

Raport științific pentru etapa 2016 la contractul 236/2014
(Cod proiect: PN-II-PT-PCCA-2013-4-2151)
SENZORI PENTRU METALE BAZATI PE ELECTROZI MODIFICATI CU AZULENE
PENTRU CONTROLUL CALITATII APEI (Acronim: SEMEMA)

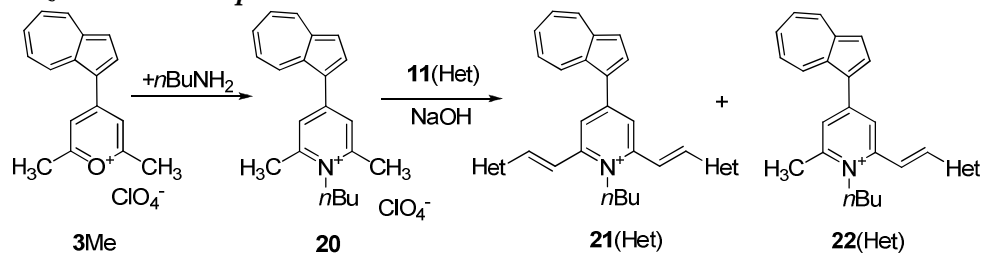
Sinteza si caracterizarea de receptori pe baza de azulenă de tip C cu proprietatea potențiale de recunoaștere (Activitati 3.1; 3.2)

Majoritatea rezultatelor privind obținerea acestor compuși au fost raportate in 2015. In 2016 ne-am concentrat atenția asupra reproductibilității acestor sinteze si a purificării unor produși care mai conțineau impuritatea. Unele săruri de piraniliu, care rezultau in urma precipitării, erau însoțite de impurități polimerice care nu s-au pus in evidenta la analiza RMN din cauza insolubilității lor in solventul de analiza (acesta se filtrează pentru a fi limpede) si au o compoziție procentuala foarte asemănătoare cu a substanțelor dorite. De aceea, aproape toate a trebuit sa fie cromatografiate pe silicagel folosind amestecuri benzen-acetona (in proporții crescătoare). S-au separat mici fracțiuni de pironi nereacționate, dar din păcate si cantități mai mari de polimeri care au rămas pe coloana (este probabil ca la o scara mai mare o parte din material sa precipite ireversibil pe coloana având in vedere solubilitatea foarte mica a acestor compuși in solvenții uzuali utilizați in cromatografie). Din aceasta cauza randamentele de sinteza ale compușilor de puritate analitica scad simțitor fata de cele raportate anterior.

O problema importanta a fost stabilizarea piridinelor, care daca nu sunt purificate repede si nu cristalizează, se rezinifica. Stabilitatea lor foarte redusa, mai ales in cazul derivaților de guaiazulenă ne-a îndemnat sa încercam separarea pe coloane de alumina neutra folosind drept eluent *n*-pentan-diclorometan (DCM) : 3-2 (vol). Totuși, pentru derivații de guaiazulenă, acest amestec a produs o degradare oxidativa aproape totala a compușilor la eluția pe coloana; de aceea DCM s-a înlocuit cu eter etilic care este mai protectiv si s-a obținut piridina verde corespunzătoare. La aer aceste piridine devin brune prin transformarea in radical cationi. Din păcate, de multe ori alumina nu a permis purificarea completa a substanței dorite si a fost nevoie si de o recromatografiere pe o coloana scurta cu silicagel. Piridinele purificate au fost uscate in exicator pe pentaoxid de fosfor si apoi răcite sub inert pentru a forța cristalizarea.

Am studiat si posibilitatea obținerii sărurilor de piridiniu ca derivați ai acestor sisteme: din păcate nici sărurile de piriliu nu s-au putut transforma in substanțele dorite prin tratarea cu amine primare (deoarece nu se pot închide ciclurile), nici piridinele nu se alchilează in condiții termice cu MeI decât intr-o proporție foarte mica din cauza împiedicărilor sterice. De aceea, s-a recurs la sintetiza printr-o metoda indirecta, prin condensarea sărurilor de piridiniu 2,6-dimetilate cu aldehidele aromatice folosite si anterior : furfuralul, precum si 2 si 3-tiofencarboxaldehida.

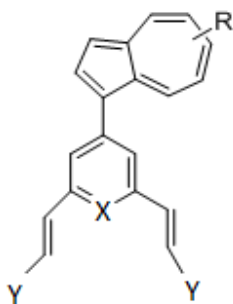
Sinteze de săruri de piridiniu



Schema 6

Selectarea tintelor analitice pentru care se vor obtine senzori si evidentierea proprietatilor de recunoastere electrochimica a ionilor metalici utilizand receptorii azulenici de tip C (Activitate 3.3)

S-au testat liganzi azulenici cu urmatoarea formula generala, in care **R** este H in cazul azulenelor nesubstituite, 5-isopropyl-3,8-dimetil in cazul derivatilor de guiazulena sau 4,6,8-trimetil in cazul 4,6,8-trimetilazulenei, **X** est N sau O in cazul piridinelor sau sarurilor de piriliu (perclorati), iar **Y** este o grupare 2-furil, 2-tienil, sau 3-tienil. Codurile compusilor testati sunt urmatoarele:



X, Y\R	H	5-isopropyl-3,8-dimetil	4,6,8-trimetil
N, 2-furil	M611 F1	Lx1	M613 F3
N, 2-tienil	L2431-1	L2433-2	L2429
N, 3-tienil	Lx3	Lx2	M608 F1-1
O ⁺ , 2-furil	M610	M585	M612
O ⁺ , 2-tienil	L2430	M615	L2428
O ⁺ , 3-tienil	M604	M606	M605

Fiecare dintre acesti liganzi a fost testat pentru recunoasterea de metale grele. Au fost selectate urmatoarele tinte: Cd(II), Pb(II), Cu(II) si Hg(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(III).

Compararea rezultatelor cu cele obtinute folosind tehnici de detectie a ionilor metalici recunoscute (de exemplu spectrometria de absorbtie atomica) si validarea metodei (Activitate 3.4) si demonstrarea functionalitatii modelului prin realizarea electroanalizei ionilor metalici de probe reale si compararea rezultatelor cu cele obtinute prin tehnici spectrometrice (AAS si/sau ICP-EOS) (Activitate 3.5)

Pentru a compara rezultatele obtinute prin aplicarea metodei electrochimice, au fost recoltate probe de apa de robinet din laboratorul Partenerului 3 (Cartier Giulesti Sarbi), probe care au fost imbogatite cu Pb (S1- S4). Continutul de Pb a fost determinat prin 4 metode: ICP-MS, AAS cu cuptor de grafit, ICP-EOS cu nebulizator ultrasonici metoda electrochimica, bazata pe electrozi modificati (ECM) cu poli(L2352). Rezultatele obtinute sunt similare si sunt prezentate in tabelul 1.

Tabel 1. Rezultate comparative pentru determinarea concentratiei Pb in apa potabila imbogatita cu Pb

Metoda\Proba	Apa robinet	Proba 1 (apa robinet + 1µg/L)	Proba 2 (apa robinet + 3µg/L)	Proba 3 (apa robinet + 4µg/L)	Proba 4 (apa robinet + 5µg/L)
ICP-MS	<0.6*	0.94 ± 0.11	2.75 ± 0.32	3.76 ± 0.44	4.40 ± 0.51
AAS-cuptor de grafit	<1.0*	0.81 ± 0.09	3.17 ± 0.35	3.87 ± 0.43	4.95 ± 0.54
ICP-EOS USN	<0.5*	0.92 ± 0.23	2.81 ± 0.70	3.72 ± 0.93	4.36 ± 1.09
Electrochimic cu ECM	< 1.2*	< 1.2	2.78 ± 1.42	3.90 ± 1.99	4.35 ± 2.22

*Limita de cuantificare specifica fiecarei tehnici analitice aplicate

**Diseminarea pe scară largă a rezultatelor: actualizarea paginii web, articole ISI
(Activitati 3.6 si 3.21)**

S-a actualizat pagina web a proiectului. Rezultatele obtinute in cercetarile efectuate in cadrul contractului au fost diseminate in 2016 in urmatoarele lucrari publicate:

1 carte:

Florin Emilian Daneş, Silvia Daneş, Valeria Petrescu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, CHIMIE FIZICĂ MOLECULARĂ, Editura AGIR, Bucureşti, 2016 (378 pagini), ISBN 978-973-720-667-1.

18 articole publicate:

