **G.-L. Arnold**, F. Harja, *Electrochemical characterization of some obesity regulation n oleoylamides*, 5TH International Symposium On

Electrochemistry South-East Europe Riu Pravets | Pravets, Bulgaria, 7-11 June, 2015, MOE-P-01.

5. **G.-L. Arnold**, M.R. Bujduveanu, M. Cristea, E. Diacu, E.-M. Ungureanu, L. Birzan, *Chemically modified electrodes based on polyazulene for heavy metals detection*, 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE19), Sibiu, Romania 2-5 September 2015, S3-149-OP.

6. **G.-L. Arnold**, E.-M. Ungureanu, E. Diacu, G.-O. Buica, *Modified electrodes based on (Z)-5-((5-Isopropyl-3,8-Dimethylazulen-1-yl)methylene)-2-Thioxoimidazolidin-4-one for heavy metal ions*, International Conference Chimia 2016 “New Trends In Applied Chemistry”, Univ. Ovidius Constanța, May 26-28 2016, PB-2.

7. G.-O. Buică, E.-M. Ungureanu, L. Bîrzan, **G.-L. Arnold**, *Films based on azulene-thiourea-like for heavy metals ions complexation*, 16th International Conference on Electroanalysis (ESEAC), Bath, UK, 12-16 June 2016, P16.

8. E.-M. Ungureanu, G.-O. Buica, E. Diacu, L. Birzan, **G.-L. Arnold**, *Azulene-Thiourea-Like Chemically Modified Electrodes for Heavy Metal Ions Detection*, The 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 21-26 August, 2016, The Hague, The Netherlands, Ps01-050.

9. **G.-L. Arnold**, E.-M. Ungureanu, G.-O. Buica, I.-G. Lazar, L. Birzan, *Modified Electrodes based on 2-thioxo-5-((4,6,8-trimethylazulen-1-yl)methylen)imidazolidin-4-one for Heavy Metal Ions Detection*, The 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 21-26 August, 2016, The Hague, The Netherlands, Ps15-020.

10. **G.-L. Arnold**, M.-R. Bujduveanu, E.-M. Ungureanu, *Chemically modified electrodes based on (z)-2-thioxo-5-((4,6,8-trimethylazulen-1-yl)methylene)thiazolidin-4-one for heavy metals ions detection*, 3rd International Conference on Analytical Chemistry (ROICAC), Iasi, Romania, August 28 – 31, 2016, P12YN – **best poster premiu**.

11. E. Diacu, I.G. Lazar, E.-M. Ungureanu, **G.-L. Arnold**, L. Birzan, *Détection voltammetrique des métaux lourds des eaux de surface en utilisant des electrodes modifiées avec perchlorate de poly (2,6-bis ((e)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)-4-(4,6,8-trimethylazulene-1-yl)pyrylium*, 3rd International Conference on Analytical Chemistry (ROICAC), Workshop Atelier scientifique Nouveaux Matériaux pour la Reconnaissance Electrochimique des Minéraux et des Espèces Biologiques (NOMARES), Iasi, Romania, August 28 – 31, 2016, P1N.

12. A. Oprișanu, **G.-L. Arnold**, E.-M. Ungureanu, L. Bîrzan, *Electrodes chimiquement modifiées basées sur le perchlorate de 4-(azulen-1-yl)-2,6-bis ((e)-2-(2-yl furan) de vinyl)pyrylium pour la détection des ions de métaux lourds*, 3rd International Conference on Analytical Chemistry (ROICAC), Workshop Atelier scientifique Nouveaux Matériaux pour la Reconnaissance Electrochimique des Minéraux et des Espèces Biologiques (NOMARES), Iasi, Romania, August 28 – 31, 2016, P4N.

13. **G.-L. Arnold**, I.G. Lazar, E.-M. Ungureanu, E. Diacu, *Electrochemical Characterization of 4-(azulen-1-yl)-2,6-bis((E)-2-(thiophen-3-yl)vinyl)pyrylium in View of Heavy Metals Detection in Water Samples Using Modified Electrodes*, 19th International Symposium “Environment and Industry, 13-14 October 2016, PLT9.