Nr.c rt.	TITLU ARTICOL	AN	REVISTA	AUTORI
1	On the electrochemical behavior of selanyl azulenes	2016	Journal of Solid State Electrochemistry 20 (11), pp. 3151-3164 ISI	Buica George-Octavian, Soare Maria-Laura, Inel Georgiana Anca, Alexandru C. Razus, Liviu Birzan, Oprisanu Alexandra., Ungureanu Eleonora-Mihaela
2	Chemically Modified Electrodes Based on 5-(Azulen-1-yl)methylene)-2-thioxothiazolidin-4-one	2016	Journal of Solution Chemistry 45, (11), pag. 588-1597, ISI	Diacu Elena., Buica George-Octavian., Chilibon Irinela, Liviu Birzan Arnold Georgiana-Luiza, Ungureanu, Eleonora.-Mihaela.
3	Electrochemical studies for new azulene compounds	2016	Revista de Chimie 67 (8), pp. 1451-1453 ISI	Popescu Luiza Roxana, Arnold Georgiana.-Luiza, Ungureanu Eleonora-Mihaela, Mihaela Iordache, Pascu Luana Florenina, Lehr Carol Blaziu,
4	Vinylazulenes chromophores: Synthesis and characterization	2016	Dyes and Pigments 131, pp. 246-255 ISI	Birzan Liviu, Cristea Mihaela, Draghici, Constantin C., Victorita Tecuceanu, Maria Maganu, Anamaria Hanganu, Ungureanu Eleonora-Mihaela, Buica George-Octavian, Razus, Alexandru C.
5	Pattern recognition of Cu(II), Pb(II), Hg(II), and Cd(II) in waste waters	2016	Microsystem Technologies pp. 1-5, IN PRESS DOI: 10.1007/s00542-016-3039-4	Popescu Mandoc, Luiza-Roxana, Moldoveanu, I., Stefan-van Staden, Raluca-Ioana, Ungureanu, Eleonora-Mihaela
6	1-Vinylazulenes - Potential host molecules in ligands for metal ion detectors	2016	Tetrahedron 72 (18), pp. 2316-2326 ISI	Birzan Liviu, Cristea Mihaela, Draghici Constantin C., Victorita Tecuceanu, Maria Maganu, Anamaria Hanganu, Georgiana-Luiza Arnold, Ungureanu, Eleonora-Mihaela, Razus Alexandru C.
7	Thermodynamics of interactions between lead(II) and cadmium(II) ions and azulene-based complexing polymer films	2016	Journal of Solid State Electrochemistry 20 (2), pp. 401-411 ISI	Buica George-Octavian, Birzan Liviu, Popescu (Mandoc) Luiza-Roxana, Ivanov Aalexandru Anton, Ungureanu Eleonora-Mihaela,
8	Modified Electrodes Based on Poly[(2E)-2-(Azulen-1-ylmethylidene)hydrazinecarbothioamide] for Heavy Metal Ions Complexation	2016	Electroanalysis ISI, IN PRESS	Buica, George-Octavian , Birzan Liviu, Tecuceanu, Victorita., Georgiana-Luiza Arnold, Ungureanu, Eleonora-Mihaela
9	Solvent-surface interactions between nanodiamond and ethanol studied with in situ infrared spectroscopy	2016	Diamond & Related Materials 61 (2016) 7-13. ISI	Georgiana Anaca Inel, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Thomas S. Varley, Meetal Hirani, Khaterine B. Holt
10	Impact of mercury pollution on soil, surface water and sediment ecosystems in the area of old mercury mines	2016	Environmental Engineering and Management Journal, May 2016, Vol.15, No. 5, 1087-1091 ISI	Luisa Roxana Popescu, Mihaela Iordache, Eleonora-Mihaela Ungureanu, George-Octavian Buica
11	Synthesis and fluorescence of new 3-biphenylpyrrolo[1,2-c]pyrimidines	2016	Ms. Ref. No.: RABJC-D-16-01490R1, Arabian Journal of Chemistry (15.09.2016) ISI Acceptata	Marian-Laurentiu Tatu, Emilian Georgescu, Cristian Boscornea, Marcel-Mirel Popa, Eleonora-Mihaela Ungureanu,
12	Heavy Metals Sensing Based on 2,6-Bis(-2-(Thiophen-3-Yl)Vinyl)-4-(4,6,8-Trimethylazulen-1-Yl)Pyrylium	2016	Revista de Chimie ISI, in evaluare	Ioana Georgiana Lazar, Elena Diacu, George-Octavian Buica, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Georgiana-Luiza Arnold, Liviu Birzan
13	New Azulene Modified Electrodes For Heavy Metal Ions Analysis	2016	Bulgarian Chemical Communications(data 14.11.2016) ISI, in evaluare	Georgiana-Luiza Arnold, Ioana Georgiana Lazar, George-Octavian Buica, Eleonora-Mihaela Ungureanu., Liviu Birzan

14	Detection of heavy metal ions using chemically modified electrodes based on poly(azulene-thiophene vinyl pyrylium) salt	2016	Bulgarian Chemical Communications(data 14.11.2016) ISI , in evaluare	Ioana Georgiana Lazar, Elena Diacu, Georgiana-Luiza Arnold, George-Octavian Buica, Liviu Birzan Eleonora-Mihaela Ungureanu,
15	Ultrasonic nebuliser, a useful tool for improving the sensibility of trace element. Detection in surface water	2016	Journal of Environmental Protection and Ecology 17, No 1, 31–41 (2016) ISI	Gabriela Geanina Vasile, Nicoleta Mirela Marin, J. Petre, Liliana Valeria Cruceru.
16	Determination of Ultra-Trace Mercury in Water Samples Based on Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry Using a Gold Trap	2016	REV.CHIM.(Bucharest)♦67♦No. 8 ♦2016 ISI	Gabriela Geanina Vasile, Nicoleta Mirela Marin, Liliana Valeria Cruceru, Marius Simion, Toma Galaon, Carol Blaziu Lehr
17	New Azulene Based Modified Electrodes For Heavy Metals Sensing	2016	U.P.B. Scientific Bulletin., Series B, Chemistry and Materials Science, in evaluare	Georgiana-Luiza Arnold, Ioana Georgiana Lazar, George-Octavian Buica, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Liviu Birzan
18	Electrochemical characterization of new (azulen-1-yl)allylidene derivatives of keto compounds	2016	UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science 78 (2), pp. 3-12	Cristina-Andreea Amarandei, George-Octavian Buica, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Liviu Birzan, Mihaela Cristea

Diseminarea rezultatelor prin participarea la conferinte /simpozioane (Activitate 3.7)

Rezultatele obtinute in cercetarile efectuate in cadrul contractului au fost diseminate in 2016 in **19 lucrari prezentate la conferinte /simpozioane:**

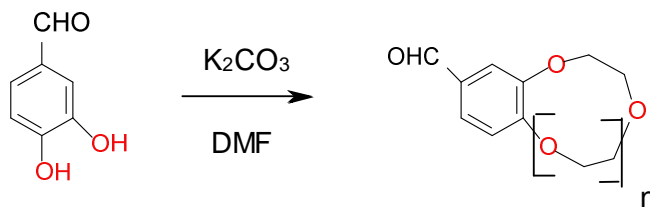
Nr crt.	Conferinta	Autori	Titlu lucrare	Tip
1	International Conference CHIMIA 2016. New trends in applied chemistry, 26-28.05.2016, Universitatea Ovidius Constanta Romania, PB2.	Eleonora-Mihaela Ungureanu,	Modified electrodes based on azulene derivatives for heavy metal ions detection	invited lecture PL2
2		G.-L. Arnold, <u>E.-M. Ungureanu</u> , E. Diacu, G.-O. Buica, I.-G. Lazar, M.-R. Bujduveanu	Modified electrodes based on (azulen-1-yl)methylen-imidazolidin-4-one for heavy metal ions detection	PB2
3		Ioana-Georgiana Lazar, Elena Diacu, Magdalena-Rodica Bujduveanu, <u>Eleonora-Mihaela Ungureanu</u> , George-Octavian Buica	New modified electrodes based on functionalized azulene for heavy metal ions	poster PB1.
4		Georgiana-Luiza Arnold, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Elena Diacu, George-Octavian Buica	Modified electrodes based on (Z)-5-((5-Isopropyl-3,8-Dimethylazulen-1-Yl)methylene)-2-Thioxoimidazolidin-4-one for heavy metal ions	PB-2
5	BIOMATSEN 2016, ISTANBUL, June 1-3, 2016	E.-M. Ungureanu	Carbon Nanotube-CaCO ₃ Nanoparticle Composites for the Construction of Enzyme-Based Amperometric Biosensors	invited lecture.
6	The 67 th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 21-26 August, 2016, The Hague, The Netherlands	<u>Eleonora-Mihaela Ungureanu</u> , George-Octavian Buica, Elena Diacu, Liviu Birzan, Georgiana-Luiza Arnold,	Azulene-Thiourea-Like Chemically Modified Electrodes for Heavy Metal Ions Detection	Poster s01-050
7		G.-L. Arnold, <u>E.-M. Ungureanu</u> , 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	Poster s15-020
8	3 rd International Conference on Analytical Chemistry (ROICAC), (NOMARES), Iasi, Romania, August 28 – 31, 2016	Liviu Birzan, Mihaela Cristea, Victorita Tecuceanu, <u>Eleonora-Mihaela Ungureanu</u> , Alexandru C. Razus	Ligand syntheses as sensor of metals based on azulene derivatives	Poster LN1
9		Georgiana-Luiza Arnold, Magdalena-Rodica Bujduveanu, <u>Eleonora-Mihaela Ungureanu</u>	Chemically modified electrodes based on (z)-2-thioxo-5-((4,6,8-trimethylazulen-1-yl)methylene)thiazolidin-4-one for heavy metals ions detection	Best poster presentation awards, Rom. nternat. Chapter of ACSn P12YN
10		E.-M. Ungureanu	Correlation between ligand structures and opportunities for heavy metals detection by electrochemistry	oral presentation KNN4
11		Elena Diacu, Ioana Georgiana Lazar, <u>Eleonora-Mihaela Ungureanu</u> , Georgiana-Luiza Arnold, Liviu Birzan	Heavy metals voltammetric sensing from surface waters using modified electrodes based on poly (2,6-bis((e)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)-4-(4,6,8-trimethylazulen-1-yl)pyrylium perchlorate	Poster PN1

12		Marian-Laurentiu Tatu, Emilian Georgescu, Cristian Boscornea, Marcel-Mirel Popa, Eleonora-Mihaela Ungureanu,	Absorption, fluorescence and electrochemical properties of several pyrrolo[1,2-c]pyrimidines	Poster PN 6
13	Symposium of the Young Chemical Engineers (SICHEM) 2016	M.-L.Tatu, E. Georgescu, M.M. Popa, E.-M. Ungureanu	Electrochemical Characterization Of Some Pyrrolo[1,2c]Pyrimidines Derivatives	Poster
14		M.-D. POP, A.-G. Apaz, D. Balan, G.- O. Buica, E.-M. Ungureanu, M. Enachescu	Morphological Studies on Chemically Modified Electrodes Based on (Z)-2-Thioxo-5-((4,6,8trimethylazulen-1-yl)methylene) Thiazolidin-4-one	Poster
15	SIMI 2016	L.R. Popescu, G.L. Arnold, E.- M. Ungureanu, M. Iordache, L. F. Pascu, C. Blaziu Lehr	Electrochemical studies for new azulene compounds	COM3
16		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)vinylpyrylium in View of Heavy Metals Detection in Water Samples Using Modified Electrodes	Poster PLT 9
17		Marian-Laurentiu Tatu, Emilian Georgescu, Cristian Boscornea, Marcel-Mirel Popa, Eleonora Mihaela Ungureanu*	Studies on new 3-phenylpyrrolo[1,2-c]pyrimidines	Poster PLT 10
18	56th Science Conference of Ruse University, Razgrad, Bulgaria 4-5.11.2016	Eleonora-Mihaela Ungureanu	Carbon Nanotube-CaCO ₃ Nanoparticle Composites For Amperometric Biosensors,	Invited lecture
19	China, Universitatea Beihang Beijing, Facultatea de Stiinta si Ingineria Materialelor 18.12.2016	Eleonora-Mihaela Ungureanu George-Octavian Buica ¹ , Elena Diacu ¹ , Liviu Birzan ² , Georgiana-Luiza Arnold ¹ , Mihaela. Mihai ¹	Azulene Based Materials Obtained By Electrochemical Oxidation For Heavy Metals Detection	Invited lecture

Sinteza si caracterizarea de receptori pe baza de azulena de tip A, B cu proprietati potentiale de recunoastere (Activitati 3.8 si 3.9)

Pentru obținerea de eteri benzocoroana cu azulene sintezele se bazează pe o reacție Wittig între iodura de 1-trifenilfosfoniumetilazulena și o aldehida aromatică care conține un sistem de tip eter coroana. Această variantă este preferată deoarece aldehidele sistemelor benzo-eter coroana sunt mai accesibile decât combinațiile cu metileni activați.

Sinteza sistemelor benzocoroana se poate realiza pe două căi: prima cale constă în obținerea eterului benzocoroana urmată de formilarea sa. A doua cale constă în generarea eterului coroana din aldehida 3,4-dihidroxi benzaldehidei prin tratare cu tosilati de polietilenglicol. Prima metodă prezintă dezavantajul regiospecificității mai reduse a reacției finale de formilare care face ca din reacție să se obțină doi izomeri greu separabili. De aceea s-a preferat metoda a doua care presupune eterificarea 3,4-dihidroxi-benzaldehidei folosindu-se tosilati de etilenglicol sau oligomeri ai acestuia în mediu bazic (carbonat de potasiu) utilizându-se ca solvent N,N-dimetilformamidă (Schema 1).



n = 0-5
Schema 1

Reacția este cunoscută în literatură, randamentele variind foarte mult cu lărgimea ciclului. Pentru ciclurile medii, unde $n=3-4$, randamentele sunt în jur de 65-75%,¹ ele scăzând pentru ciclurile mult mai largi din cauza entropiei care favorizează obținerea de polimeri deschiși în detrimentul ciclurilor. Totuși, adăugarea unui centru de complexare, cum ar fi KBF_4 , inversează selecția în favoarea ciclului format în jurul ionului K^+ .²

Am început cu eterificarea etilenglicolului pornind de la bis tosilatul corespunzător. Am obținut aldehida benzodioxanului cu un randament de 65%. Randamente similare au fost obținute și pentru eterii cu mai multe resturi etilenglicolice (Tabel 1).

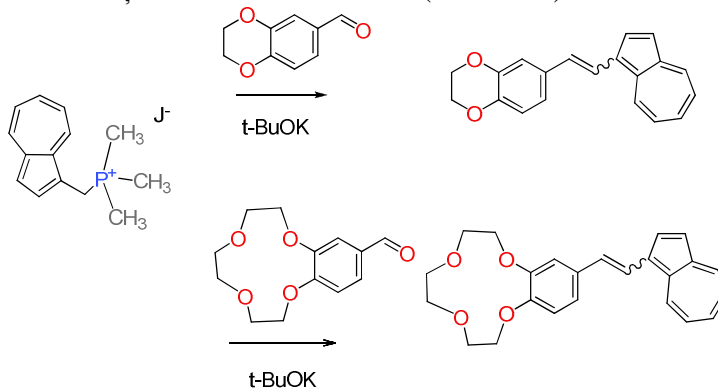
Tabel 1. Randamentele de eterificare

n (Schema 1)	0	1	2	3	4
Randamente	65	-	55	60	57

S-a încercat înlocuirea Ph_3P cu Ph_3As în vederea obținerii unor noi ilide care ar putea să ne surprindă cu proprietăți chimice noi, particulare acestui sistem azulenic. Din păcate tratând sarea de amoniu cu trifenilarsina nu s-a observat nici o urmă de produs dorit. Acesta deosebire de comportare între fosfine și arsine se poate explica prin diferența de produse de solubilitate, K_S între iodurile de fosfoniu și arseniu. Sărurile de fosfoniu sunt mai puțin solubile și se acumulează ca precipitat eliminând trimetilamina, pe când cele de arseniu pot fi atacate de trimetilamina formată în reacție și astfel se reface materialul inițial. Echilibrul pare aproape total deplasat spre stânga.

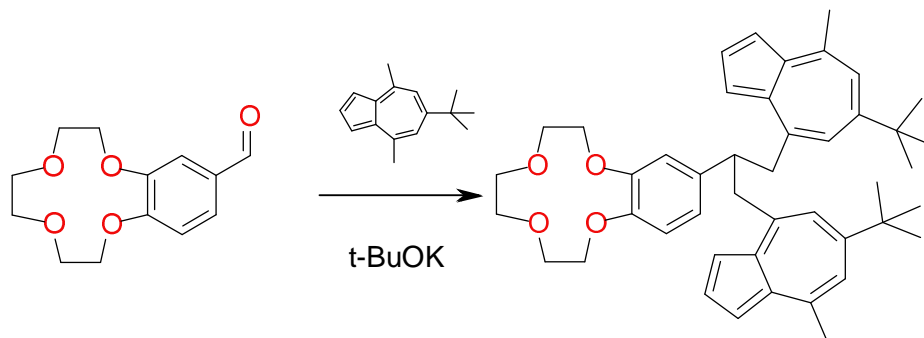
Reacția de condensare

Reacțiile de condensare dintre sărurile de azulenilmetil-trifenilfosfoniu și aldehidele aromatice au fost studiate de mai mulți autori. S-a ales drept bază t-butoxidul de potasiu care este mai ușor de manipulat și reacția s-a efectuat la -78°C (Schema 3).



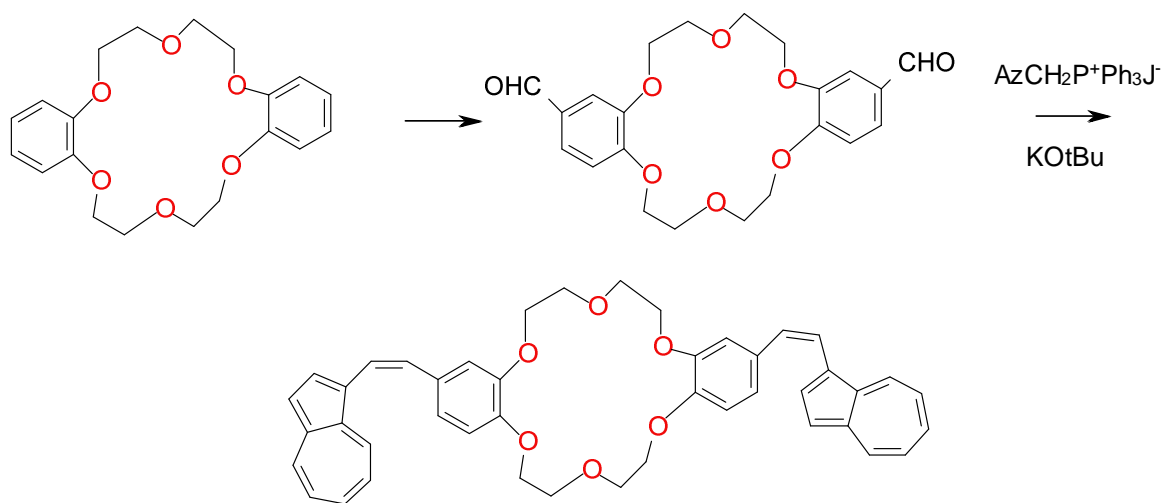
Schema 3

Natura izomerilor a fost identificată cu ajutorul constantelor de cuplaj din spectrele RMN.



Schema 4

Sinteza inversa de eteri coroana conținând resturi de vinilazulene

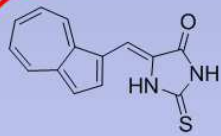


Schema 5

Selectarea tintelor analitice pentru care se vor obtine senzori si evidentierea proprietatilor de recunoastere electrochimica a ionilor metalici utilizand receptorii azulenici de tip A, B (Activitate 3.10)

Derivații de tiouree sunt cunoscuți ca o familie versatilă de liganzi, corespunzătoare pentru formarea complexelor cu ioni metalici. Este bine cunoscut faptul că chimia de coordonare a derivaților săi ar putea fi mult mai variată decât cea a tioureei simple. Această caracteristică ar putea fi accentuată atunci când se utilizează EMC-uri. Studiul nostru se referă la sinteza și caracterizarea electrochimică a noilor monomeri de tip azulen-tiouree.

Fiecare monomer (**L**) a fost utilizat pentru a obține electrozi modificați prin electropolimerizare. Electrozii modificați cu filme de poly**L** au fost caracterizați prin voltametrie ciclică, voltametrie puls diferențială și microscopie electronică de baleiaj. Proprietățile de complexare ale lui **L** și poly**L** au fost investigate față de metale grele (Pb, Cd, Hg, Cu) prin preconcentrare - tehnica de stripping anodic. Cele mai bune rezultate au fost analizate prin prisma structurii inițiale a ligandului.



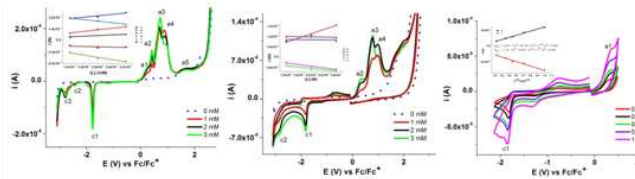
$LOD_{Cd} < 3 \times 10^{-7} M$

$LOD_{Pb} < 1 \times 10^{-7} M$

$LOD_{Cu} < 6 \times 10^{-7} M$

$LOD_{Hg} < 6 \times 10^{-7} M$

CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ

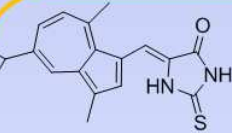


Curbe DPV la diferite concentrații de L pe electrod de carbon vitros (3 mm) în 0.1M TBAP, CH₃CN. Inset: Dependentele liniare ale curenților de pic înregistrați (i) în funcție de concentrație (c)

Curbe CV pe electrod de carbon vitros (3 mm diametru) la diferite concentrații (mM) de L în 0.1M TBAP, CH₃CN, v = 0.1V/s. Inset: Dependentele liniare ale curenților de pic (i) în funcție de concentrație L (c)

Curbe CV la diferite viteze anodice și catodice la 0.1 V/s pe electrod de carbon vitros (3 mm diametru) în 1 mM L, 0.1M TBAP, CH₃CN. Inset: Dependentele liniare ale curenților de pic (i) în funcție de radicalul vitezei de baleia.