14. L.R. Popescu, E.-M. Ungureanu, M. Iordache, L.F. Pascu, **G.-L. Arnold**, *Studii electrochimice privind testarea de noi materiale nanocompozite utilizate pentru elaborarea de senzori electrochimici*, A XXXIV-a Conferință Națională de Chimie Călimănești – Căciulata, 4-7 October 2016 Călimănești-Căciulata, Vâlcea, Romania, P.S.IV. – 14.

15. E.-M. Ungureanu, G.-G. Vasile, **G.-L. Arnold**, L. Birzan, G.-O. Buica, *Electrochemical determination of lead in water samples using modified electrode based on polyazulene derivatives*, 17 International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, 27 June – 6 July 2017, Albena, Bulgaria.

A.3. TUTORIAT CONFERINȚE ȘTIINȚIFICE STUDENȚEȘTI

1. Petruța Mocanu, Cornelia Dumitru, Valentina Ștefan, *Studii electrochimice de derivați vinilici heterociclici de azulen*, Sesiunea de Comunicari Științifice a Studentilor de la Cercul de Chimie Fizica Aplicata si Electrochimie, FCASM, Universitatea Politehnica din Bucuresti, coordonator: E.-M. Ungureanu, **G.-L. Arnold**, 15 Mai 2015.
2. Alina Mihaela Constantin, an 3 CATB Emilia-Julia Deliu-Guteanu, an 3 CISOPC, *Investigații electrochimice ale oleamidelor*, Sesiunea de Comunicari Științifice a Studentilor de la Cercul de Chimie Fizica Aplicata si Electrochimie, FCASM, Universitatea Politehnica din Bucuresti, coordonator: E.-M. Ungureanu, C. Neguț, **G.-L. Arnold**, 15 Mai 2015.
3. Alexandru Sebastian Iorgu, Radu Iulian Lăudat, *Studii electrochimice de derivați azulenici*, Sesiunea de Comunicari Științifice a Studentilor de la Cercul de Chimie Fizica Aplicata si Electrochimie, FCASM, Universitatea Politehnica din Bucuresti, coordonator: E.-M. Ungureanu, **G.-L. Arnold**, 13 Mai 2016.
4. Dumitru Silvia Corina, Nistor Constantin, *Electrozi pe bază de poliazulene pentru detecția metalelor grele*, Sesiunea de Comunicari Științifice a Studentilor de la Cercul de Chimie Fizica Aplicata si Electrochimie, FCASM, Universitatea Politehnica din Bucuresti, coordonator: E.-M. Ungureanu, M.-R. Bujduveanu, **G.-L. Arnold**, 12 Mai 2017.
5. Cojocar Denisa-Mihaela, Tureac Denisa-Georgiana, *Caracterizarea electrochimică a unui derivat azulenice de interes pentru obținerea de electrozi modificați*, Sesiunea de Comunicari Științifice a Studentilor de la Cercul de Chimie Fizica Aplicata si Electrochimie, FCASM, Universitatea Politehnica din Bucuresti, coordonator: E.-M. Ungureanu, M.-R. Bujduveanu, **G.-L. Arnold**, 12 Mai 2017.

Rezumatul de față cuprinde într-o formă concisă conținutul capitolelor 6-12 de contribuții originale. Numerotarea capitolelor, subcapitolelor și a tabelor corespunde cu cea din teză. Sunt prezentate referințele bibliografice semnificative folosite în lucrare.