L2353



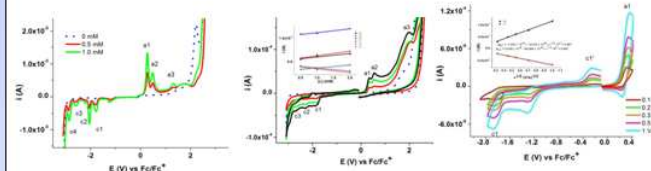
$LOD_{Cd} < 1 \times 10^{-6} M$

$LOD_{Pb} < 1 \times 10^{-6} M$

$LOD_{Cu} < 1 \times 10^{-4} M$

$LOD_{Hg} < 1 \times 10^{-4} M$

CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ

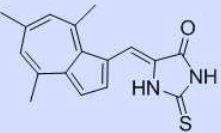


Curbe DPV pentru L la diferite concentrații pe electrod de carbon vitros 3mm în 0.1M TBAP, CH₃CN.

Curbe CV pe electrod de carbon vitros (3 mm diametru) la diferite concentrații (mM) de L în 0.1M TBAP, CH₃CN, v = 0.1V/s. Inset: Dependentele liniare ale curenților de pic (i) în funcție de concentrație L (C)

Curbe CV la diferite viteze anodice și catodice la 0.1 V/s pe electrod de carbon vitros (3 mm diametru) în 1 mM L, 0.1M TBAP, CH₃CN. Inset: Dependentele liniare ale curenților de pic (i) în funcție de radicalul vitezei de baleia.

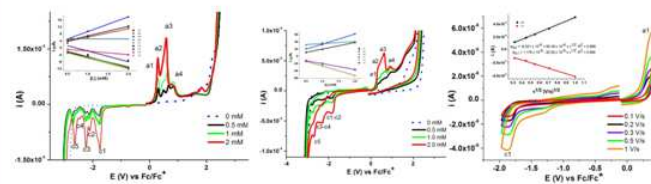
M541



$LOD_{Pb} < 1 \times 10^{-6} M$

$LOD_{Cu} < 1 \times 10^{-6} M$

CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ

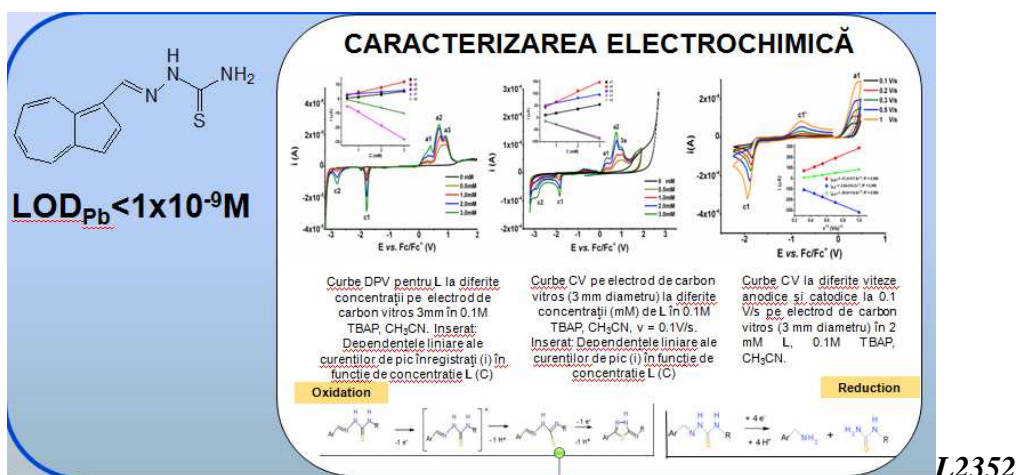


Curbe DPV pentru L la diferite concentrații pe electrod de carbon vitros 3mm în 0.1M TBAP, CH₃CN. Inset: Dependentele liniare ale curenților de pic înregistrați (i) în funcție de concentrație L (C)

Curbe CV pe electrod de carbon vitros (3 mm diametru) la diferite concentrații (mM) de L în 0.1M TBAP, CH₃CN, v = 0.1V/s. Inset: Dependentele liniare ale curenților de pic (i) în funcție de concentrație L (C)

Curbe CV la diferite viteze anodice și catodice la 0.1 V/s pe electrod de carbon vitros (3 mm diametru) în 1 mM L, 0.1M TBAP, CH₃CN. Inset: Dependentele liniare ale curenților de pic (i) în funcție de radicalul vitezei de baleia.

M539



Selectarea receptorilor complexanți pentru cea mai buna complexare a ionilor metalici (Activitate 3.11)

Compușii similari cu tiourea ar putea prezenta un caracter dual de legare pentru anioni și cationi [36]. Luând în considerare interesul nostru în analiza metalelor toxice și grele, a fost studiată capacitatea de legare a lui **L** față de ionii de metale grele în maniera omogenă și heterogenă. Ionii de Pb (II), Cd (II), Cu (II) și Hg (II) au fost succesivi analizați în experimentele de complexare, care au utilizat soluție de **L** sau electrozi modificați cu poli**L**.

3.4.1. Proprietățile de legare a lui C|poli**L2352** cu ioni de metale grele

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 polymerizare. Imersarea electrozilor C|poli**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, electrodul modificat (clătit) a fost transferat într-o soluție de tampon de 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) (fig. 10). Cel mai intens răspuns a fost obținut pentru ionii de Pb(II), ceea ce indică o sensibilitate mai mare pentru Pb(II) în raport cu ceilalți cationici.

S-a dovedit că potențialul de polymerizare utilizat în EPC are o influență considerabilă asupra intensității curentului de pic (de stripping). După cum se poate observa în Fig. 10, filmele obținute la 1.5 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 [21] 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.

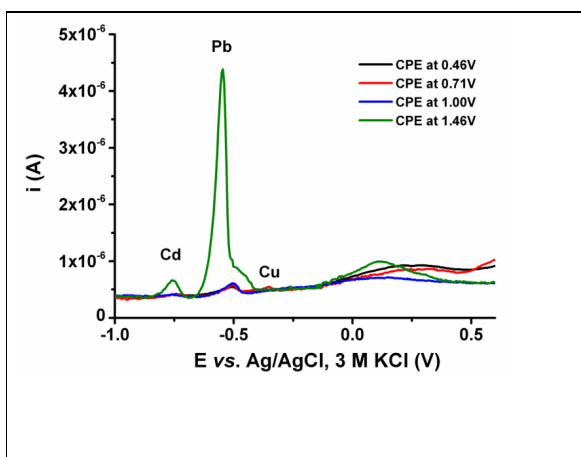


Fig. 11. Curbe DPV înregistrate pe electrozi modificați C/polimer **L2352** (sarcina de polimerizare 1 mC), obținuți prin EPC la diferite potențiale de polimerizare; Imersare timp de 10 minute în Cd (II), Pb (II), Cu (II) și Hg (II) fiecare la 10^{-7} mol L⁻¹ în tampon acetat pH 5,5; reducerea ionilor metalici complexați a fost realizată în tampon acetat (pH 5,5) la -1.2 V timp de 1 min

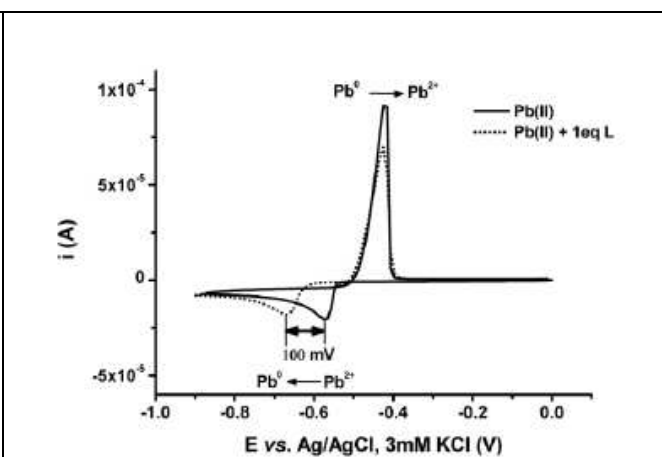


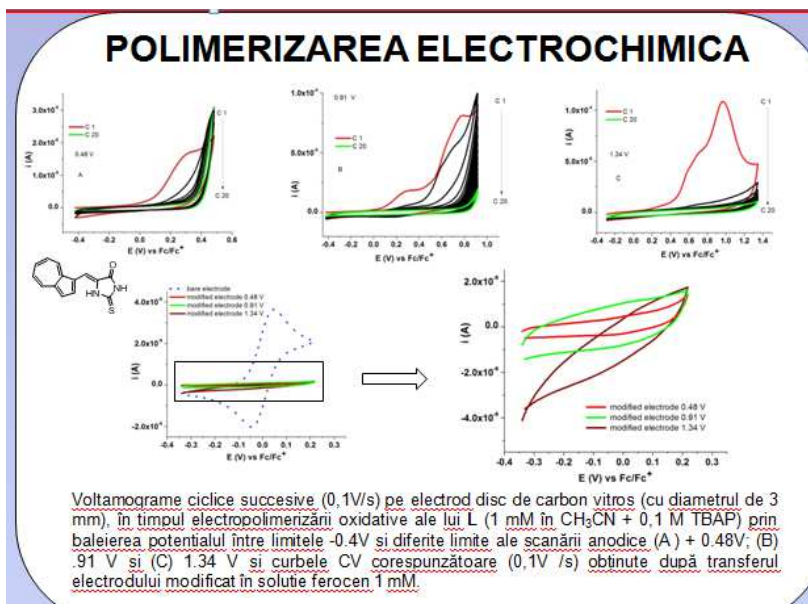
Fig. 14. Voltamograme ciclice (25 mV/s) pe un electrod disc de carbon (diametru 3 mm) înregistrate în tampon acetat (pH 5,5 M) conținând 10^{-4} M Pb (II) în absența (linia continuă) și în prezența (linia punctată) unui echivalent de monomer **L2352**.

3.4.2. Proprietăți de legare a metalelor ale ligandului **L2352**

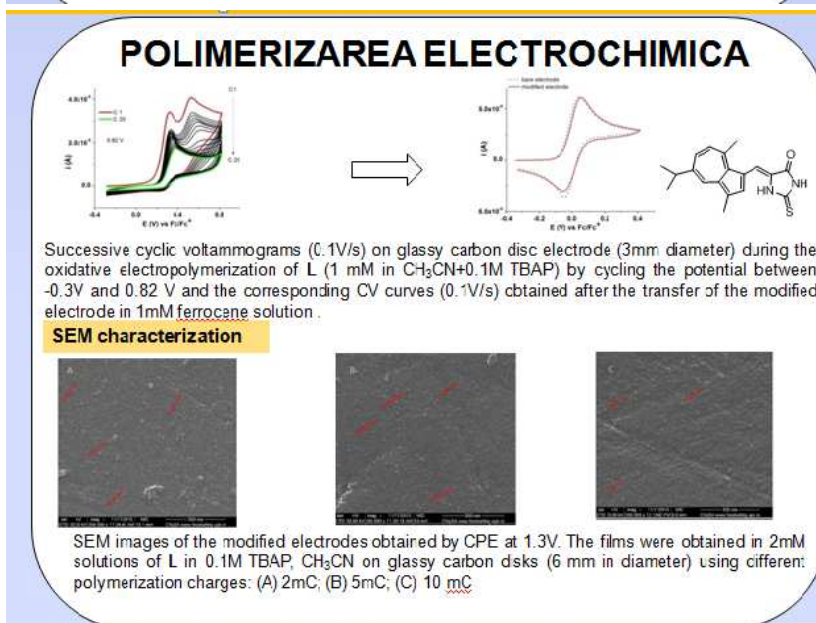
Proprietățile de legare a ligandului **L2352** de ionul metalic au fost investigate în faza omogenă prin experimente electrochimice în raport cu ionii Pb (II) și respectiv Cd (II). Prin adăugarea unui echivalent de monomer **L2352** în soluție de Pb (II) în tampon a condus la modificarea cu 100 mV a picului de reducere a Pb (II) din CV către potențiale mai negative (de la -0.57V la -0.67V) (fig. 14). 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 (Fig. 14.). 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.

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%)). 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%)). Aceste rezultate evidențiază în mod clar proprietăți eficiente de legare ale monomerului de azulenă **L2352** față de ionii de Pb(II) și Cd(II), în concordanță cu experimentele voltametrică în fază omogenă.

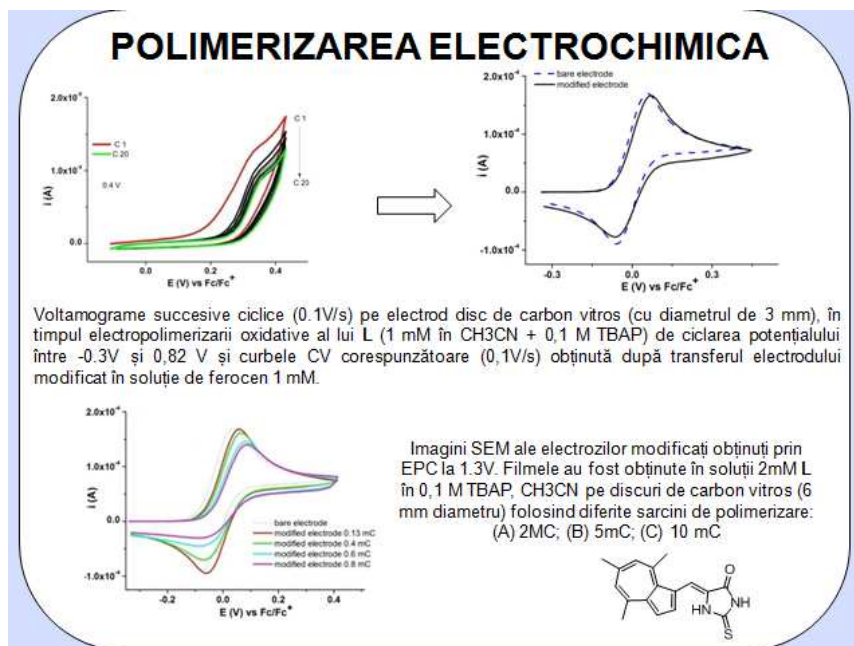
Imobilizarea receptorilor azulenici complexanti pe suprafețe electrodice (Activitate 3.12) și caracterizarea electrochimică a electrozilor modificați (Activitate 3.13)



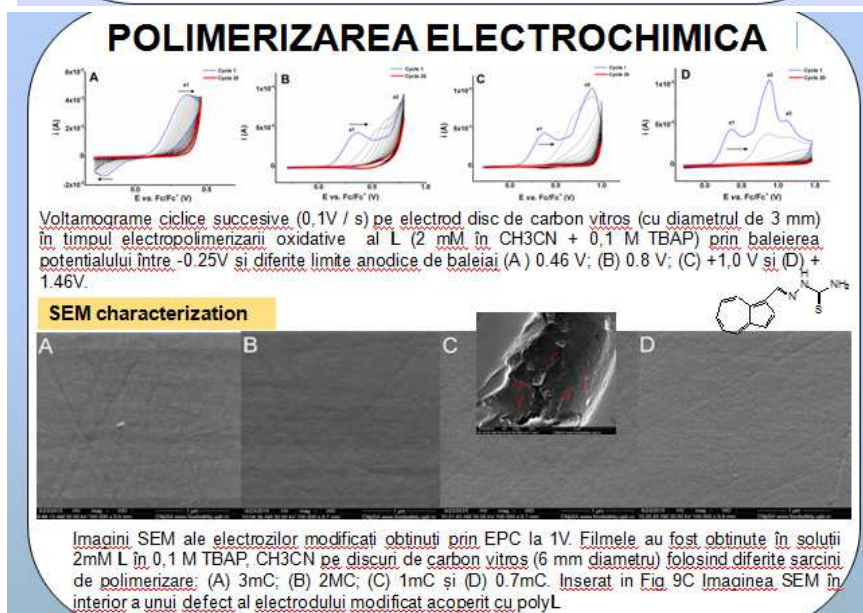
L2353



M541



M539



L2352

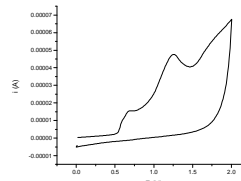
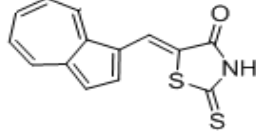
Caracterizarea morfologica a suprafețelor electrozilor modificați (Activitate 3.14)

S-au obținut electrozi modificați cu dimensiuni mai mari (diametru de 6 mm) cu diferiți liganzi în condiții diferite și s-au examinat suprafețele electrodeice prin metode fizice de mare precizie (SEM, AFM) în vederea identificării condițiilor optime de formare de filme. Este dat în continuare un exemplu pentru ligandul L2349. Filmele au fost examinate în paralel și prin metoda spectrometriei de impedanță electrochimică (EIS).

Preparare electrozi modificați: Prin electroliza la potențial controlat (EPC) pe WE: GC disc (3 mm în diametru); din soluții de L2349 conținând: 0,0011g L2349 în 8 mL 0,1M TBAP,

CH3CN => C = 0.5mM la diferitele potentiale si cu diferitele sarcini, cf listei de mai jos:

- P1: EPC 0.7V-3.2mC/4
- P2: EPC 1V-3.2mC
- P3: EPC 1.45V-3.2mC
- P4: EPC 1.45V-2.4mC
- P5: EPC 1.45V-1.6mC
- P6: EPC 1.45V-0.8mC



L2349

Fig. S1. Curba CV pentru GC 3 mm in solutia de sinteza

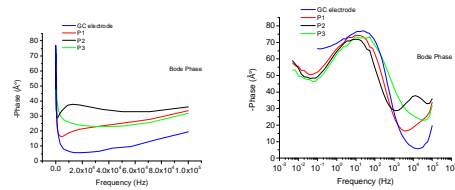


Fig. 3. Reprezentari EIS Bode pentru electrodul nemodificat (GC) si electrozi modificati cf cu procedurile P1, P2, P3.

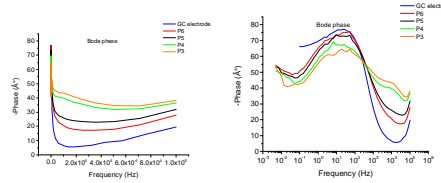


Fig. 4. Reprezentari EIS Bode pentru electrodul nemodificat (GC) si electrozi modificati cf cu procedurile P6, P5, P4, P3.

AFM Results

Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 5	Sample 7	Sample 8
$F_{ad} = 25,6 \text{ nN}$ $\delta = 85,7 \text{ nm}$ RMS = 2.06 nm	$F_{ad} = 21,05 \text{ nN}$ $\delta = 101,1 \text{ nm}$ RMS = 2.57 nm	$F_{ad} = 24,03 \text{ nN}$ $\delta = 81,8 \text{ nm}$ RMS = 4.03 nm	$F_{ad} = 24,62 \text{ nN}$ $\delta = 62,1 \text{ nm}$ RMS = 2.68 nm	$F_{ad} = 32,1 \text{ nN}$ $\delta = - \text{ nm}$ RMS = 2.57 nm	$F_{ad} = 38,2 \text{ nN}$ $\delta = 83,5 \text{ nm}$ RMS = 5.52 nm
CONSTANT ELECTROPOLYMERIZATION POTENTIAL (1.45 V) DIFFERENT ELECTROPOLYMERIZATION CHARGE (S1 = 0.7V; S2 = 1.9 V, S3 = 1.45V)			CONSTANT ELECTROPOLYMERIZATION POTENTIAL (1.45 V) DIFFERENT ELECTROPOLYMERIZATION CHARGE (S5 = 3.2 mC, S7 = 1.6 mC)		

S7 - IMMERSED IN PB AQUEOUS SOLUTION

CONSTANT ELECTROPOLYMERIZATION POTENTIAL (1.45 V) DIFFERENT ELECTROPOLYMERIZATIONS (S3 = 3.2 mC, S4 = 2.4 mC, S5 = 1.6 mC, S6 = 0.8 mC)				CONSTANT ELECTROPOLYMERIZATION CHARGE (3.2 mC) DIFFERENT ELECTROPOLYMERIZATION POTENTIAL	
$F_{ad} = 24,03 \text{ nN}$ $\delta = 81,8 \text{ nm}$ RMS = 4.03 nm	$F_{ad} = 26,15 \text{ nN}$ $\delta = 83,7 \text{ nm}$ RMS = 2.70 nm	$F_{ad} = 24,62 \text{ nN}$ $\delta = 62,1 \text{ nm}$ RMS = 2.68 nm	$F_{ad} = 26,19 \text{ nN}$ $\delta = 30,6 \text{ nm}$ RMS = 2.26 nm	$F_{ad} = 24,03 \text{ nN}$ $\delta = 81,8 \text{ nm}$ RMS = 4.03 nm	$F_{ad} = 20,76 \text{ nN}$ $\delta = 119,8 \text{ nm}$ RMS = 10.47 nm