Bibliografie selectivă:

- [1] WHO: International Programme on Chemical Safety, Health impacts of chemicals, "Ten chemicals of major public health concern", http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/.
- [2] LEGE nr. 311 din 28 iunie 2004 pentru modificarea și completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile.
- [3] HOTARARE nr. 352 din 21 aprilie 2005 privind modificarea și completarea Hotararii Guvernului nr. 188/2002 pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descarcare în mediul acvatic a apelor uzate.
- [4] A. Ostadrahimi, L. Payahoo, M.H. Somi, S.H. Hashemzade, A. Esfahani, M. Asgharijafarabadi, M. Mobasser, N. Samad, S. Faraji, Y. Khajebishak, „The association between blood cadmium levels and the risk of gastrointestinal cancer in Tabriz, north west of Iran”, 2016, doi.org/10.1016/j.poamed.2016.05.004.
- [5] YK Bishak, L Payahoo, A Osadrahimi, A Nourazarian, „Mechanisms of cadmium carcinogenicity in the gastrointestinal tract”, Asian Pacific Journal of Cancer Prevention, **vol. 16**, no. 1, 2015, pp. 9–21.
- [6] T. Inaba, E. Kobayashi, Y. Suwazono, M. Uetani, M. Oishi, H. Nakagawa, K. Nogawa, „Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai–itai disease”, Toxicology Letters, **vol. 159**, 2005, pp. 192–201.
- [7] M. Fukushima, A. Ishizaki, K. Nogawa, M. Sakamoto, E. Kobayashi, „Epidemiological studies on renal failure of inhabitants in “Itai–itai” disease endemic district. Part 1. Some abnormal urinary findings of inhabitants living in and around the endemic district of the Jinzu River basin”. Jpn. J. Pub. Health, **vol. 21**, 1974, pp. 65–73 (in Japanese).
- [8] W. Swaddiwudhipong, P. Mahasakpan, W. Jeekeeree, T. Funkhiew, R. Sanjum, T. Apiwatpaiboon, I. Phopueng, „Renal and blood pressure effects from environmental cadmium exposure in Thai children, Environmental Research”, **vol.136**, 2015, pp. 82–87.