EIS Results

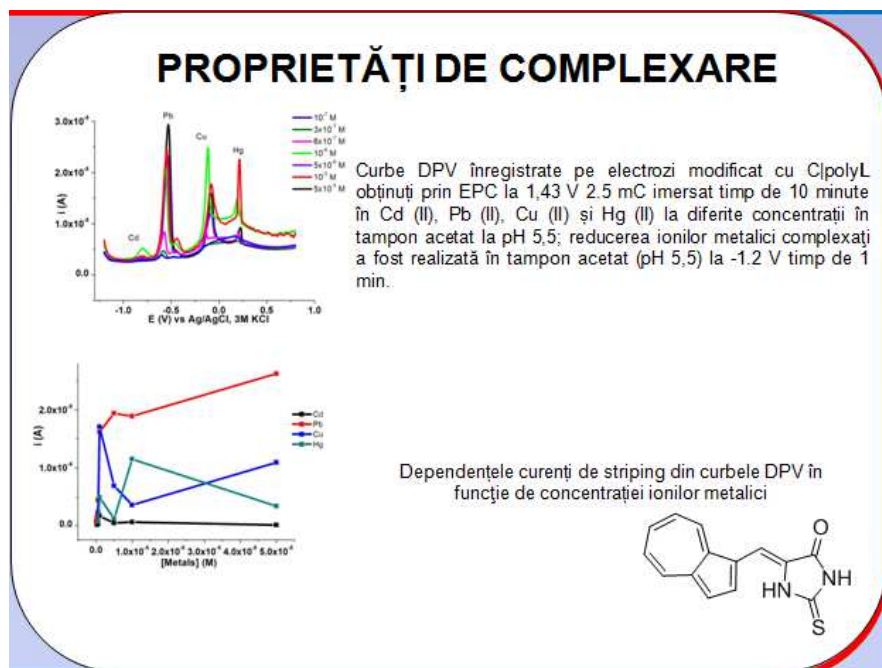
Table 1 EIS. Fitting results of impedances spectra for poly-L-modified electrodes using the equivalent circuits A or B (*) proposed in Figure 2 EIS;

Specimen Sample *	R_{ct} Ω	$10^4 \cdot R_{ct}$ Ω	CPE		$10^4 \cdot R_{ct}$ Ω
			$10^4 C_p$ $\Omega^{-1} \cdot s^{\alpha}$	n	
GC (A)	162	8.7	5.2	0.84	
S1 (0.7V) (B)	324	3.2	3.2	0.84	3.9
S2 (1 V) (B)	444	7.0	3.2	0.75	6.5
S3 (1.45V) (B)	243	6.1	2.2	0.79	4.0

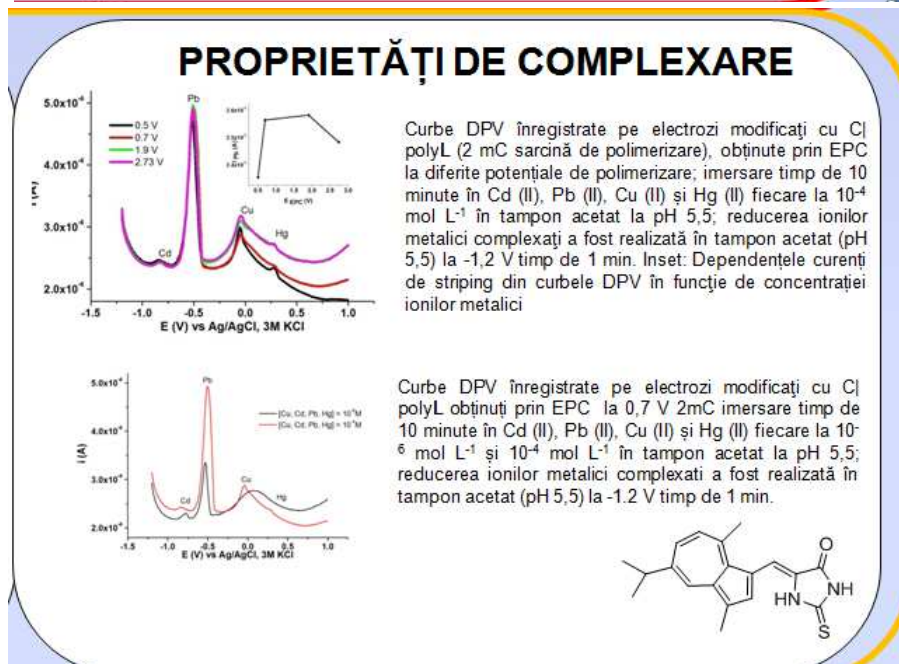
* According to Figure1, the film acts as an insulator, the charge transfer resistance, R_{ct} is very large and the impedances response is dominated by the resistance of the polymeric phase deposited at the electrode surface.
 * Changes of phase angle are related to the kinetic process of the electron transfer at the polymer-electrode interface.
 * A capacitive behavior may be evidenced, as the phase angle is around 70-75 degrees, with a slight decrease when the formation potential shifts towards more positive values.

Concluzii: S-au preparat filme de poliazulena prin electropolimerizare in solutii milimolare de L in acetonitril pin baleaje succesive sau prin electroliza la otential controlat in domeniul primului proces anodic. Filmele au fost puse in evidenta prin metode electrochimice, SEM, AFM si EIS. Electrozii pe baza de azulena modificati cu poliL au fost testati pentru proprietatile lor complexate

Complexarea ionilor metalici folosind electrozii modificați obținuți (Activitate 3.15)

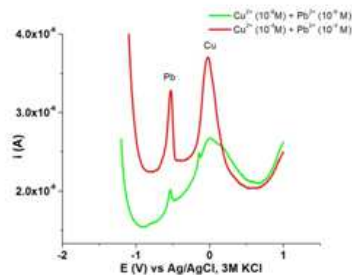


L2353

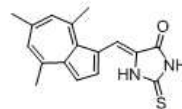


M541

PROPRIETĂȚI DE COMPLEXARE



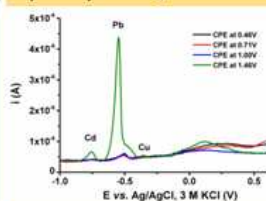
Curbele DPV înregistrate pe electrozi modificați cu Cl polyL obținuți prin EPC (sarcina de polimerizare 1 mC) imersare timp de 10 min în Cd (II), Pb (II), Cu (II) și Hg (II) fiecare la 10^{-6} mol L $^{-1}$ și 10^{-4} mol L $^{-1}$ în tampon acetat la pH 5,5; reducerea ionilor metalici complexati a fost realizată în tampon acetat (pH 5,5) la -1.2 V timp de 1 min.



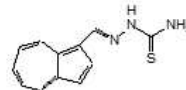
M539

PROPRIETĂȚI DE COMPLEXARE

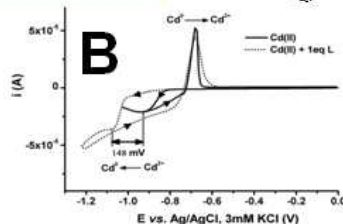
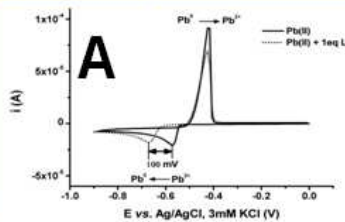
a) Proprietățile metalului cu filme poliL



Curbe DPV înregistrate pe electrozi modificați cu Cl polyL obținuți prin EPC (sarcina de polimerizare 1 mC), 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 la pH 5,5; reducerea ionilor metalici complexati a fost realizată în tampon acetat (pH 5,5) la -1.2 V timp de 1 min.



b) Proprietățile Complexante ale monomerului

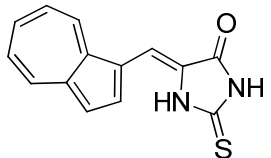
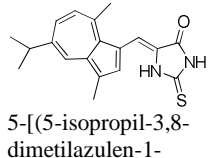
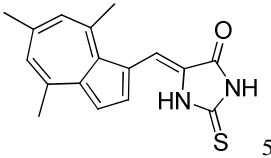
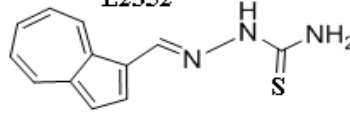


Voltamograme ciclice (25 mV / s) pe electrod de carbon gol (neacoperit) (3 mm diametru) înregistrate în tampon acetat (pH 5,5 M) conținând (A) 10^{-4} M Pb (II) și (B) 10^{-4} M Cd în absența (solid line) și în prezența (linia punct) unui echiv. de monomer L.

L2352

Selectarea ionilor metalici pentru care electrodul modificat da cel mai bun raspuns in termeni de selectivitate si sensibilitate (Activitate 3.16)

Tabel 3.16.1. Rezultate pentru compusii cu structuri ciclice si aciclice de tip azulena-tiouree

<p>L 2353</p>  <p>5-[(azulen-1-il)metilen]-2-tioxotiazolidin-4-onă L 2422 $LD_{Cd} < 3 \times 10^{-7} M$ $LD_{Pb} < 10^{-7} M$ $LD_{Cu} < 6 \times 10^{-7} M$ $LD_{Hg} < 6 \times 10^{-7} M$</p>	<p>M 541</p>  <p>5-[(5-isopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)metilene]-2-tioxotiazolidin-4-onă $LD_{Hg} < 10^{-4} M$ $LD_{Pb} < 10^{-6} M$ ($i_{Pb} = (3.5-2.2) \times 10^{-6}$ $A = 1.3 \times 10^{-6} A$) $LD_{Cd} < 10^{-6} M$ ($i_{Cd} = (2.3-2.1) \times 10^{-6}$ $A = 0.2 \times 10^{-6} A$) $LD_{Cu} < 10^{-4} M$</p>	<p>M 539</p>  <p>[(4,6,8-trimetilazulen-1-il)metilen]-2-tioxotiazolidin-4-onă $LD_{Cu} < 10^{-6} M$ $LD_{Pb} < 10^{-6} M$ $LD_{Hg} > netestat$ $LD_{Cd} < netestat$</p>	<p>L2352</p>  <p>Curba de calibrare intre $5,00E-08-1,00E-07-3,00E-07-5,00E-07$ $LD_{Pb} < 10^{-9} M$</p>
--	---	---	--

Selectarea celor mai bune conditii de complexare (pH, timp de preconcentrare si depunere, potential de reducere) (Activitate 3.17)

S-a optimizat metoda de determinare a plumbului din apa utilizand electrozi modificati cu azulene cum ar fi L 2352; au fost variati urmatoari parametrii: timp de reducere; potential de reducere; timp de complexare; pH optim al solutiilor de tampon acetat respectiv, tampon fosfat.