- [9] X. Chen, G. Zhua, T. Jin, L. Lei, Y. Liang, „Bone mineral density is related with previous renal dysfunction caused by cadmium exposure”, *Environmental toxicology and pharmacology*, **vol. 32**, 2011, pp. 46–53.
- [10] V. Vella, R. Malaguarnera, R. Lappano, M. Maggiolini, A. Belfiore, „Recent views of heavy metals as possible risk factors and potential preventive and therapeutic agents in prostate cancer”, *Molecular and Cellular Endocrinology*, doi.org/10.1016/j.mce.2016.10.020, 2016.
- [11] B. Fagerberg, Y. Borné, L. Barregard, G. Sallsten, N. Forsgardd, B. Hedblad, M. Persson, Gunnar Engström, „Cadmium exposure is associated with soluble urokinase plasminogen activator receptor, a circulating marker of inflammation and future cardiovascular disease”, *Environmental Research*, **vol. 152**, 2017, pp. 185–191.
- [12] X. Jin, X. Tian, Z. Liu, H. Hu, X. Li, Ying Deng, N. Li, J. Zhu, „Maternal exposure to arsenic and cadmium and the risk of congenital heart defects in offspring”, *Reproductive Toxicology*, **vol. 59**, 2016, pp. 109–116.
- [13] A.R. Şişman, M. Bülbul. C. Çoker, B. Önvural, „Cadmium exposure in tobacco workers: possible renal effects”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **vol. 17**, no 1, 2003, pp. 51–55.
- [14] R. Khlifi, A. Hamza-Chaffai, „Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure: A review”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **vol. 248**, 2010, pp. 71–88.
- [15] L. B. Priya, R. Baskaran, P. Elangovan, V. Dhivya, C.-Y. Huang, V. V. Padma, „Tinospora cordifolia extract attenuates cadmium-induced biochemical and histological alterations in the heart of male Wistar rats”, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, **vol. 87**, 2017, pp. 280–287.
- [16] M. Vincent, P. Hartemann, M. Engels-Deutsch, „Antimicrobial applications of copper”, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **vol. 219**, 2016, pp. 585–591.
- [17] P. Dusek, P. M. Roos, T. Litwin, S. A. Schneider, T. P. Flaten, J. Aaseth, „The neurotoxicity of iron, copper and manganese in Parkinson’s and Wilson’s diseases”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **vol. 31**, 2015, pp. 193–203.
- [18] K. M. Davies, S. Bohic, A. Carmona, R. Ortega, V. Cottam, D. J. Hare, J. P.M. Finberg, S. Reyes, G. M. Halliday, J. F.B. Mercer, K. L. Double, „Copper pathology in vulnerable brain regions in Parkinson’s disease”, *Neurobiology of Aging*, **vol. 35**, 2014, 858–866.
- [19] G. J. Brewer, „Copper toxicity in Alzheimer’s disease: Cognitive loss from ingestion of inorganic copper”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **vol. 26**, 2012, pp. 89– 92.
- [20] R. Squitti, „Copper subtype of Alzheimer’s disease (AD): Meta-analyses, genetic studies and predictive value of non-ceruloplasmin copper in mild cognitive impairment conversion to full AD”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **vol. 28**, 2014, pp. 482–485.
- [21] K. T. Aspli, T. P. Flaten, P. M. Roos, T. Holmøye, J. H. Skogholt, J. Aaseth, „Iron and copper in progressive demyelination – New lessons from Skogholt’s disease”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **vol. 31**, 2015, pp. 183–187.
- [22] N. Tan, H. Ulrich, „Menkes’ disease and swayback”, *Journal of the Neurological Sciences*, **vol. 62**, 1983, pp. 95 – 113.
- [23] G. J. Brewer, „Metals in the causation and treatment of Wilson’s disease and Alzheimer’s disease, and copper lowering therapy in medicine”, *Inorganica Chimica Acta*, **vol. 393**, 2012, pp. 135–141.
- [24] B. Berger, I. Mader, K. Damjanovic, W.-D. Niesen, O. Sticha, „Epileptic status immediately after initiation of d-penicillamine therapy in a patient with Wilson’s disease”, *Clinical Neurology and Neurosurgery*, **vol. 127**, 2014, pp. 122–124.
- [25] T. Muller, S. Koppikar, R. M. Taylor, F. Carragher, B. Schlenck, P. Heinz-Erian, F. Kronenberg, P. Ferenci, S. Tanner, U. Siebert, R. Staudinger, G. Mieli-Vergani, A. Dhawan, „Re-evaluation of the penicillamine challenge test in the diagnosis of Wilson’s disease in children”, *Journal of Hepatology*, **vol. 47**, 2007, pp. 270–276.
- [26] D. Papamargaritis, E. T. Aasheim, B. Sampson, C. W. le Roux, „Copper, selenium and zinc levels after bariatric surgery in patients recommended to take multivitamin-mineral supplementation”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **vol. 31**, 2015, pp. 167–172.
- [27] D. Dias, J. Bessa, S. Guimara, M. E. Soares, M. de Lourdes Bastos, H. M. Teixeira, „Inorganic mercury intoxication: A case report”, *Forensic Science International*, **vol. 259**, 2016, pp. 20–24.
- [28] Z. Tang, L. Zhang, Q. Huang, Y. Yang, Z. Nie, J. Cheng, J. Yang, Y. Wang, Miao Chai, „Contamination and risk of heavy metals in soils and sediments from a typical plastic waste

- recycling area in North China”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **vol. 122**, 2015, pp. 343–351.
- [29] D. Lithner, Å. Larsson, G. Dave, „Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition”, *Science of the Total Environment*, **vol. 409**, 2011, pp. 3309–3324.
- [30] G. Bjørklund, J. Aaseth, O. P. Ajsuvakova, A. A. Nikonorov, A. V. Skalny, M. G. Skalnaya, A. A. Tinkov, „Molecular interaction between mercury and selenium in neurotoxicity”, *Coordination Chemistry Reviews*, **vol. 332**, 2017, pp. 30–37.
- [31] A. Riaz, S. Khan, M. T. Shah, G. Li, Nayab Gul, I. Shamshad, „Mercury contamination in the blood, urine, hair and nails of the gold washers and its human health risk during extraction of placer gold along Gilgit, Hunza and Indus rivers in Gilgit-Baltistan, Pakistan”, *Environmental Technology & Innovation*, **vol. 5**, 2016, pp. 22–29.
- [32] S. Al-Sinani, A. Al-Rawas, A. Dhawan, „Mercury as a cause of fulminant hepatic failure in a child: Case report and literature review”, *Clinics and Research in Hepatology and Gastroenterology*, **vol. 35**, 2011, pp. 580–582.
- [33] J. C. Clifton II, „Mercury Exposure and Public Health”, *Pediatr Clin N Am*, **vol. 54**, 2007, pp. 237–269.
- [34] A. V. Skalny, M. G. Skalnaya, G. Bjørklund, A. A. Nikonorov, A. A. Tinkov, „Mercury as a possible link between maternal obesity and autism spectrum disorder”, *Medical Hypotheses*, **vol. 91**, 2016, pp. 90–94.
- [35] H. A. Yassa, „Autism: A form of lead and mercury toxicity”, *Environmental toxicology and pharmacology*, **vol. 38**, 2014, pp. 1016–1024.
- [36] J. S. Tratnik, I. Falnoga, A. Trdin, D. Mazej, V. Fajon, A. Miklavčič, A. B. Kobal, J. Osredkar, A. S. Briški, M. Krsnik, D. Neubauer, J. Kodrič, S. Stropnik, D. Gosar, P. L. Musek, J. Marc, S. J. Mlakar, O. Petrović, I. Vlašić-Cicvarić, I. Prpić, A. Milardović, J. R. Nišević, D. Vuković, E. Fišić, Z. Špirić, M. Horvat, „Prenatal mercury exposure, neurodevelopment and apolipoprotein E genetic polymorphism”, *Environmental Research*, **vol. 152**, 2017, pp. 375–385.
- [37] Z. Gao, X. Ying, J. Yan, J. Wang, S. Cai, C. Yan, „Acute mercury vapor poisoning in a 3-month-old infant: A case report”, *Clinica Chimica Acta*, **vol. 465**, 2017, pp. 119–122.
- [38] Y. Cao, M. A. Skaug, O. Andersen, J. Aaseth, „Chelation therapy in intoxications with mercury, lead and copper”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **vol. 31**, 2015, pp. 188–192.
- [39] J. F. Risher, S. N. Amler, „Mercury Exposure: Evaluation and Intervention the Inappropriate Use of Chelating Agents in the Diagnosis and Treatment of Putative Mercury Poisoning”, *NeuroToxicology*, **vol. 26**, 2005, pp. 691–699.
- [40] A. Santurtún, M. Delgado-Alvarado, A. Villar, J. Riancho, „Geographical distribution of mortality by Parkinson’s disease and its association with air lead levels in Spain”, *Med Clin (Barc)*, **vol. 147**, no. 11, 2016, pp. 481–487.
- [41] J. A. Santiago, J. A. Potashkin, „Shared dysregulated pathways lead to Parkinson’s disease and diabetes”, *Trends in Molecular Medicine*, **vol. 19**, no. 3, 2013, pp. 176–186.
- [42] H. M. Korashy, I. M. Attafi, K. S. Famulski, S. A. Bakheet, M. M. Hafez, A. M.S. Alsaad, A. Rahman, M. Al-Ghadeer, „Gene expression profiling to identify the toxicities and potentially relevant human disease outcomes associated with environmental heavy metal exposure”, *Environmental Pollution*, **vol. 221**, 2017, pp. 64–74.
- [43] S.J.S. Flora, S.K. Tandon, „Beneficial effects of zinc supplementation during chelation treatment of lead intoxication in rats”, *Toxicology*, **vol. 64**, 1990, pp. 129–139.
- [44] A. D. Woolf, R. Goldman, D. C. Bellinger, „Update on the Clinical Management of Childhood Lead Poisoning”, *Pediatr Clin N Am*, **vol. 54**, 2007, pp. 271–294.
- [45] M. Markowitz, „Lead Poisoning: A Disease for the Next Millennium”, *Curr Probl Pediatr*, **vol. 30**, 2000, pp. 62–70.
- [46] H. L. Haust, M. Inwood, J. D. Spence, H. C. Poon, F. Peter, „Intramuscular Administration of Iron During Long-Term Chelation Therapy with 2,3-Dimercaptosuccinic Acid in a Man with Severe Lead Poisoning”, *Clinical Biochemistry*, **vol. 22**, 1989, pp. 189–196.
- [47] L. Makedonski, K. Peycheva, M. Stancheva, „Determination of heavy metals in selected black sea fish species”, *Food Control*, **vol. 72**, 2017, pp. 313–318.
- [48] K. Asaduzzaman, M. U. Khandaker, N. A. B. Baharudin, Y. B. M. Amin, M. S. Farook, D.A. Bradley, O. Mahmoud, „Heavy metals in human teeth dentine: a bio-indicator of metals