Stabilirea timpului de reducere, potentialului de reducere si a timpului de complexare optime

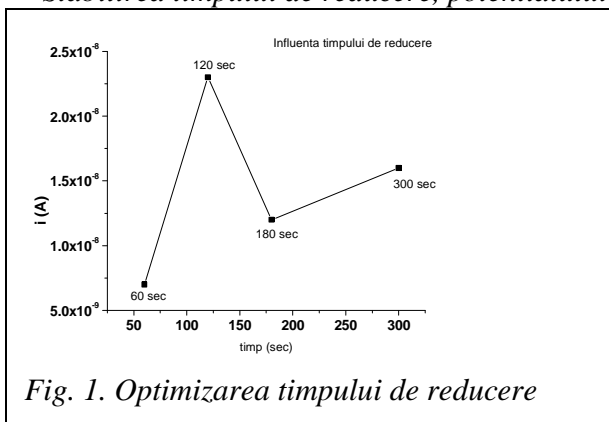


Fig. 1. Optimizarea timpului de reducere

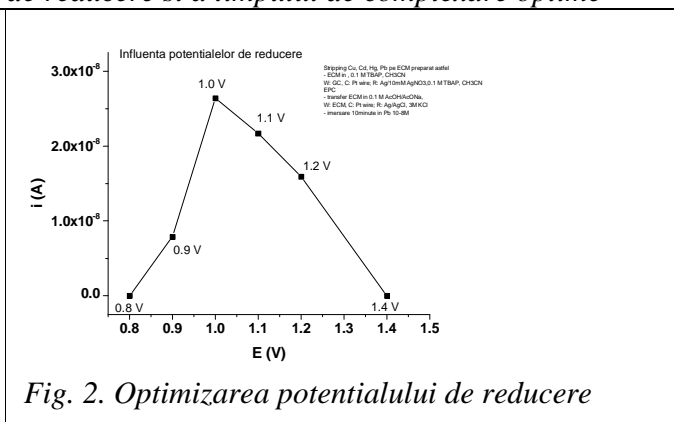
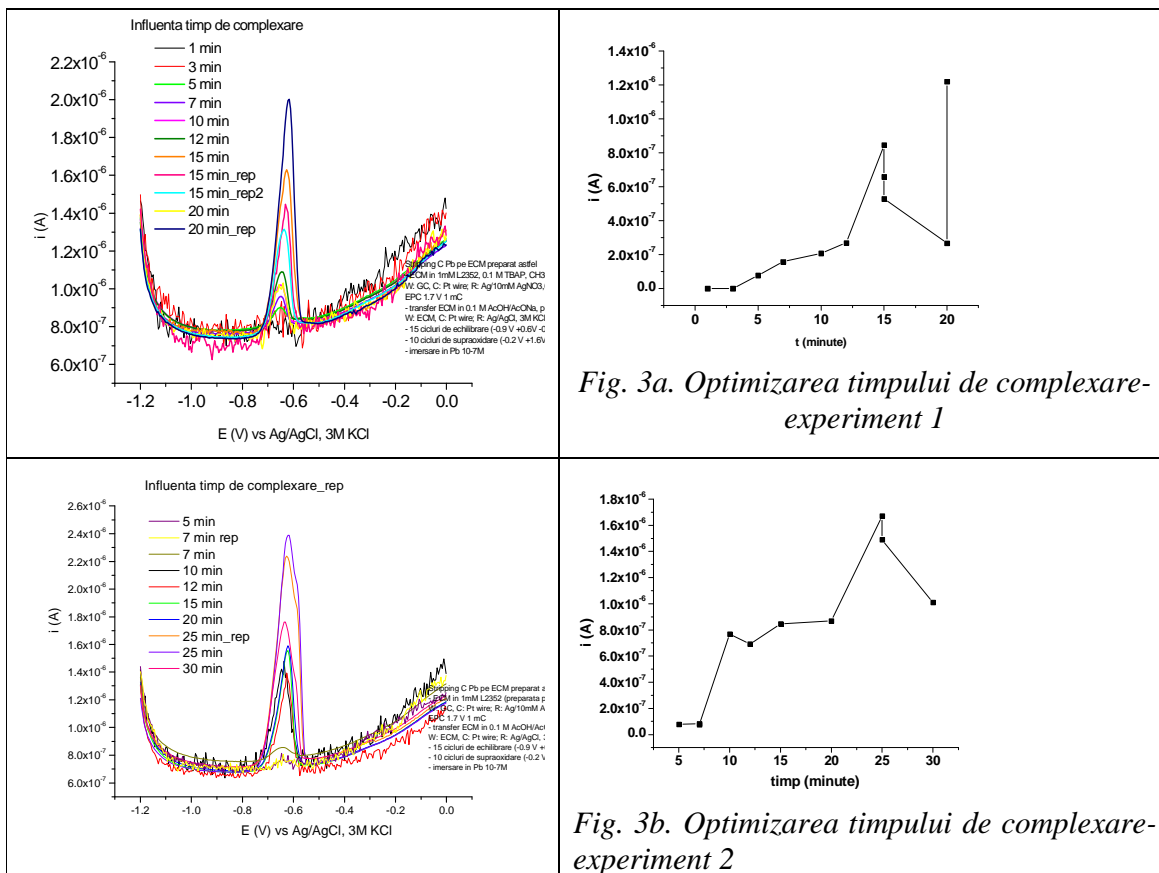
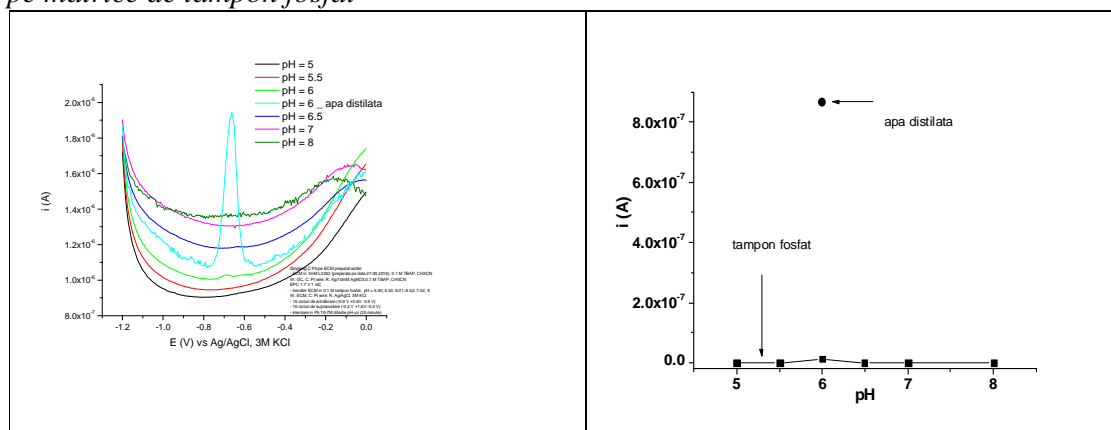


Fig. 2. Optimizarea potentialului de reducere

Conform datelor prelucrate si prezentate in Fig. 1, cel mai mare curent s-a obtinut la 120 secunde timp de reducere, respectiv-1.05 V potential de reducere (Fig. 2). Timpul optim de complexare a fost 25 minute (2 experimente raportate in figurile 3a, 3b).



Stabilirea pH-ului optim si a influentei matricii pentru etaloane si probe reale
Teste pe matrice de tampon fosfat



Din Fig. 4, se observa ca cel mai bun raspuns s-a obtinut la pH-ul 6, utilizand matrice de apa ultrapura (pic de culoare bleu).

Teste pe matrice de tampon acetat

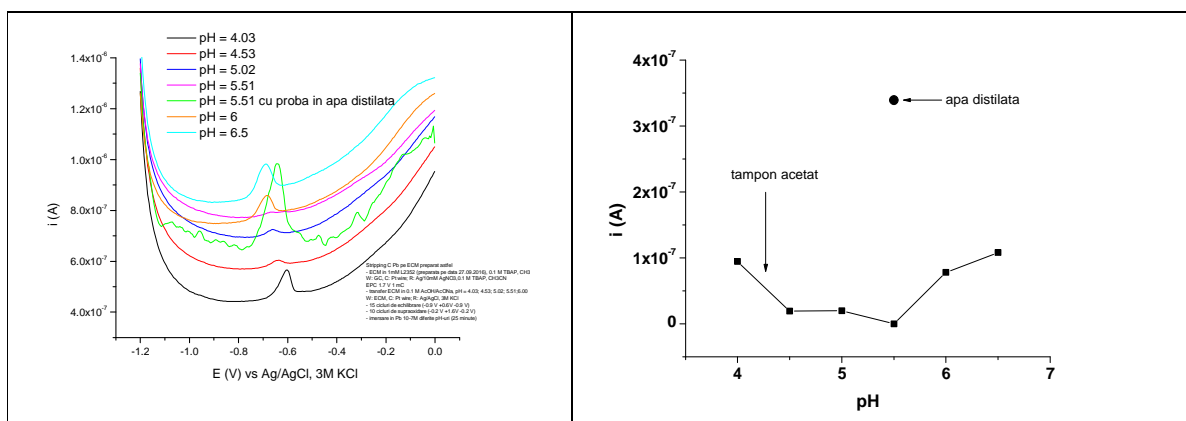


Fig. 5. Testele experimentale pe matrice de tampon acetat comparativ cu apa ultrapura
Din Fig. 5, se observa ca cel mai bun raspuns s-a obtinut la pH 5,5, utilizand matrice de apa ultrapura (pic de culoare verde fosforescent).

Optimizarea pH-ului solutiei de tampon acetat din etapa de stripping

S-a variat pH-ul solutiei de tampon acetat din celula utilizata in etapa de stripping. In aceste teste s-a analizat o solutie de 2,07 $\mu\text{g/L}$ Pb [10^{-7} M] in apa ultrapura.