- exposure and environmental pollution”, *Chemosphere*, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.114, 2017.
- [49] A. Zhang, L. Wang, S. Zhao, X. Yang, Q. Zhao, X. Zhang, X. Yuan, „Heavy metals in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay of China: Levels, distribution and potential risks”, *Regional Studies in Marine Science*, doi.org/10.1016/j.rsma.2017.02.002, 2017.
- [50] H. Li, L. Lin, S. Ye, H. Li, J. Fan, „Assessment of nutrient and heavy metal contamination in the seawater and sediment of Yalujiang Estuary”, *Marine Pollution Bulletin*, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.069, 2017.
- [51] M. N. Islam, H.-Y. Jung, J.-H. Park, „Subcritical water treatment of explosive and heavy metals cocontaminated soil: Removal of the explosive, and immobilization and risk assessment of heavy metals”, *Journal of Environmental Management*, **vol. 163**, 2015, pp. 262–269.
- [52] L. Wang, A. Li, Y. Chang, „Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar”, *Chemical Engineering Journal*, **vol. 297**, 2016, pp. 1–10.
- [53] A. K. Malik, V. Kaur, N. Verma, „A review on solid phase microextraction—High performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions”, *Talanta*, **vol. 68**, 2006, pp. 842–849.
- [54] N.A. Azmi, S.C. Low, „Investigating film structure of membrane-based colorimetric sensor for heavy metal detection”, *Journal of Water Process Engineering*, **vol. 15**, 2017, pp. 37–42.
- [55] J. Vukovi, M. A. Avidad, L. F. Capitán-Vallvey, „Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination”, *Talanta*, **vol. 94**, 2012, pp. 123–132.
- [56] D. Yang, L. Wang, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, „Voltammetric Determination of Lead (II) and Cadmium (II) Using a Bismuth Film Electrode Modified with Mesoporous Silica Nanoparticles”, *Electrochimica Acta*, vol. 132, 2014, pp. 223–229.
- [57] X. Zhang, Y. Zhang, D. Ding, J. Zhao, J. Liu, W. Yang, K. Qu, „On-site determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} in seawater by double stripping voltammetry with bismuth modified working electrodes”, *Microchemical Journal*, **vol. 126**, 2016, pp. 280–286.
- [58] Y.-F. Sun, W.-K. Chen, W.-J. Li, T.-J. Jiang, J.-H. Liu, Z.-G. Liu, „Selective detection toward Cd^{2+} using Fe_3O_4 /RGO nanoparticle modified glassy carbon electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **vol. 714–715**, 2014, pp. 97–102.
- [59] M. Arab Chamjangali, H. Kouhestani, F. Masdarolomoor, H. Daneshinejad, „A voltammetric sensor based on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube/poly(pyrocatechol violet)/bismuth film for determination of cadmium and lead as environmental pollutants”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **vol. 216**, 2015, pp. 384–393.
- [60] B. Zhang, J. Chen, B. Liu, D. Tang, „Amplified electrochemical sensing of lead ion based on DNA-mediated self-assembly-catalyzed polymerization”, *Biosensors and Bioelectronics*, **vol. 69**, 2015, pp. 230–234.
- [61] Q. Zhou, Y. Lin, Y. Lin, Q. Wei, G. Chen, D. Tang, „Highly sensitive electrochemical sensing platform for lead ion based on synergetic catalysis of DNAzyme and Au–Pd porous bimetallic nanostructures”, *Biosensors and Bioelectronics*, **vol. 78**, 2016, pp. 236–243.
- [62] C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, „Glutathione modified screen-printed carbon nanofiber electrode for the voltammetric determination of metal ions in natural samples”, *Talanta*, **vol. 155**, 2016, pp. 8–13.
- [63] I. T. Somé, A. K. Sakira, D. Mertens, S. N. Ronkart, J.-M. Kauffmann, „Determination of ground water mercury (II) content using a disposable gold modified screen printed carbon electrode”, *Talanta*, **vol. 152**, 2016, pp. 335–340.
- [64] C. Chen, X. Niu, Y. Chai, H. Zhao, M. Lan, „Bismuth-based porous screen-printed carbon electrode with enhanced sensitivity for trace heavy metal detection by stripping voltammetry”, *Sensors and Actuators B*, **vol. 178**, 2013, pp. 339–342.
- [65] G.-O. Buica, E.-M. Ungureanu, L. Birzan, A. C. Razus, M.-R. Bujduveanu, „Films of poly(4-azulen-1-yl-2,6-bis(2-thienyl)pyridine) for heavy metal ions complexation”, *Electrochimica Acta*, **vol. 56**, no. 14, 2011, pp. 5028–5036.
- [66] G.-O. Buica, E.-Mihaela Ungureanu, L. Birzan, A. C. Razus, L.-R. Mandoc (Popescu), „Voltammetric sensing of lead and cadmium using poly(4-azulen-1-yl-2,6-bis(2-thienyl)pyridine) complexing films”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **vol. 693**, 2013, pp. 67–72.

- [244] E. Diacu, G.-O. Buica, I. C., L. Birzan, G.-L. Arnold, E.-M. Ungureanu, „Chemically Modified Electrodes Based on 5-(Azulen-1-yl)-methylene)-2-thioxothiazolidin-4-one”, *Journal of Solution Chemistry*, **vol. 45**, 2016, pp.1588–1597.
- [245] G.-O. Buica, L. Birzan, V. Tecuceanu, A. C. Razus, G.-L. Arnold, E.-M. Ungureanu, „Modified Electrodes Based on Poly[(2E)-2-(Azulen-1-ylmethylidene)hydrazinecarbothioamide] for Heavy Metal Ions Complexation”, *Electroanalysis*, **vol. 29**, 2017, pp. 93–102.
- [246] G.-L. Arnold, R.-Ioana Stefan-van Staden, I. Moldoveanu-Ionita, E.M. Ungureanu, L.-R. Popescu-Mandoc, „Azulene Based Stochastic Microsensor”, *Journal of The Electrochemical Society*, **vol.163**, no.10, 2016, pp. B563–B566.
- [249] S.A.M. Refaey, A.A. Hassan and H.S. Shehata, „Electrochemical behavior of some substituted thiosemicarbazones and their reaction products with tetracyanoethylene”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, 2008, pp. 325–337.
- [250] S. Shivhare, M. D. Gautam, „Electrochemical Study of complexes of Cu(II) and Ni(II) with thiosemicarbazone”, *J. Chem. Pharm. Res.*, **vol. 3**, no. 6, 2011, pp. 1009–1016.
- [254] Y. Okumura, S. Murakami, H. Maeda, N. Matsumura, K. Mizuno, „Synthesis and dual binding character of novel macrocyclic thiourea derivatives”, *Tetrahedron Letters*, **vol. 44**, 2003, pp. 8183–8185.