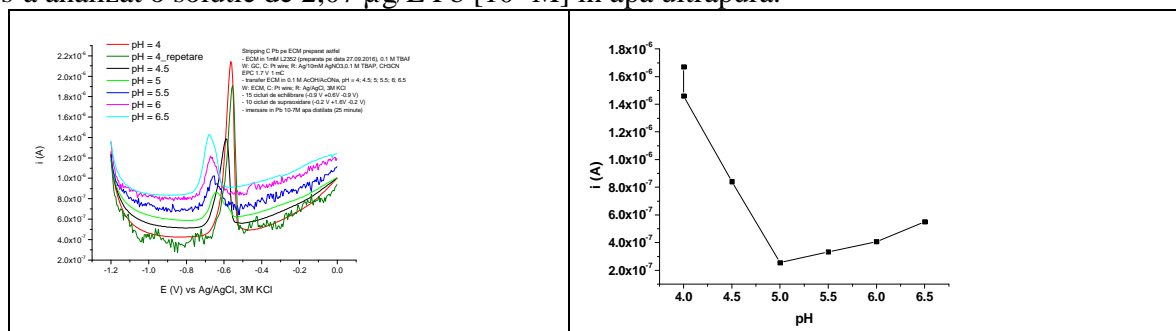


Fig. 6. Teste experimentale comparative pentru variatia pH-ului solutiei de tampon acetat

Din Fig. 6, se observa ca cel mai bun raspuns s-a obtinut la pH-ul 4.0 al solutiei de tampon acetat in celula de stripping, (picuri de culoare rosie si verde).

Procedura de lucru cu parametri de lucru optimizati

Etape:

- I. **Preparare film:** EPC (sub barbotare de argon), metoda chrono amperometrie (>1s, EPC), celula contine ligand si TBAP 0,1 M CH₃CN (EPC 1.7V 1mC)
 - II. **Conditionare :** - echilibrare (-0,9V ÷ +0,6V ÷ -0,9V, 15 cicluri), supraoxidare (-0,2V ÷ +1.6V ÷ -0,2V, 10 cicluri), metoda voltmetrie ciclica CV, celula contine tampon acetat
 - III. **Complexare:** 25 minute agitare foarte usoara in solutie de complexare Pb in apa ultrapura (concentratii de la 10⁻¹⁰ la 10⁻⁵ M)
 - IV. **Stripping:** DPV (-1,2V ÷ +0V) (cu barbotare de argon), metoda voltmetrie puls diferentiala DPV, celula contine tampon acetat de pH 4,0 (t_{red} = 120sec, E_{red} = -1.0V)
- Timpul de lucru al unei solutii de etalonare, respectiv proba reala este de aproximativ 45minute.

Experimente de reproductibilitate (Activitate 3.18)

3.4.2. Validarea metodei optimizate de determinare a plumbului prin voltametrie de stripping cu electrozi modificați cu azulene (L 2352)

Parametri testați: Precizie, Repetabilitate, Precizie intermediară, Acuratete, Limita de detecție (LOD), limita de cuantificare (LOQ), Liniaritate, domeniu de lucru, Incertitudine de măsurare

Testul de precizie a fost realizat la 10 μg/L Pb (concentrația maxim admisă în apa potabilă), urmărindu-se verificarea aplicabilității metodei la controlul calității apei potabile.

Tabel 2. Parametrii de performanță ai determinării Pb prin metoda electrochimică

Parametru de performanță	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)	Precizie (μg/L)	Acuratete (μg/L)	Incertitudine (%)
Valoare	0.36	1.20	5.13 16.6%	0.9 82% Recuperare	51% 12.17 ± 6.18

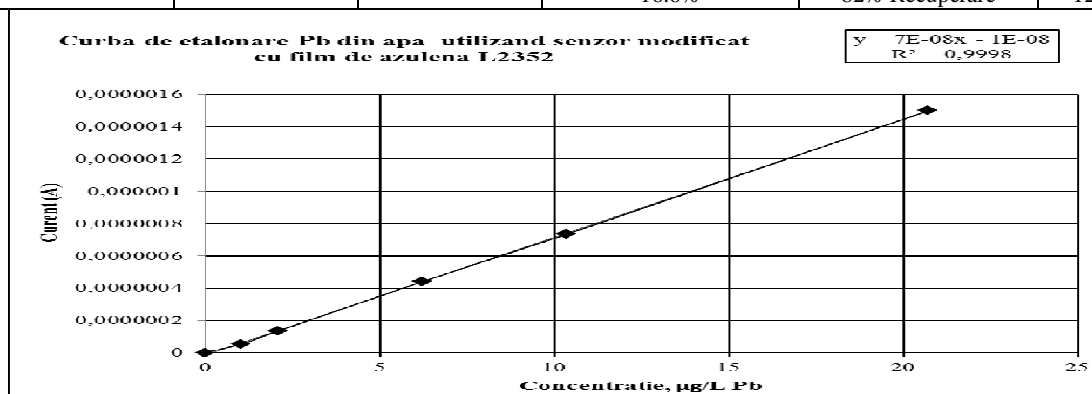


Fig. 7. Curba de etalonare pe domeniul 1 ÷ 20 μg/L, pH= 4,0, AUTOLAB PGSTAT302N. Metoda propusă permite determinarea conținutului de plumb din ape slab contaminate, cum ar fi apa de suprafață, apa uzată. Totuși, pentru apa potabilă, metoda nu prezintă caracteristicile de performanță necesare (pentru analize efectuate la concentrația de 10 μg/L, precizia este de 5.13 μg/L, deși pentru această concentrație ar trebui să fie mai mică de 1 μg/L).

Teste preliminare pentru electrozii modificați pentru detecția ionilor metalici din probe apoase reale (Activitate 3.19)

Pentru verificarea comportării noului sistem electrochimic au fost selectate 3 probe de apă din surse diferite: apă subterană pentru alimentarea cu apă a localității Oreavu- jud. Buzău (proba P4), apă subterană din primul strat acvifer din localitatea Pantelimon – din zona de activitate a fostei întreprinderi NEFERAL (proba Neferal) și levigat dintr-un depozit de deșeuri industriale – Davidești (probe D). Probele au avut următoarele caracteristici:

Tabel 3. Probe reale testate

Proba	pH, unități	Conductivitate electrică, μS/cm
Oreavu – P4	7,16	2130
Neferal	7,11	4510
Davidești - D	6,95	748

Determinare Pb prin spectrometrie de absorbție atomică electroterma (ETAAS)

Analiza metalelor plumb, cadmiu, cupru din aceste probe a fost efectuată cu ajutorul spectrofotometrului cu absorbție atomică în cuptor de grafic Vario 6 în cuptor de grafic, cuptor pirolitic. Probele și soluțiile de etalonare au fost preparate cu apă redistilată din apă mineralizată de la furnizorul ROMPACK SRL BUCUREȘTI și conservate cu acid azotic 0,5 mol/L. Apa utilizată nu a prezentat absorbția specifică metalelor plumb, cadmiu, cupru. Soluțiile de etalonare au fost obținute prin diluarea succesivă a soluției etalon de 1000 mg/L.

Pentru probele analizate prin programul standard al spectrofotometrului au fost obținute rezultatele prezentate centralizat în tabelul 4:

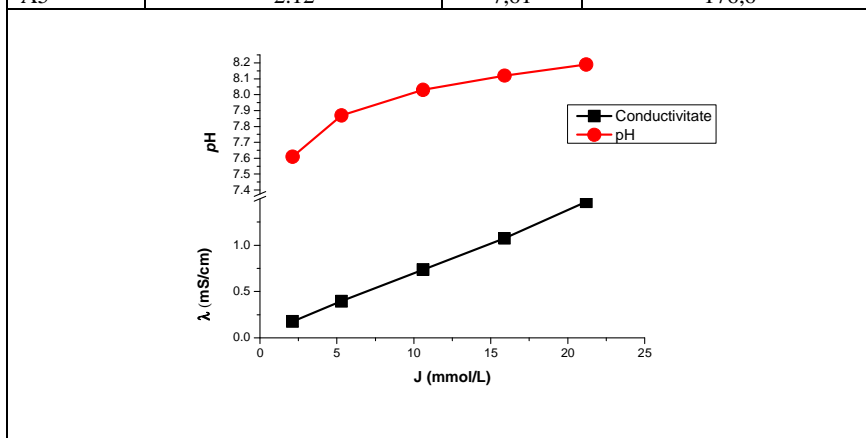
Tabel 4. Rezultatele analizei de Pb, Cu si Cd in probe reale prin ETAAS

Proba	Pb, $\mu\text{g/L}$	Cu, $\mu\text{g/L}$	Cd, $\mu\text{g/L}$
Oreavu – P4	7,43	10,39	< 0,1
Neferal	9,10	69,91	2,607
Daidești - D	6,82	7,334	< 0,1

Probele au fost analizate si **prin metoda electrochimică** folosind electrozi modificati cu poli(L2352) obținându-se rezultate in concordanta cu metodele standard utilizate.

Probe sintetice cu țării ionice diferite

Soluție	Tărie Ionică (mM)	pH	Conductivitate, $\mu\text{S/cm}$
A1	21.2	8,19	1467
A2	15.9	8,12	1074
A3	10.6	8,03	737
A4	5.3	7,87	396
A5	2.12	7,61	176,6



Comparatii între Determinare Pb prin metoda ETAAS si metoda electrochimica

Rezultatele sunt prezentate centralizat în tabelul 5. Se observa ca taria ionica influenteaza performanta determinarilor electrochimice, rezultatele cele mai apropiate între cele 2 metode obtinandu-se la tarii ionice medii (10.6 mM). Se impune o continuare a studiului influentei acestui parametru.

Tabel 5. Rezultatele comparative pentru probele A1 – A5

Proba	Tărie Ionică (mM)	Concentrație de Pb determinată prin absorbție atomică ETAAS, $\mu\text{g/L}$	Concentrația Pb (cf curbei de calibrare electrochimica 1) $\mu\text{g/L}$
A1	21.2	54,6 \pm 14,4	14.71 \pm 7.50
A2	15.9	49,3 \pm 6,6	7.08 \pm 3.61
A3	10.6	50,8 \pm 10,5	37.65 \pm 19.20
A4	5.3	47,8 \pm 5,3	26.01 \pm 13.27
A5	2.12	49,2 \pm 5,2	20.74 \pm 10.58

Corelarea si imbunatatirea parametrilor experimentali cu proprietatile filmelor polimerice (Activitate 3.20)

S-au efectuat calculi de mecanica cuantica in vederea stabilirii orbitalior moleculari care asigura o potentiala complexare a ionilor de metale grele. Detaliile calculului efectuate cu Software: Spartan'14 Wavefunction, Inc. Irvine, CA pentru Equilibrium geometry at ground state with Density Functional B3LYP Method, basic set 6-31G*, in vacuum (see Output file and Summary file) sunt in curs de publicare.

¹ JP Pat 2007, 218823,A; Pat CN102875525; M. Sosnowska PhD Thesis Warshaw, 2014; bull kor chem soc 1999, 20, 125;

² W. Jiang, C. A. Schalley Beil Journal of Org. Chem. 2010, 6(14).